

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 975**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)
C07C 49/00 (2006.01)
C10M 105/20 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10L 1/185 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2018 E 18212327 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3502211**

54 Título: **Método para producir cetonas para aplicaciones de combustible y aceite**

30 Prioridad:

19.12.2017 FI 20176135

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.04.2021

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**KANERVO, JAANA;
TOPPINEN, SAMI y
NURMI, PEKKA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 818 975 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir cetonas para aplicaciones de combustible y aceite

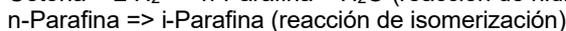
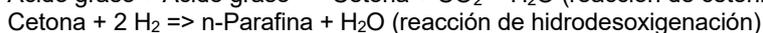
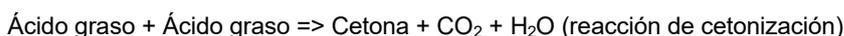
5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de la producción de combustible y aceite base. Más específicamente, la especificación se refiere a un método para producir cetonas a partir de una materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso en un sistema que comprende uno o más reactores de cetonización.

Antecedentes

Los aceites base son útiles en las tecnologías modernas de lubricación de motores. El aceite base de alta calidad debería permitir a los motores suministrar un rendimiento de alto nivel y potencia sin comprometer la economía de combustible o los estándares ambientales, y donde existe necesidad de fuentes renovables en la producción de aceites base y lubricantes. Los aceites derivados de biomasa contienen ácidos grasos libres y/o triglicéridos, sin embargo, las longitudes de cadena de los hidrocarburos de los ácidos grasos son demasiado cortas para que los aceites base tengan las cualidades deseadas.

La cetonización mediante la combinación de dos ácidos grasos para formar una cetona de cadena larga es una ruta de reacción adecuada para la formación de hidrocarburos de cadena larga adecuados, aplicables también como componentes de aceite base o combustible diésel. Las cetonas de cadena larga se pueden hidrogenar fácilmente para producir hidrocarburos de cadena lineal. Estos hidrocarburos, a su vez, se pueden isomerizar adicionalmente para producir diversos componentes de aceite base o combustible diésel. La ruta se basa en el siguiente esquema de reacción:



Por tanto, la cetonización puede ser la primera etapa en, por ejemplo, tecnología de producción de aceite base, y esto se realiza con un catalizador adecuado para el proceso de cetonización. La tecnología de producción de aceite base que incluye el uso de una reacción de cetonización se divulga en, por ejemplo, el documento WO 2007/068795, que se ha incorporado por referencia en el presente documento.

La etapa de cetonización es una etapa fundamental de todo el proceso, tanto para el material como para la eficacia energética del proceso, ya que el producto de cetona se somete a conversiones catalíticas adicionales, tales como hidrogenación e isomerización, antes de su aplicación en, por ejemplo, aceite base. La etapa de cetonización es sensible a la temperatura del reactor y es una reacción endotérmica (es decir, consume energía), y la vaporización de determinados componentes, en particular H_2O y CO_2 , disminuye adicionalmente la temperatura del reactor, lo que produce un efecto adverso sobre el proceso de cetonización. Una planta a gran escala funciona normalmente a temperaturas algo más bajas en comparación con la temperatura óptima por razones prácticas. Sin embargo, la operación a una temperatura más baja de la óptima requiere, como compensación, una mayor cantidad de catalizador que, por su parte, aumenta la producción de subproductos pesados no deseados, tales como trómeros.

Asimismo, el agua producida durante la reacción de cetonización inhibe el proceso de cetonización.

Por último, la reacción de cetonización requiere el uso de un lecho de catalizador. El desprendimiento/generación de gases a partir de la reacción de cetonización puede producir problemas en el lecho de catalizador debido a un fluido de líquido irregular a través del lecho del catalizador, por lo cual la reacción se ve negativamente afectada.

Por lo tanto, existe la necesidad de potenciar la etapa de cetonización en la producción de aceite base, con el fin de reducir los efectos desventajosos de la reacción endotérmica y de la producción de agua.

El documento US 2013/0310608 divulga un proceso para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles que se producen durante la cetonización de ácido acético a acetona. La cetonización produce una corriente gaseosa de subproductos que contiene dióxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles. Esta corriente gaseosa de subproductos se puede alimentar a un horno de ignición directa usado para calentar las corrientes de alimentación de la reacción de cetonización donde los compuestos orgánicos volátiles se destruyen por combustión en el horno. La corriente de dióxido de carbono actúa además como diluyente para el combustible del horno.

El documento US 2017/324449 divulga un proceso para producir cetonas o hidrocarburos para aceite base derivados de ácido graso, preferentemente derivados de un origen biológico. La reacción de cetonización se realiza en fase vapor en una zona de descarboxilación-acoplamiento en donde la temperatura está comprendida entre 20 y 100 °C por encima del punto de condensación del ácido graso para la presión parcial del ácido graso en la zona de

descarboxilación-acoplamiento.

El documento US 6.307.106 divulga un proceso catalítico para preparar cetonas insaturadas inferiores haciendo reaccionar los correspondientes alcoholes alfa-beta insaturados con alquilacetato de alquilo, y un sistema reactor adecuado para la reacción. Los documentos US 1 941 640 y GB 844.620 divulgan métodos para producir cetonas.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método mejorado para producir cetonas adecuadas para la fabricación de aceite base o componentes diésel a partir de una materia prima de origen biológico.

Otro objetivo es proporcionar un método para producir cetonas adecuadas para la fabricación de componentes de aceite base o de diésel en donde los efectos adversos que tiene la disminución de la temperatura endotérmica sobre la reacción de cetonización se gestionan de forma que mantengan la temperatura del reactor dentro de intervalos aceptables y para mantener una baja concentración de agua en la fase líquida del reactor.

Otro objetivo más es proporcionar un método que permita un alto rendimiento de cetona con una elevada utilización de ácidos grasos sin comprometer la calidad del componente de aceite base o combustible diésel.

Estos objetivos se consiguen con el método de la presente invención.

20 Sumario de la invención

En consecuencia, la presente invención se refiere en un primer aspecto a un método para producir cetonas, adecuado para la fabricación de componentes de aceite base o combustible diésel, a partir de una materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso, en donde la materia prima está al menos parcialmente en la fase líquida, sometiendo la materia prima a una reacción de cetonización catalítica, en donde la reacción de cetonización se lleva a cabo en un sistema que comprende uno o más reactores de cetonización, comprendiendo cada uno al menos un lecho de catalizador de cetonización, comprendiendo además que

- la materia prima se introduce en un reactor de cetonización junto con una corriente de gas portador que comprende CO₂;
- el gas que comprende CO₂ se separa del efluente que sale de un reactor de cetonización por lo cual el efluente que comprende cetonas se usa bien como materia prima para otro reactor de cetonización adicional o para recuperar cetonas del efluente; y
- el gas separado que comprende CO₂ se recicla y se utiliza en la corriente de gas portador en un reactor de cetonización.

Con la presente invención es posible

- Mantener la temperatura de funcionamiento en un intervalo aceptable a pesar de la naturaleza endotérmica de la reacción de cetonización;
- Tener un alto rendimiento para la cetona diana, controlando especialmente la disminución adiabática en la temperatura dividiendo el reactor en más de una o varias unidades y proporcionando un calentamiento intermedio para las unidades;
- Aumentar el rendimiento arrastrando adicionalmente agua líquida en la fase gaseosa usando gas portador;
- Evitar la necesidad de separaciones adicionales, ya que el CO₂ formado durante la reacción de cetonización puede también usarse como gas portador;
- Tener una distribución del flujo de líquidos y gases uniforme y previsible en los reactores, especialmente en reactores de goteo, mediante el uso del gas portador; y
- Para producir el CO₂ puro, cuya cantidad corresponde a la cantidad de gas que se forma en la reacción de cetonización; y
- Para producir hidrocarburos, tales como hidrocarburos de tipo diésel, como productos secundarios que pueden devolverse a la cetonización o dirigirse a hidrotreamiento.

Esencialmente, el proceso no produce ningún residuo, simplemente productos comercialmente aplicables tales como cetonas, componentes de diésel y CO₂ puro y agua.

Se ha observado que la utilización de gas portador acelera la reacción de cetonización. Esto se explica principalmente por el hecho de que el flujo de gas portador arrastra el agua formada de la fase líquida al lado de la fase gaseosa. El agua disuelta en la fase orgánica líquida inhibirá la catálisis de la cetonización, mientras que el agua en la fase gaseosa del reactor - sin un contacto directo con el catalizador - es inofensiva.

Se ha encontrado vinculado con la presente invención que la reacción de cetonización es muy sensible a la temperatura de reacción, y que la energía de activación es aproximadamente de 160 kJ/mol. Por otro lado, la energía de la cetonización es endotérmica, y la entalpía de reacción, ΔH , es de 30 kJ/mol. La combinación de estas características de reacción dan como resultado fácilmente un reactor ineficaz, ya que el comportamiento adiabático con el progreso de la reacción haga que la temperatura del reactor disminuya desde la entrada del reactor hacia la

salida del reactor. Teóricamente, sería ventajoso ejecutar la reacción a una temperatura tan alta como sea posible; sin embargo, las limitaciones prácticas son la falta de disponibilidad de medios de calentamiento económicos y la posible descomposición de compuestos orgánicos a temperaturas elevadas.

- 5 El método de la presente invención se fundamenta en las observaciones de que en un reactor a escala industrial, las características de masa y transferencia de calor necesitan actualizarse mediante ingeniería de reacción para mejorar la actividad y la selectividad de la reacción de cetonización. Se descubrió que los controladores clave eran los siguientes:
- 10
- Se requiere la utilización de gas portador para arrastrar el agua formada durante la reacción de cetonización;
 - La solución concentrada de reactivos debe estar en buen contacto con el catalizador; y/o
 - Se requieren una temperatura de alimentación de reactivos y un buen control de disminución de la temperatura adiabática; y/o
 - Se va a conseguir la supresión de reacciones secundarias evitando un tiempo de contacto excesivo y sobrecarga del catalizador.
- 15

Son numerosas las configuraciones de procesos potenciales, mientras que se encontró que las alternativas preferidas eran unas presentadas con la presente invención. Desde un punto de vista de consumo de energía, se van a evitar la temperatura excesiva o los cambios de presión a fin de minimizar los costes de funcionamiento del intercambiador de calor, el bombeo y el compresor. La WHSV debe ser baja, pero maximizarse en el rendimiento diana y otras condiciones límite. La combinación de temperatura de alimentación frente a WHSV (Velocidad Espacial Horaria Másica, es decir, flujo másico/masa de catalizador) se encontró que era la clave para ajustar el rendimiento a un nivel aceptable.

20

- 25 En un segundo aspecto de la presente invención, esta se refiere a un sistema para producir cetonas, adecuado para la fabricación de componentes de aceites base, a partir de una materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso, sometiendo la materia prima a una reacción de cetonización catalítica, en donde
- 30
- el sistema comprende uno o más reactores de cetonización (A', B') comprendiendo cada uno al menos un lecho de catalizador de cetonización (G'), medios para el calentamiento, preferentemente un calentador de aceite, medios de entrada para la materia prima (1') y medios de salida para el efluente (2', 4') que sale del reactor de cetonización; en donde
 - el uno o más reactores de cetonización comprenden cada uno medios de entrada para las corrientes de gases portadores (5', 6'), medios de salida para corrientes separadas de gas que comprenden CO₂ (8', 10'); y en donde
 - el sistema comprende además uno o más separadores de gas-líquido (D', E') para separar CO₂ en las corrientes de gas separadas (8', 10') del vapor de H₂O, ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar, y/o compuestos orgánicos volátiles, y medios (F') para reciclar y opcionalmente comprimir el CO₂ separado; y, opcionalmente
 - medios de reciclado de líquidos que comprenden ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar (11') y o medios de salida para CO₂ separado (12').
- 35
- 40

En el tercer aspecto de la invención, este se refiere al uso de un gas que comprende CO₂ como corriente de gas portador en una reacción de cetonización, en donde el gas que comprende CO₂ se ha producido en una reacción de cetonización catalítica que produce cetonas, adecuado para la fabricación de componentes de aceites base, a partir de una materia prima de origen vegetal que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso en uno o más reactores de cetonización comprendiendo cada uno un lecho de catalizador de cetonización, y en donde el gas se ha separado del efluente que sale del reactor de cetonización y se recicla.

45

- 50 Se ha observado también que si el ácido graso está en fase líquida, la selectividad por la cetona diana es elevada, preferentemente en el intervalo de 95 % en moles o incluso mayor. Esto puede explicarse por ser la reacción de cetonización una reacción de segundo orden, favorecida por la presencia de un reactivo concentrado. Por lo tanto, en una realización de la invención en todos sus aspectos, la materia prima está al menos parcialmente en fase líquida.

55 **Definiciones**

Ácidos grasos

- 60 El término ácido graso es bien conocido por la persona experta y como se usa en el presente en el presente documento, caracteriza un ácido carboxílico que consiste en una cadena de hidrocarburo y un grupo carboxilo terminal, en particular, cualquiera de aquellos ácidos carboxílicos que se producen como ésteres en grasas y aceites.

Materia prima

- 65 En el contexto de la presente invención, la materia prima de origen biológico debe entenderse como una materia prima que comprende ácidos grasos libres o derivados de ácido graso, tales como ésteres, amidas, aldehídos, alcoholes,

anhídridos, sales metálicas o una mezcla de las mismas, los ácidos grasos que tienen 4 o más átomos de carbono, y adecuados para la fabricación de componentes de aceites base. La mayoría de ácidos grasos de origen vegetal o animal son compuestos de cadena lineal, que contienen más frecuentemente un número par de átomos de carbono, tal como 6 a 24 átomos de carbono, por ejemplo 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, o 22 átomos de C, y usualmente ninguna o solo cantidades traza de ácidos grasos de número impar. El ácido graso puede estar saturado o insaturado. Los ésteres de ácidos grasos son, por ejemplo, gliceroles de ácidos grasos. La reacción de cetonización requiere ácidos grasos libre, y los aceites biológicos degradados o de bajo valor son normalmente mezclas de ácidos grasos libres y gliceroles de ácidos grasos, tales como triglicéridos o glicéridos parciales. La parte principal de los ácidos grasos libres y los ésteres de ácidos grasos puede, por ejemplo, considerarse que es más del 50 % en peso, tal como más del 70 % en peso, más del 90 % en peso.

Combustible diésel renovable

El combustible diésel renovable en el contexto de la presente invención debe entenderse que se obtiene de ácidos grasos sin reaccionar o es un producto de la cetonización de ácidos grasos sin reaccionar de origen biológico que se han hidrotratado en parafinas. Las parafinas son normalmente hidrocarburos de cadena larga que vinculados a la presente invención significan que la longitud promedio de la cadena de carbono es al menos de 7 átomos.

Aceite base renovable

El aceite base renovable en el contexto de la presente invención debe entenderse que se obtiene de la cetonización de ácidos grasos de origen biológico para formar cetonas. Las cetonas son normalmente cetonas de cadena larga que están vinculadas con la presente invención, lo que significa que la longitud promedio de la cadena de cetona es de 7 o más átomos de C.

Cuando los componentes del aceite base contienen el isótopo de carbono ^{14}C , es una indicación de su uso como aceite base renovable como se divulga en el documento WO 2007/068799.

Reactor de cetonización

El reactor de cetonización es un recipiente a presión que se hace funcionar de manera continua cuando se lleva a cabo la reacción de cetonización sobre un lecho de catalizador de cetonización.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques de un sistema para producir cetonas de acuerdo con la invención que comprende tres reactores de cetonización, dos separadores gas-líquido y un compresor.

La Figura 2 muestra un diagrama de bloques de un sistema para producir cetonas de acuerdo con la invención que comprende dos reactores de cetonización, dos separadores gas-líquido y un compresor.

Descripción detallada de la invención

Por la expresión de cetonas adecuadas para la fabricación de componentes de aceite base o combustible diésel se entiende cetonas producidas a partir de alimento que contiene ácido graso en donde la longitud de la cadena de carbono del ácido graso es de 4 o más átomos de carbono, preferentemente al menos 6 átomos de carbono, dando como resultado una cetona que comprende al menos 7 átomos de C, preferentemente al menos 11 átomos de carbono, de longitud cuando se cetoniza. Estos hidrocarburos son adecuados para la fabricación de componentes del combustible diésel que tiene el intervalo del número de carbonos inferior, normalmente entre C7 y C20; y componentes del aceite base que tienen el intervalo del número de carbonos superior, tal como desde C11 hacia arriba.

El primer aspecto de la invención

La materia prima usada de acuerdo con la invención es de origen biológico y comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso, tales como ésteres, amidas, aldehídos, alcoholes, anhídridos, sales metálicas o una mezcla de las mismas. El ácido graso puede estar saturado o insaturado, y los derivados pueden ser, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos, incluyendo gliceroles seleccionados entre monoglicéridos, diglicéridos, y triglicéridos, amidas de ácidos grasos y alcoholes grasos.

La materia prima de origen biológico puede seleccionarse, por ejemplo, entre

- i) cualquier tipo de grasas, cualquier tipo de ceras, grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- ii) ácidos grasos o ácidos grasos libres obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas mediante hidrólisis, transesterificación, o pirólisis, y

iii) ésteres obtenidos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas mediante transesterificación, y

iv) sales metálicas de ácidos grasos obtenidos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas mediante saponificación, y

v) anhídridos de ácidos grasos procedentes de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y

vi) ésteres obtenidos mediante esterificación de ácidos grasos libres de origen vegetal, animal y de pescado con alcoholes, y

vii) alcoholes o aldehídos grasos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y

viii) grasas y aceites de calidad alimentaria reciclados, y grasas, aceites y ceras obtenidos mediante ingeniería genética,

ix) ácidos dicarboxílicos o polioles que incluyen dioles, hidroxicetonas, hidroxialdehídos, ácidos hidroxicarboxílicos, y los correspondientes compuestos disulfuro o multifuncionales, los correspondientes compuestos de dinitrógeno o multifuncionales,

x) compuestos derivados de algas,

xi) mezclas de dichos alimentos de origen biológico.

En una primera realización de este aspecto de la invención, la materia prima está al menos parcialmente en fase líquida. Preferentemente, la materia prima está al menos un 60 % en peso en fase líquida, preferentemente al menos un 65 % en peso, más preferentemente al menos un 70 % en peso, al menos un 75 % en peso, al menos un 80 % en peso, o al menos un 90 % en peso en fase líquida, y lo más preferido un 100 % en peso en fase líquida.

En una segunda realización, la materia prima de origen biológico puede comprender ácidos grasos libres saturados y/o derivados de ácido graso saturados, tales como ésteres, amidas, aldehídos, alcoholes, anhídridos, sales metálicas o una mezcla de las mismas, preferentemente glicerol de ácidos grasos.

En cualquiera de las anteriores realizaciones, la materia prima de origen biológico puede comprender ácidos grasos libres saturados y/o ésteres de ácidos grasos saturados que tienen una longitud promedio de la cadena de carbono de entre C_4 a C_{24} , que tienen preferentemente una longitud promedio de la cadena de carbono de entre C_6 a C_{24} .

En cualquiera de las anteriores realizaciones en la reacción de cetonización, el lecho de catalizador de cetonización comprende un catalizador de cetonización que es un catalizador de un óxido metálico. Los metales típicos incluyen Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi y metales de tierras raras. Preferentemente, los metales se seleccionan de la lista que consiste en uno o más de un catalizador de óxido metálico que contiene: Ti, Mn, Mg, Ca, y Zr, de forma más preferente, el catalizador de cetonización es un catalizador de un óxido metálico que contiene Ti. Los óxidos metálicos pueden estar sobre un soporte. Los soportes típicos son laterita, bauxita, dióxido de titanio, sílice y/u óxido de aluminio.

En el diseño y el control del comportamiento de la cetonización en los lechos catalizadores en el interior de los reactores de cetonización, los parámetros más importantes de control son la WHSV, es decir, la carga del catalizador, y la temperatura de la materia prima.

Por tanto, en cualquiera de las anteriores realizaciones, se puede seleccionar la temperatura de la materia prima como al menos 330 °C, preferentemente, al menos 340 °C, más preferentemente, al menos 350 °C, lo más preferente, al menos 355 °C, y lo más preferido 360-365 °C, en particular, si el número de carbonos del alimento es 6 o más.

En cualquiera de las anteriores realizaciones, el caudal del alimento líquido, la WHSV, se puede seleccionar entre 0,1 y 10 h^{-1} , preferentemente de 0,2 a 5 h^{-1} , más preferentemente de 0,3 a 3 h^{-1} , lo más preferente de 0,5 a 1 h^{-1} .

En cualquiera de las anteriores realizaciones, la presión en un reactor de cetonización puede seleccionarse como al menos 1000 kPa, preferentemente al menos 1200 kPa, más preferentemente al menos 1300 kPa, incluso más preferentemente al menos 1500 kPa, lo más preferente al menos 2000 kPa, o lo más preferido al menos 2500 kPa. Cuando la presión es de 500 a 5000 kPa, la parte principal del ácido está en forma líquida. Para potenciar la formación de aceite base, la presión es preferentemente de 150 MPa-200 MPa (1500-2000 bares), mientras que para el componente de combustible diésel es aplicable una presión de 1000 a 5000 kPa.

En una realización concreta de cualquiera de las anteriores realizaciones, la reacción de cetonización se lleva a cabo en un sistema que comprende dos o más reactores de cetonización en serie comprendiendo cada uno un lecho de catalizador de cetonización; comprendiendo además que

- la materia prima se introduce en el primer reactor de cetonización junto con una primera corriente de gas portador

- que comprende CO₂; y
- el gas que comprende CO₂ se separa del efluente que sale del primer reactor de cetonización por lo cual el efluente se introduce en el segundo reactor de cetonización junto con una segunda corriente de gas portador que comprende CO₂; y
- 5 • si el sistema comprende más de dos reactores de cetonización, el gas que comprende CO₂ se separa del efluente que sale de cada reactor de cetonización dejando un efluente desgasificado que se introduce posteriormente en el siguiente reactor de cetonización junto con la corriente de gas portador que comprende CO₂;
- el gas que comprende CO₂ se separa del efluente que sale del reactor de cetonización final por lo cual el efluente que comprende cetonas se usa para la recuperación; y
- 10 • las corrientes separadas de gas que comprende CO₂ se reciclan y se utilizan como corriente de gas portador en uno o más de los reactor(es) de cetonización.

En esta realización, en donde los reactores de cetonización se disponen en serie, la presión en cada reactor de cetonización tras el primer reactor de cetonización se puede ajustar para ser inferior en el reactor de cetonización
15 precedente. Seleccionando las presiones en una serie decreciente, la diferencia de presión impulsa la corriente del líquido sin bombeo.

En esta realización, en donde los reactores de cetonización se disponen en serie, la carga de catalizador en el lecho de catalizador en cada reactor de cetonización tras el primer reactor de cetonización es mayor que la carga de catalizador en el primer reactor de cetonización, preferentemente al menos 50 % mayor.
20

Esta medición ayuda a controlar la disminución de la temperatura adiabática y hace que el funcionamiento sea más económico. La carga del catalizador es, por ejemplo, al menos un 10 % mayor en el segundo reactor, y/o preferentemente al menos un 50 % mayor en el tercer reactor, si los tres reactores se incluyen en serie.

25 En cualquiera de las anteriores realizaciones el sistema de cetonización puede comprender al menos dos reactores de cetonización, y el efluente que sale de un reactor de cetonización y se separa del gas que comprende CO₂ puede calentarse antes de la introducción en un reactor de cetonización posterior.

En cualquiera de las anteriores realizaciones, las corrientes separadas de gas que comprenden CO₂ pueden purificarse antes del reciclado y recuperarse en un proceso de separación que comprende las etapas de separar CO₂
30 y vapor de H₂O a partir de los ácidos grasos sin reaccionar, los derivados de ácido graso y los compuestos orgánicos volátiles, y/o separar CO₂ sustancialmente puro, tal como al menos con una pureza del 98 %, preferentemente CO₂ con un 99 % de pureza, más preferentemente 99,5 %, lo más preferente, CO₂ con un 99,9 % de pureza, procedente del agua residual y los ácidos grasos y derivados de ácido graso sin reaccionar se reciclan opcionalmente en un reactor
35 de cetonización.

La purificación del CO₂ antes de la realimentación de este al reactor hace que el gas se seque y potencia la velocidad de reacción de la cetonización y también ayuda a evitar el enriquecimiento de otros productos ligeros en el bucle de reciclado.
40

En cualquiera de las anteriores realizaciones, el gas separado que comprende CO₂ puede someterse a purificación, tal como mediante enfriamiento, y opcionalmente purificación adicional, y/o el gas purificado recuperado puede secarse antes del reciclado de este en un reactor de cetonización.

45 En cualquiera de las anteriores realizaciones puede recuperarse CO₂ sustancialmente puro y someterse a compresión, opcionalmente bajo calentamiento, antes del reciclado de este en un reactor de cetonización.

En cualquiera de las anteriores realizaciones, el calor generado por el enfriamiento puede utilizarse para la compresión bajo calentamiento del CO₂ sustancialmente puro.
50

En cualquiera de las anteriores realizaciones, el método puede comprender además una etapa de hidrodeshidrogenación, una etapa de isomerización opcional, y etapas de hidroacabado opcionales. La etapa de hidrodeshidrogenación se requiere si se van a producir los componentes del aceite base.

55 La hidrodeshidrogenación y la isomerización

La etapa de hidrodeshidrogenación, y la etapa de isomerización, si se aplican, pueden llevarse a cabo tanto simultáneamente como en secuencia. El producto es una corriente de aceite base desoxigenado y opcionalmente isomerizado que comprende aceite base renovable.
60

La reacción de hidrodeshidrogenación se lleva a cabo en presencia de hidrógeno gas y puede realizarse en presencia de un catalizador de la hidrodeshidrogenación, tal como CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina, un soporte de zeolita, o un soporte mixto. La etapa de hidrodeshidrogenación puede llevarse a cabo, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 250 a 400 °C y a una presión en el intervalo de 2000 a 8000 kPa de presión manométrica (20 a 80 bares), una WHSV en el intervalo de 0,5 a 3 h⁻¹, y una relación H₂/aceite de 350-900 n/l, usando un catalizador, tal como NiMo, opcionalmente sobre un soporte de alúmina.
65

5 El producto de la etapa de hidrodeshidrogenación puede someterse a una etapa de isomerización en presencia de hidrógeno y un catalizador de la isomerización. El catalizador de la isomerización puede ser un catalizador bifuncional de un metal noble tal como un catalizador Pt-SAPO o Pt-ZSM o NiW. La etapa de isomerización puede llevarse a cabo por ejemplo a una temperatura de 250-400 °C y a una presión de 1000-6000 kPa de presión manométrica (10-60 bares). La etapa de isomerización puede llevarse a cabo por ejemplo a una temperatura de 250-400 °C, a una presión de entre 1000-6000 kPa de presión manométrica (10-60 bares), una WHSV de 0,5 - 3 h-1, y una relación H₂/aceite de 100-800 n/l.

10 Las etapas de hidrodeshidrogenación e hidroisomerización pueden llevarse a cabo en una única etapa en el mismo lecho de catalizador usando un único catalizador para esta etapa combinada, por ejemplo NiW, o un catalizador de Pt, tal como Pt/SAPO en mezcla en mezcla catalizador de Mo sobre un soporte, por ejemplo, NiMo sobre alúmina.

Hidroacabado

15 En la etapa de hidroacabado, si se aplica, el producto es estabilizado mediante una etapa de hidrogenación adicional. Se puede aplicar la etapa de hidroacabado para estabilizar el producto e implica, por ejemplo, la hidrogenación de dobles enlaces o compuestos aromáticos que están presentes tras la reacción de cetonización y las siguientes etapas, opcionales, de hidrodeshidrogenación e isomerización. Se puede llevar a cabo la etapa de hidroacabado a una temperatura por debajo de 300 °C y una presión entre 10.000 y 20.000 kPa de presión manométrica (100 y 200 bares). La WHSV puede ser, por ejemplo de 0,5 - 3,0 h-1, y la relación H₂/aceite puede ser, por ejemplo, de 100-500 n/l.

El segundo aspecto de la invención

25 En una primera realización de este aspecto de la invención esta puede comprender además medios para purificar el CO₂ separado de un gas de CO₂ sustancialmente puro, preferentemente al menos con una pureza del 98 %, más preferentemente, con una pureza 99 %, incluso más preferentemente al menos una pureza del 99,5 %, lo más preferente, CO₂ con un 99,9 % de pureza.

30 En una segunda realización, el sistema de acuerdo con la presente invención puede comprender dos, tres o cuatro reactores de cetonización, preferentemente en serie.

35 En cualquiera de estas realizaciones, el sistema puede comprender tres reactores de cetonización (A, B, C), preferentemente en serie, comprendiendo cada uno, uno o más lecho(s) catalizadores de la cetonización (G), medios para el calentamiento, medios de entrada para la materia prima (1) y medios de salida para el efluente (2, 3, 4) que sale del reactor de cetonización; en donde

- 40 • los tres reactores de cetonización comprenden cada uno además medios de entrada para una corriente de gas portador (5, 6, 7), medios de salida para las corrientes separadas de gas que comprenden CO₂ (8, 9, 10). y en donde
- el sistema comprende además uno o más separadores gas-líquido (D, E) para separar CO₂ en las corrientes separadas de gas (8, 9, 10) a partir de vapor de H₂O, ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar, y/o compuestos orgánicos volátiles, y medios (F) para reciclar y opcionalmente comprimir el CO₂ separado; y, opcionalmente
- 45 • medios de reciclado de líquidos que comprenden ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar (11) y o medios de salida para CO₂ separado (12).

En cualquiera de estas realizaciones, uno o más reactor(es) de cetonización es un reactor de lecho de goteo.

50 En cualquiera de estas realizaciones, el sistema puede comprender además medios para la purificación de un gas que comprende CO₂, tales como medios para la separación de CO₂ y vapor de H₂O a partir de compuestos orgánicos volátiles.

El tercer aspecto de la invención

55 En una primera realización de este aspecto, el uso de un gas que comprende CO₂ como una corriente de gas portador tiene el efecto de potenciar el flujo de gas dentro de un reactor de cetonización que comprende un lecho de catalizador de cetonización en donde la materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso se somete a una reacción de cetonización. Por "potenciar" se entiende que se permite un modelo de flujo de gas más uniforme a través de la zona de reacción. Dado que el reactor tiene gas CO₂ de reciclado y una fase de materia prima líquida presente en la entrada del reactor, existirá un flujo de gas continuo a través del reactor. Esto evitará la mala distribución de los gradientes de concentración debido normalmente a un reactor monofásico con evolución del gas durante la reacción.

65 En una segunda realización de este aspecto, y antes del reciclado, el gas separado que comprende CO₂ se ha purificado y recuperado en un proceso de separación que comprende las etapas de separar CO₂ a partir de vapor de

5 H₂O y/o compuestos orgánicos volátiles y separarse opcionalmente como CO₂ sustancialmente puro a partir del agua residual. Parte del CO₂ puede recuperarse como un producto antes del reciclado. Este CO₂ es bastante puro. En cualquiera de las anteriores realizaciones, el gas separado que comprende CO₂ se ha sometido a purificación, por ejemplo, mediante enfriamiento, y opcionalmente una purificación adicional, y/o el gas purificado recuperado se ha secado antes del reciclado en un reactor de cetonización.

En cualquiera de las anteriores realizaciones, se ha recuperado CO₂ sustancialmente puro y se somete a compresión, opcionalmente bajo calentamiento, antes de reciclarse en un reactor de cetonización.

10 Las cetonas pueden utilizarse para la fabricación de componentes de aceite base o para material intermedio para la producción de componentes de aceite base.

Los aceites base pueden usarse adicionalmente para fabricar productos incluyendo lubricantes, aceite de motor y fluidos de procesamiento de metales.

15 El aceite base afecta muchos parámetros de sus productos finales o aplicaciones tales como la viscosidad, la estabilidad de la oxidación, la volatilidad, las propiedades del flujo en frío tales como el punto de vertido y el índice de la viscosidad.

20 Los aceites base que se pueden fabricar a partir de cetonas obtenidas de acuerdo con la presente invención cumplen los requisitos del Grupo III del American Petroleum Institute (API) que divide los aceites base en cinco grupos principales. Los Grupos I a III son aceites base de petróleo de calidades variables.

Tabla 1 Categorías de productos básicos del API				
Grupo	Azufre, % en peso		Compuestos saturados, %	Índice de viscosidad (VI)
<i>I</i>	> 0,03	y/o	< 90	80 - 119
<i>II</i>	≤ 0,03	Y	> 90	80 - 119
<i>III</i>	≤ 0,03	Y	> 90	> 120
<i>IV</i>	Polialfaolefinas (PAO)			
<i>V</i>	Cualquier otro tipo de aceite base que el grupo I-IV			

25 Se describen ahora realizaciones ilustrativas de la invención con referencia a los dibujos.

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques de un sistema para producir cetonas de acuerdo con la invención que comprende tres reactores de cetonización, dos separadores gas-líquido y un compresor.

30 La Figura 2 muestra un diagrama de bloques de un sistema para producir cetonas de acuerdo con la invención que comprende dos reactores de cetonización, dos separadores gas-líquido y un compresor.

Figura 1

35 **Equipo:**

- A Reactor
- B Reactor
- C Reactor
- D Separador gas-líquido
- E Separador gas-líquido
- F Compresor
- G Lecho catalizador de cetonización

Corrientes:

- 1 Materia prima de ácido graso al Reactor A
- 2 Líquido procedente del Reactor A
- 3 Líquido procedente del Reactor B
- 4 Líquido procedente del Reactor C
- 5 CO₂ al Reactor A
- 6 CO₂ al Reactor B

- 7 CO₂ al Reactor C
- 8 Gas procedente del Reactor A
- 9 Gas procedente del Reactor B
- 10 Gas procedente del Reactor C
- 11 Líquido procedente del separador gas-líquido D
- 12 Producto de CO₂

Una materia prima de ácido graso (1) que está al menos parcialmente en forma líquida, y que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso que tienen una longitud promedio de la cadena de C_n (n = 4 o más) se procesa en un sistema de cetonización en donde la reacción de cetonización se lleva a cabo en un sistema de lecho de catalizador que comprende tres reactores (A, B, C) en serie. Los lechos catalizadores de la cetonización (G) incluyen un catalizador de cetonización, tal como un catalizador de óxido metálico que contiene Ti. El primer reactor (A) se carga con una determinada cantidad del catalizador, el segundo reactor (B) se carga con una cantidad mayor del catalizador que el reactor A, y el tercer reactor (C) se carga con una cantidad mayor de catalizador que el reactor B.

la temperatura de reacción es la misma, por ejemplo, de 330-365 °C, en todos los reactores (A, B, C). El calentamiento de la materia prima 1 y las corrientes de líquidos intermedios (2, 3) se efectúa con por ejemplo, un calentador de aceite. La presión de entrada en los tres reactores (A, B, C) disminuye a medida que el alimento pasa por los tres reactores, de tal manera que la presión en el reactor A es mayor que la presión de entrada en el reactor B, cuya presión es de nuevo mayor que la presión de entrada del reactor C; las presiones de entrada son, por ejemplo, al menos 1000 kPa en los reactores.

Los productos diana de la cetonización son cetonas que tienen una longitud promedio de cadena de C_{2n-1}.

La materia prima 1 se conduce al reactor A mediante los medios de entrada y con un caudal de alimentación líquida adecuado. Al mismo tiempo se conduce un flujo (5) de CO₂ como gas portador al reactor A.

El efluente (2) que deja el reactor A comprende las cetonas producidas por la reacción de cetonización y CO₂. Se separa CO₂ del efluente (2), se recupera y conduce como una corriente de gas (8) hasta un primer separador gas-líquido (D).

La parte restante del efluente 2, exenta de CO₂, se conduce al reactor B, y al mismo tiempo, se conduce un flujo (6) de CO₂ como gas portador al reactor B. El efluente (3) que sale del reactor B comprende también las cetonas producidas por la reacción de cetonización y CO₂, se separa CO₂ del efluente 3 como se describe para el líquido 2, se recupera y conduce como una corriente de gas (9) al primer separador gas-líquido (D).

Por último, se obtiene el efluente (4) que sale del reactor C que comprende las cetonas producidas por la reacción de cetonización y CO₂. Se separa CO₂ del efluente 4 como se describe para el efluente 2, se recupera y conduce como una corriente de gas (10) al separador gas-líquido D. La separación de la corriente de gas 10 desde el efluente 4 deja recuperar las cetonas diana y un tratamiento adicional.

Cada corriente de gas (8, 9, 10) recuperada de los efluentes de los reactores (2, 3, 4) se somete a enfriamiento y conduce al separador gas-líquido D. La separación en el separador gas-líquido D deja un flujo de gas que comprende CO₂ y vapor de H₂O que se conduce a un segundo separador (E). Se recupera CO₂ en el separador E y se purifica en una corriente de CO₂ sustancialmente puro (12). Posteriormente, la corriente de CO₂ 12 se comprime en un compresor (F) antes de usarse como una corriente de gas portador que se va a utilizar en uno de los reactores (A, B, C). Las corrientes líquidas procedentes del separador E comprendían agua y una corriente menor separada de compuestos orgánicos adecuada para el diésel.

El calor liberado por el enfriamiento de las corrientes de gas (8, 9, 10) es parcialmente utilizado para el recalentamiento del CO₂ comprimido.

Figura 2

Equipo:

- 50 A' Reactor
- B' Reactor
- D' Separador gas-líquido
- E' Separador gas-líquido
- F' Compresor
- G' Lecho catalizador

Corrientes:

- 1' Materia prima de ácido graso al Reactor A'
- 2' Líquido procedente del Reactor A'
- 4' Líquido procedente del Reactor B'
- 5' CO₂ al Reactor A'
- 6' CO₂ al Reactor B'
- 8' Gas procedente del Reactor A'
- 10' Gas procedente del Reactor B' 11' Líquido procedente del separador Gas-líquido D'
- 12' Producto de CO₂

5 Una materia prima de ácido graso (1'), que está al menos parcialmente en forma líquida, y que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso que tienen una longitud promedio de la cadena de C_n (n=4 o más) se procesa en un sistema de cetonización en donde la reacción de cetonización se lleva a cabo en un sistema de lecho de catalizador que comprende dos reactores (A', B') en serie. Los lechos catalizadores de la cetonización (G') incluye un catalizador de cetonización adecuado. El primer reactor (A') se carga con una determinada cantidad de catalizador, y el segundo reactor (B') se carga con una cantidad mayor de catalizador que el reactor A'.

10 la temperatura de reacción es la misma, por ejemplo, de 330-365 °C, en ambos reactores (A', B'). El calentamiento de la materia prima 1 y de la corriente líquida intermedia (2) se efectúa con, por ejemplo, un calentador de aceite. La presión de entrada en los reactores (A', B') disminuye a medida que el alimento pasa por los dos reactores, de tal manera que la presión en el reactor A' es mayor que la presión de entrada en el reactor B'; las presiones de entrada son, por ejemplo, al menos 1000 kPa en los reactores.

15 Los productos diana de la cetonización son cetonas que tienen una longitud promedio de cadena de C_{2n-1}.

20 La materia prima de ácido graso 1' se conduce al reactor A' mediante los medios de entrada y con un caudal de alimentación líquida adecuado. Al mismo tiempo, un flujo (4) de CO₂ se conduce como gas portador a un reactor A'.

El efluente (2') que sale del reactor A' comprende las cetonas producidas por la reacción de cetonización y CO₂. CO₂ se separa del efluente 2', se recupera y conduce como una corriente de gas (8') a un primer separador gas-líquido (D').

25 La parte restante del efluente 2', exenta de CO₂, se conduce al reactor B', y al mismo tiempo, un flujo (6') de CO₂ se conduce como gas portador al reactor B'. El efluente (4') que sale del reactor B' comprende también las cetonas producidas por la reacción de cetonización y CO₂. CO₂ se separa del efluente 4' como se describe para el líquido 2', se recupera y conduce como una corriente de gas (10') a un separador gas-líquido D'. La separación de la corriente de gas (10') del efluente 4' deja recuperar las cetonas diana y un tratamiento adicional.

30 Cada corriente de gas (8', 10') recuperada de los efluentes del reactor (2', 4') se somete a enfriamiento y conduce al separador gas-líquido D'. La separación en el separador gas-líquido D' deja un flujo de gas que comprende CO₂ y H₂O que se conduce a un segundo separador (E'). CO₂ se recupera en el separador E' y se purifica en una corriente de CO₂ sustancialmente puro (12'). Posteriormente, la corriente de CO₂ 12' se comprime en el compresor (F') antes de que se use como una corriente de gas portador que se va a utilizar en uno de los reactores (A', B').

35 El calor liberado por el enfriamiento de las corrientes de gas (8, 10') se utiliza parcialmente para el recalentamiento del CO₂ comprimido.

40 Ejemplos

Ejemplo 1 (Figura 1)

45 La fracción C₁₆ pura de ácido palmítico se usó como materia prima en un diseño en donde la reacción se llevó a cabo en un sistema de lecho de goteo que comprendía tres reactores (A, B, C) en serie. Los lechos catalizadores de la cetonización (G) incluían un catalizador K₂O/TiO₂; cargado como 13.000 kg en el primer reactor, 14.000 kg en el segundo reactor, y 22.000 kg en el tercer reactor.

50 El producto diana de la cetonización de ácidos C₁₆ son las cetonas C₃₁.

La temperatura de alimentación era de 350 °C en todos los reactores (A, B, C). La presión de entrada en los tres reactores era de 1700 kPa en el primer reactor (A), 1500 kPa en el segundo reactor (B), y 1300 kPa en el tercer reactor (C).

55 La materia prima de ácido palmítico (1) se condujo al primer reactor (A) mediante los medios de entrada. El caudal de alimento líquido era de 20.000 kg/h. El flujo de CO₂ (5, 6, 7) era de 15.000 kg/h.

El punto de ebullición normal del ácido palmítico es alrededor de 351 °C, y se consideró 1000 kPa como la presión de proceso mínima.

Se usó CO₂ como gas portador y se condujo a cada uno de los reactores (A, B, C) como las corrientes de gas portador de entrada (5, 6, 7). El CO₂ producido mediante la reacción de cetonización en cada reactor se separó de los efluentes de cada reactor (2, 3, 4) y se recuperó y condujo como corrientes de gas (8, 9, 10) a los separadores gas-líquido (D, E). En el primer separador (D) CO₂ y los vapores de H₂O se separaron de los compuestos orgánicos líquidos arrastrados, principalmente la materia prima sin reaccionar, y el líquido separado en este separador (11) se recicló al tercer reactor (C). La corriente de gas procedente del separador D se condujo a un segundo separador (E) en donde el CO₂ se recuperó y purificó en una corriente de CO₂ sustancialmente puro y se comprimió en el compresor (F) antes de que se usara como corriente de gas portador para utilizarse en cada uno de los reactores (A, B, C). Las corrientes líquidas procedentes del separador E comprendían agua y una corriente menor separada de compuestos orgánicos adecuada para el diésel. La parte principal del CO₂ puro que salía del separador E se condujo a un compresor, mientras que una parte de CO₂ (igual a la cantidad producida como producto secundario de la cetonización) se escindió en un producto de CO₂ sustancialmente puro.

La materia prima (1) y las líquidas intermedias (2, 3) se calentaron a la temperatura de funcionamiento de 350 °C con un calentador de aceite. Las corrientes de gas (8, 9, 10) se sometieron a enfriamiento a 272 °C antes de la separación en el primer separador (D) y el calor liberado se utilizó parcialmente para el recalentamiento del CO₂ comprimido. Se requirió también calentamiento y enfriamiento adicionales para estas corrientes, implementado como un enfriador de aire que funciona a 200 °C para el enfriamiento adicional de las corrientes de gas. Para el enfriamiento adicional entre los dos separadores (D, E), se usó un enfriador de agua que funcionaba a 40 °C.

Ejemplo 2:

Rendimiento y flujo másico

La reacción de cetonización proporcionó C₃₁ con un alto rendimiento y con una alta selectividad. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Tabla 2: Rendimiento y flujo másico	
Producto líquido	
Conversión molar de la materia prima de ácidos grasos	99 %
Selectividad molar a la cetona C31	93 %
Rendimiento basado en peso de la cetona C31 procedente de ácido palmítico (teóric. 87,9 %)	82 % (93 % fuera del rendimiento teórico)
Rendimiento basado en peso de precursores de aceite base (cetona C31, otras cetonas, sustancias pesadas)	85 %
Rendimiento basado en peso de precursores de diésel procedentes de ácido palmítico	2 %
Fracción másica de sustancias pesadas en precursores de aceites base	3,8 %
Flujo másico total de precursores de aceite base kg/h	17.040
Producto de CO₂, división procedente del reciclado	
Flujo másico kg/h (12)	1.710
Pureza del CO ₂	99,99 %
Corriente secundaria orgánica procedente del segundo separador (E)	
Flujo másico kg/h	190
Fracción en peso de los precursores de diésel	92 %
Agua residual procedente del segundo separador (E)	
Flujo másico kg/h	690
Pureza del agua	100 %

Los resultados muestran que se puede implementar el proceso de la cetonización con un alto rendimiento de la cetona diana. El presente ejemplo incluye tres reactores de lecho con goteo en serie, el arrastre del agua y el recalentamiento de la corriente de producto intermedio líquido tras los reactores A y B. El rendimiento total del precursor de aceite base es de 85 % en peso fuera del teórico 87,9 %. Los únicos productos secundarios con una cantidad menor de

precursores diésel, agua y CO₂. El caso base supone 20.000 kg/h de materia prima cuando funciona con la temperatura de 350 °C y una presión de la materia prima de 1800 kPa. Se usa CO₂ como gas portador en el proceso, se recicla, y la cantidad generada mediante cetonización se puede recuperar con un 99,99 % de pureza y se considera como otro producto (1710 kg/h). La cantidad total de caudal de CO₂ es de 15.000 kg/h.

5

Consumo de energía:

La Tabla 3 proporciona datos de los intercambiadores de calor, las bombas y el compresor. El enfriamiento del efluente del gas del reactor (-686 kW) proporciona una parte del calor requerido para el recalentamiento del CO₂ (686 kW) en un intercambiador integrado.

10

Tabla 3	
Intercambiadores de calor	
Calentador de alimentación de ácido graso (para calentar la materia prima desde 100 °C a 350 °C)	4257 kW
Calentador para producto líquido procedente del Reactor A	130 kW
Calentador para producto líquido procedente del Reactor B	522 kW
Intercambiador para el efluente del reactor en fase gaseosa (5, 6, 7)	-686 kW
Intercambiador para calentar el CO ₂ reciclado (12)	686 kW
Enfriador de aire para el enfriamiento adicional de la corriente de gas del reactor (5, 6, 7)	-692 kW
Calentador eléctrico para el calentamiento adicional de la corriente de CO ₂ reciclada	838 kW
Enfriador de agua para el efluente gaseoso del separador gas-líquido (D, E)	-1222 kW
Bombas	
Bomba de producto líquido (presión de descarga 4500 kPa para HDO)	25,3 kW
Bomba para devolver materia prima sin reaccionar al Reactor C (11)	1,3 kW
Compresor	
Para la represurización del CO ₂ (F)	154 kW

Ejemplo 3:

15 La Tabla 4 muestra los intervalos de otros parámetros clave de la cetonización

Tabla 4		
Variables del proceso	Mín.	Máx.
flujo de CO ₂ (kg/h)	tan bajo como sea eficaz	15.000
Temperatura (°C)	330	360
Presión (kPa)	1000	2500
WHSV (1/h)	0,2	tan alto como sea posible

Ejemplo 4:

20 Los inventores probaron también cargas de catalizadores adecuados para un catalizador fresco para las temperaturas de alimentación 340, 345 y 350 °C para alcanzar un comportamiento aceptable de un caso base. En la Tabla 5 se resumen las condiciones ensayadas. Las combinaciones de temperatura de alimentación/carga del catalizador a un alto rendimiento del precursor del aceite base que está indicado, es decir, >83 % en peso lejos del valor de 87,9 % teórico.

Tabla 5				
$T_{\text{materia prima}}$	Carga del reactor A	Carga del reactor B	Carga del reactor C	WHSV eficaz (1h)
340 °C	20.000 kg	22.000 kg	33.000 kg	0,27
345 °C	16.000 kg	17.000 kg	25.000 kg	0,34
350 °C	13.000 kg	14.000 kg	22.000 kg	0,41
355 °C	11.000 kg	12.000 kg	18.000 kg	0,49
360 °C	8.000 kg	9.000 kg	15.000 kg	0,63

Si el sistema trabaja a 340 °C o por debajo, puede ser ventajoso usar cuatro reactores en vez de tres.

Ejemplo 5 (Figura 2)

- 5 El número de factores requeridos depende de la capacidad de producción y de los rendimientos diana. Para el funcionamiento del caso base, una configuración de proceso de 3 reactores es óptima. Para capacidades de producción más pequeñas una configuración de proceso de 2 reactores, mostrada en la Figura 2, es suficiente para proporcionar un buen rendimiento de la cetona. La temperatura adiabática que cae en los reactores está limitada a una decena de grados centígrados, lo que determina el dimensionamiento del reactor, es decir, las cargas del catalizador. Cualitativamente, las operaciones son equivalentes a las descritas en el ejemplo 1.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir cetonas, adecuado para la fabricación de componentes de aceite base o combustible diésel, a partir de una materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso, en donde la materia prima está al menos parcialmente en la fase líquida, sometiendo la materia prima a una reacción de cetonización catalítica, en donde la reacción de cetonización se lleva a cabo en un sistema que comprende uno o más reactores de cetonización, comprendiendo cada uno al menos un lecho de catalizador de cetonización, comprendiendo además que
- la materia prima se introduce en un reactor de cetonización junto con una corriente de gas portador que comprende CO₂;
 - el gas que comprende CO₂ se separa del efluente que sale de un reactor de cetonización por lo cual el efluente que comprende cetonas se usa bien como materia prima para otro reactor de cetonización adicional o para recuperar cetonas del efluente; y
 - el gas separado que comprende CO₂ se recicla y se utiliza en la corriente de gas portador en un reactor de cetonización.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la materia prima está al menos en un 60 % en peso en fase líquida, preferentemente al menos en un 65 % en peso, más preferentemente en al menos un 70 % en peso, al menos en un 75 % en peso, al menos en un 80 % en peso, o al menos en un 90 % en peso en fase líquida, y lo más preferido en un 100 % en peso en fase líquida.
3. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la materia prima de origen biológico comprende ácidos grasos libres saturados y/o ésteres de ácidos grasos saturados, tales como ésteres, amidas, aldehídos, alcoholes, anhídridos, sales metálicas o una mezcla de las mismas, preferentemente glicerol de ácidos grasos.
4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la materia prima de origen biológico comprende ácidos grasos libres saturados y/o ésteres de ácidos grasos saturados que tienen una longitud promedio de la cadena de carbono de entre C₄ a C₂₄, que tienen preferentemente una longitud promedio de la cadena de carbono de entre C₆ a C₂₄.
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el lecho de catalizador comprende un catalizador de cetonización que es un catalizador de óxido metálico, preferentemente seleccionado de la lista que consiste en uno o más de un catalizador de óxido metálico que contiene: Ti, Mn, Mg, Ca, y Zr, de forma más preferente, el catalizador de cetonización es un catalizador de un óxido metálico que contiene Ti.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la temperatura de la materia prima es al menos 330 °C, preferentemente, al menos 340 °C, más preferentemente, al menos 350 °C, incluso más preferentemente, al menos 355 °C, y lo más preferido 360-365 °C.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la temperatura es 365 °C o menos.
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la presión en un reactor de cetonización es al menos 1000 kPa, preferentemente al menos 1200 kPa, más preferentemente al menos 1300 kPa, incluso más preferentemente al menos 1500 kPa, lo más preferente al menos 2000 kPa, o lo más preferido al menos 2500 kPa.
9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el caudal de alimentación líquida, la WHSV, es de 0,1 a 10 h⁻¹, preferentemente de 0,2 a 5 h⁻¹, más preferentemente de 0,3 a 3 h⁻¹, lo más preferente de 0,5 a 1 h⁻¹.
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la reacción de cetonización se lleva a cabo en un sistema que comprende dos o más reactores de cetonización en serie, comprendiendo cada uno al menos un lecho de catalizador de cetonización; comprendiendo además que
- la materia prima se introduce en el primer reactor de cetonización junto con una primera corriente de gas portador que comprende CO₂; y
 - el gas que comprende CO₂ se separa del efluente que sale del primer reactor de cetonización por lo cual el efluente se introduce en el segundo reactor de cetonización junto con una segunda corriente de gas portador que comprende CO₂; y
 - si el sistema comprende más de dos reactores de cetonización, el gas que comprende CO₂ se separa del efluente que sale de cada reactor de cetonización dejando un efluente desgasificado que se introduce posteriormente en el siguiente reactor de cetonización junto con una corriente adicional de gas portador que comprende CO₂;
 - el gas que comprende CO₂ se separa del efluente que sale del reactor de cetonización final por lo cual el efluente que comprende cetonas se usa para la recuperación; y

- las corrientes separadas de gas que comprende CO₂ se reciclan y se utilizan como corriente de gas portador en uno o más del o de los reactores de cetonización.

- 5 11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la presión en cada reactor de cetonización en serie tras el primer reactor de cetonización es menor que la presión en el reactor de cetonización anterior.
- 10 12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, en donde la carga de catalizador en el lecho de catalizador en cada reactor de cetonización en serie tras el primer reactor de cetonización es mayor que la carga de catalizador en el primer reactor de cetonización, preferentemente al menos un 10 % mayor en el segundo reactor, y/o preferentemente al menos un 50 % mayor en el tercer reactor.
- 15 13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el sistema comprende al menos dos reactores de cetonización.
- 20 14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el efluente que sale de un reactor de cetonización y separado del gas que comprende CO₂ se calienta antes de su introducción en un reactor de cetonización posterior.
- 25 15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde las corrientes separadas de gas que comprenden CO₂ se purifican antes del reciclado, y se recuperan en un proceso de separación que comprende las etapas de separar CO₂ y vapor de H₂O de los ácidos grasos y compuestos orgánicos volátiles sin reaccionar y/o separando del agua residual CO₂ sustancialmente puro, tal como al menos con una pureza del 98 %, preferentemente CO₂ con un 99 % de pureza, más preferentemente un 99,5 %, lo más preferente, CO₂ con un 99,9 % de pureza, y en donde los ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar se reciclan opcionalmente en un reactor de cetonización.
- 30 16. Método de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el gas separado que comprende CO₂ se somete a purificación, tal como mediante enfriamiento, y opcionalmente purificación adicional, y/o en donde el gas purificado recuperado se seca antes del reciclado en un reactor de cetonización.
- 35 17. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, en donde el CO₂ sustancialmente puro se recupera y somete a compresión, opcionalmente bajo calentamiento, antes de reciclarse en un reactor de cetonización.
- 40 18. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17, en donde el calor generado por el enfriamiento se usa para la compresión con calentamiento del CO₂ sustancialmente puro.
- 45 19. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, método que comprende además una etapa de hidroxigenación, una etapa de isomerización opcional y etapas de hidroacabado opcionales.
- 50 20. Sistema para producir cetonas mediante el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, adecuado para la fabricación de componentes de aceites base, a partir de una materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso, sometiendo la materia prima a una reacción de cetonización catalítica, en donde
- 55 • el sistema comprende uno o más reactores de cetonización (A', B') comprendiendo cada uno un lecho de catalizador de cetonización (G'), medios para el calentamiento, preferentemente un calentador de aceite, medios de entrada para la materia prima (1') y medios de salida para el efluente (2', 4') que sale del reactor de cetonización, en donde
- el uno o más reactores de cetonización comprenden cada uno medios de entrada para las corrientes de gases portadores (5', 6'), medios de salida para corrientes separadas de gas que comprenden CO₂ (8', 10'); y en donde
- el sistema comprende además uno o más separadores de gas-líquido (D', E') para separar CO₂ en las corrientes de gas separadas (8', 10') del vapor de H₂O, ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar, y/o compuestos orgánicos volátiles, y medios (F') para reciclar y opcionalmente comprimir el CO₂ separado; y, opcionalmente
- medios de reciclado de líquidos que comprenden ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar (11') y medios de salida para CO₂ separado (12').
- 60 21. Sistema de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende además medios para purificar el CO₂ separado en un gas de CO₂ sustancialmente puro, preferentemente al menos con una pureza del 98 %, más preferentemente, con una pureza del 99 %, incluso más preferentemente al menos una pureza del 99,5 %, lo más preferente, CO₂ con un 99,9 % de pureza.
- 65 22. Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 21 que comprende dos, tres o cuatro reactores de cetonización, preferentemente en serie.
23. Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22 en donde

- el sistema comprende tres reactores de cetonización (A, B, C), preferentemente en serie, comprendiendo cada uno un lecho de catalizador de cetonización (G), medios para el calentamiento, medios de entrada para la materia prima (1) y medios de salida para el efluente (2, 3, 4) que sale del reactor de cetonización; en donde
 - 5 • los tres reactores de cetonización comprenden cada uno además medios de entrada para una corriente de gas portador (5, 6, 7), medios de salida para las corrientes separadas de gas que comprenden CO₂ (8, 9, 10), y en donde
 - 10 • el sistema comprende además uno o más separadores gas-líquido (D, E) para separar CO₂ en las corrientes separadas de gas (8, 9, 10) a partir de vapor de H₂O, ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar, y/o compuestos orgánicos volátiles, y medios (F) para reciclar y opcionalmente comprimir el CO₂ separado; y, opcionalmente
 - medios de reciclado de líquidos que comprenden ácidos grasos y/o derivados de ácido graso sin reaccionar (11) y o medios de salida para CO₂ separado (12).
- 15 24. Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en donde el uno o más reactores de la cetonización es un reactor de lecho de goteo.
- 20 25. Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24, que comprende además medios para la purificación del gas que comprende CO₂, tales como medios para la separación de CO₂ y vapor de H₂O a partir de compuestos orgánicos volátiles.
- 25 26. Uso de un gas que comprende CO₂ como corriente de gas portador en una reacción de cetonización, en donde el gas que comprende CO₂ se ha producido en una reacción de cetonización catalítica que produce cetonas, adecuado para la fabricación de componentes de aceites base, a partir de una materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso, en donde la materia prima está al menos parcialmente en la fase líquida,
- 30 27. Uso de acuerdo con la reivindicación 26 para potenciar el flujo de gas dentro de un reactor de cetonización que comprende un lecho de catalizador de cetonización en donde la materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácido graso se somete a una reacción de cetonización.
- 35 28. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 26 y 27, en donde el gas separado que comprende CO₂ antes del reciclado se ha purificado y recuperado en un proceso de separación que comprende etapas de separar CO₂ a partir de vapor de H₂O y/o compuestos orgánicos volátiles y separar opcionalmente a partir del agua residual como CO₂ sustancialmente puro.
- 40 29. Uso de acuerdo con la reivindicación 28, en donde el gas separado que comprende CO₂ se ha sometido a enfriamiento antes de la purificación y/o en donde el gas purificado recuperado se ha secado antes del reciclado en un reactor de cetonización.
30. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, en donde el CO₂ sustancialmente puro se ha recuperado y sometido a compresión, opcionalmente bajo calentamiento, antes de reciclarse en un reactor de cetonización.

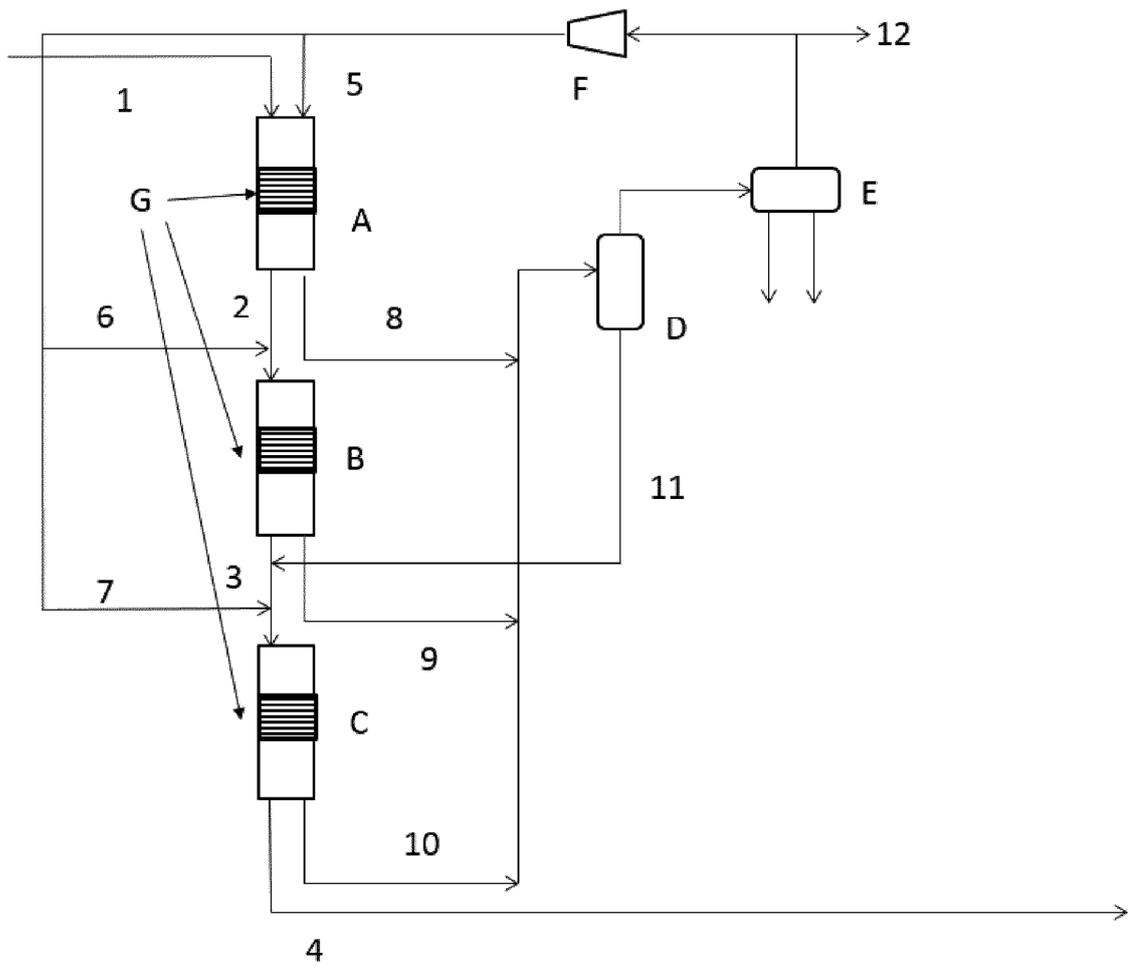


Figura 1

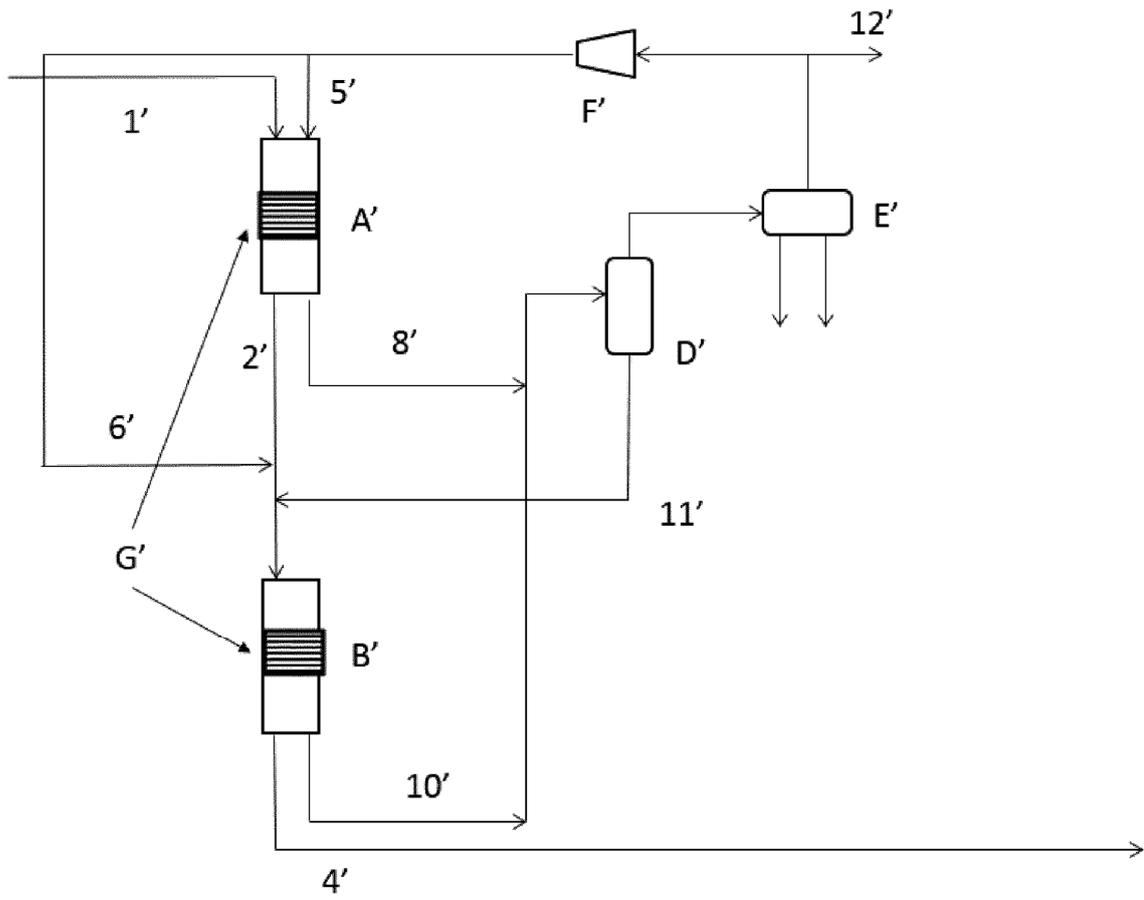


Figura 2