

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 840**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

C07C 1/207 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2016 PCT/PL2016/000089**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17039471**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2016 E 16842399 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3344731**

54 Título: **Un método de obtención de biohidrocarburos líquidos a partir de aceites de origen natural**

30 Prioridad:

28.08.2015 PL 41371815

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

22.04.2021

73 Titular/es:

**SIEC BADAWCZA LUKASIEWICZ - INSTYTUT
CHEMII PRZEMYSLOWEJ IM. PROF. IGNACEGO
MOSCICKIEGO (100.0%)
Ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa, PL**

72 Inventor/es:

**OSAWARU, OSAZUWA;
KIJENSKI, JACEK;
SMIGIERA, EWA;
ZGUDKA, ANNA;
KEDZIORA, ANDRZEJ y
TOMON, KRZYSZTOF**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 820 840 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

Un método de obtención de biohidrocarburos líquidos a partir de aceites de origen natural

5 Esta invención se refiere a un método de obtención de biohidrocarburos líquidos a partir de aceites de origen natural, especialmente aceites vegetales y animales residuales, aceites de algas y fracciones lipídicas de residuos lignocelulósicos.

10 Los altos costes implicados en la extracción y el procesamiento de combustibles fósiles, sus recursos que se agotan y las reservas de petróleo globales limitadas han generado un mayor interés por combustibles alternativos de fuentes renovables. En el área de los combustibles diésel obtenidos de fuentes renovables, hay dos subáreas: biodiésel (ésteres metílicos de ácidos grasos), descrito, por ejemplo, en: D. Srivivas, J.K. Satyarthi, Catal. Surv. Asia, 2011, 15, 145, E.F. Romalho *et al.*, J. Therm. Anal. Calorim., 2011, 106, 825, C.L. Bianchi *et al.*, Catal. Lett., 2010, 134, 179, y biohidrocarburos líquidos - una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados, obtenida mediante el hidrorrefinado de aceites vegetales y animales; conocidos, por ejemplo, por la patente estadounidense 8.119.847, también se denominan diésel renovable. En Europa, Neste introdujo el nombre HVO (*Hydrotreated Vegetable Oil*, aceite vegetal hidrotratado), aunque solo se refiere a aceites vegetales procesados.

20 El uso de ésteres metílicos de ácidos grasos como combustible diésel requiere modificaciones costosas de inyectores y motores diésel. El uso de biodiésel genera mayores costes operativos debido a su baja lubricidad, además, las condiciones meteorológicas en invierno limitan significativamente su aplicabilidad.

25 Dadas las limitaciones anteriores en el uso del biodiésel, están buscándose combustibles alternativos. Existe potencial para elaborar biohidrocarburos líquidos de fuentes renovables (biocombustibles de segunda y tercera generación) convirtiendo ácidos grasos de triglicéridos y/o ácidos grasos libres derivados de grasas de origen natural, especialmente aceites vegetales residuales, grasas animales o aceites de algas así como fracciones lipídicas de residuos lignocelulósicos para obtener hidrocarburos alifáticos saturados (n- e isoparafinas). Los biohidrocarburos líquidos, cuyas propiedades son comparables a las del combustible diésel de origen petroquímico, pueden usarse o bien como combustible puro o bien como mezcla, a cualquier concentración, con un aceite a base de petróleo. El combustible tiene la ventaja de no requerir ninguna modificación del motor y de ser adecuado para el procesamiento en instalaciones de refinería que se han adaptado actualmente para el refinado de petróleo.

35 Dos métodos para obtener parafinas a partir de ácidos grasos se describen predominantemente en la bibliografía: hidrodeseoxigenación, HDO ($R-COOH + 3H_2 \rightarrow R-CH_3 + 2H_2O$), y descarboxilación ($R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$), descritas, por ejemplo, en J-G. Na *et al.*, Catal. Today, 2012, 185, 313. En la reacción de HDO, se elimina oxígeno en forma de agua de los ácidos grasos (hidrogenólisis). En el proceso de HDO se usan catalizadores de hidrorrefinado típicos, tales como Ni/Mo o Co/Mo. El método de HDO garantiza la producción de hidrocarburos puros que son completamente compatibles con combustibles convencionales, aunque consume mucha energía, porque requiere el uso de hidrógeno a altas presiones. El proceso de descarboxilación de ácidos grasos, eliminando CO_2 de la molécula, es una alternativa a la HDO. A diferencia de en la HDO, en el proceso de descarboxilación no se produce agua; esto tiene un efecto favorable sobre la actividad del catalizador, entre otras cosas. Ambos métodos se llevan a cabo en sistemas periódicos a presiones elevadas.

45 Una solución basada en un procesamiento de una única fase de aceites vegetales y grasas animales para obtener parafinas mediante HDO en presencia de metales activos y sus mezclas (Ni, Co, Mo, W, Ni/Mo, Co/Mo), soportados sobre grafito, aluminio y óxidos de silicio se da a conocer en la patente estadounidense 8.119.847. El proceso se llevó a cabo en un autoclave a unas temperaturas en el intervalo de 250-450°C, a presiones de hidrógeno en el intervalo de 3,4-17,2 MPa. Se obtuvieron con alta selectividad parafinas, en las que la relación de hidrocarburos impares con respecto a pares es de 2:1.

50 En la patente n.º WO2009/004180A se da a conocer un proceso de dos etapas de hidrogenación de grasas vegetales o animales o mezclas de las mismas, en el que, en la primera etapa, se produce una hidrogenación inicial de enlaces insaturados que están contenidos en los triglicéridos, con la participación de gas de hidrógeno a temperaturas en el intervalo de 50-300°C, a una presión de hidrógeno en el intervalo de 0,1-10 MPa en presencia de un catalizador cuya fase activa es un metal, preferiblemente Ni, Co, Pd, Pt, Mo, W, depositado sobre un soporte amorfo. El proceso proporciona un aceite parcialmente saturado (mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres, que contiene un número reducido de enlaces insaturados). El proceso esencial para obtener la mezcla de hidrocarburos de parafina C_{16} - C_{22} líquidos mediante el hidrorrefinado de las grasas obtenidas en la primera etapa tiene lugar en la segunda etapa a temperaturas en el intervalo de 200-450°C, a una presión de hidrógeno en el intervalo de 1-10 MPa, en presencia de un catalizador sulfatado que tiene propiedades de hidrodeshidrogenación.

60 M. Snare *et al.*, Fuel, 2008, 87, 933 notificaron un método para obtener biohidrocarburos a partir de aceites vegetales y grasas animales en presencia de Pd/C a temperaturas en el intervalo de 300-360°C y presiones de hidrógeno en el intervalo de 1,5-2,7 MPa. Además de hidrocarburos, se encontró una cantidad significativa de ácidos carboxílicos sin reaccionar en los productos obtenidos.

J-G. Na *et al.*, Catal. Today, 2012, 185, 313 notificaron un método para obtener parafinas mediante la descarboxilación de materia prima de aceite a base de microalgas de agua dulce, tras pretratar el aceite de algas, que contiene un 36% de triglicéridos, mediante pirólisis (600°C, 1 h) con el fin de obtener una materia prima para la descarboxilación que contenga ácidos grasos libres C₁₆ y C₁₈, hidrocarburos y compuestos que contienen heteroátomos de nitrógeno o azufre. Los ácidos volátiles, aldehídos, cetonas y compuestos de furano obtenidos en el proceso de pirólisis se separaron de la alimentación para la descarboxilación. El proceso de descarboxilación se llevó a cabo en un autoclave a temperaturas en el intervalo de 350-400°C en presencia de hidrotalcitas. El producto obtenido consistía principalmente en alcanos C₁₅ y C₁₇ así como ácidos carboxílicos parcialmente sin reaccionar. El contenido de la fracción de combustible para motores diésel era del 35% tras la primera etapa (pirólisis) y del 83,8% tras la descarboxilación.

En diciembre de 2012, Neste publicó la publicación propietaria de aceite Neste basándose en sus estudios en el área de la usabilidad de los hidrocarburos obtenidos a partir de aceite vegetal en combustibles diésel (*HVO, Hydrotreated Vegetable Oil - a premium renewable biofuel for diesel engines*). El proceso de HVO se llevó a cabo a presiones de aproximadamente 30 MPa en presencia de Mo, Co, Pd así como ZSM-5 y gas de hidrógeno como catalizadores.

Según la solicitud polaca P.401772 (documento WO2014/081321), el proceso para obtener hidrocarburos de parafina a partir de grasas de origen natural, especialmente de aceites vegetales residuales, grasas animales o aceites de algas, se lleva a cabo en dos etapas, en un sistema de flujo acoplado, a presión atmosférica, en presencia de catalizadores heterofásicos. En la primera etapa, la grasa y/o grasa residual se calienta(n) en el intervalo de temperatura de 100-500°C, en presencia de un gas inerte, en presencia de un catalizador en forma de un óxido de metal (CoO, NiO, Fe₂O₃, MoO₃) sobre un soporte de óxido (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO), o una mezcla de óxidos de metal sobre un soporte de óxido, tras lo cual el producto obtenido en la primera etapa se pone en contacto en el intervalo de temperatura de 100-500°C, en presencia de un catalizador metálico (Pd, Ru, Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe, Zr), sobre el soporte de óxido (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZrO₂) con gas de hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. La descarboxilación y la hidrodesoxigenación son las reacciones principales en la primera etapa, mientras que las olefinas obtenidas tras la primera etapa se hidrogenan en la segunda etapa.

Se encontró que llevar a cabo el proceso descrito en el documento P.401772 en la primera etapa en presencia de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono da como resultado el efecto ventajoso del enriquecimiento significativo del producto resultante en n- e isoparafinas, especialmente la fracción C₁₂-C₁₇. Esto resulta de la formación, en la primera etapa, de isómeros espaciales, principalmente los hidrocarburos C₁₆ y C₁₇ de hexa- y heptadeceno insaturados en presencia del catalizador de óxido. En particular, el efecto se observa cuando se usa un catalizador de ZrO₂. El efecto no se observó en absoluto en el caso de llevar a cabo la primera etapa en presencia de gas inerte.

Además, se encontró que el uso de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en la primera etapa conduce, inesperadamente, a mayores selectividades del catalizador de ZrO₂ hacia biohidrocarburos. Cuando se usa en presencia de gas inerte, el catalizador no mostró tal selectividad catalítica. Se observó que, cuando la primera etapa del proceso se llevó a cabo tal como se describe en el documento P.401772, es decir, en presencia de gas inerte y el catalizador de ZrO₂/Al₂O₃, principalmente se obtuvieron cetonas como producto.

Un resultado ventajoso inesperado adicional del uso de la mezcla de CO y H₂ en la primera etapa es la formación de hexametilbenceno, lo que mejora el producto resultante en términos de estabilidad y uniformidad al disolver cualquier sedimento que pueda formarse. No se observó la formación de hexametilbenceno cuando se usó gas inerte.

En el método para obtener biohidrocarburos líquidos a partir de aceites de origen natural, especialmente aceites vegetales residuales, grasas animales, aceites de algas y fracciones lipídicas de residuos lignocelulósicos, llevado a cabo en dos etapas en un sistema de flujo acoplado en presencia de catalizadores heterofásicos según la invención, en la primera etapa, el aceite o y/o aceite residual se calienta(n) a temperaturas en el intervalo de 100-500°C a presiones en el intervalo de 0,1-5 MPa en presencia de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de catalizador en forma de un óxido de metal seleccionado de un grupo que comprende CoO, NiO, MoO₃, ZrO₂, o una mezcla de tales óxidos de metal, sobre un soporte de óxido seleccionado de un grupo que comprende SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, tras lo cual el producto de la primera etapa se pone en contacto con gas de hidrógeno o con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, a temperaturas en el intervalo de 100-500°C, a presiones en el intervalo de 0,1-5 MPa, en presencia de un catalizador metálico seleccionado de un grupo que comprende Pd, Pt, Co/Mo, Ni/Mo, Zr sobre un soporte de óxido seleccionado de un grupo que comprende SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅, ZrO₂ o sobre una mezcla de tales óxidos.

Preferiblemente, en la primera etapa del proceso, el catalizador usado es ZrO₂ o su mezcla con un óxido u óxidos de metal seleccionados.

Preferiblemente, en ambas etapas del proceso se usa una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono obtenida mediante la descomposición selectiva de metanol.

Preferiblemente, en su primera y/o segunda etapa, el proceso se lleva a cabo usando presión atmosférica.

El material de partida en el proceso de la invención puede ser cualquier aceite natural, incluyendo aceites vegetales residuales y grasas animales que se producen en el procesamiento de alimentos, aceites de algas, residuos lignocelulósicos que comprenden triglicéridos, así como ácidos grasos libres C₆-C₂₂ derivados de fuentes tales como aceites de colza, palma, coco, girasol, soja, linaza, maíz o cacahuete, grasas animales, de aves, marinas, grasas prehidrolizadas, es decir, grasa fundida, aceites de diversas especies de algas, lignocelulosa o mezclas de grasas y/o ácidos grasos.

Aparte del metanol, los materiales de partida para obtener la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono incluyen gas natural, polímeros residuales, biomasa.

En la primera etapa del proceso de la invención, los productos se forman principalmente como resultado de la descarboxilación, la hidrodesoxigenación (HDO), el craqueo y la isomerización espacial. En la primera etapa se obtiene una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados C₆-C₁₉; en la segunda etapa tiene lugar la hidrogenación de las olefinas contenidas en la mezcla que resulta de la etapa 1 y la isomerización de las n-parafinas resultantes, conduciendo a la obtención de una mezcla de n- e isoparafinas C₆-C₁₉ (principalmente C₁₂-C₁₇) (biohidrocarburos líquidos). La mezcla de biohidrocarburos líquidos que resulta de la segunda etapa puede usarse como combustible o componente de combustibles líquidos, principalmente combustible diésel.

El método de la invención se ilustra ahora por medio de ejemplos, en los que se usó lo siguiente:

Materia prima I - grasa fundida, ácidos C₁₄:0 [1,7], C₁₆:0 [21,8], C₁₆:1 [5,5], C₁₇:0 [1,1], C₁₈:0 [13,9], C₁₈:1 [40,6], C₁₈:2 [10,3]; otros [5,1]. El primer valor numérico indica el número de átomos de carbono por molécula. El segundo valor numérico indica el número de dobles enlaces [porcentaje mediante cromatografía].

Materia prima II - aceite de colza (UCO), ácidos C₁₆:0 [10], C₁₈:0 [1,1], C₁₈:1 [46], C₁₈:2 [13], C₁₈:3 [4,5]; otros [25,4]. El primer valor numérico indica el número de átomos de carbono por molécula. El segundo valor numérico indica el número de dobles enlaces [porcentaje mediante cromatografía].

Ejemplo 1.

El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo. El proceso se llevó a cabo usando los siguientes catalizadores: en la etapa I - el 10% de ZrO₂/Al₂O₃ en la cantidad de 0,5 kg, en la etapa II - el 10% de Pd/(Al₂O₃) en la cantidad de 0,25 kg, tras su activación a altas temperaturas. La temperatura en los reactores en la etapa I y la etapa II se redujo entonces hasta 100°C y el reactor en la etapa I se alimentó con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación molar de 1:2, respectivamente, a una velocidad de 4 dm³/h y con la materia prima I tras calentarlo hasta una temperatura de 60°C a una velocidad de 0,2 dm³/h. Al mismo tiempo, siguió introduciéndose la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a la misma relación molar de manera continua en la etapa II. Entonces se aumentó la temperatura sucesivamente hasta 420°C (etapa I) y 300°C (etapa II) y, tan pronto como se estabilizaron las condiciones de reacción (aproximadamente 1 h), se recogió el producto final. Se aplicó una presión de 0,1 MPa en ambas etapas.

A una conversión del 100% de los ácidos, el contenido de n- e isoparafinas C₆-C₁₉ saturadas en el producto era del 87% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 82% en peso, y C₆-C₁₉ insaturadas en la cantidad del 8% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 2% en peso, y compuestos aromáticos en la cantidad del 5% en peso, incluyendo el 3% de hexametilbenceno. Se encontró que el producto tras la etapa I tenía un contenido del 20% en peso de los isómeros espaciales de C₁₆-C₁₇.

Ejemplo 2.

El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo. El proceso se llevó a cabo usando los siguientes catalizadores: en la etapa I - el 10% de NiO/Al₂O₃ en la cantidad de 0,5 kg, en la etapa II - el 10% de Pd/(Al₂O₃+SiO₂+P₂O₅) en la cantidad de 0,25 kg, tras su activación a altas temperaturas. La temperatura en los reactores en la etapa I y la etapa II se redujo entonces hasta 100°C y el reactor en la etapa I se alimentó con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación molar de 1:2, respectivamente, a una velocidad de 4 dm³/h y con la materia prima I tras calentarlo hasta una temperatura de 60°C a una velocidad de 0,2 dm³/h. Al mismo tiempo, siguió introduciéndose gas de hidrógeno de manera continua en la etapa II. Entonces se aumentó la temperatura sucesivamente hasta 420°C (etapa I) y 300°C (etapa II) y, tan pronto como se estabilizaron las condiciones de reacción (aproximadamente 1 h), se recogió el producto final. Se aplicó una presión de 0,1 MPa en ambas etapas.

A una conversión del 100% de los ácidos, el contenido de n- e isoparafinas C₆-C₁₉ saturadas en el producto era del 88% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 80% en peso, y C₆-C₁₉ insaturadas en la cantidad del 6% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 2% en peso, y compuestos aromáticos en la cantidad del 6% en peso, incluyendo el 2% de hexametilbenceno. Se encontró que el producto tras la etapa I tenía un contenido del 10% en peso de los isómeros espaciales de C₁₆-C₁₇.

Ejemplo 3.

El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo. El proceso se llevó a cabo usando los siguientes catalizadores: en la etapa I - el 15% de ZrO_2/Al_2O_3 en la cantidad de 0,5 kg, en la etapa II - el 10% de $Pd/(Al_2O_3+SiO_2+P_2O_5)$ en la cantidad de 0,25 kg, tras su activación a altas temperaturas. La temperatura en los reactores en la etapa I y la etapa II se redujo entonces hasta 100°C y el reactor en la etapa I se alimentó con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación molar de 1:2, respectivamente, a una velocidad de 4 dm³/h y con la materia prima II a una velocidad de 0,2 dm³/h. Al mismo tiempo, siguió introduciéndose la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a la misma relación molar de manera continua en la etapa II. Entonces se aumentó la temperatura sucesivamente hasta 420°C (etapa I) y 300°C (etapa II) y, tan pronto como se estabilizaron las condiciones de reacción (aproximadamente 1 h), se recogió el producto final. Se aplicó una presión de 0,1 MPa en ambas etapas.

A una conversión del 100% de los ácidos, el contenido de n- e isoparafinas C₆-C₁₉ saturadas en el producto era del 87% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 80% en peso, y C₆-C₁₉ insaturadas en la cantidad del 5% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 2% en peso, y compuestos aromáticos en la cantidad del 8% en peso, incluyendo el 4% de hexametilbenceno. Se encontró que el producto tras la etapa I tenía un contenido del 25% en peso de los isómeros espaciales de C₁₆-C₁₇.

Ejemplo 4.

El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo. El proceso se llevó a cabo usando los siguientes catalizadores: en la etapa I - el 15% de ZrO_2/Al_2O_3 en la cantidad de 0,5 kg, en la etapa II - el 10% de $Pd/(Al_2O_3+P_2O_5)$ en la cantidad de 0,25 kg, tras su activación a altas temperaturas. La temperatura en los reactores en la etapa I y la etapa II se redujo entonces hasta 100°C y el reactor en la etapa I se alimentó con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación molar de 1:2, respectivamente, a una velocidad de 4 dm³/h y con la materia prima II a una velocidad de 0,2 dm³/h. Al mismo tiempo, siguió introduciéndose la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a la misma relación molar de manera continua en la etapa II. Entonces se aumentó la temperatura sucesivamente hasta 420°C (etapa I) y 300°C (etapa II) y, tan pronto como se estabilizaron las condiciones de reacción (aproximadamente 1 h), se recogió el producto final. Se aplicó una presión de 0,1 MPa en ambas etapas.

A una conversión del 100% de los ácidos, el contenido de n- e isoparafinas C₆-C₁₉ saturadas en el producto era del 87% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 82% en peso, y C₆-C₁₉ insaturadas en la cantidad del 5% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 2% en peso, y compuestos aromáticos en la cantidad del 8% en peso, incluyendo el 5% de hexametilbenceno. Se encontró que el producto tras la etapa I tenía un contenido del 30% en peso de los isómeros espaciales de C₁₆-C₁₇.

Ejemplo 5.

El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo. El proceso se llevó a cabo usando los siguientes catalizadores: en la etapa I - el 10% de ZrO_2/Al_2O_3 en la cantidad de 0,5 kg g, en la etapa II - el 10% de Pd/ZrO_2 en la cantidad de 0,3 kg, tras su activación a altas temperaturas. La temperatura en los reactores en la etapa I y la etapa II se redujo entonces hasta 100°C y el reactor en la etapa I se alimentó con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación molar de 1 y 2, respectivamente, a una velocidad de 4 dm³/h y con la materia prima II a una velocidad de 0,2 dm³/h. Al mismo tiempo, siguió introduciéndose la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a la misma relación molar de manera continua en la etapa II. Entonces se aumentó la temperatura sucesivamente hasta 420°C (etapa I) y 300°C (etapa II) y, tan pronto como se estabilizaron las condiciones de reacción (aproximadamente 1 h), se recogió el producto final. Se aplicó una presión de 0,1 MPa en ambas etapas.

A una conversión del 100% de los ácidos, el contenido de n- e isoparafinas C₆-C₁₉ saturadas en el producto era del 86% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 81% en peso, y C₆-C₁₉ insaturadas en la cantidad del 8% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 3% en peso, y compuestos aromáticos en la cantidad del 6% en peso, incluyendo el 3% de hexametilbenceno. Se encontró que el producto tras la etapa I tenía un contenido del 20% en peso de los isómeros espaciales de C₁₆-C₁₇.

Ejemplo 6.

El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo. El proceso se llevó a cabo usando los siguientes catalizadores: en la etapa I - el 15% de ZrO_2/SiO_2 en la cantidad de 0,5 kg, en la etapa II - el 5% de $Pt/(Al_2O_3+SiO_2+P_2O_5)$ en la cantidad de 0,25 kg, tras su activación a altas temperaturas. La temperatura en los reactores en la etapa I y la etapa II se redujo entonces hasta 100°C y el reactor en la etapa I se alimentó con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación molar de 1:2, respectivamente, a una velocidad de 4 dm³/h y con la materia prima II a una velocidad de 0,2 dm³/h. Al mismo tiempo, siguió introduciéndose la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a la misma relación molar de 1 y 2 de manera continua en la etapa II. Entonces se aumentó la temperatura sucesivamente hasta 420°C (etapa I) y 300°C (etapa II) y, tan pronto como se estabilizaron

las condiciones de reacción (aproximadamente 1 h), se recogió el producto final. Se aplicó una presión de 2 MPa en ambas etapas.

5 A una conversión del 100% de los ácidos, el contenido de n- e isoparafinas C₆-C₁₉ saturadas en el producto era del 88% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 83% en peso, y C₆-C₁₉ insaturadas en la cantidad del 7% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 5% en peso, y compuestos aromáticos en la cantidad del 5% en peso, incluyendo el 3% de hexametilbenceno. Se encontró que el producto tras la etapa I tenía un contenido del 25% en peso de los isómeros espaciales de C₁₆-C₁₇.

10 Ejemplo 7.

El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo. El proceso se llevó a cabo usando los siguientes catalizadores: en la etapa I - el 5% de MoO/10% de CoO/SiO₂ en la cantidad de 0,5 kg, en la etapa II - el 10% de Pd/Al₂O₃ en la cantidad de 0,25 kg tras su activación a altas temperaturas. La temperatura en los reactores en la etapa 15 I y la etapa II se redujo entonces hasta 100°C y el reactor en la etapa I se alimentó con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en una relación molar de 1:2, respectivamente, a una velocidad de 4 dm³/h y con la materia prima I tras calentarlo hasta una temperatura de 60°C a una velocidad de 0,2 dm³/h. Al mismo tiempo, siguió introduciéndose gas de hidrógeno de manera continua en la etapa II. Entonces se aumentó la temperatura sucesivamente hasta 420°C (etapa I) y 300°C (etapa II) y, tan pronto como se estabilizaron las condiciones de reacción 20 (aproximadamente 1 h), se recogió el producto final. Se aplicó una presión de 0,1 MPa en ambas etapas.

A una conversión del 100% de los ácidos, el contenido de n- e isoparafinas C₆-C₁₉ saturadas en el producto era del 86% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 82% en peso, y C₆-C₁₉ insaturadas en la cantidad del 9% en peso, de las que las C₁₂-C₁₇ constituían el 6% en peso, y compuestos aromáticos en la cantidad del 5% en peso, incluyendo 25 el 2% de hexametilbenceno. Se encontró que el producto tras la etapa I tenía un contenido del 20% en peso de los isómeros espaciales de C₁₆-C₁₇.

Para la comparación:

30 El producto obtenido según el método descrito en la solicitud de patente polaca P.401772 (ejemplo XII) tiene un contenido de hidrocarburos C₆-C₁₈ saturados en la cantidad del 85% en peso, de los que los C₁₂-C₁₇ constituyen el 66% en peso, [hidrocarburos] C₆-C₁₈ insaturados en la cantidad del 7,2% en peso, de los que los C₁₂-C₁₇ constituyen el 6% en peso, y el 7,8% en peso de otros productos, principalmente ésteres y alcoholes. No se encontraron isómeros espaciales tras la etapa I. Además, no se observó la formación de hexametilbenceno.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método de obtención de biohidrocarburos líquidos a partir de aceites de origen natural, especialmente aceites vegetales residuales, grasas animales, aceites de algas y fracciones lipídicas de residuos lignocelulósicos, llevado a cabo en dos etapas en un sistema de flujo acoplado en presencia de catalizadores heterofásicos,
- 10 en el que en la primera etapa,
el aceite y/o aceite residual se calienta(n)
a temperaturas en un intervalo de 100-500°C,
a presiones en un intervalo de 0,1-5 MPa
- 15 en presencia de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, en presencia de un catalizador en forma de un óxido de metal seleccionado de un grupo que comprende CoO, NiO, MoO₃, ZrO₂, o una mezcla de tales óxidos de metal, sobre un soporte de óxido seleccionado de un grupo que comprende SiO₂, Al₂O₃, TiO₂,
- 20 y en el que en la segunda etapa
un producto de la primera etapa se pone en contacto con gas de hidrógeno o con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono
- 25 a temperaturas en un intervalo de 100-500°C,
a presiones en un intervalo de 0,1-5 MPa,
- 30 en presencia de un catalizador metálico seleccionado de un grupo que comprende Pd, Pt, Co/Mo, Ni/Mo, Zr sobre un soporte de óxido seleccionado de un grupo que comprende SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅, ZrO₂ o sobre una mezcla de tales óxidos.
- 35 2.- El método según la reivindicación 1, en el que el catalizador usado en la primera etapa del proceso es ZrO₂ o una mezcla de ZrO₂ y uno o más óxidos de metal seleccionados del grupo que consiste en CoO, NiO y MoO₃.
- 3.- El método según la reivindicación 1, en el que la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono usada en las etapas primera y segunda del proceso es una mezcla obtenida mediante la descomposición selectiva de metanol.
- 4.- El método según la reivindicación 1, en el que la primera y/o segunda etapa del proceso se lleva(n) a cabo a presión atmosférica.