

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 505**

51 Int. Cl.:

<b>C11B 3/12</b>	(2006.01) <b>C11B 11/00</b>	(2006.01)
<b>C11B 1/04</b>	(2006.01) <b>C10L 10/12</b>	(2006.01)
<b>C11B 3/04</b>	(2006.01) <b>C09F 1/02</b>	(2006.01)
<b>C11C 3/12</b>	(2006.01) <b>C07C 51/44</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/188</b>	(2006.01) <b>C07C 4/04</b>	(2006.01)
<b>C11B 13/00</b>	(2006.01) <b>B01D 3/28</b>	(2006.01)
<b>C10G 3/00</b>	(2006.01) <b>B01D 3/14</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/02</b>	(2006.01) <b>B01D 3/10</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/16</b>	(2006.01)	
<b>C11B 3/00</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013** **E 19207895 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022** **EP 3626807**

54 Título: **Biorefinación de tall oil crudo**

30 Prioridad:

**21.12.2012 WO PCT/SE2012/051490**

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

**28.09.2022**

73 Titular/es:

**SUNPINE AB (100.0%)**  
**Box 76**  
**94122 Piteå, SE**

72 Inventor/es:

**STIGSSON, LARS;**  
**NAYDENOV, VALERI y**  
**LUNDBÄCK, JOHAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 923 505 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

Biorefinación de tall oil crudo

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al biorrefinado de tall oil crudo (CTO por sus siglas en inglés).

Antecedes técnicos

10

El término Tall Oil crudo, en lo sucesivo CTO, se refiere a una corriente de subproductos obtenidos durante la reducción a pulpa de madera en el proceso de reducción a pulpa de Kraft. El nombre tall oil (TO) se originó como una anglicización del sueco "tallolja" ("aceite de pino"). El TO comprende una fracción que tiene propiedades ácidas (grupo funcional -COOH) típicamente aproximadamente 75 - 80% en peso y una fracción neutra hasta el 25% en peso. La última fracción a menudo se denomina fracción insaponificable. La fracción insaponificable comprende un amplio espectro de componentes tales como hidrocarburos, alcoholes grasos, alcoholes tipo fitoesteroles, aldehídos, etc. así como componentes de alto peso molecular originados por reacciones internas entre constituyentes de fracciones ácidas y neutras. La fracción comprende componentes con funcionalidad ácida, por otro lado, se pueden subdividir en dos grandes fracciones, a saber, (i) fracción de ácidos grasos y (ii) fracción de ácidos resínicos, cada una de las cuales contiene varios componentes individuales. A partir de esta descripción de la composición del tall oil, es obvio que el CTO representa un grupo atractivo de productos químicos finos renovables, que hoy en día están ganando mucha atención en vista de las estrictas regulaciones ambientales y el aumento de los precios de los aceites fósiles.

15

20

25

En la actualidad, el fraccionamiento de CTO se realiza normalmente mediante destilación al vacío. Los objetivos son bastante sencillos, dividir el CTO en dos fracciones (i) fracción ácida hasta el 75% en peso y fracción de menor importancia llamada (ii) brea de tall oil (TOP por sus siglas en inglés). La fracción ácida se procesa adicionalmente en una secuencia de torres de fraccionamiento que operan a altas temperaturas y un vacío relativamente alto para obtener corrientes enriquecidas en ácidos grasos y ácidos resínicos. TOP generalmente se devuelve a las plantas de celulosa como combustible interno o se usa como biocombustible en plantas de calor y energía. Es importante minimizar la fracción de TOP producida en los procesos de refinado de CTO y la presente invención está dirigida a un proceso de refinado de CTO con alto rendimiento de productos químicos valiosos y biocombustibles para uso en automoción.

30

35

En el documento WO 2009/131510 se describe un proceso para refinar CTO en valiosos biocombustibles. En el documento WO 2009/131510 se describe un método para convertir tall oil crudo en combustibles diésel de alta calidad que comprende los pasos de (a) eliminar contaminantes no oleosos presentes en el tall oil crudo y recuperación de compuestos orgánicos valiosos presentes en el tall oil crudo, formando así una corriente de tall oil refinado; (b) eliminar la fracción volátil de la corriente de tall oil refinado del paso a), formar así una corriente de aceite libre de volátiles que comprende componentes orgánicos con puntos de ebullición, a presión atmosférica, de 170 °C o superior; (c) separar en una torre de fraccionamiento al vacío la corriente de aceite libre de volátiles del paso b) en dos corrientes o fases de proceso donde una primera corriente o fase de proceso comprende sustancialmente componentes con puntos de ebullición, a presión atmosférica, en el intervalo de 170- 400 °C y una segunda corriente o fase de proceso comprende sustancialmente componentes con puntos de ebullición, a presión atmosférica, superiores a 400 °C; y (d) reducir el contenido de oxígeno en la corriente que comprende componentes con puntos de ebullición en el intervalo de 170-400 °C del paso c) por descarboxilación y/o descarbonilación. Los documentos WO 2012/069704 y US 2012/088943 describen métodos para la producción de combustible diésel mediante el refinado de tall oil crudo.

40

45

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una forma mejorada de refinar CTO. Otro objetivo específico según la presente invención es proporcionar un proceso mejorado de pretratamiento de CTO. Otro objetivo específico más de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado para la producción de ácidos resínicos y diésel de resina refinado (RTD (por sus siglas en inglés) en lo sucesivo) a partir de CTO. También existen otros objetivos de la presente invención que se presentan a continuación.

50

El tall oil crudo contiene una amplia gama de compuestos orgánicos que incluyen trementina, ácidos resínicos, esteroides (5-10 %), ácidos grasos (principalmente ácido palmítico, ácido oleico y ácido linoleico), alcoholes grasos y otros derivados de hidrocarburos alquílicos. Por destilación fraccionada de CTO se pueden obtener ácidos de resina (RA por sus siglas en inglés) de tall oil y ácidos grasos de tall oil (TOFA). El RA encuentra uso como componente de adhesivos, cauchos y tintas, y como emulsionante. El TOFA se puede utilizar como materia prima para la producción de combustibles diésel renovables, por ejemplo, RTD (diésel de resina crudo), aditivos de combustible (mejoradores del número de cetano) o como material base en la producción de productos químicos finos (detergentes, pinturas, etc.).

55

60

El CTO contiene más o menos compuestos de azufre en intervalos desde aproximadamente 500 ppm hasta varios miles de ppm. Los compuestos de azufre, a menudo muy olorosos, incluyen una amplia gama de compuestos de azufre orgánicos e inorgánicos que incluyen sulfato, sulfito, polisulfuro, azufre elemental, mercaptanos, sulfuros orgánicos y sulfonas y sulfonatos orgánicos. Los compuestos de azufre están relacionados principalmente con componentes de bajo peso molecular presentes en el tall oil crudo (trementina), pero pueden estar presentes tanto en los restos grasos como diterpénicos del tall oil crudo.

65

Las fábricas de celulosa a menudo utilizan productos químicos especiales para mejorar adicionalmente su rendimiento de celulosa. Un producto químico típico utilizado en el proceso tipo Kraft es la antraquinona (AQ). Por lo tanto, el CTO importado de plantas de celulosa que utilizan AQ contiene cierta porción de AQ hasta 2000 ppm.

El CTO contiene una porción significativa de ácidos grasos aquí también abreviados como FA. Los FA comprenden componentes que van desde C12 hasta C26, donde los isómeros de ácidos grasos C18 son los componentes principales. Los FA tienen dos tipos de grupos funcionales: grupo carboxilo y enlaces dobles. Los componentes de FA van desde saturados hasta componentes con diversos grados de insaturación hasta tres dobles enlaces (aislados o conjugados).

El tall oil crudo también contiene una porción significativa de valiosos ácidos diterpénicos C20 (aquí también abreviados como RA) que incluyen ácido abiético, ácido deshidroabiético aromático y derivados de ácido sulfónico de los ácidos diterpénicos formados por sustitución de areno. Los ácidos diterpénicos tienen dos tipos de grupos funcionales, grupo carboxilo y dobles enlaces. Casi todos los ácidos diterpénicos tienen el mismo esqueleto básico: un sistema fusionado de 3 anillos con la fórmula empírica  $C_{19}H_{29}COOH$ .

Los ácidos diterpénicos se encuentran en los pinos en varias formas isoméricas que tienen la fórmula molecular  $C_{19}H_{29}COOH$  y en algunas estructuras relacionadas. Los ácidos diterpénicos más frecuentes son:

Ácidos de tipo abiético  
 ácido abiético  
 ácido abieta-7,13-dien-18-oico  
 ácido 13-isopropilpodocarpa -7,13-dien-15-oico  
 ácido neoabiético

ácido dehidroabiético  
 ácido palústrico  
 fórmula simplificada  $C_{20}H_{30}O_2$  o  $C_{19}H_{29}COOH$  representa la mayoría 85-90% del tall oil típico. Estructuralmente se muestra como  $(CH_3)_4C_{15}H_{17}COOH$  peso molecular 302

Ácidos de tipo pimárico  
 ácido pimárico  
 ácido pimara-8(14),15-dien-18-oico  
 ácido levopimárico  
 ácidos isopimáricos

fórmula simplificada  $C_{20}H_{35}O_2$  o  $C_{19}H_{34}COOH$  representada estructuralmente como  $(CH_3)_3(CH_2)C_{15}H_{23}COOH$  peso molecular 307

La fabricación de celulosa química de grado pulpa de madera utilizando los procesos de reducción a pulpa química Kraft libera estos ácidos diterpénicos en el licor de cocción gastado.

La trementina Kraft cruda (a menudo CST (por sus siglas en inglés), es decir, trementina de sulfato cruda) es un líquido orgánico obtenido como producto residual durante la reducción a pulpa Kraft. La trementina Kraft cruda altamente olorosa a menudo se maneja en sistemas cerrados y se recolecta en el sitio de la planta de pulpa y se quema como combustible o se exporta para mejorarla. La trementina también puede obtenerse por fraccionamiento de tall oil crudo o por destilación de resina obtenida de árboles, principalmente pinos. Las fracciones de trementina comprenden una amplia gama de compuestos orgánicos a menudo llamados terpenos. Los terpenos se clasifican en términos del número de unidades de isopreno  $C_5H_8$  necesarias para construir el componente respectivo y, por lo tanto, hemi- ( $C_5H_8$ ), mono- ( $C_{10}H_{16}$ ), sesqui- ( $C_{15}H_{24}$ ) diterpenos ( $C_{20}H_{32}$ ), etc. Las fracciones de trementina de CTO suelen hervir en el intervalo de 120-180 °C a presión atmosférica, donde los monoterpenos, como el alfa y el beta-pineno, son componentes principales. La trementina tiene una densidad de 0,7-0,87 kg/l.

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de una composición de diesel de resina refinado (RTD) según las reivindicaciones adjuntas.

La composición RTD optimizada según la presente invención comprende 1-30 % en peso de ácido(s) resínico(s) (RA) y 70-95 % en peso de ácido(s) graso(s) (FA) y además comprende 1-10 % en peso de trementina(s) de sulfato cruda(s) (CST) y 0-1% en peso de antraquinona. La composición RTD comprende además 2-8% en volumen de componentes neutros.

Las ventajas obtenidas con la composición RTD según la presente invención son, entre otras, que la(s) trementina(s) de sulfato cruda(s) (CST) producidas y, opcionalmente, el contenido de antraquinona se utilizan como componentes de alto valor, es decir, para aumentar el rendimiento total de RTD en el proceso. Además, el CST disminuye la densidad de la mezcla RTD y aumenta el rendimiento de RTD a partir de materias primas de origen forestal. La CST producida en la biorrefinería CTO descrita en el presente documento y, opcionalmente, la CST importada se añaden a la composición RTD producida de acuerdo con la presente invención.

Según la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de una composición RTD optimizada. Este proceso está dirigido a la producción de una composición de diesel de resina refinado (RTD) con densidad reducida, donde se añade trementina(s) de sulfato cruda(s) (CST) a la composición de diesel de resina refinado (RTD).

5 La CST que se va a mezclar en la composición RTD se puede purificar. Esta purificación está dirigida a la eliminación de Si, cuyo Si se origina a partir de agentes antiespumantes utilizados por las fábricas de pulpa y papel, y esta purificación puede lograrse, por ejemplo, mediante adsorción en medios tales como, por ejemplo, bauxita, carbón activado. Por lo tanto, según una realización específica, la(s) trementina(s) de sulfato cruda(s) (CST) que se añaden se purifican implicando al menos la eliminación de Si.

10 Según aún otra realización, la purificación de la(s) trementina(s) de sulfato cruda(s) (CST) se realiza mediante adsorción.

15 Según la invención, el CST se ha producido durante la separación de componentes volátiles (que tienen puntos de ebullición en el intervalo de 120-200 °C) del CTO refinado. Como se mencionó anteriormente, CST puede importarse adicionalmente de una fábrica de pulpa Kraft y agregarse a una composición RTD de acuerdo con la presente invención.

20 Según la presente invención, los componentes volátiles tienen puntos de ebullición por debajo de 200 °C. La eliminación de componentes volátiles se puede realizar, por ejemplo, en un sistema de proceso que comprende un separador de vapor y/o un evaporador de película delgada.

25 El proceso de acuerdo con la invención comprende un primer paso de pretratamiento que comprende un lavado de CTO y separación de impurezas para la producción de un CTO refinado, seguido por la separación de componentes volátiles que tienen puntos de ebullición en el intervalo de 120-200 °C en el CTO refinado para la producción de una corriente de tall oil empobrecida en volátiles. La corriente de tall oil empobrecida en volátiles se trata posteriormente en un evaporador de película delgada (TFE por sus siglas en inglés) para eliminar la brea de tall oil (TOP).

30 El procesamiento en el TFE se realiza al vacío a una temperatura de aproximadamente 300 °C (tiempo de residencia a esta temperatura de aproximadamente 2 min). La eliminación de TOP de la corriente de tall oil refinado en el TFE produce TOP en el intervalo de 10-30 % en peso, y una corriente de ácidos grasos y resínicos gaseosos correspondiente a aproximadamente 70-80 % en peso de la corriente de tall oil refinado cargado en el TFE. Cabe señalar que con respecto a los aspectos de la presente invención, la expresión "TFE" puede referirse naturalmente a un solo TFE pero también a varios TFE.

35 De acuerdo con la presente invención, la corriente de tall oil también refinada sustancialmente libre de TOP se alimenta a una torre de fraccionamiento donde se fracciona en una corriente de diesel de resina refinado (RTD) que es rico en componentes que tienen puntos de ebullición en un intervalo de 170-410 °C y se obtiene una corriente de ácido resínico (RA) con un punto de ebullición en el intervalo de 410-440. El CST se agrega ventajosamente al RTD después de que el RTD se haya descargado de la torre de fraccionamiento, para mejorar aún más el rendimiento del RTD y reducir la densidad del RTD.

40 De acuerdo con otra realización más, el rendimiento total de RTD está por encima del 55 % en peso, incluso por encima del 65 % en peso, y el rendimiento total de RA está por encima del 15 % en peso con base en el CTO alimentado a la planta de fraccionamiento. Como ejemplo, la primera fase de RTD obtenida de la torre de fraccionamiento es de aproximadamente 60% en peso.

45 En la torre de fraccionamiento de pulido de RA final, se recupera RTD en la parte superior y RA de alta calidad en la parte inferior. El RTD recuperado en la torre de pulido comprende sustancialmente ácidos grasos que representan aproximadamente 1-5 % del rendimiento total del RTD. El RA de alta calidad con un índice de acidez de 160-180 mg de KOH por gramo de muestra recuperada de la sección inferior de la torre de pulido de RA se exporta desde la planta. 50 Dependiendo del mercado de RA y/o RTD, el contenido de RA de la corriente de RTD recuperada de la torre de fraccionamiento se puede controlar entre 2 y 40 %, como en el intervalo de 2 y 30 %. Como se entiende, tanto la primera como la segunda corriente de RTD se combinan y exportan desde la planta con la adición de CST producida en la planta o importada adicionalmente a la planta.

55 Según otra realización de la presente invención, mencionada anteriormente, la corriente que es rica en RA recuperada de la torre de fraccionamiento se refina aún más en una torre de pulido de RA donde el RA se refina hasta la pureza deseada (contenido de RA 90% en peso o superior, FFA inferior al 4 % en peso, punto de reblandecimiento superior a 70 °C y color entre 6 y 7 en la escala de Gardner).

60 La colofonia de tall oil (o ácidos resínicos) producida a través de la destilación al vacío de CTO encuentra uso como un componente esencial de adhesivos, cauchos, tintas y emulsionantes, mientras que los ácidos grasos de tall oil (TOFA) encuentran uso en la producción de jabones y lubricantes.

65 Sin embargo, el tall oil crudo, al ser una corriente residual de las operaciones de reducción a pulpa Kraft, contiene una larga lista de impurezas. Los contaminantes CTO típicos incluyen ácido mineral residual, sales y/o jabones alcalinos, sales y/o jabones de metales alcalinotérreos, metales de transición, fibras celulósicas y grandes compuestos orgánicos de

lignina con pesos moleculares muy por encima de las 1000 unidades. La presencia de impurezas generalmente es causada por una separación ineficaz del tall oil de la salmuera salada durante la producción de CTO en la planta de pulpa Kraft. La pequeña cantidad de salmuera que sigue al CTO contiene la mayoría de las impurezas anteriores.

5 Las impurezas causan problemas durante el procesamiento de CTO y tienen un efecto perjudicial sobre el rendimiento de las fracciones deseadas, a saber, RTD, TOFA y ácidos de resina (RA) de tall oil. Así, diferentes tipos de sales y/o jabones, fibras celulósicas y lignina se depositan en varias superficies de calentamiento causando problemas de flujo y/o limitando la transferencia de calor. Además, las sales provocan salpicaduras dentro de las unidades evaporadoras de película delgada (TFE), lo que ofrece la posibilidad de que los componentes no volátiles sean arrastrados a la fase gaseosa. El ácido mineral residual (típicamente ácido sulfúrico), varias sales y metales de transición actúan como catalizadores durante el almacenamiento y procesamiento de CTO. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es un catalizador altamente efectivo en las reacciones de esterificación entre los ácidos grasos libres (FFA por sus siglas en inglés) y varios componentes de la fracción neutra que poseen un grupo funcional (-OH). Los ésteres obtenidos se caracterizan típicamente por un alto peso molecular, por lo que terminan en la fracción TOP menos deseable. Estos ésteres de alto peso molecular se forman típicamente durante el almacenamiento de CTO. Durante el procesamiento de CTO, el ácido sulfúrico ataca los dobles enlaces dentro de FFA, lo que conduce a productos de polimerización de alto peso molecular que también terminan en el TOP. El ácido sulfúrico también es un catalizador activo para la descarboxilación del ácido resínico que produce el hidrocarburo correspondiente y, por lo tanto, reduce sustancialmente el rendimiento de los ácidos resínicos de tall oil. Dependiendo del diseño/equipo del proceso, los hidrocarburos obtenidos terminan en el RTD/TOFA o en la fracción de ácido resínico, en ambos casos disminuyendo la calidad de la fracción respectiva. Varios tipos de sales y especialmente los metales de transición también son catalizadores muy activos para la activación de la funcionalidad del doble enlace y la descarboxilación del ácido resínico.

25 Durante los años se han realizado esfuerzos para eliminar las impurezas en el CTO antes del fraccionamiento. El enfoque más exitoso hasta el momento parece ser el llamado despegue de CTO, donde la corriente de aceite entrante pasa a través de una unidad de TFE donde se somete a un calentamiento rápido y la mayoría de los ácidos resínicos y FFA se volatilizan y procesan para obtener el TOFA individual y fracciones de ácido de resina de tall oil. Dentro de este enfoque, la mayoría de las impurezas siguen la corriente TOP recolectada en la parte inferior de TFE. A pesar del breve tratamiento térmico, una parte sustancial de los componentes de CTO sufren reacciones indeseables promovidas por las impurezas, como se describió anteriormente. Además, algunas de las impurezas son arrastradas por los vapores producidos.

35 El pretratamiento de CTO según la presente invención contribuye a la eliminación de impurezas típicas de CTO. La ausencia de impurezas de CTO durante las etapas de refinado de la presente invención conduce a la conservación de los componentes de CTO deseables y, por lo tanto, a mayores rendimientos para productos RTD/TOFA y RA e incluso TOP de mejor calidad. Además, la fracción de RA será de mayor grado en términos de color y/o distribución de isómeros ya que los cuerpos de color están relacionados con los efectos perjudiciales causados por las impurezas, mientras que la isomerización de RA es promovida por las impurezas de CTO en combinación con las temperaturas elevadas necesarias para el fraccionamiento

40 Las soluciones técnicas descritas dentro de las realizaciones de la presente invención contribuyen a una sinergia beneficiosa para la producción de fracción RTD y fracción RA de calidad superior. Las soluciones permiten un proceso energéticamente eficiente en comparación con el estado de la técnica. El gran consumo de energía utilizado para el refinado de TOFA se omite cuando se produce RTD de acuerdo con la presente invención. Además, la innovadora secuencia de fraccionamiento permite la separación eficiente de biocombustibles (RTD) y productos químicos finos (RA) en comparación con los pasos de destilación agotadores y de uso intensivo de energía comúnmente utilizados en los procesos de fraccionamiento de CTO.

50 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de sulfato de trementina crudo (CST) que busca maximizar aún más el rendimiento de RTD y mejora la composición de RTD al (i) disminuir la densidad de la composición resultante y (ii) mejorar el equilibrio de la distribución del punto de ebullición (BP por sus siglas en inglés). Por lo tanto, RTD sin CST tiene una distribución de BP bastante estrecha de 340 a 400 °C (aproximadamente 90 % en peso del RTD tiene puntos de ebullición en este intervalo), mientras que la composición de RTD con CST tiene una distribución de BP más uniforme de 140 a 400 °C (la propia CST se compone de una gama de componentes que, combinados con cabezas TO (sesqui y diterpenos junto con el FA ligero C12-C16) completan toda la gama BP para el producto final RTD)).

55 A continuación, describimos un proceso para mejorar el refinado y el fraccionamiento de tall oil en fracciones de alto valor obtenidas con mayores rendimientos y mejor calidad en comparación con la técnica anterior.

60 Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con un objetivo de la presente invención, se presenta un proceso mejorado para la eliminación de impurezas de un CTO como un proceso de pretratamiento.

65 Este objetivo se obtiene mediante un proceso para el pretratamiento de un aceite de tal oil (CTO), comprendiendo dicho proceso un primer paso de pretratamiento que implica un lavado de CTO y una separación de una primera fase oleosa que comprende CTO refinado y una fase acuosa manteniendo impurezas, y un segundo paso que implica la separación de una segunda fase oleosa de la fase acuosa. Cabe señalar que el segundo paso que implica la separación de una segunda fase oleosa de la fase acuosa se puede realizar en la misma instalación (planta) que el primer paso, o en una

unidad o planta en conexión directa con la planta en la que se se está realizando el primer paso de separación, pero el segundo paso también se puede realizar en otra planta, como un paso de separación completo, o en un paso posterior involucrado en el postratamiento en el que la separación es una parte del propósito.

5 Como se entendió anteriormente, este aspecto de la presente invención se refiere a la eliminación eficiente de las impurezas típicas del tall oil crudo tales como ácidos minerales residuales, álcali, sales/jabones de metales alcalinotérreos, metales de transición, fibras/materia extraña y compuestos de lignina para producir tall oil refinado. Por lo tanto, según una realización del proceso de pretratamiento de un CTO según la presente invención, las fibras, sales, ácido inorgánico residual y/o lignina constituyen las impurezas. El ácido inorgánico residual es el ácido utilizado en las plantas de pulpa para convertir el jabón de tall oil en tall oil, a menudo ácido sulfúrico.

10 Debe decirse además que otros aspectos importantes de la presente invención son, por ejemplo, la separación de una fracción volátil del tall oil refinado y el fraccionamiento del tall oil libre de volátiles en corrientes que comprenden a) componentes que hierven en el intervalo del diesel (RTD); b) ácidos resínicos de alta calidad (RA) y c) fracción de alto peso molecular (brea de tall oil, TOP) de calidad superior particularmente adecuada como fuente de energía dentro de una amplia gama de aplicaciones industriales.

15 Según la presente invención, la corriente de CTO se trata previamente para eliminar los contaminantes antes del fraccionamiento. En una realización del proceso de pretratamiento de CTO, el CTO se pone en contacto con agua en un paso de lavado de CTO donde la cantidad de agua utilizada es inferior a aproximadamente el 5% en peso (en CTO entrante). El agua de lavado puede contener aditivos. De acuerdo con la presente invención, el contacto entre el CTO y el líquido de lavado se puede realizar mediante un mezclador dinámico. Sin embargo, debe decirse que cualquier pieza de equipo que sea capaz de proporcionar un contacto íntimo entre el CTO y la fase acuosa es adecuada según la presente invención. Los medios para proporcionar una mezcla eficaz son esenciales debido a la baja cantidad de agua de lavado.

20 El agua de lavado tiene como objetivo la eliminación de algunas de las impurezas de CTO (sales inorgánicas y ácido residual (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)), mientras que el aditivo de agua tiene como objetivo la eliminación de otras impurezas, como metales de transición y varios jabones. Además, el aditivo modifica los iones metálicos para mejorar su preferencia hacia la fase acuosa. Como tal, un mezclado moderado, por ejemplo, un mezclador estático, no proporciona el contacto necesario según el presente proceso de pretratamiento. Por lo tanto, según una realización específica, el lavado de CTO se realiza mediante un procedimiento de mezclado que proporciona un contacto íntimo entre CTO y la fase acuosa.

25 Un parámetro que facilita el contacto íntimo entre el líquido de lavado y el CTO es la temperatura. Así, de acuerdo con una realización específica de la presente invención, el contacto se realiza a temperaturas superiores a 90 °C y preferiblemente a aproximadamente 95 °C.

30 De acuerdo con la invención, se pueden agregar varios aditivos dentro de la etapa de lavado, lo que ayuda a eliminar las impurezas de CTO. Una función de tales aditivos puede ser unir todos los iones metálicos dentro de CTO. La unión generalmente se realiza a través de una formación compleja entre el ion metálico objetivo y el aditivo (dentro de la terminología de formación de complejos a menudo denominada ligando(s)). El(los) ligando(s) puede(n) variar de tipo iónico a tipo de molécula y, por lo tanto, rutas variables para la formación del complejo. De acuerdo con la invención, el complejo así formado es soluble en agua. Hay varios ligandos que podrían utilizarse como aditivos según la invención. De acuerdo con una realización específica, se agrega al menos un agente quelante en el primer paso de pretratamiento. El término "agente quelante" aquí especifica la forma en que se forma un complejo. El ácido oxálico es un agente quelante preferido para usar. Los ácidos cítrico y etilendiaminotetraacético (EDTA) son otros agentes quelantes preferidos, ya que también se usan comúnmente en otras aplicaciones y también cubren una amplia gama de iones metálicos, es decir, no son específicos para un determinado ion.

35 A continuación se describe un posible ejemplo de cómo usar aditivos en este proceso de pretratamiento. El CTO precalentado se combina con la solución de aditivos. La solución de aditivo debe estar relativamente concentrada, como por ejemplo, un 30 % de aditivo, ya que menos agua brinda la posibilidad de una mayor eficiencia de la distribución del aditivo en todo el CTO y, por lo tanto, un mejor contacto con las impurezas metálicas. La dosis de aditivo es a menudo un exceso de aproximadamente diez veces en relación con las impurezas metálicas totales. El CTO y el aditivo se mezclan íntimamente con la ayuda de, por ejemplo, un mezclador dinámico y la mezcla así obtenida se envía a un reactor (tanque simple sin mezclar) donde el tamaño del reactor permite un tiempo de residencia mínimo de 15 min. El tiempo de residencia es necesario para asegurar la finalización de la reacción entre el aditivo y las impurezas metálicas. Una vez completada la reacción, la mezcla se combina con la cantidad restante de agua (hasta un 5 % en total), se pasa a través de un mezclador (no necesariamente de tipo dinámico) y se centrifuga. Una vez que el aditivo y las impurezas metálicas se han puesto en contacto y reaccionado, las impurezas metálicas solubles en agua pueden así extraerse con el agua adicional.

40 Como se ha entendido anteriormente, la fase oleosa obtenida según el proceso de pretratamiento está destinada a ser procesada adicionalmente. De acuerdo con una realización específica de la presente invención, la segunda fase oleosa recuperada se alimenta a la primera fase oleosa que comprende CTO refinado. Como tal, se incrementa el rendimiento total para el procesamiento posterior. Otra opción es reciclar la segunda fase oleosa de regreso al almacenamiento de CTO (sin refinar). El objetivo de la recuperación y/o reciclado de la segunda fase oleosa en la primera fase oleosa refinada es lograr un alto rendimiento de CTO sobre el paso de pretratamiento. El rendimiento de CTO de este paso de

pretratamiento (medido como entrada/salida de CTO refinado) es superior al 96 %, preferiblemente superior al 98 % en peso.

5 La separación de fases en los pasos de pretratamiento primero y segundo se puede realizar mediante diferentes máquinas de proceso según la presente invención. Según una realización específica, la separación de fases en la primera etapa de pretratamiento se realiza en una unidad separadora donde la separación es impulsada por fuerza centrífuga. También se pueden utilizar otros tipos de equipos de separación solos o en combinación, como por ejemplo una combinación de filtración y decantación. En este último caso, la filtración precede ventajosamente a la decantación ya que la lignina, las fibras y otras impurezas no oleosas pueden dificultar la separación de las fases acuosas. Una unidad de proceso en la que la separación es impulsada por la fuerza centrífuga, por otro lado, es la maquinaria de proceso preferida, ya que separa de manera eficiente la fase acuosa y las impurezas sólidas del tall oil (TO) en muy poco tiempo en un solo equipo compacto. Según todavía otra realización particular de la presente invención, la separación de fases en el segundo paso se realiza por decantación. Para la corriente prevista en este paso, las proporciones de agua y aceite son más uniformes y el caudal de esta corriente es mucho menor, lo que abre la posibilidad de utilizar la decantación de manera eficiente. Es ventajoso conservar la alta temperatura utilizada durante el primer paso de lavado ya que la temperatura ayuda a la separación en el segundo paso de separación. Como puede observarse anteriormente, pueden usarse diferentes tipos de separadores en el pretratamiento de acuerdo con la presente invención, tales como, por ejemplo, centrífugas o decantadores.

20 Después de la eliminación de contaminantes de acuerdo con los principios descritos aquí anteriormente, el CTO refinado se trata adicionalmente mediante la eliminación de volátiles de la corriente de CTO refinado. De acuerdo con una realización específica de la presente invención, el CTO refinado obtenido del pretratamiento se alimenta a un sistema de proceso que proporciona la separación de componentes volátiles que tienen puntos de ebullición por debajo de 170 °C para proporcionar una "corriente de tall oil empobrecida en volátiles". El sistema de proceso utilizado para la eliminación de volátiles de la corriente de CTO refinado puede comprender combinaciones de unidades como un recipiente flash-TFE (evaporador de película delgada) o una torre de tipo separador (columna empaquetada equipada con empaque de área superficial alta). Un TFE es el sistema de proceso más preferido para la eliminación de volátiles de una corriente de CTO refinado de acuerdo con la invención.

30 Se observa que existe una gama de diferentes compuestos volátiles que se eliminan en este paso. Los compuestos volátiles incluyen agua, varios gases disueltos en agua (si hay agua presente), terpenos y varios compuestos sulfurados como el sulfuro de metilo y el metilmercaptano.

35 Después de eliminar los volátiles de la corriente de CTO refinado, el CTO refinado sustancialmente libre de volátiles se fracciona en RTD/TOFA y RA mediante un sistema de proceso de destilación al vacío que comprende uno o más dispositivos de fraccionamiento al vacío. Este procesamiento adicional de CTO refinado en fracciones individuales de alto valor se detalla más adelante.

40 Descripción detallada de las figuras

La Figura 1 representa diferentes pasos durante el procesamiento de CTO de acuerdo con un posible pretratamiento de acuerdo con una realización de la presente invención.

45 En el primer paso denominado "lavado de CTO", el tall oil crudo se trata en una serie de etapas de mezcla, reacción y separación, donde el nivel de impurezas en la corriente resultante (indicado como "CTO refinado") es sustancialmente disminuido o reducido a los límites de los métodos analíticos utilizados para la cuantificación. Para lograr la eliminación de impurezas, el CTO se pone en contacto con una cantidad relativamente pequeña de agua (hasta un 5 % en peso sobre la base del CTO) que contiene al menos un componente aditivo mediante una mezcla intensiva a temperaturas elevadas (justo por debajo del punto de ebullición del agua). La mezcla así obtenida se dirige a continuación a una unidad de separación capaz de separar la corriente en fases oleosa (CTO Refinado) y acuosa. El uso del agua está dictado por la excelente solubilidad de las impurezas de CTO en agua, por ejemplo, ácido mineral residual y diferentes sales inorgánicas y jabones, si están presentes. Se debe enfatizar que el agua utilizada debe cumplir con ciertos requisitos de calidad (pH 6,5 - 7,2; dureza < 5°dH; Ca + Mg + Na < 1 mg/kg), donde el ejemplo típico es el condensado de vapor. El componente aditivo es típicamente un agente quelante que tiene una gran afinidad por los cationes metálicos y especialmente por los cationes de metales de transición. Dichos aditivos forman complejos muy estables y solubles en agua con estos cationes metálicos. Se prefieren los aditivos con afinidad hacia una amplia gama de cationes metálicos para mantener el proceso simple donde los ejemplos típicos son, pero no limitados a, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), etc. La unidad de separación facilita la separación de fases. Las unidades especialmente ventajosas son aquellas que utilizan la fuerza centrífuga para la separación de fases. Por lo general, estas unidades de separación combinan, junto con la separación de la fase líquida, la separación y descarga de eventuales sólidos (como fibras, componentes no oleosos y lignina). Considerando la cantidad limitada de adición de agua, los separadores de tipo clarificador son de especial interés dentro de la presente invención. Por lo tanto, el uso de la combinación de mezcla, reacción y separación cubre toda la diversidad de impurezas de CTO y asegura su disminución sustancial o eliminación práctica.

65 La fase acuosa se somete ventajosamente a una segunda etapa de separación donde la segunda fase oleosa se separa de la fase acuosa y otras impurezas sólidas. Por lo tanto, la segunda fase oleosa recuperada se puede combinar con la

corriente de CTO refinado (opción representada por la flecha discontinua dentro de la Figura 1). Otra opción es evaluar la calidad de la segunda fase oleosa así recuperada y, si no es satisfactoria, enviarla de regreso al CTO para otra pasada a través de la secuencia de pretratamiento (opción representada por la flecha punteada en la Figura 1).

5 La Figura 2 representa diferentes pasos durante el procesamiento de CTO según realizaciones de la presente invención. Las líneas completas indican el diseño base para los flujos principales, mientras que las líneas punteadas indican flujos opcionales.

10 Según realizaciones de la presente invención, el CTO refinado/lavado se alimenta a un sistema de proceso que proporciona una unidad para la separación de los componentes volátiles presentes en el CTO. Por componentes volátiles se entiende componentes con puntos de ebullición por debajo de aproximadamente 170 °C a presión atmosférica. Los ejemplos típicos son los componentes que comprenden la fracción de trementina, así como algunos ácidos carboxílicos, por ejemplo, C12-C14. Otros volátiles incluyen agua, sulfuros y otros gases, etc. La eliminación de volátiles es un requisito necesario teniendo en cuenta los siguientes pasos de fraccionamiento al vacío. La eliminación de volátiles se ve afectada de manera más ventajosa en una unidad de TFE que opera a un vacío relativamente bajo (aproximadamente 0,05 kg/cm<sup>2</sup> (50 mbar)), que combina la evaporación efectiva de los componentes livianos gobernada por la ruta de difusión corta y el tiempo de residencia corto del CTO refinado a temperaturas elevadas. Sin embargo, la remoción razonable de volátiles también puede verse afectada por el contacto a contracorriente del CTO refinado con medios de extracción en una columna de lecho empacado con un ligero vacío y temperaturas elevadas.

20 Con la ayuda de una o más unidades de TFE (desinyección de TFE), la corriente de tall oil empobrecida en volátiles se fracciona en una fracción líquida de fondo pesado, brazo de TOFA pero todavía rico en RA y una fracción de fase gaseosa compuesta de TOFA y ácidos resínicos. La corriente de vapor se dirige a la torre de fraccionamiento principal. La selección cuidadosa de las condiciones de operación permite adaptar el intervalo de punto de ebullición de la fracción más ligera (denominada producto RTD) compuesta principalmente de FFA y una cierta cantidad de ácidos resínicos. El intervalo de punto de ebullición deseable para esta fracción está entre 170 y aproximadamente 400 °C a presión atmosférica. La fracción RTD así obtenida se utiliza además para la preparación de composiciones de combustible de gama diésel de alta calidad o se refina aún más en TOFA para usarse en la fabricación de productos químicos finos. Se puede obtener una fracción rica en ácidos resínicos de calidad razonablemente alta como producto de fondo de la torre de fraccionamiento principal. La calidad de la fracción de ácido resínico se mejora aún más en una torre de fraccionamiento separada denominada "pulido RA" operada a un vacío muy profundo que permite el uso de temperaturas relativamente suaves y, por lo tanto, conserva esencialmente los ácidos resínicos. La torre de pulido RA es alimentada por una corriente rica en ácidos resínicos descargada desde la parte inferior del fraccionador principal y la fracción gaseosa producida en una unidad TFE conectada a la torre de pulido RA. El TFE es alimentado por una descarga rica en ácido de resina del TFE o TFEs conectados a la columna de fraccionamiento principal. TOP se descarga de la planta desde la sección inferior de esta unidad TFE. Una pequeña porción de componentes de alto punto de ebullición se descarga de la torre de fraccionamiento RA como fracción inferior y se descarga en el TFE conectado a la columna de pulido. La fracción más ligera recuperada de la sección superior de la torre de pulido RA compuesta por FFA y cierta cantidad de RA se combina con la fracción RTD recuperada de la torre de fraccionamiento principal. Opcionalmente, la parte de la corriente de RA recuperada de la torre de pulido de RA se descarga al almacenamiento de RTD o se recircula de regreso a la unidad TFE que precede a la torre de pulido de RA).

45 La Figura 3 representa diferentes pasos durante el procesamiento de CTO según realizaciones de la presente invención. Los pasos adicionales aquí se refieren a (i) la preparación de la composición de RTD con la adición de una fracción de trementina recuperada de CTO durante el paso de eliminación de volátiles y/o (ii) fracción de CST importada. Se añade trementina (recuperada de CTO) y CST opcionalmente importada (flechas discontinuas de la Figura 3) a la fracción de RTD combinada formando así una composición de RTD mejorada.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la producción de una composición de diesel de resina refinado (RTD) mediante el refinado de tall oil crudo (CTO), comprendiendo dicha composición de diesel de resina refinado (RTD) 1-30% en peso de ácido(s) resínico(s) (RA), 70- 95 % en peso de ácido(s) graso(s) (FA), que comprende además 1-10 % en peso de trementina(s) de sulfato crudo (CST), 0-1 % en peso de antraquinona y 2-8 % en volumen de componentes neutros, donde el proceso comprende un primer paso de pretratamiento que comprende un lavado de CTO y la separación de impurezas para la producción de un CTO refinado, seguido de la separación de componentes volátiles que tienen puntos de ebullición en el intervalo de 120-200 °C en el CTO refinado para la producción de una corriente de tall oil empobrecida en volátiles, que posteriormente se trata en un evaporador de película delgada (TFE) para eliminar la brea de tall oil (TOP), donde se alimenta la corriente de tall oil refinada sustancialmente libre de TOP en una torre de fraccionamiento donde se fracciona en una corriente de diesel de resina refinado (RTD) estando rico en componentes que tienen puntos de ebullición en un intervalo de 170-410 °C y una corriente de ácido resínico (RA) con un punto de ebullición en el intervalo de 410-440 °C, donde se añade CST a la composición RTD y al menos parte de dicho componente CST añadido se ha producido durante dicha separación de componentes volátiles que tienen puntos de ebullición en el intervalo de 120-200 °C del CTO refinado.  
5
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la eliminación de componentes volátiles se realiza en un sistema de proceso que comprende un separador de vapor y/o un evaporador de película delgada.  
10
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el procesamiento en el TFE se realiza al vacío a una temperatura de aproximadamente 300 °C, donde el tiempo de residencia a esta temperatura es de aproximadamente 2 min.  
15
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el (los) CST sulfato de trementina crudo que se va a mezclar en la composición RTD se purifica mediante la eliminación de Si.  
20
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, donde la purificación del (los) sulfato de trementina(s) crudo (CST) se realiza mediante adsorción en medios.  
25

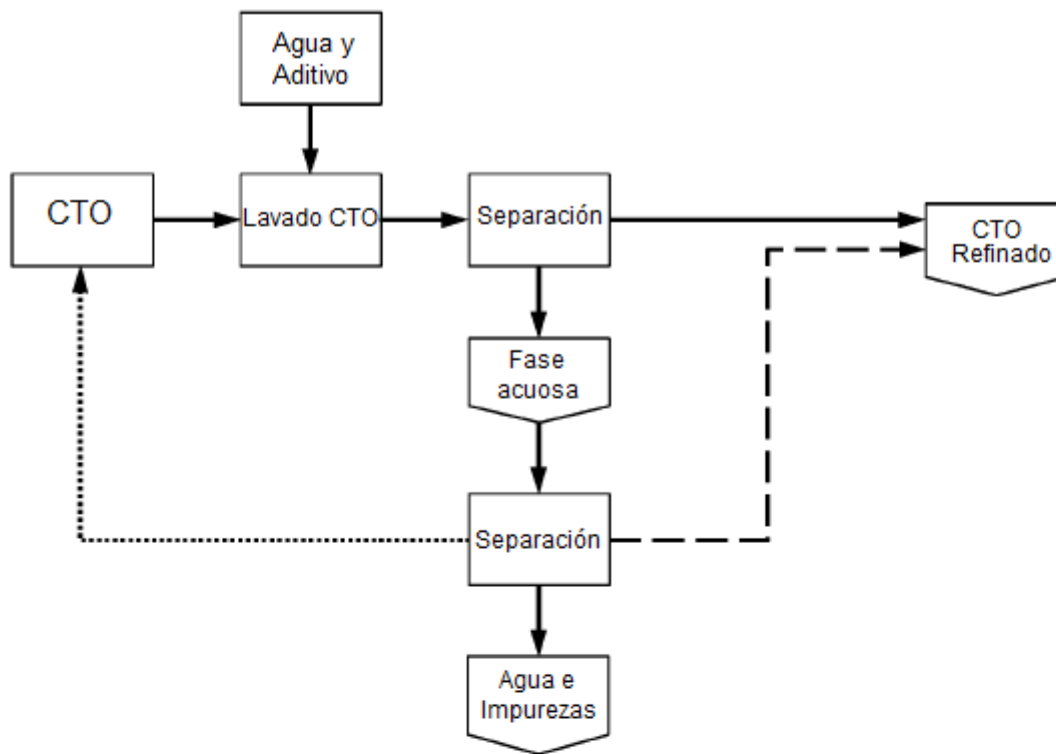


Figura 1

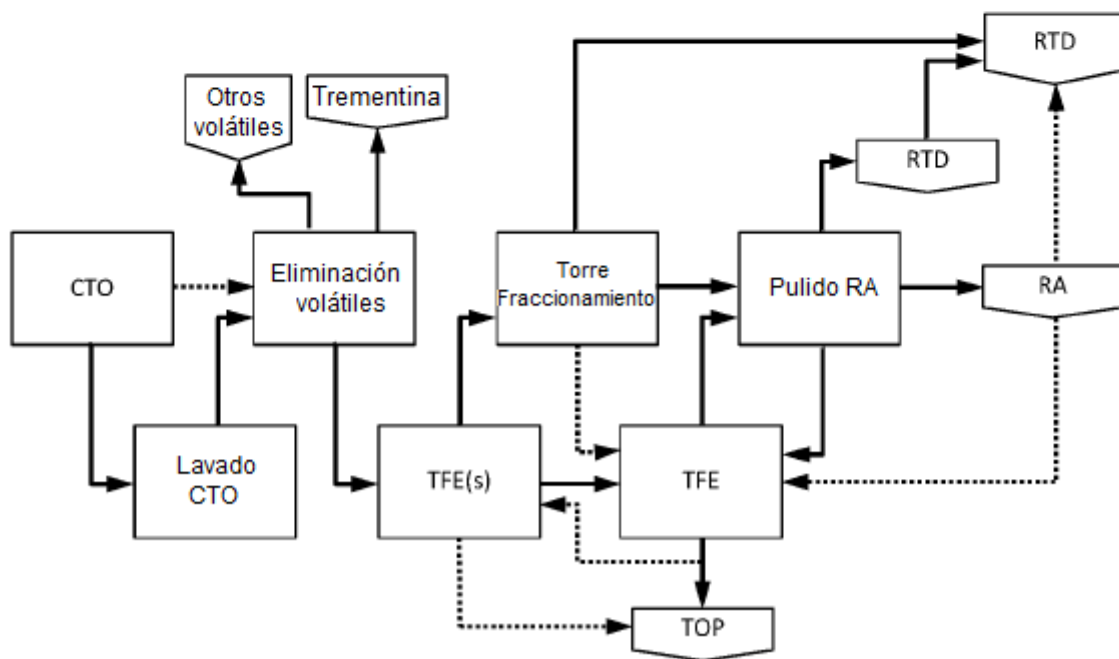


Figura 2

