

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 448**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2019 PCT/EP2019/072477**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2020 WO20039031**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2019 E 19758399 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024 EP 3841186**

54 Título: **Procedimiento hidrotérmico de producción de hidrocarburos parafínicos renovables**

30 Prioridad:

22.08.2018 SE 1850999

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

26.11.2024

73 Titular/es:

**ECO-OIL MILJÖBRÄNSLEN I SVERIGE AB
(100.0%)**

**Södra Bergsbyn 116 B
931 91 Skellefteå, SE**

72 Inventor/es:

**MIKKOLA, JYRI-PEKKA;
VANKLINT, KENT;
SILJEBO, WILLIAM;
KONWAR, LAKHYA JYOTI y
SAMIKANNU, AJAIKUMAR**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 989 448 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

Procedimiento hidrotérmico de producción de hidrocarburos parafínicos renovables

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir hidrocarburos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, y además se proporciona un sistema para realizar el procedimiento, así como el uso de un catalizador para producir los hidrocarburos.

Antecedentes

10 El biodiésel tradicional (ésteres alquílicos grasos) producido a partir de grasas y aceites mediante transesterificación bien establecida presenta varios inconvenientes, tales como su elevada viscosidad, baja densidad energética, fuertes propiedades disolventes y escasa vida útil (descomposición oxidativa). Debido a estas deficiencias, el uso de ésteres oxigenados de metilo/etilo (alquilo) (biodiésel) como combustible en los motores diésel existentes suele limitarse a un bajo porcentaje volumétrico (del 5-7 % en peso) en el gasóleo de petróleo.

15 Los aceites vegetales hidrotratados (o gasóleo verde) son biocombustibles renovables a base de hidrocarburos derivados de aceites y grasas vegetales. Presentan propiedades fisicoquímicas que no se distinguen del gasóleo de petróleo y, por tanto, son adecuados para su aplicación directa en los motores existentes. Además, no sufren los problemas de estabilidad relacionados con el biodiésel. El documento US8022258 B2 describe un proceso para la fabricación de hidrocarburos de la gama del gasóleo, en el que se utilizan catalizadores de hidrogenación de NiMo/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃.

20 Sin embargo, la producción de gasóleo verde mediante hidrotratamiento presenta importantes inconvenientes, tales como el uso de H₂ molecular (a base de petróleo), un disolvente de petróleo como agente diluyente, y el uso de catalizadores de metales preciosos caros y tóxicos, tales como Pt, Pd, Mo y Co.

25 Así, la descarboxilación hidrotérmica de ácidos grasos y derivados grasos con catalizadores basados en carbono ha surgido recientemente como un procedimiento alternativo y ecológico para producir hidrocarburos de gasóleo/del tipo del gasóleo ecológicos. Sin embargo, el proceso funciona a una temperatura de vapor supercrítica o casi supercrítica (380-400 °C, >220 bares), lo que hace que la ampliación y el procesamiento continuo resulten antieconómicos y poco realistas. El documento US 2016/0251580 A1 divulga un procedimiento de procesamiento de aceite vegetal para producir combustible de alto grado, que comprende el tratamiento de un aceite en condiciones hidrotérmicas en presencia de un carbono activado prácticamente sin catalizadores metálicos. La temperatura es de 350-400 °C y la presión de 3500 psi (241 bares).

30 También se ha demostrado la descarboxilación hidrotérmica a temperaturas más bajas (350 °C, 160 bares) utilizando catalizadores de Pt o Pd sobre un soporte de carbono. Sin embargo, este procedimiento está asociado a problemas de reutilización y estabilidad de los costosos catalizadores metálicos.

35 Z. Hossain *et al.* en Fuel, volumen 212, 15 de enero de 2018, páginas 470-478, divulgan un proceso de descarboxilación con ácido oleico en un reactor continuo de lecho fijo utilizando carbono activado, que produjo hidrocarburos de calidad sorprendentemente alta similares a combustibles sin hidrógeno externo. Los resultados demostraron que el carbono activado actuaba como catalizador tanto para la descarboxilación como para la producción de hidrógeno *in situ*. Los parámetros de reacción para un grado máximo de descarboxilación (91 %) fueron de 400 °C, 2 h y una proporción de agua-ácido oleico de 4:1. Se descubrió que el producto líquido consistía principalmente en hidrocarburos saturados que contenían heptadecano (89,3 % de selectividad) como compuesto principal. Se comprobó que el producto líquido tenía una densidad similar y un mayor valor calorífico (VC) que el gasóleo comercial y el combustible para reactores.

40 El documento US 2016/251580 divulga un procedimiento de procesamiento de aceite vegetal para producir combustible de alto grado, tal como biodiésel y combustible para reactores. En concreto, se proporciona un procedimiento que incluye el tratamiento de un aceite en condiciones hidrotérmicas en presencia de i) un ácido que actúa como fuente *in situ* de hidrógeno y ii) un carbono activado prácticamente sin catalizadores metálicos, en el que el tratamiento da lugar a la producción de hidrocarburos líquidos para su uso como combustible.

45 S. Popov *et al.* en Energy Fuels, 2015, 29, 5, 3377-3384 divulgan la conversión de ácidos grasos en n-alcanos. Se obtuvieron hidrocarburos de la gama de los combustibles en un proceso de flujo continuo a partir de ácido oleico utilizando agua casi supercrítica y supercrítica como medio de reacción, carbono activado granulado como catalizador y ácido fórmico al 1% v/v como fuente *in situ* de hidrógeno. Las principales vías de reacción fueron la hidrogenación del ácido oleico y la descarboxilación/descarbonilación del ácido esteárico resultante para formar heptadecano.

Sumario de la invención

50 Un objeto de la presente invención consiste en mitigar al menos algunos de los problemas de la técnica anterior y proporcionar un procedimiento mejorado para producir hidrocarburos.

Según un primer aspecto de la invención, los anteriores objetos y otros objetos de la invención se consiguen, en su totalidad o al menos en parte, mediante un procedimiento como el definido en la reivindicación 1.

5 El procedimiento puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo o como un proceso continuo. Por materia prima con ácidos grasos saturados o insaturados y/o sus derivados se entiende una materia prima con cantidades variables (del 0-99 % en peso) de ácidos grasos saturados y/o sus derivados. En una realización, la materia prima comprende al menos un 99 % en peso de ácidos grasos saturados y/o derivados de los mismos. Pueden utilizarse tanto ácidos grasos como derivados de ácidos grasos, incluidas sus mezclas. Puede utilizarse cualquier ácido graso saturado o derivado relacionado.

10 El procedimiento según la invención se realiza a una presión más baja que los procedimientos divulgados anteriormente para la hidrogenación-descarboxilación de ácidos grasos y facilita la hidrogenación, descarboxilación y craqueo simultáneos de ácidos grasos, por lo que el procedimiento es un procedimiento viable desde el punto de vista industrial para la producción continua de gasóleo verde en una sola etapa. La expresión baja presión debe interpretarse en un sentido relativo en comparación con otros procedimientos de la técnica anterior con una presión más alta.

15 Además, el catalizador utilizado es un catalizador sin metales, lo que reduce significativamente los costes de producción del gasóleo verde. El catalizador puede obtenerse activando química o físicamente una biomasa rica en nitrógeno, tal como quitina, quitosano, tortas de prensado desaceitadas o cualquier otro precursor de carbono adecuado rico en nitrógeno (resina de melamina, melamina).

20 Además, la reacción de desoxigenación/descarboxilación catalizada por los materiales de carbono va acompañada de un 33-38 % en peso de productos de craqueo (C6-C16). En otras palabras, la reacción global es una combinación de hidrogenación por transferencia, descarboxilación y craqueo hidrotérmico. Esto contrasta con el proceso catalizado por metales preciosos, tales como el Pt y el Pd, en el que se observan exclusivamente productos de descarboxilación e hidrogenación. La etapa de craqueo/isomerización para obtener un hidrocarburo líquido de la gama del gasóleo puede eliminarse utilizando el procedimiento según la presente invención.

25 Así, el procedimiento según la invención permite la producción directa de hidrocarburos de la gama de líquidos C6-C20 sin azufre a partir de un suministro sencillo o mixto sin etapas adicionales de hidrocrqueo/isomerización. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que puede ser necesaria una etapa adicional de isomerización o mezclado para mejorar las propiedades de fluidez en frío para aplicaciones invernales.

Según la invención, el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación es un material de carbono dopado con N u O de bajo coste.

30 Una ventaja de utilizar material de carbono dopado con N u O como catalizador de la hidrogenación-descarboxilación es que se mejora aún más la conversión de la materia prima en productos de craqueo de la gama de líquidos presentes en un 33-38 % en peso (C6-C16).

35 Según una segunda realización, el tiempo de contacto de la materia prima con el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación es del orden de 180 a 250 minutos, cuando se ejecuta en modo discontinuo. Cuando funciona en modo continuo, la velocidad espacial horaria ponderada ("weight hourly space velocity", WHSV) se sitúa en el intervalo de 0,05-10/h. La WHSV se define como el peso del suministro fluido por unidad de peso del catalizador por hora. Se calcula como el caudal de suministro por hora dividido por la masa del catalizador. La WHSV se calcula en peso.

40 De acuerdo con una realización, el procedimiento también comprende la etapa de hidrogenar selectivamente una materia prima que comprende ácidos grasos insaturados y/o derivados de los mismos poniendo la materia prima en contacto con un donante de H₂ en presencia de H₂O y un catalizador de carbono, en el que la temperatura está en el intervalo de 200-250 °C y la presión está en el intervalo de 10-30 bares; en el que la hidrogenación produce la materia prima de ácidos grasos sustancialmente saturados y/o derivados de los mismos.

Según la invención, el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación comprende carbono activo dopado con N y material de carbono activo dopado con O.

45 Así, una ventaja de esta realización es que los ácidos grasos insaturados y/o sus derivados pueden convertirse directamente en un solo reactor en hidrocarburos parafínicos saturados que tengan de 6 a 20 átomos de carbono, es decir, gasóleo verde.

En una realización, el tiempo de contacto de la materia prima con el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación está en el intervalo de 60-120 minutos, cuando se ejecuta en modo discontinuo.

50 En una realización, la velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) para la hidrogenación está en el intervalo de 0,05-10/h, cuando se ejecuta en modo continuo para una configuración de un solo reactor.

En una realización, la proporción entre el suministro y el H₂O está en el intervalo de 1:4-1:10 calculado en peso.

En una realización, la proporción entre el donante de H₂ y el suministro es inferior a 0,77 calculado en peso. La proporción exacta depende de la composición de ácidos grasos del suministro.

5 Según la invención, el donante de H₂ es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico, y un alcohol que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono. En una realización, el donante de H₂ es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en HCOOH, CH₃COOH, CH₃OH, C₂H₅OH y glicerol.

La materia prima, que se convierte en hidrocarburos parafínicos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, es decir, gasóleo verde, puede proceder de plantas (incluidas las algas) o animales.

Esto es ventajoso, ya que la emisión neta de CO₂ será de cero para un combustible producido por el procedimiento según la invención.

10 En una realización, la materia prima comprende al menos uno de ácidos grasos saturados e insaturados con 8-18 átomos de carbono. En una realización, la materia prima comprende al menos uno de glicéridos grasos (mono-, di- y triglicéridos) y ésteres alquílicos grasos preparados a partir de ácidos grasos con 8-18 átomos de carbono. En una realización, la materia prima comprende al menos uno de los siguientes ácidos: octadécico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico, γ -linolénico y triestearina. En una realización, la materia prima comprende al menos uno de ácidos grasos del tall oil ("tall oil fatty acids", TOFA), aceite de coco, aceite de colza, aceite de girasol y aceite de jatrofa. La materia prima puede comprender cualquier mezcla de los componentes mencionados.

Según una realización, el procedimiento se lleva a cabo como un proceso discontinuo. Según una realización alternativa, el procedimiento se lleva a cabo como un proceso continuo.

20 En una realización del segundo aspecto, que no forma parte de la invención reivindicada, el sistema comprende un medio (BPR) capaz de mantener la presión del sistema en el intervalo de 10-30 bares. Algunos ejemplos de tales medios incluyen, entre otros, una bomba y un regulador de presión.

25 En una realización del segundo aspecto, que no forma parte de la invención reivindicada, el sistema comprende un medio capaz de mantener la temperatura en el reactor (R) en el intervalo de 350-400 °C. Algunos ejemplos de tales medios incluyen, entre otros, un horno. También se incluyen otros dispositivos de calentamiento, convenientemente combinados con un termostato para mantener la temperatura del reactor en el valor deseado.

En una realización, que no forma parte de la invención reivindicada, el sistema comprende un separador de gas-líquido para separar los hidrocarburos líquidos del gas.

Según una realización, que no forma parte de la invención reivindicada, se proporciona el uso de carbono dopado con heteroátomos en la hidrogenación y/o descarboxilación de un ácido graso.

30 En una realización, el precursor de carbono procede de biomasa.

El proceso es fácil de transformar de escala para su uso tanto en un proceso discontinuo como en un proceso continuo.

Otros objetivos, características y ventajas de la presente invención se desprenderán de la siguiente divulgación detallada, de las reivindicaciones adjuntas, así como de los dibujos. Cabe señalar que la invención se refiere a todas las combinaciones posibles de características.

35 En general, todos los términos utilizados en las reivindicaciones deben interpretarse según su significado habitual en el campo técnico, a menos que se definan explícitamente de otro modo. Todas las referencias a "un/una/el/la [procedimiento, etapa, elemento, etc.]" deben interpretarse abiertamente como referencias al menos a un caso de dicho procedimiento, etapa, elemento, etc., a menos que se indique explícitamente lo contrario. Las etapas de cualquier procedimiento descrito en el presente documento no tienen que realizarse en el orden exacto descrito, a menos que se indique explícitamente.

40 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "que comprende" y sus variaciones no pretenden excluir otros aditivos, componentes, entidades o etapas.

Breve descripción de los dibujos

45 A modo de ejemplo, las realizaciones de la presente invención se describirán a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es un diagrama esquemático de una planta que comprende un sistema según la invención;

la figura 2 muestra las reacciones plausibles que conducen a la formación de H₂ a partir de ácido fórmico, ácido acético, metanol, etanol y glicerina;

50 la figura 3 muestra una reacción que conduce a la formación de ácidos grasos saturados a partir de las diferentes materias primas;

la figura 4 muestra una reacción que conduce a la formación de mezclas de hidrocarburos a partir de ácidos grasos saturados;

5 la figura 5 muestra la actividad de descarboxilación en función del tiempo en la corriente para ACC (carbocatalizador dopado con O) a diferentes WHSV (h^{-1}). Condiciones: $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24,1 bares, Suministro 1 (ácido caprílico), Suministro 2 (H_2O desionizada), $\text{H}_2\text{O}/\text{Suministro 1 (p/p)} = 7,5:1$;

la figura 6 muestra la actividad de descarboxilación en función del tiempo en la corriente para B2 y ACC a $0,75\text{ h}^{-1}$ WHSV. Condiciones: $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, 13,8 bares ACC y 24,1 bares B2, Suministro 1 (mezcla 50:50 p/p de aceite de coco y ácido caprílico), Suministro 2 (H_2O desionizada), $\text{H}_2\text{O}/\text{Suministro 1 (p/p)} = 7,5:1$;

10 la figura 7 muestra la actividad de descarboxilación en función del tiempo en la corriente para B2 $0,75\text{ h}^{-1}$ WHSV. Condiciones: $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24,1 bares, Suministro 1 (mezcla 60:40 p/p de TG de colza y coco), Suministro 2 (HCOOH ac. al 4,3 %), $\text{H}_2\text{O}/\text{Suministro 1 (p/p)} = 7,5:1$, $\text{HCOOH}/\text{Suministro 1 (p/p)} = 0,36$;

la figura 8 muestra la actividad de descarboxilación en función del tiempo en la corriente para B2 $0,65\text{ h}^{-1}$ WHSV. Condiciones: $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24,1 bares, Suministro 1 (mezcla 70:30 p/p de TG y TOFA de colza), Suministro 2 (HCOOH ac. al 10 %), $\text{H}_2\text{O}/\text{Suministro 1 (p/p)} = 6,5:1$, $\text{HCOOH}/\text{Suministro 1 (p/p)} = 0,64$;

15 la figura 9 muestra la actividad de descarboxilación en función del tiempo en la corriente para B3, B3 regenerado y ACC a diferentes WHSV ($0,22\text{-}0,45\text{ h}^{-1}$). Condiciones: $T = 370\text{-}380\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 bares, Suministro 1 (TOFA), Suministro 2 (HCOOH ac. al 10 %), $\text{H}_2\text{O}/\text{Suministro 1 (p/p)} = 6,5:1$, $\text{HCOOH}/\text{Suministro 1 (p/p)} = 0,64$;

la figura 10 muestra cromatogramas de gases de productos de hidrocarburos en comparación con la mezcla convencional de hidrocarburos; y

20 la figura 11 muestra los productos líquidos de RMN de ^1H (arriba) y ^{13}C (abajo) obtenidos de la descarboxilación de triestearina a $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ con B2 (se utilizó CDCl_3 como disolvente).

Descripción detallada de la invención

25 En lo sucesivo, determinadas realizaciones se describirán más detalladamente con referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento; más bien, estas realizaciones se proporcionan a modo de ejemplo para que la presente divulgación sea exhaustiva y completa y transmita plenamente el alcance de la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas, a los expertos en la materia.

30 En resumen, se divulga un proceso hidrotérmico viable desde el punto de vista industrial para la producción continua de hidrocarburos verdes. El procedimiento descrito utiliza una combinación de hidrogenación catalítica por transferencia y descarboxilación hidrotérmica a baja presión para producir hidrocarburos de la gama de líquidos a partir de una amplia gama de ácidos grasos y derivados relacionados.

Hidrotérmico implica que el agua está implicada en el proceso.

35 Según la invención, se proporciona un procedimiento para convertir un suministro de biomasa en hidrocarburos de la gama del gasóleo (hidrocarburos lineales que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, es decir, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$), también llamados gasóleo verde.

Composición de los suministros de biomasa

40 En una realización, el suministro de biomasa comprende aceite y/o grasa natural en forma de ácidos grasos libres y/o derivados de ácidos grasos y/o glicéridos grasos (mono-, di- y triglicéridos) procedentes de plantas (incluidas las algas) y/o animales. Así, los ácidos grasos, los glicéridos grasos (mono-, di- y triglicéridos) y los derivados relacionados (monoésteres alquílicos grasos) o sus mezclas pueden convertirse en hidrocarburos verdes mediante un procedimiento según la invención. Los derivados de los ácidos grasos son, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos. El proceso también podría ampliarse para trabajar con aceites de pirólisis rápida más ácidos, ya sea mezclándolos con las materias primas oleaginosas de biomasa o en forma pura. El proceso se centra en la hidrogenación por transferencia catalítica y la descarboxilación de ácidos grasos (saturados) hidrogenados en condiciones hidrotérmicas de baja presión ($350\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10-30 bares) en un reactor continuo o discontinuo (por lotes).

45 Los ácidos grasos libres y/o los glicéridos pueden proceder de cultivos tradicionales de semillas oleaginosas, tales como el coco, la colza, las semillas de girasol y la soja, de cultivos no convencionales, tales como la jatrofa y la jojoba, de especies acuáticas, tales como las microalgas, e incluso de animales, estiércol animal y/o aguas residuales. Sin embargo, los ácidos grasos libres y/o los glicéridos de cualquier fuente pueden convertirse en hidrocarburos verdes mediante un procedimiento según la invención.

Los ácidos grasos libres y/o los glicéridos pueden estar saturados o insaturados. Además, los ésteres de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, los ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos, también pueden convertirse en hidrocarburos verdes mediante un procedimiento según la invención.

5 Algunos ejemplos de ácidos grasos que pueden convertirse en hidrocarburos verdes mediante un procedimiento según la invención, incluyen, entre otros, el ácido caprílico, el ácido octadécico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido γ -linolénico y los ácidos grasos del tall oil (TOFA, grado: FOR2x_004, 193 mgKOH/g).

10 Los glicéridos o ésteres grasos que pueden convertirse en hidrocarburos verdes mediante un procedimiento según la invención pueden incluir triestearina, aceite de coco, aceite de colza, aceite de girasol, ésteres metílicos y etílicos de colza y aceites de pirólisis (derivados de la madera suministrados por EMPYRO, humedad del 15-30 % en peso, pH 2,5-3). Además de las materias primas individuales, también se evaluaron mezclas de diferentes materias primas en el proceso catalítico/purificación.

En la tabla 1 se muestra la composición de ácidos grasos de tres ejemplos diferentes de suministros de biomasa, que pueden convertirse en hidrocarburos verdes mediante un procedimiento según la invención.

Tabla 1. Composición en ácidos grasos de diferentes suministros de biomasa

Ácido graso*	TOFA	Aceite/éster de colza	Aceite de girasol	Aceite de coco
8:0, caprílico (% en peso)				4,4
10:0, cáprico (% en peso)				7,5
12:0, láurico (% en peso)				47,7
14:0, ácido mirístico (% en peso)				20
16:0, palmítico (% en peso)		5,3	6,38	8,2
18:0, esteárico (% en peso)	1,56	23,5	3,15	2,6
18:1, oleico (% en peso)	40,78	51,9	30	7,6
18:2, linoleico (% en peso)	46,97	15,6	60,2	
18:3, γ -linolénico (% en peso)	10,67	3,6		
total saturados (% en peso)	1,56	28,8	9,53	90,8
total insaturados (% en peso)	98,42	71,7	90,2	7,6

* Los ácidos grasos se denominan C:D, siendo C el número de átomos de carbono del ácido graso y D el número de dobles enlaces del ácido graso. Un ácido graso saturado no tiene dobles enlaces, por ejemplo, el ácido palmítico, y un ácido graso insaturado tiene al menos un doble enlace, por ejemplo, el ácido oleico y el ácido linoleico. Los componentes minoritarios pueden no aparecer y, por tanto, la suma no siempre es el 100 % en peso.

15

Materiales catalíticos utilizados

Las propiedades de los catalizadores sin metales utilizados en el estudio se resumen en las tablas 2a y 2b, respectivamente.

20 Los catalizadores de hidrogenación-descarboxilación B1, B2, B3 (dopados con N y O, B2 también se utilizó como soporte para catalizadores de la hidrogenación seleccionados) se obtuvieron mediante activación química y/o física de precursores de biomasa ricos en N, tales como quitina, quitosano, lodos de producción de biogás o etanol (proteínas) y tortas de prensado de semillas desaceitadas (proteínas). Los carbocatalizadores dopados con O de arena se obtuvieron activando lignosulfonato pirolizado. Los catalizadores de la hidrogenación-descarboxilación de referencia, el carbono activo (dopado con O, Fisher Scientific) y los nanotubos de carbono multipared (MWCNT, Sigma), se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin más tratamientos ni modificaciones.

25

Tabla 2a. Propiedades texturales de los catalizadores utilizados

Catalizador	Código	Superficie (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Dopaje de heteroátomos
PdC al 5 % en peso (Sigma)	H1	929	0,81	O
Carbóno activo (Fisher)	ACC	1336	1,38	O
MWCNT (Sigma)	CNT	250	1,74	Ninguno
Carbóno activo dopado con N 1	B1	634	0,46	N y O
Carbóno activo dopado con N 2	B2	1316	0,84	N y O
Carbóno activo dopado con N 3	B3	1373	1,27	N y O
Carbóno activo dopado con S	S1	333	0,19	O y S

Tabla 2b. Química de la superficie y composición química de los catalizadores utilizados

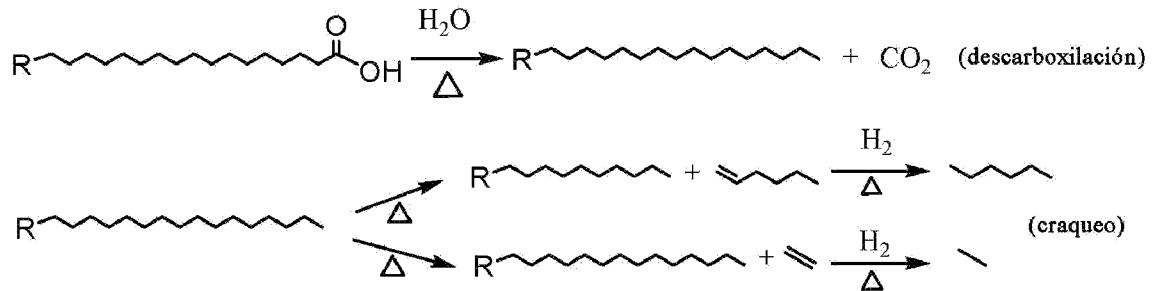
Catalizador	Código	^a Captación de CO ₂ (μmol/g)	^b Captación de NH ₃ (mmol/g)	^c Captación de H ₂ (μmol/g)	Composición, en %	
					N	O
PdC al 5 % en peso (Sigma)	H1	-	-	1,35	-	1,88
Carbóno activo (Fisher)	ACC	2	2,36	0,24	-	8,79
Carbóno activo dopado con N 1	B1	15	1,17	n.d.	3,31	8,91
Carbóno activo dopado con N 2	B2	50	1,92	0,48	8,51	10,26
Carbóno activo dopado con N 3	B3	52	1,87	0,51	8,2	10,8

^aCO₂-TPD, ^bNH₃-TPD, ^cH₂-TPR

5 Reacciones utilizadas

En una realización, el suministro de biomasa comprende ácidos grasos sustancialmente saturados o insaturados y/o derivados de los mismos. En resumen, un suministro de biomasa que comprende ácidos grasos sustancialmente saturados y/o derivados hidrogenados de los mismos puede, según la invención, convertirse directamente en hidrocarburos verdes descarboxilando la materia prima en presencia de un catalizador de la hidrogenación-descarboxilación sin metales (catalizador DeCO_x) en condiciones hidrotérmicas de baja presión, que convierte el suministro en hidrocarburos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, es decir, hidrocarburos verdes. La etapa de descarboxilación se realiza en condiciones en las que la temperatura se sitúa en el intervalo 350-400 °C y la presión es de 10-30 bares. La etapa de hidrogenación puede procesarse simultáneamente mediante la adición de un donante de H₂ a la corriente de reactivos. El catalizador es un material de carbono dopado con heteroátomos que también se obtiene de biomasa. El tiempo de contacto de la materia prima con el catalizador oscila entre 180 y 250 minutos, cuando se trabaja de modo discontinuo. En una realización, el catalizador es un material de carbono dopado con N u O. En una realización, el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación es un material de carbono dopado con N. El procedimiento puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo o como un proceso continuo.

El esquema 1 muestra las reacciones que conducen a la formación de mezclas de hidrocarburos a partir de ácidos grasos saturados. La reacción global es una combinación de descarboxilación y craqueo hidrotérmico.

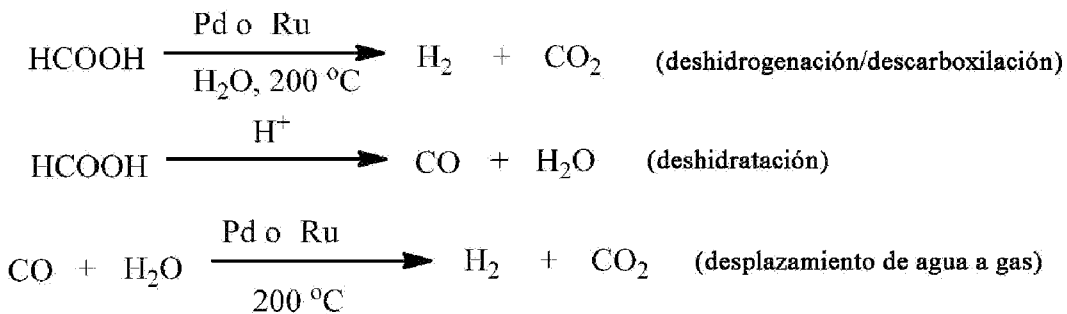


Esquema 1. Reacción que conduce a la formación de mezclas de hidrocarburos a partir de ácidos grasos saturados

5 En una realización, el suministro de biomasa comprende ácidos grasos insaturados. En resumen, un suministro de biomasa que comprende ácidos grasos insaturados y/o derivados de los mismos puede, según la invención, convertirse en hidrocarburos verdes hidrogenando simultáneamente los ácidos grasos insaturados y/o derivados de los mismos en el suministro, poniendo el suministro en contacto con un donante de H₂ en presencia de H₂O y un catalizador de la hidrogenación-descarboxilación. La hidrogenación da lugar a la producción de ácidos grasos sustancialmente saturados y/o sus derivados. Posteriormente, el suministro hidrogenado se descarboxila en presencia de un catalizador de la hidrogenación-descarboxilación en condiciones hidrotérmicas de baja presión, que convierte el suministro en una mezcla de hidrocarburos parafínicos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, es decir, gasóleo verde. El procedimiento puede llevarse a cabo como un proceso discontinuo o como un proceso continuo.

15 Para la hidrogenación, el líquido donante de H₂ puede elegirse entre un grupo de pequeños ácidos orgánicos o alcoholes que tengan entre 1 y 4 carbonos. En una realización, el donante de H₂ es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH₃COOH), metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH) y glicerol (glicerina) (CH₂OH-CHOH-CH₂OH) o sus mezclas. En una realización, el donante de H₂ es HCOOH. La deshidrogenación selectiva de HCOOH a H₂ se ve favorecida por las condiciones hidrotérmicas y los catalizadores de carbono dopados con heteroátomos. El esquema 2 muestra las reacciones plausibles que conducen a la formación de H₂ a partir de HCOOH. En el caso de los alcoholes C1-C4, la producción de H₂ se consigue mediante el reformado en fase acuosa/vapor.

Una de las principales ventajas de utilizar un carbono dopado con heteroátomos como catalizador de la descarboxilación/desoxigenación es que no es susceptible a la desactivación por envenenamiento por CO.



25 Esquema 2. Reacciones plausibles que conducen a la formación de H₂ a partir de HCOOH.

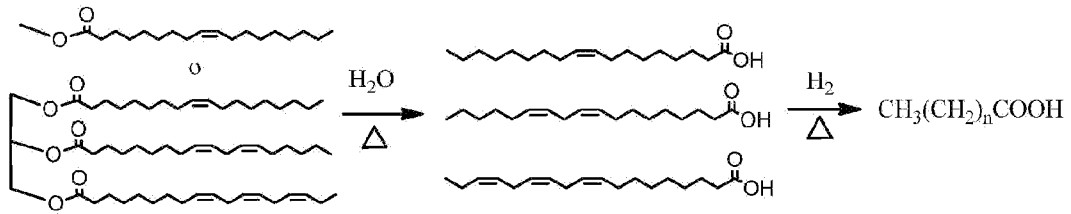
En una realización, la proporción entre el suministro y el H₂O está comprendida entre 1:4 y 1:10 (p/p).

En una realización, la proporción entre el donante de H₂ y el suministro es de hasta 0,77 (p/p), en otra realización es de 0,7 a 0,77 (p/p).

30 El catalizador de la hidrogenación, en una realización, comprende carbonos dopados con heteroátomos (carbono dopado con N u O).

El tiempo de contacto de la materia prima con el catalizador de la hidrogenación es, en una realización, de 60-120 minutos, para un proceso discontinuo.

El esquema 3 muestra las reacciones que conducen a la formación de ácidos grasos saturados a partir de las diferentes materias primas.



Esquema 3. Reacción que conduce a la formación de ácidos grasos saturados a partir de las diferentes materias primas

5 La descarboxilación se realiza en condiciones en las que la temperatura es de 350-400 °C y la presión es de 10-30 bares. El catalizador de la hidrogenación-descarboxilación es un material de carbono dopado con heteroátomos. En la invención, el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación es un material de carbono dopado con N u O. En una realización, el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación es un material de carbono dopado con N. El tiempo de contacto de la materia prima con el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación, en una realización, es de 180-250 minutos en modo discontinuo, mientras que se aplica una velocidad espacial de 0,05-1/h durante el funcionamiento continuo.

El esquema 1 anterior muestra las reacciones que conducen a la formación de mezclas de hidrocarburos a partir de ácidos grasos saturados. La reacción global es una combinación de descarboxilación y craqueo hidrotérmico.

15 En el presente documento no se reivindica un sistema para realizar el procedimiento según la invención. El sistema comprende un solo reactor (R) con un lecho de un catalizador de la hidrogenación-descarboxilación, en el que el catalizador comprende carbono dopado con heteroátomos.

El sistema puede comprender además un horno de calentamiento (H) u otros medios de calentamiento mantenidos a una temperatura deseada.

El sistema puede comprender además un regulador de contrapresión ("back pressure regulator", BPR) para mantener la presión del sistema a la presión deseada.

20 El sistema puede comprender además un separador de gas-líquido (S) para separar los hidrocarburos líquidos del gas. En una realización, que no forma parte de la invención reivindicada, el sistema comprende un separador de gas-líquido refrigerado S para separar los hidrocarburos líquidos de los productos gaseosos.

25 En la figura 1 se muestra un ejemplo de una planta que comprende el sistema según la invención. La planta puede hacer referencia a una configuración de un solo reactor utilizada en la producción continua de hidrocarburos renovables. La planta comprende un primer suministro(F1) que comprende el suministro de biomasa y un segundo suministro (F2) que comprende una solución acuosa de donante de H₂. Las bombas (P1) y (P2) transportan los suministros (F 1) y (F2) a través del manómetro (G1) al reactor de hidrogenación/descarboxilación R mantenido a 350-400 °C. La presión del sistema se mantiene a 10-30 bares con la ayuda de un regulador de contrapresión (BPR). También hay un horno de calentamiento (H) mantenido a 100-140 °C que encierra el reactor R y el BPR. Los ácidos grasos descarboxilados, es decir, los hidrocarburos verdes, se transportan a un separador de gas-líquido (S), donde los hidrocarburos verdes se separan de los gases producidos. La temperatura del separador de líquidos (S) puede ajustarse entre 5-50 °C.

30 En la figura 3 se muestran reacciones plausibles que conducen a la formación de H₂ a partir de ácido fórmico, ácido acético, metanol, etanol y glicerina.

35 Experimentos

El procedimiento se realizó de manera discontinua (como un proceso por lotes) - Se ensamblaron reactores discontinuos/por lotes de 13,9 ml a partir de uniones de mamparo y clavijas Swagelok de 19 mm (3/4 de pulgada). Los reactivos (suministro, H₂O y donante de H₂) junto con el catalizador se pesaron con precisión en el reactor, que se cerró herméticamente y se calentó a la temperatura de reacción deseada (380-400 °C) en un horno de mufla. La proporción en masa entre el suministro y el H₂O varió entre 1:4 y 1:10 (p/p), a menos que se mencionara específicamente. Además, la masa de los reactantes se ajustó para que éstos ocuparan sólo el 12-13 % del volumen total del reactor a temperatura ambiente.

45 También se realizaron experimentos por lotes en los mismos reactores a temperaturas reducidas para investigar la actividad de hidrogenación/producción de H₂ de los catalizadores de desoxigenación. El catalizador junto con los reactivos (suministro, H₂O y donante de H₂) se pesaron con precisión en el reactor, se cerraron herméticamente y se calentaron a la temperatura de reacción deseada (200-350 °C) en un horno de mufla. La proporción en masa entre el suministro y el H₂O varió entre 1:4 y 1:10 (p/p), a menos que se mencionara específicamente

Los experimentos de hidrogenación se realizaron en modo discontinuo utilizando los catalizadores resumidos en la tabla 2a utilizando HCOOH acuoso *in situ* como donante de H₂. Los resultados de los experimentos por lotes que muestran la actividad de producción/hidrogenación de H₂ de los materiales catalíticos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Actividad catalítica tras la hidrogenación de TOFA utilizando HCOOH como donante de H₂

Catalizador	T (°C)	Grado de hidrogenación %	Rendimiento %		
			Producto DeCOx	Ácido esteárico	Ácido oleico
ACC#	200	25	0	10	61,9
B2#	200	33	0	14,8	65
B2#	200	32	0	16	62,3
B2	300	82	2,2	66	31,5
B3	300	83	2,9	65,2	31,8
B2*	350	100	30	69,5	0

Condiciones: 50 mg de catalizador *150 mg, 200 mg de TOFA, 150 mg de HCOOH, 1,5 g de H₂O, 2 h #4 h (el volumen del reactor era de 13,9 ml)

5

Los datos presentados en la tabla 3 indican claramente la excelente actividad de hidrogenación de todos los catalizadores. Se consiguió la saturación completa de múltiples enlaces de los ácidos grasos con todos los catalizadores basados en metales en tiempos cortos bajo condiciones hidrotérmicas. La deshidrogenación selectiva de HCOOH a H₂ se vio favorecida por catalizadores de carbono sin metales en las condiciones hidrotérmicas (véase el esquema 2 anterior). La actividad de hidrogenación aumenta significativamente a temperaturas elevadas (300 °C o más), ya que la deshidrogenación hidrotérmica se vuelve favorable en estas condiciones. Además, entre los catalizadores sin metales, los carbonos dopados con N muestran una actividad mejorada para la hidrogenación, que sirvió de base para el proceso continuo de un solo reactor. Lo más probable es que la producción de H₂ tenga lugar mediante una combinación de descarboxilación y reacción de desplazamiento de agua a gas, lo que explicaría el aumento de la velocidad de hidrogenación a temperaturas elevadas. Los carbonos dopados con nitrógeno (B2 y B3) también fueron capaces de catalizar estas reacciones a 300-380 °C, véanse las tablas 3 y 4.

10

15

Se descubrió que el criterio principal para una hidrogenación completa era el grado de insaturación de la materia prima, que determinaba la cantidad de HCOOH/donante de H₂ líquido necesaria para saturar los múltiples enlaces. Por ejemplo, en el caso del TOFA y el aceite de girasol, fue suficiente una proporción de HCOOH:suministro (p/p) de 0,70-0,77, mientras que para el aceite de colza la proporción fue de 0,45. En el caso del TOFA, el ácido esteárico era el producto de hidrogenación, mientras que para el aceite de colza y girasol era una mezcla de ácido palmítico y estérico (figura 3).

20

El donante de hidrógeno no fue necesario para las materias primas saturadas (ácido octanoico, palmítico, esteárico, triestearina y aceite de coco).

25

En el caso de los ésteres de ácidos grasos, la hidrogenación se acompañó de hidrólisis que produjo alcoholes C1-C3 como subproductos que también contribuyeron a la producción de hidrógeno e hidrocarburos ligeros (figura 2).

30

En la tabla 4 se resumen los resultados de los estudios de descarboxilación realizados con ácidos grasos saturados/derivados de ácidos grasos. Los resultados demuestran el potencial catalítico de los materiales de carbono como catalizadores sin metales en la descarboxilación de ésteres/ácidos grasos saturados a 350-400 °C. Es importante destacar que la reacción catalizada por los materiales de carbono (en especial, el carbono dopado con N y O) va acompañada de un 33-38 % en peso de productos de craqueo de la gama de líquidos (C6-C16). Esto puede reducir o incluso eliminar la necesidad de una etapa posterior de craqueo/isomerización para obtener hidrocarburos líquidos de la gama del gasóleo). Así, en la etapa de descarboxilación del procedimiento según la invención, la reacción global es una combinación de descarboxilación y craqueo hidrotérmico (véase el esquema 1 anterior). Esto contrasta con el proceso catalizado por metales preciosos (Pt y Pd), en el que se observan exclusivamente productos de descarboxilación e hidrogenación, y en el que es necesaria una etapa adicional de craqueo para convertir el suministro en hidrocarburos C6-C16.

35

Por consiguiente, con los carbocatalizadores sin metales fue posible obtener directamente hidrocarburos de la gama de líquidos a partir de suministros de biomasa, mientras que los hidrocarburos sólidos saturados C17, C15 se obtienen exclusivamente como productos con catalizadores de metales preciosos. Así, la reacción global de desoxigenación es una combinación de descarboxilación y craqueo hidrotérmico (figura 4).

5 Tabla 4. Actividad catalítica de carbocatalizadores tras la descarboxilación hidrotérmica de ésteres y ácidos grasos saturados

Suministro	Catalizador	Conversión %	Rendimiento %			Líquido % en peso	Gas % en peso
			Producto DeCOx	Hidrocarburo total	Oxigenados y ácidos		
ácido octanoico	B2 [#]	74	65,5	73,7	26,2	75	n.d.
ácido palmítico	ACC ^{**}	95	71	94,7	5	65	30
ácido esteárico	B2	99	63	>99	0,1	n.d.	n.d.
triestearina	Blanco	100	4,6	4	95,3	80	n.d.
triestearina	Pd/C§	100	99,5	100	0	n.d.	n.d.
triestearina	ACC	100	54	85	14,7	n.d.	n.d.
triestearina	ACC*	100	67	>99	0,2	70	30
triestearina	MWCNT*	100	52	88	11,9	n.d.	n.d.
triestearina	B1	100	40	62,6	37,4	n.d.	n.d.
triestearina	B2	100	62	99,7	0	65	30
triestearina	B3	100	61	99,9	0	70	30
triestearina	S1	100	13,7	19,5	80,4	n.d.	n.d.

Condiciones: 150 mg de catalizador *200 mg, 200 mg de suministro, 1,5 g de H₂O, 3 h #3,5 h, 380 °C §330 °C (el volumen del reactor era de 13,9 ml)

10 De los datos presentados en la tabla 5a se desprende claramente la influencia positiva del dopado con N en la mejora de la actividad de descarboxilación. De hecho, los carbocatalizadores dopados con N más activos (B2 y B3) mostraron un potencial para la conversión directa de mezclas de ácidos grasos insaturados (TOFA, aceite de colza, ésteres de colza y aceite de girasol) y aceites de pirólisis en hidrocarburos (véase la tabla 5b). El rendimiento total de hidrocarburos del 30-53 % observado en ausencia de HCOOH sugiere que los materiales de carbono también actuaron como fuente *in situ* de H₂, así como catalizador de la hidrogenación en las condiciones de reacción; el rendimiento alcanzó hasta el 93 % con la adición de donante de H₂ (150 mg de HCOOH). La actividad superior de los

15 carbocatalizadores dopados con N (B2 y B3) también se ve respaldada por el hecho de que, en condiciones idénticas, un proceso catalizado con ACC (380 °C, 3 h, 200 mg de TOFA, 150 mg de HCOOH) produjo sólo un 50,6 % de hidrocarburo.

Tabla 5a. Actividad catalítica de carbocatalizadores dopados con heteroátomos tras la desoxigenación hidrotérmica directa de materias primas de biomasa real TOFA (HCOOH como donante de H₂)

Entrada	Suministro	Catalizador	Donante de H ₂ (mg)	Conversión %	DeCO _x %	Hidrocarburo total %	Oxigenados y ácidos %	Líquido %
1	TOFA	ACC*	0	100	10	30	70	n.d.
2	TOFA	ACC*	150	100	39	50,6	49,3	70
3	TOFA	B1	150	100	40	63	37	n.d.
4	TOFA	B2	0	100	29,3	53,4	45,4	n.d.
5	TOFA	B2	150	100	66	93	4,5	71
6	TOFA	B3	150	100	63	99,8	0	75
7	TOFA	B2**	150	100	38	67,5	32,5	60
8	TOFA	B2** gastado	150	100	23	40	60	65

Condiciones: 150 mg de catalizador *200 mg, 200 mg de suministro #250 mg, 1,5 g de H₂O, 3 h, 380 °C (el volumen del reactor era de 13,9 ml)

Tabla 5b. Actividad catalítica del B2 tras la desoxigenación hidrotérmica directa de diferentes materias primas de biomasa (coco, girasol, aceite de colza, ésteres alquílicos de colza y aceite de pirólisis) (HCOOH como donante de H₂).

Entrada	Suministro	Catalizador	Donante de H ₂ (mg)	Conversión %	DeCO _x %	Hidrocarburo total %	Oxigenados y ácidos %	Líquido %
1	coco	B2	0	100	63	95	4,3	n.d.
2	TOFA: coco	B2	75	100	64	100	2	73
3	girasol	B2	150	100	66	100	0	n.d.
4	colza	B2	75	100	64	100	0	74
5	ésteres de colza	B2	75	100	62	100	0	73
6	aceite de pirólisis	B2	150	100	100	48	62*	60

Condiciones: 150 mg de catalizador, 200 mg de suministro, 1,5 g de H₂O, 3 h, 380 °C *400 °C (el volumen del reactor era de 13,9 ml), *Fenoles y cetonas

5

En general, los carbocatalizadores dopados con N (es decir, los catalizadores de material de carbono dopado con N) mostraron una actividad catalítica mejorada tras la desoxigenación hidrotérmica de ácidos grasos y moléculas relacionadas en condiciones de baja presión. En el caso de los aceites de pirólisis se observa una desaparición completa de los componentes de ácidos grasos a 400 °C. Sin embargo, todavía es necesario un análisis detallado del producto obtenido de la purificación hidrotérmica de los aceites de pirólisis para evaluar su calidad como combustible (entrada 6, tabla 5b). En todos los casos, la desoxigenación iba acompañada de craqueo e isomerización de n-hidrocarburos más largos para producir alcanos lineales y ramificados C6-C16 (se detectaron alquenos en pequeñas cantidades); no se detectaron alcanos aromáticos ni cíclicos.

10

Así, el procedimiento según la invención permite la producción directa de hidrocarburos de la gama de líquidos C6-C20 a partir de un único suministro sin etapas adicionales de hidrocrackeo/isomerización.

5 El procedimiento se realizó de forma continua (como un proceso por lotes) - Las configuraciones del reactor continuo de flujo de tapón se construyeron internamente utilizando piezas suministradas por Swagelok (figura 1). Los materiales de carbono dopados con heteroátomos (N y O) actuaron como catalizadores para la producción de H₂/reformación/hidrogenación y descarboxilación y la temperatura del reactor (R) se mantuvo a 350-400 °C.

10 Durante el funcionamiento continuo, la velocidad espacial horaria en peso ($WHSV h^{-1}$, ecuación 1) de la materia prima de biomasa (suministro 1) varió en el intervalo de 0,05-10 h⁻¹ con respecto al lecho de producción de H₂/reformación/hidrogenación/descarboxilación. En cambio, en el sistema de reactor dual, la WHSV del suministro 1 varió entre 0,05-10 h⁻¹ con respecto al lecho de descarboxilación o 0,2-34 h⁻¹ con respecto a la producción de H₂/reformación/lecho de hidrogenación. La proporción en masa entre el donante de H₂ y el suministro 1 varió entre 0-0,77 (p/p), en función del grado de insaturación de los ácidos grasos presentes en el suministro (por ejemplo, 0 para la triestearina y 0,77 para los ácidos grasos del tall oil y 0,43 para el aceite de colza). La proporción en masa entre el suministro y el H₂O varió entre 1:4-1:10 (p/p).

15 La velocidad espacial horaria ponderada ($WHSV h^{-1}$) se define en función de los caudales de suministro como:

$$WHSV (h^{-1}) = \frac{\text{Caudal del suministro 1 (g/h)} + \text{Caudal del suministro 2 (g/h)}}{\text{Masa del catalizador (g)}} \quad (1)$$

20 La presión del sistema se mantiene constantemente a una presión de ajuste deseada de entre 10-30 bares con la ayuda de un regulador de contrapresión en ambas configuraciones de proceso/reactor. En una ejecución habitual, la materia prima de biomasa (suministro 1) se coalimentó con una solución acuosa de donante de H₂ (suministro 2) sobre los lechos catalíticos. Estas pequeñas moléculas orgánicas presentes en el suministro 2 producen H₂ *in situ* (a través de reacciones de múltiples etapas, figura 2) que hidrogenan los componentes/ácidos grasos insaturados presentes en el suministro 1 (hidrogenación por transferencia), y los ácidos grasos saturados sufren posteriormente una descarboxilación/desoxigenación para producir los hidrocarburos n-parafínicos.

25 Los productos líquidos orgánicos de la reacción se extrajeron con un exceso de CH₂Cl₂ y se analizaron por GC y GC-MS equipados con una columna capilar HP-5MS (30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno, 0,25 μm de espesor de película). Para el análisis se utilizó el siguiente programa de temperatura: la temperatura inicial de la columna se fijó en 50 °C durante 1 min y se programó de 50 °C a 300 °C con una velocidad de 15 °C·min⁻¹, manteniéndose a esta temperatura durante 10 min. En ambos análisis se utilizó helio como gas portador. Los productos gaseosos también se analizaron mediante GC-FID y GC portátil en línea equipada con un detector TCD.

30 Los experimentos con diferentes donantes de H₂ demostraron que las moléculas orgánicas pequeñas, tales como HCOOH, CH₃OH y glicerina, eran los donantes de H₂ más eficaces, mientras que CH₃COOH y C₂H₅OH no eran donantes de hidrógeno eficaces (tabla 6). Las moléculas anteriores (CH₃COOH y C₂H₅OH) produjeron CH₄ y CO₂ al descomponerse y la reformación posterior del CH₄ en H₂ no se vio favorecida en las condiciones de reacción/proceso.

Tabla 6. Actividad catalítica tras la descarboxilación e hidrogenación hidrotérmicas con diferentes donantes de H₂

Catalizador	Donante de H ₂ (mg)	Conversión %	Hidrocarburo %	Ácidos oxigenados %	Ésteres alquílicos %	Rendimiento de líquidos %
100 mg Ni/ACC*	CH ₃ OH (150)	100	99	0	1	70
100 mg Ni/ACC**	Glicerol (150)	100	45	55	0	75
100 mg Ni/ACC**	Glicerol y CH ₃ OH (50+100)	100	58	32	10	n.d.
100 mg Ni/ACC**	C ₂ H ₅ OH (150)	100	39	0,6	60,4	65
150 mg B2	HCOOH (150)	100	100	0	0	66
150 mg B3	HCOOH (150)	100	100	0	0	64

Catalizador	Donante de H ₂ (mg)	Conversión %	Hidrocarburo %	Ácidos oxigenados %	Ésteres alquílicos %	Rendimiento de líquidos %
150 mg B2	CH ₃ OH (150)	100	99	0	1	70
150 mg B2	C ₂ H ₅ OH (150)	100	28	1,3	70	n.d.
150 mg B2	CH ₃ COOH (150)	100	29	71	0	n.d.

Condiciones: 200 mg TOFA como suministro, 1,5 g de H₂O, 3 h, 380 °C *370 °C **400 °C (el volumen del reactor era de 13,9 ml)

Los resultados de los experimentos por lotes sirvieron de base para diseñar sistemas de reactores continuos. El sistema de reactor continuo (figura 1) se evaluó para la desoxigenación de diferentes materias primas de biomasa utilizando diferentes donantes de H₂ líquidos.

- 5 Preliminarmente se realizaron experimentos en el sistema de un solo reactor con ácidos grasos saturados y triglicéridos (TG) para evaluar la estabilidad de los carbocatalizadores dopados con heteroátomos en la reacción de descarboxilación/desoxigenación. Los resultados, mostrados en la figura 5, indican que la estabilidad del catalizador depende principalmente del tiempo de contacto/velocidad espacial (WHSV) del suministro, mientras que los resultados presentados en la figura 6 ilustran el potencial catalítico de los catalizadores sin metales para convertir materias primas mixtas (mezcla 60:40 p/p de aceite de coco y ácido caprílico). Además, como era de esperar, los materiales de carbono dopados con N y O superaron a los catalizadores dopados con O (carbono activo) (figura 6).

Cabe señalar que la mejora de la estabilidad de los catalizadores de descarboxilación/desoxigenación observada tras la conversión de mezclas de ácido caprílico y aceite de coco (figura 6) es consecuencia del aumento del peso molecular del suministro, debido a que un menor número de moles de reactivos fluyen hacia el sistema del reactor.

- 15 Basándose en estos prometedores resultados, el sistema de un solo reactor se evaluó posteriormente para la conversión directa de suministro de biomasa real mediante hidrogenación y descarboxilación combinadas: (a) 60:40, mezcla p/p de TG (triglicéridos) de colza y coco y (b) 70:30, mezcla p/p de TG de colza y TOFA (suministro 1), mientras que una solución acuosa al 4,3 % y al 10 % de HCOOH actuaron como donantes de H₂. Los resultados se ilustran en las figuras 7 y 8. La comparación de los gráficos de las figuras 6 y 7 indica el rendimiento comparable de B2 (estabilidad reducida del carbocatalizador dopado con N) cuando actúa como lecho combinado de hidrogenación/descarboxilación. Así pues, el sistema de un solo reactor resulta prometedor para el procesamiento continuo de biomasa en hidrocarburos de la gama de líquidos.

- 25 Los gráficos mostrados en la figura 8 indican que, con una WHSV reducida de 0,65 h⁻¹, la estabilidad del catalizador mejora significativamente (una mejora de aproximadamente el doble con un rendimiento estable de hidrocarburos totales y C17 hasta 118 h). Y lo que es más importante, la composición del producto en las fases líquida y gaseosa no se vio afectada por el tiempo en la corriente (figura 8).

- 30 El balance de masa en el proceso continuo fue cercano al 100 %, con un 65-75 % de productos líquidos que depende de la materia prima utilizada. En el caso de los ácidos grasos C1-18 (TOFA, ácido estérico), se obtuvo un 70-75 % de productos líquidos a plena conversión, mientras que en el caso de los TG C18 (por ejemplo, aceite de colza, girasol, etc.), el rendimiento de líquidos fue de un 65-72 % ligeramente inferior. El 28-35 % del producto gaseoso estaba compuesto principalmente por CO₂, CO e hidrocarburos ligeros C3-C5 con trazas de isómeros C6-C9. El rendimiento de C3 (propano) casi se duplicó en el caso de las materias primas de TG en comparación con los ácidos grasos o los ésteres.

- 35 La figura 9 muestra los resultados de la descarboxilación de TOFA con ACC, B3 y B3 regenerado en el intervalo de WSHV (0,22-0,45 h⁻¹) en un sistema de reactor continuo.

A partir de los gráficos es obvio que el carbocatalizador dopado con N también supera al ACC en los experimentos continuos, de forma similar a los experimentos por lotes. La menor estabilidad fue probablemente consecuencia del aumento de la velocidad espacial (WHSV).

- 40 En la actualidad, los productos obtenidos tanto en el proceso discontinuo como en el continuo se están evaluando en las instalaciones de laboratorio existentes (GC-FID, GC-MS, RMN de ¹H y ¹³C y viscosímetro). Además, se realizarán pruebas para evaluar la calidad del combustible (índice de cetano, mayor poder calorífico, CFPP, etc.). Los resultados de los estudios de GC-FID, GC-MS y RMN confirman que los hidrocarburos obtenidos en el proceso son mezclas de n-parafinas con una longitud de carbono de C6-C20. La cantidad total de isoparafinas se situó entre el 1-2% en peso,

mientras que los hidrocarburos presentes en el producto gaseoso son una mezcla de alcanos C3-C5 con pequeñas cantidades de alquenos C3-C5.

5 La figura 10 muestra el cromatograma típico de mezclas de hidrocarburos líquidos obtenidos a partir de materias primas C18 en comparación con un patrón comercial de n-parafina (C6-C70, 1 mg/ml). Las composiciones detalladas del hidrocarburo líquido obtenido a partir de los suministros seleccionados se presentan en la tabla 6. La figura 11 muestra los productos líquidos típicos de RMN de ¹H y ¹³C obtenidos de la descarboxilación de la triestearina a 380 °C con B2.

Tabla 7. Resumen de la composición de los hidrocarburos líquidos obtenidos a partir de diferentes materias primas

Número de carbonos	Compuesto	Ácido palmítico	Triestearina	TOFA (proceso discontinuo)	TOFA (proceso continuo)	
Productos gaseosos (25-30 %)						
1	CO ₂ y CO	25	27	25	26	
3	Propano	15,5	32	14	15,7	
4	Butano	15,3	10	12	15,3	
5	Pentano	14	8,3	11	14	
6	Hexano	5	4,9	10	6	
3-7	Otros hidrocarburos ligeros	25,2	17,7	28	23	
Productos líquidos (70-85 %)						
6	Hexano		0,40	0,94	0,50	0,34
7	Heptano		0,62	0,51	0,82	0,38
8	Octano		1,07	0,88	0,84	0,12
9	Nonano		1,36	1,02	0,64	0,23
10	Decano		1,80	1,32	0,64	0,15
11	Undecano		2,55	1,76	0,77	0,34
12	Dodecano		5,77	2,09	0,70	0,73
13	Tridecano		4,25	2,77	1,01	1,19
14	Tetradecano		5,94	4,54	1,98	1,75
15	Pentadecano		70,40	8,16	3,67	2,39
16	Hexadecano		0,59	7,79	6,79	8,76
17	Heptadecano + isómeros C17		0,00	62,77	66,17	69,18
18	Octadecano		0,00	2,24	1,94	4,03
19	Nonadecano		0,00	2,92	5,06	7,72

ES 2 989 448 T3

Número de carbonos	Compuesto	Ácido palmítico	Triestearina	TOFA (proceso discontinuo)	TOFA (proceso continuo)
Productos gaseosos (25-30 %)					
16	ácido palmítico		5,25	0,00	0,00
18	ácido esteárico		0,00	0,29	8,48

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir hidrocarburos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, que comprende las etapas de:
- 5 a. proporcionar una materia prima que comprende ácidos grasos saturados o insaturados y/o derivados de los mismos;
- b. hidrogenar y desoxigenar la materia prima en presencia de un donante de H₂, en el que el donante de H₂ es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico, y un alcohol que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono, y un catalizador de la hidrogenación-descarboxilación sin metales en condiciones hidrotérmicas de baja presión, en el que la temperatura está en el intervalo de 350-400 °C y la presión está en el intervalo de 10-30 bares;
- 10 en el que el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación es un material de carbono dopado con heteroátomos sin metales, y en el que el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación comprende un material de carbono dopado con N y O.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación procede de una fuente biogénica.
3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el tiempo de contacto de la materia prima con el catalizador de la hidrogenación-descarboxilación está en el intervalo de 180 a 250 minutos, cuando se ejecuta en modo discontinuo.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) está en el intervalo 0,05-10/h, cuando se ejecuta en modo continuo.
- 25 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además la opción de (a') hidrogenar y desoxigenar selectivamente un suministro que comprende ácidos grasos insaturados y/o derivados de los mismos, poniendo en contacto la materia prima con un donante de H₂ y un catalizador de la hidrogenación en presencia de H₂O, en el que la hidrogenación da como resultado la producción de la materia prima de ácidos grasos sustancialmente saturados y/o derivados de los mismos.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el tiempo de contacto de la materia prima con el catalizador de la hidrogenación es de 60-120 minutos, cuando se ejecuta en modo discontinuo.
- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) para la hidrogenación está en el intervalo 0,05-10/h cuando se ejecuta en modo continuo para una configuración de un solo reactor.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el donante de H₂ es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico, y un alcohol que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono.
- 35 9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la materia prima comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos saturados e insaturados que tienen de 8 a 18 átomos de carbono.
- 40 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la materia prima comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en glicéridos grasos (mono-, di- y triglicéridos) y ésteres alquílicos grasos preparados a partir de ácidos grasos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono.

FIG. 1

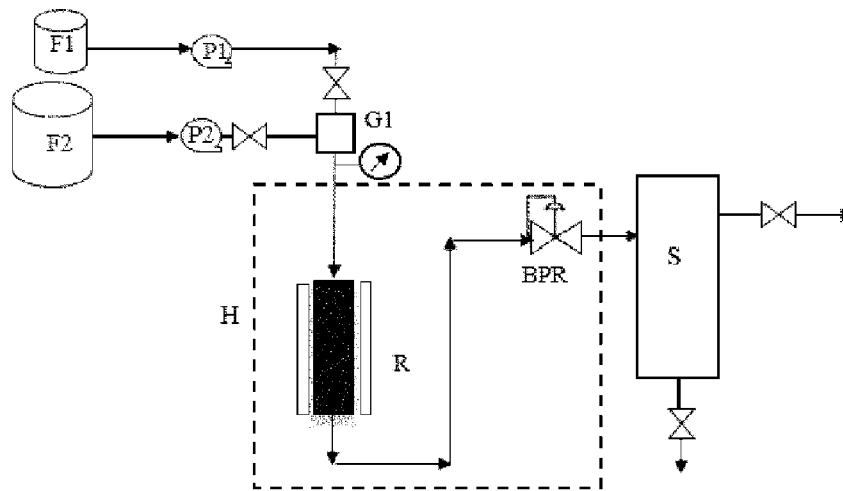


FIG. 2

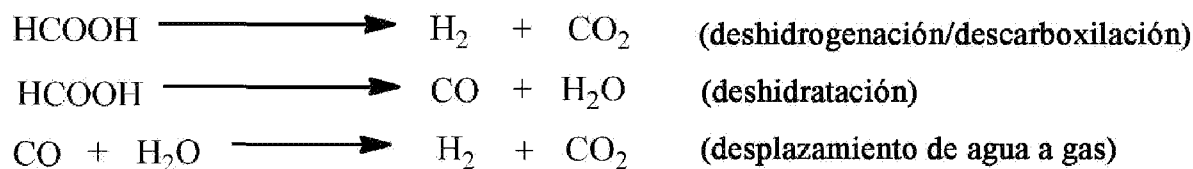
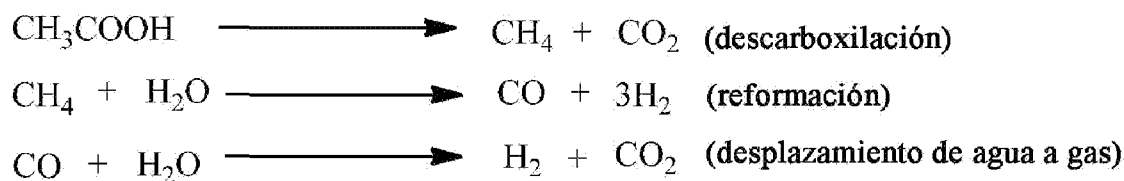
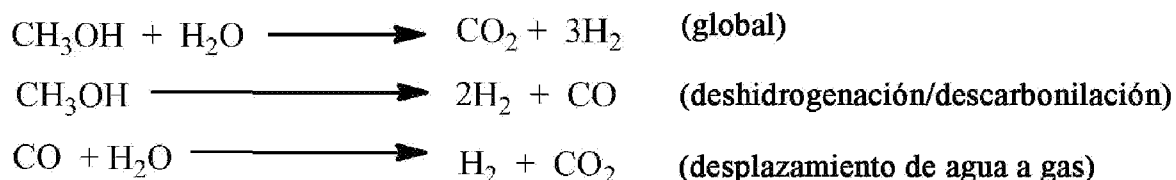
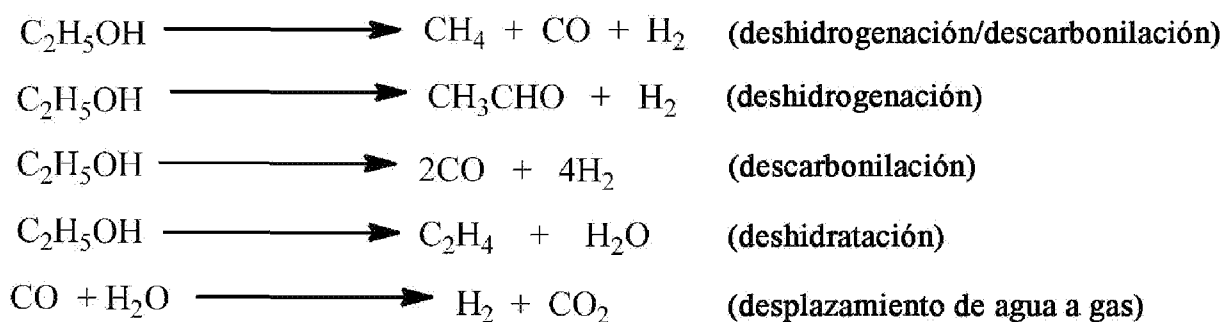
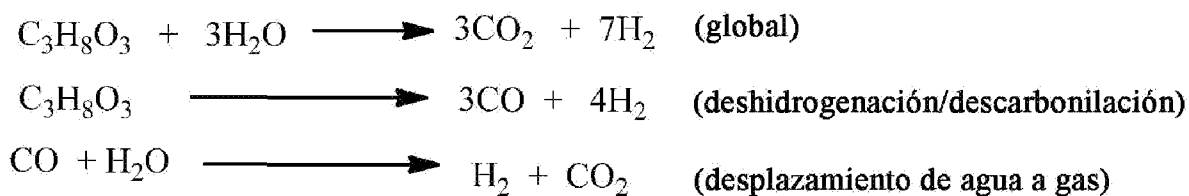
Ácido fórmico**Ácido acético****Metanol****Etanol****Glicerol o glicerina**

FIG. 3

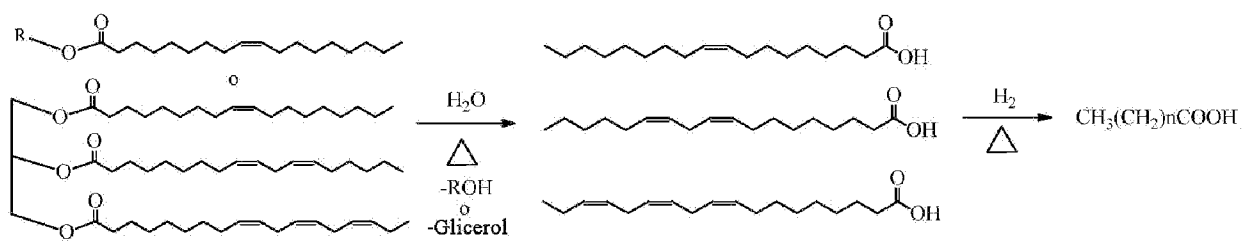


FIG. 4

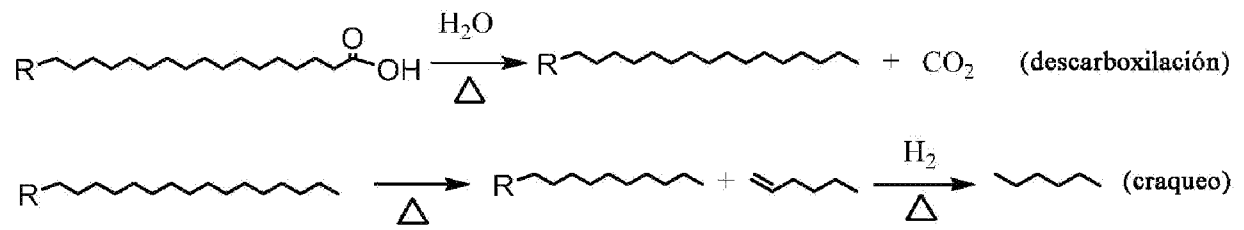


FIG. 5

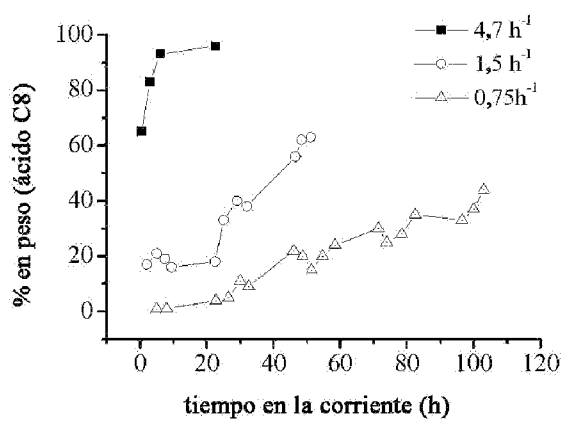
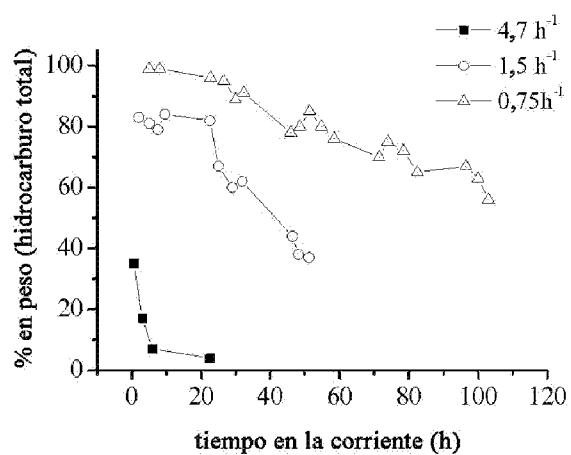


FIG..6

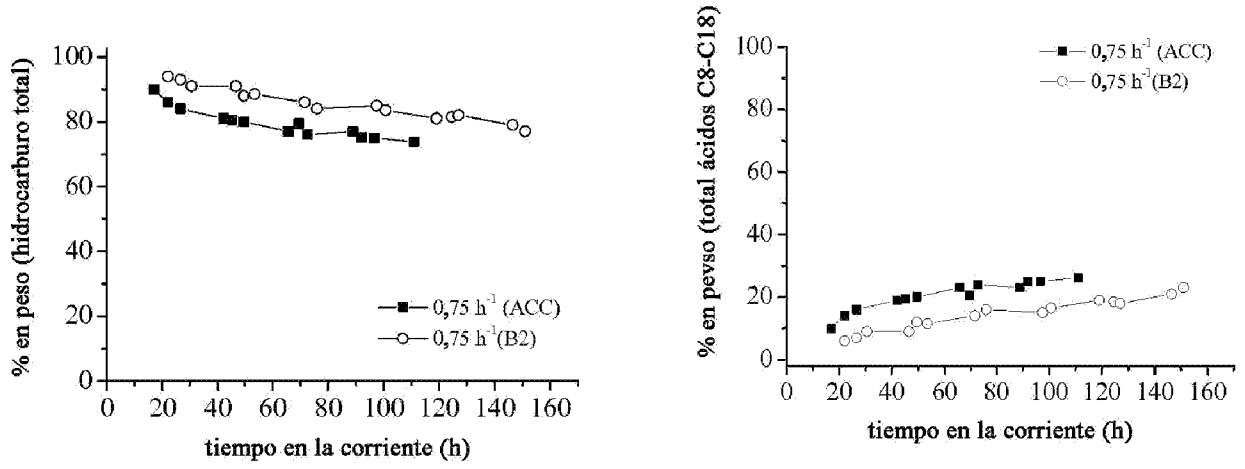


FIG. 7

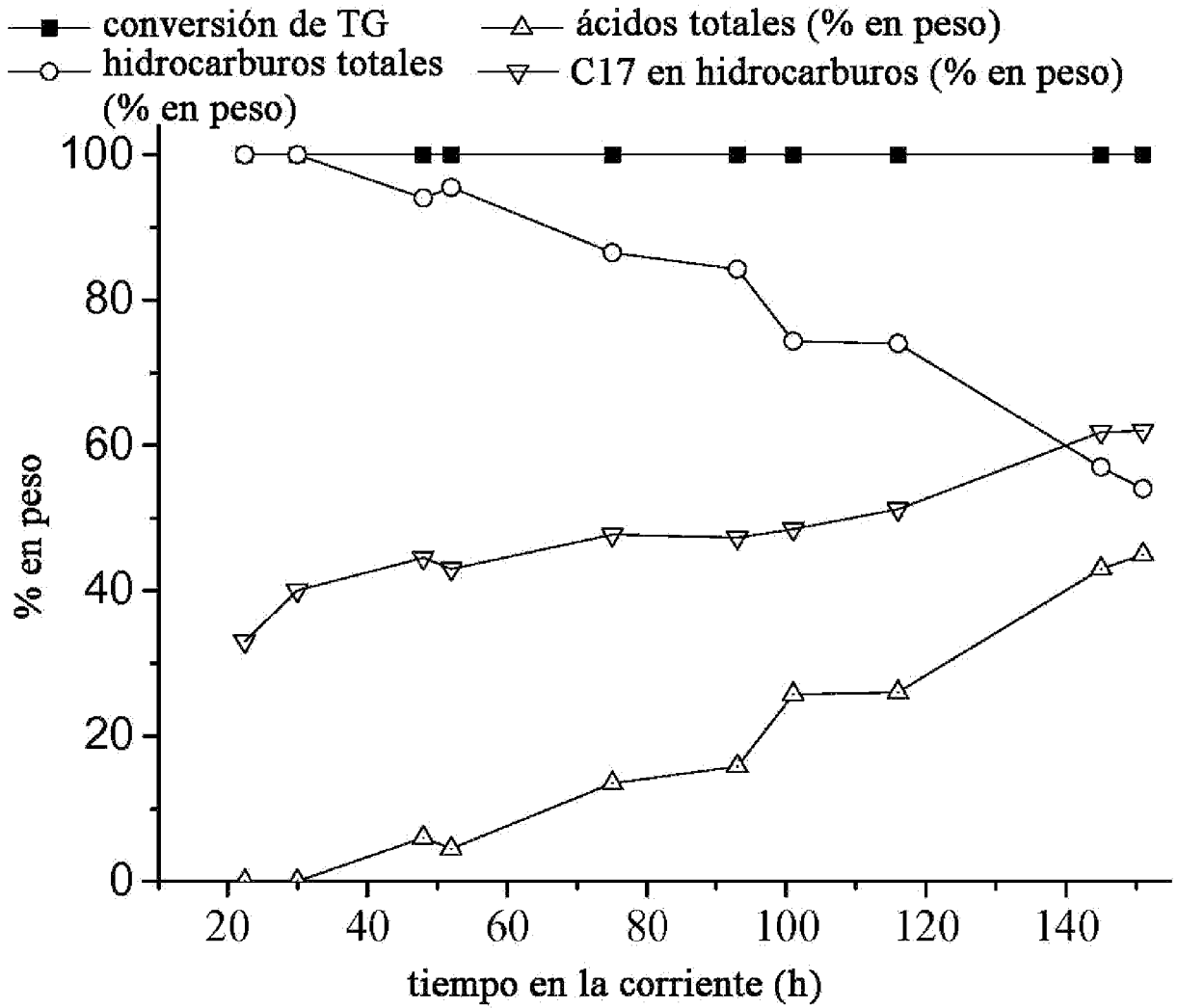


FIG. 8

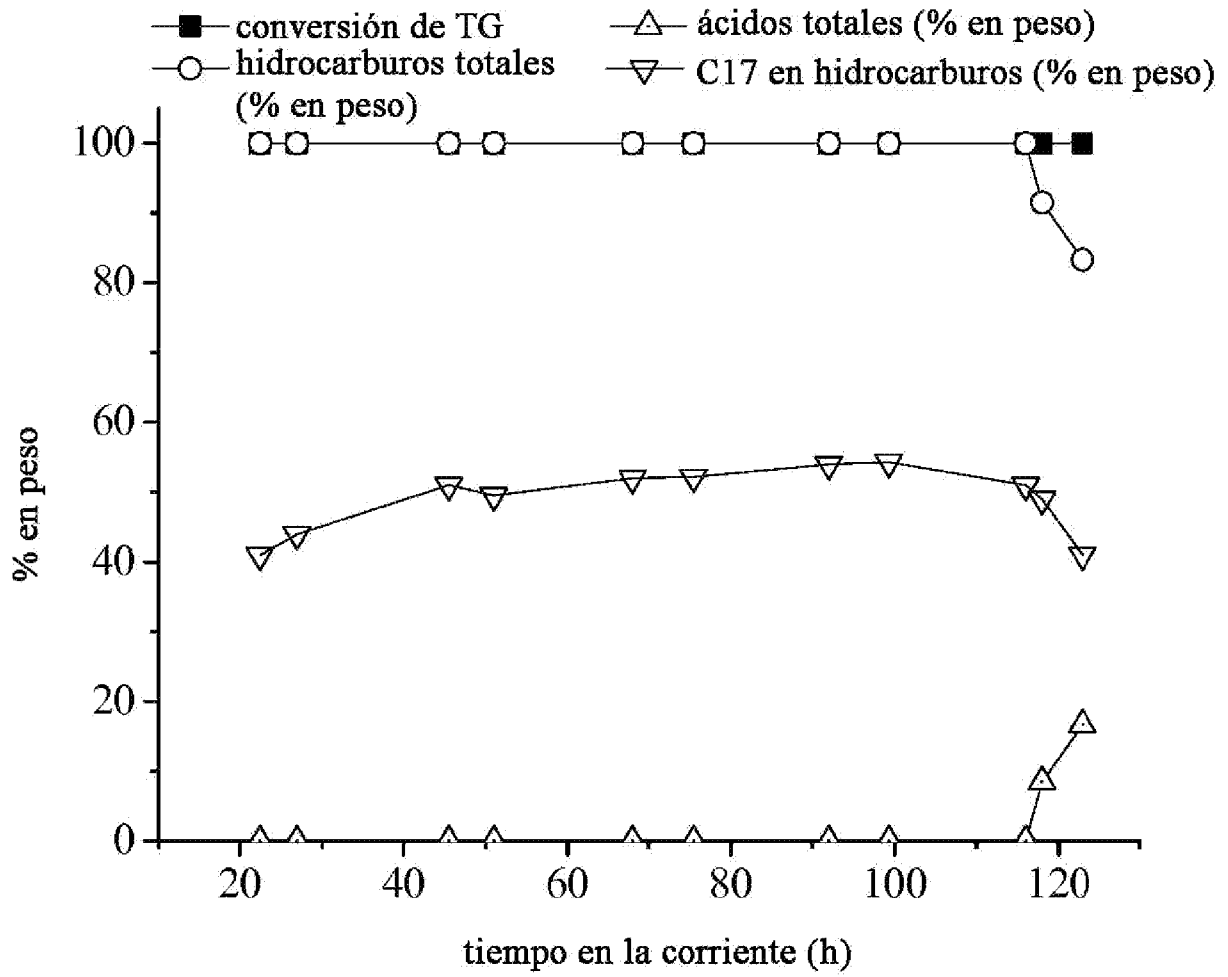


FIG. 9

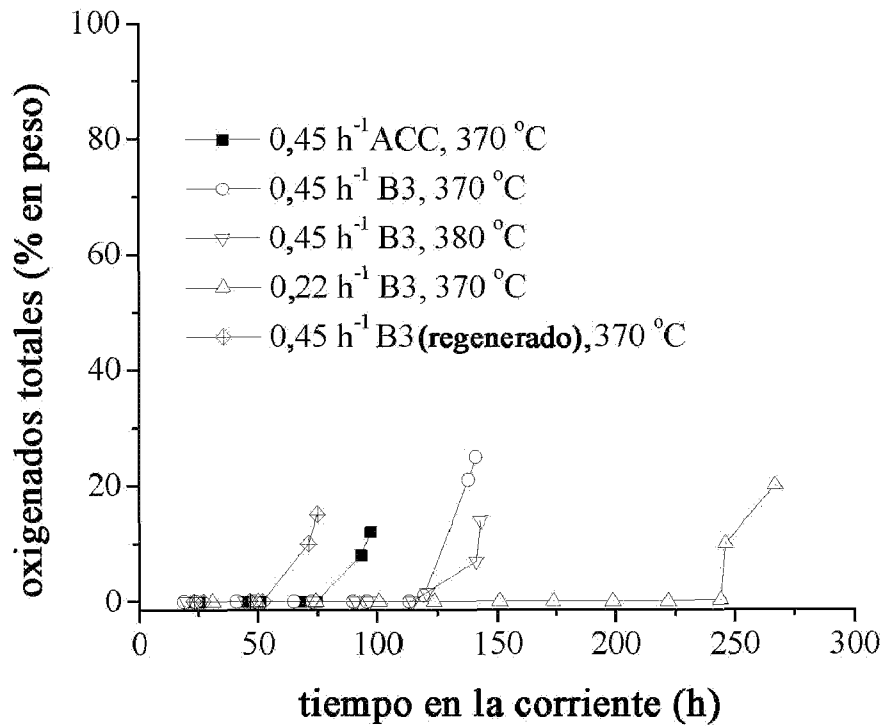
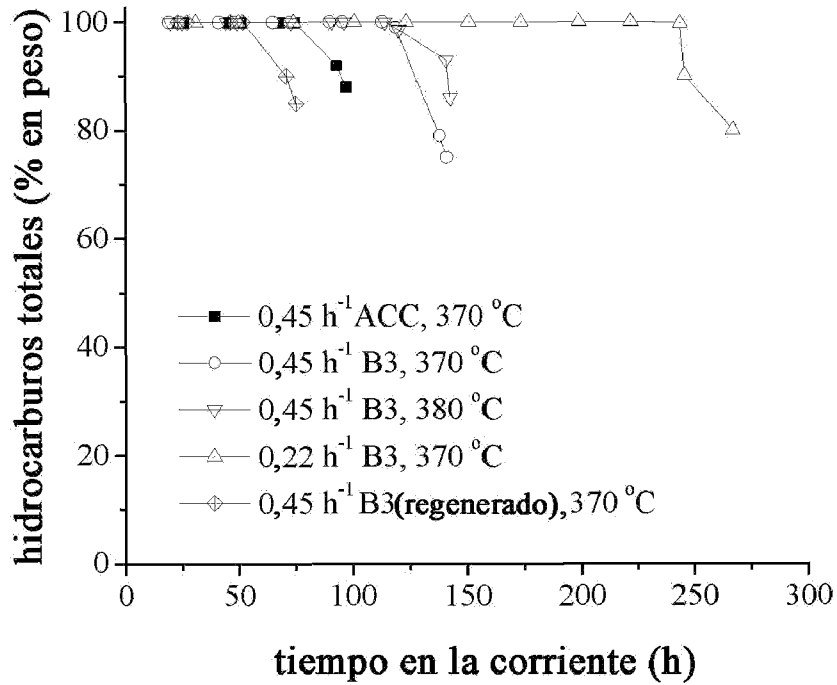


FIG. 10

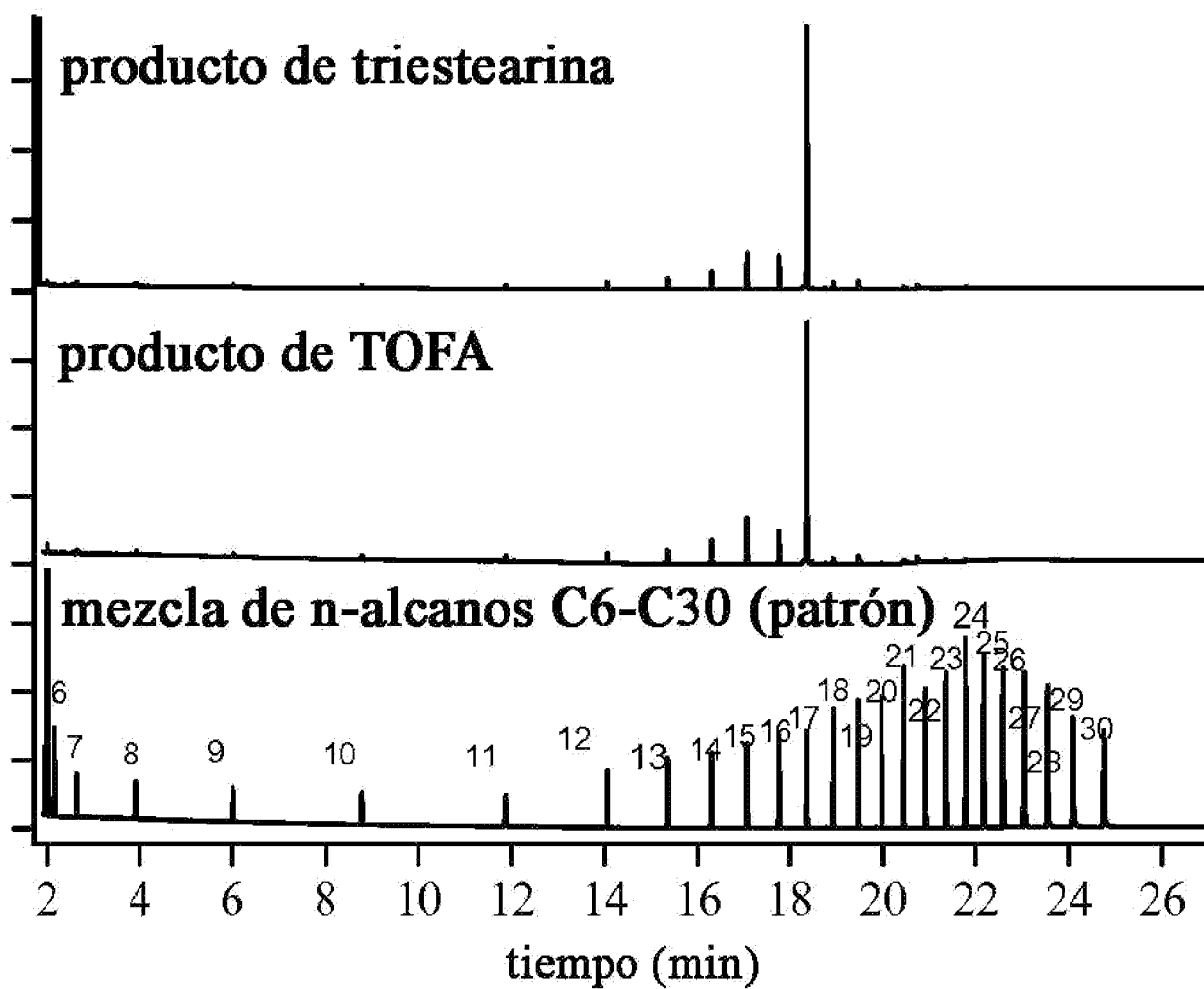


FIG. 11

