

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 007**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 67/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2020 PCT/CN2020/073766**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020 WO20156421**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2020 E 20749511 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024 EP 3919588**

54 Título: **Método y sistema para preparar combustible mediante el uso de aceite y grasa biológicos de alto índice de acidez**

30 Prioridad:

01.02.2019 CN 201910104447
01.02.2019 CN 201920184673 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2025

73 Titular/es:

ECO BIO-GREASE TECHNOLOGY COMPANY LIMITED (50.00%)
Unit 2302-2303, 23rd Floor, Tower 2The Quayside,77 Hoi Bun Road, Kwun Tong Hong Kong, CN y TIANJIN UNIVERSITY (50.00%)

72 Inventor/es:

XU, BIN;
SIU, KAM SHING;
XU, CHUNJIAN y HE, YONGCHAO

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 997 007 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método y sistema para preparar combustible mediante el uso de aceite y grasa biológicos de alto índice de acidez

5 **Antecedentes**

La presente invención pertenece al campo técnico de la regeneración de energía, y se refiere particularmente a un método y un sistema para preparar combustible usando grasa biológica de alto índice de acidez.

10 En cuanto a la tecnología de hidrogenación directa, el documento WO 2009/039347 enseña una técnica de producción de componentes diésel a partir de materia prima biorrenovable en un proceso de dos etapas de hidrodeseoxigenación e hidroisomerización. El documento US 2006/0207166 enseña una técnica de hidrodeseoxigenación e hidroisomerización simultáneas. Un inconveniente común de estas tecnologías radica en la escasa estabilidad de los catalizadores, el alto consumo de hidrógeno de los procesos y los problemas de corrosión de los equipos, especialmente en los problemas generados en el procesamiento de aceites vegetales y grasas animales con alto contenido de oxígeno y alto índice de acidez.

20 En particular, la tecnología de hidrogenación directa está limitada por el límite superior de ácidos alifáticos libres en la materia prima. Se ha publicado una referencia que describe la hidrorrefinación directa de ácidos alifáticos libres al 15 %, el contenido más alto en la técnica hasta el momento, para producir combustibles de hidrocarburos (Yanyong Liu y col., Chem. Lett. 2009, 38, 552).

25 Al mismo tiempo, existen otras tecnologías en la técnica anterior para preparar biodiésel a partir de grasa biológica. Por ejemplo, el documento US 2006/0186020 describe un método para la refinación conjunta de aceite vegetal y petróleo crudo, en donde el contenido de aceite vegetal está entre el 1 % y el 75 %, pero este método no usa el aceite vegetal solo. Además, el problema de la refinación conjunta es que la fluidez del componente de parafina normal producido en el proceso de hidrogenación es deficiente a baja temperatura, lo que puede afectar al rendimiento a baja temperatura del producto diésel final y puede afectar al efecto de desulfuración y refinación del diésel petroquímico.

30 En general, aunque existen muchos enfoques y resultados de investigación para procesar y preparar combustibles con grasa biológica de alto índice de acidez como materia prima, todavía existen en la técnica anterior problemas tales como la baja estabilidad del catalizador, la corrosión de los dispositivos y el alto consumo de hidrógeno.

35 Mientras tanto, existen otras tecnologías para preparar biodiésel usando grasa biológica en la técnica anterior. Por ejemplo, el documento CN102492455A propone una técnica de desoxigenación dual para la desoxigenación por craqueo catalítico-hidrodeseoxigenación catalítica. Esta tecnología está limitada por el cambio incesante en el componente de aceite de alimentación. Una vez que el componente de la materia prima se vuelve más pesado, el fondo de la torre de la columna de desoxigenación por craqueo catalítico requiere una temperatura más alta para asegurar un determinado rendimiento de la fracción superior, lo que sin embargo causa graves problemas de agregación o coquización del aceite pesado en el fondo de la torre simultáneamente.

45 A modo de otro ejemplo, el documento WO 2008/103204 A2 propone una desoxigenación en dos etapas, concretamente, un proceso de hidrólisis térmica seguido de un proceso de desoxigenación catalítica. Específicamente, el documento WO 2008/103204 A2 se refiere a procesos para la conversión directa de reservas de combustible de biomasa lipídica en combustible. En particular, el documento WO 2008/103204 A2 proporciona un proceso para la conversión directa de grasas animales en combustibles para transporte adecuados como reemplazo de combustibles para transporte derivados del petróleo. En una realización, el método comprende las etapas de hidrolizar una biomasa lipídica para formar ácidos grasos libres, desoxigenar catalíticamente los ácidos grasos libres para formar n-alcanos y reformar al menos una parte de los n-alcanos en una mezcla de compuestos en la longitud de cadena, conformaciones y relación correctas para ser combustibles para transporte útiles. Particularmente, el producto preparado según la invención comprende mezclas de compuestos de hidrocarburos seleccionados del grupo que consiste en n-alcanos, isoalcanos, aromáticos, cicloalcanos y combinaciones de los mismos. Nada en el documento WO 2008/103204 A2 sugiere un proceso de desoxigenación de 3 etapas.

55 **Resumen**

60 En la parte de resumen se introduce una serie de formas simplificadas de conceptos, que se ilustrarán más detalladamente en la parte de la descripción detallada. El resumen de la presente invención no pretende definir las características clave ni las características técnicas esenciales de la solución técnica reivindicada, y mucho menos determinar el alcance de protección de la misma.

65 Para superar los problemas anteriores, la presente invención proporciona un método para preparar combustible usando grasa biológica de alto índice de acidez. El método es preferiblemente capaz de producir un combustible de biomasa de primera calidad adecuado como componente de mezcla diésel que es comparable al componente de combustible obtenido a partir del refinado de petróleo crudo.

En particular, la presente invención proporciona un método para preparar combustible usando grasa biológica de alto índice de acidez. Con la grasa biológica de alto índice de acidez como materia prima, el método comprende:

- 5 (a) someter la grasa biológica de alto índice de acidez a una reacción de desoxigenación por craqueo térmico en condiciones de calentamiento;
- (b) someter el producto de la etapa (a) a destilación al vacío para separar el agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez y un componente pesado;
- 10 (c) someter la fracción de alto índice de acidez obtenida en la etapa (b) a una reacción de desoxigenación por craqueo catalítico para separar el agua y el gas no condensable, en donde la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico se realiza en presencia de un catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico en condiciones de calentamiento; y
- 15 (d) someter una mezcla del producto obtenido en la etapa (c), la fracción de bajo índice de acidez obtenida en la etapa (b) e hidrógeno a una reacción de hidrodeshidrogenación catalítica, en donde la reacción de hidrodeshidrogenación catalítica se realiza en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación en condiciones de calentamiento;

20 en donde la grasa biológica de alto índice de acidez tiene un índice de acidez de ≥ 80 mg de KOH/g o un contenido de ácidos grasos libres de ≥ 40 %;

en donde la fracción de alto índice de acidez obtenida en la etapa (b) tiene un índice de acidez en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g; y

25 en donde la fracción de bajo índice de acidez tiene un índice de acidez en el intervalo de 10 a 50 mg de KOH/g.

Para cumplir con los requisitos de aplicación práctica, el método puede comprender además: (e) fraccionar el producto de la etapa (d) para obtener un componente de gasolina, un componente diésel y un componente pesado de >365 °C, en donde el componente pesado de >365 °C se mezcla con la fracción de alto índice de acidez de la etapa (b) como parte de la materia prima para la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico.

30 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema para preparar combustible usando grasa biológica de alto índice de acidez, que comprende:

35 un reactor de craqueo térmico que recibe grasa biológica de alto índice de acidez y hace que la grasa biológica de alto índice de acidez experimente una reacción de desoxigenación por craqueo térmico en condiciones de calentamiento;

40 una columna de destilación al vacío conectada al reactor de craqueo térmico, que recibe un producto obtenido de la reacción de desoxigenación por craqueo térmico y que realiza una destilación al vacío para separar el agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez y un componente pesado;

45 un reactor de desoxigenación por craqueo catalítico conectado a la columna de destilación al vacío, que craquea y desoxigena catalíticamente la fracción de alto índice de acidez obtenida de la destilación al vacío para separar el agua y el gas no condensable en presencia de un catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico en condiciones de calentamiento; y

50 una columna de reacción de hidrorrefinación que recibe el producto del reactor de desoxigenación por craqueo catalítico y la fracción de bajo índice de acidez de la columna de destilación al vacío y los mezcla, y que realiza la reacción de hidrodeshidrogenación catalítica con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación en condiciones de calentamiento, y

en donde la grasa biológica de alto índice de acidez tiene un índice de acidez de ≥ 80 mg de KOH/g o un contenido de ácidos grasos libres de ≥ 40 %;

55 en donde la fracción de alto índice de acidez obtenida de la columna de destilación al vacío tiene un índice de acidez en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g; y

en donde la fracción de bajo índice de acidez tiene un índice de acidez en el intervalo de 10 a 50 mg de KOH/g.

60 Para cumplir con los requisitos de aplicación práctica, el sistema puede comprender además una columna de destilación atmosférica, conectada a la columna de reacción de hidrorrefinación, para fraccionar el producto de la columna de reacción de hidrorrefinación. Además, el sistema también puede incluir un precalentador conectado al reactor de craqueo térmico para precalentar la grasa biológica de alto índice de acidez que entra en el reactor de craqueo térmico.

65

El método y el sistema según la presente invención procesan la grasa biológica de alto índice de acidez, preferiblemente la grasa biológica de alto índice de acidez residual con etapas de desoxigenación triples, es decir, desoxigenación por craqueo térmico-desoxigenación por craqueo catalítico-hidrodeseoxigenación catalítica. Además, la desoxigenación por craqueo térmico-desoxigenación por craqueo catalítico-hidrodeseoxigenación catalítica de la presente invención se puede llevar a cabo no solo de manera continua, sino también por separado, es decir, de manera continua o intermitente, respectivamente, dependiendo de las condiciones operativas en uso real. En la presente invención, también es posible utilizar de manera integral el residuo de desecho generado y el gas no condensable para calentamiento de tal modo que todo el proceso de producción ahorre más energía y sea más respetuoso con el medio ambiente.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos se incorporan en la presente memoria como parte de la presente invención para la comprensión de la presente invención. Los dibujos ilustran realizaciones y descripciones para explicar el principio de la presente invención.

La figura 1 ilustra una realización de un sistema según la presente invención.

Descripciones de los números de referencia de los componentes principales:

1. Precalentador
2. Reactor de craqueo térmico
3. Columna de destilación al vacío
4. Reactor de desoxigenación por craqueo catalítico
5. Columna de reacción de hidrorrefinación
6. Columna de destilación atmosférica

Descripción detallada

En la siguiente descripción se exponen numerosos detalles específicos para proporcionar una comprensión más completa de la presente invención. Sin embargo, resulta obvio para los expertos en esta técnica que la presente invención puede implementarse sin uno o más de estos detalles. Algunas características técnicas ya conocidas en esta técnica no se describen en otros ejemplos.

Las presiones descritas en la presente memoria son presiones manométricas.

La presente invención se refiere a un método para preparar combustible usando grasa biológica de alto índice de acidez, y el método puede comprender: (a) someter la grasa biológica de alto índice de acidez a una reacción de desoxigenación por craqueo térmico en condiciones de calentamiento;

(b) someter el producto de la etapa (a) a destilación al vacío para separar el agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez y un componente pesado;

(c) someter la fracción de alto índice de acidez obtenida en la etapa (b) a una reacción de desoxigenación por craqueo catalítico en presencia de un catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico en condiciones de calentamiento para separar el agua y el gas no condensable; y

(d) someter una mezcla del producto obtenido en la etapa (c) y la fracción de bajo índice de acidez obtenida en la etapa (b) con hidrógeno a una reacción de hidrodeseoxigenación catalítica en presencia de un catalizador de hidrodeseoxigenación en condiciones de calentamiento.

La presente invención adopta un proceso de desoxigenación triple, es decir, una desoxigenación por craqueo térmico-desoxigenación por craqueo catalítico-hidrodeseoxigenación catalítica. La técnica de combinación de craqueo térmico y destilación al vacío se usa para tratar la grasa biológica de alto índice de acidez, lo que puede eliminar algunos elementos de oxígeno en las materias primas, reducir los índices de acidez, la densidad y la viscosidad de las materias primas, y separar la grasa biológica en agua, la fracción de alto índice de acidez y la fracción de bajo índice de acidez y el componente pesado. La fracción de bajo índice de acidez se puede usar directamente como una de las materias primas para la reacción de hidrodeseoxigenación catalítica, y los elementos de oxígeno de la fracción de alto índice de acidez se pueden eliminar además mediante la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico, reduciendo así su índice de acidez a un nivel inferior (por ejemplo, <50 mg de KOH/g). Finalmente, los elementos de oxígeno restantes se eliminan mediante la reacción de hidrodeseoxigenación catalítica. Dado que no se requiere hidrógeno en las etapas

de desoxigenación por craqueo térmico y desoxigenación por craqueo catalítico, y se eliminan la mayoría de los elementos de oxígeno, el consumo de hidrógeno se puede reducir en gran medida y las condiciones operativas de hidrogenación son más suaves que la hidrogenación directa para grasa biológica en la etapa de hidrodeseoxigenación catalítica posterior.

En la etapa de craqueo térmico y desoxigenación, algunos ácidos alifáticos experimentan reacciones tales como descarboxilación, degradación e isomerización a altas temperaturas para formar alcanos y alquenos, cetonas, agua, CO₂, CO, hidrógeno, metano, etano y similares, reduciendo de esta manera el índice de acidez, la densidad y la viscosidad, lo que es beneficioso para el siguiente tratamiento de la grasa.

En la etapa de desoxigenación por craqueo catalítico y reducción del índice de acidez, los ácidos alifáticos restantes en la fracción de alto índice de acidez se desoxigenan parcialmente mediante descarboxilación o descarboxilación para generar CO₂, CO, H₂O y alcanos o alquenos. Mediante esta etapa, el índice de acidez se puede reducir a un nivel inferior (por ejemplo, <50 mg de KOH/g).

En la etapa de hidrodeseoxigenación catalítica, el triglicérido se somete a reacciones de saturación por hidrogenación, hidrod Descarboxilación, hidrod Descarboxilación e hidrodeseoxigenación para formar parafinas normales. La reacción de hidrodeseoxigenación puede eliminar además la fracción que contiene oxígeno que no se ha eliminado en el proceso anterior y, simultáneamente, saturar la olefina producida en el proceso de desoxigenación por craqueo térmico-desoxigenación por craqueo catalítico para obtener un producto con alta estabilidad.

El combustible preparado por la presente invención se denomina generalmente combustible de biomasa, es decir, un sólido, líquido o gas compuesto o extraído de biomasa, y la denominada biomasa se refiere a un producto de vida orgánica o del metabolismo de vida orgánica. En una realización preferida, el biodiésel de la presente invención es comparable a los componentes del diésel de petróleo refinado a partir de materias primas petroquímicas (por ejemplo, petróleo crudo), ambos de los cuales son altamente compatibles, totalmente armonizables y mezclados para producir combustible diésel con propiedades y ámbito de aplicación equivalentes al diésel de petróleo.

Según una realización preferida de la presente invención, las etapas (a), (b) y (d) se llevan a cabo de manera continua, y la etapa (c) se lleva a cabo de manera continua o intermitente.

Según una realización preferida de la presente invención, la operación intermitente de la etapa (c) puede emplear una reacción de circulación en tanque de destilación múltiple.

Según una realización preferida de la invención, la operación continua de la etapa (c) puede emplear una reacción de destilación catalítica continua.

La presente invención se basa principalmente en tres etapas de desoxigenación por craqueo térmico, desoxigenación por craqueo catalítico e hidrodeseoxigenación catalítica. La combinación de las tres etapas es muy flexible, y no solo puede llevarse a cabo de manera continua, sino también por separado. Específicamente, tres zonas de reacción, una primera zona de reacción en la que se produce la reacción de desoxigenación por craqueo térmico (etapa (a)) y la destilación a presión reducida (etapa (b)), una segunda zona de reacción en la que se produce la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico (etapa (c)), y una tercera zona de reacción en la que se produce la reacción de hidrodeseoxigenación catalítica (etapa (d)), pueden funcionar de manera continua o intermitente, respectivamente, dependiendo de las condiciones operativas de la aplicación real.

En aplicaciones industriales, tanto las etapas de desoxigenación por craqueo térmico como de destilación al vacío en la primera zona de reacción y la etapa de hidrodeseoxigenación catalítica en la tercera zona de reacción se llevan a cabo preferiblemente de manera continua, con las ventajas de condiciones de reacción estables y productos estables. La etapa de desoxigenación por craqueo catalítico en la segunda zona de reacción se puede llevar a cabo de manera intermitente o continua. Por ejemplo, la etapa de desoxigenación por craqueo catalítico se puede llevar a cabo mediante una operación de circulación en tanque de destilación múltiple o una operación de destilación catalítica continua. Preferiblemente, la etapa de desoxigenación por craqueo catalítico emplea una operación de destilación catalítica continua.

Según una realización preferida de la presente invención, la grasa biológica de alto índice de acidez puede ser de origen animal, de origen vegetal, de origen microbiano o una mezcla de los anteriores. La grasa biológica de alto índice de acidez puede ser grasa biológica de alto índice de acidez residual. La grasa biológica de alto índice de acidez tiene un índice de acidez de ≥ 80 mg de KOH/g o un contenido de ácidos grasos libres de ≥ 40 %. El ácido graso libre es un ácido graso en estado libre producido a partir de grasa biológica.

La grasa biológica puede incluir un origen animal, un origen vegetal, un origen microbiano o una mezcla de los anteriores. Se puede usar grasa biológica industrial o no comestible. La grasa biológica es rica en triglicéridos y ácidos alifáticos libres. El ácido graso normalmente tiene una longitud de cadena de C12-C24, principalmente C16 y C18. Los ejemplos de grasa biológica incluyen, a modo de ejemplo y sin limitación, aceite de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de jatrofa, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de

microalgas, sebo, manteca de cerdo, mantequilla, grasa de ave, aceite de pescado y aceite de cocina usado. En una realización, se prefieren aceites y grasas vegetales como materia prima.

5 Según una realización preferida de la presente invención, la condición de calentamiento en la etapa (a) puede ser de 100 °C a 600 °C.

Según una realización preferida de la presente invención, la grasa biológica de alto índice de acidez en la etapa (a) puede someterse a desoxigenación por craqueo térmico durante 1 a 60 minutos.

10 Según una realización preferida de la presente invención, los productos de la etapa (a) pueden comprender olefinas, alcanos, cetonas, ácidos alifáticos, alcoholes alifáticos, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.

La fracción de alto índice de acidez obtenida en la etapa (b) tiene un índice de acidez en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g, y la fracción de bajo índice de acidez tiene un índice de acidez en el intervalo de 10 a 50 mg de KOH/g.

15 Según una realización preferida de la presente invención, los productos de la etapa (b) pueden comprender agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez, un componente pesado, dióxido de carbono y monóxido de carbono.

20 Según una realización preferida de la presente invención, el componente pesado de la etapa (b) se puede tratar como un material de desecho o mezclarse con una materia prima como la materia prima para la etapa (a).

Según una realización preferida de la presente invención, la etapa (b) se puede realizar a una presión de -0,05 MPa a -0,3 MPa.

25 Según una realización preferida de la presente invención, la destilación al vacío de la etapa (b) se puede realizar a una temperatura que varía de 100 °C a 500 °C.

30 Según una realización preferida de la presente invención, el catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico de la etapa (c) puede seleccionarse del grupo que consiste en alúmina, tamices moleculares, carburo de silicio o mezclas de los mismos.

Según una realización preferida de la presente invención, la etapa (c) se puede realizar a una temperatura que varía de 100 °C a 500 °C.

35 Según una realización preferida de la presente invención, la etapa (d) se puede realizar a una temperatura que varía de 200 °C a 400 °C, una presión parcial de hidrógeno de 1 MPa a 6 MPa, una velocidad espacial volumétrica de 0,5 h⁻¹ a 4,0 h⁻¹ y una relación volumétrica de hidrógeno-aceite de 200 a 1200:1.

40 Según una realización preferida de la presente invención, el método de la invención puede comprender además: (e) fraccionar el producto de la etapa (d) para obtener un componente de gasolina, un componente diésel y un componente pesado de >365 °C.

45 Según una realización preferida de la presente invención, el componente pesado de >365 °C se puede mezclar con la fracción de alto índice de acidez de la etapa (b) como parte de la materia prima para la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico.

Según una realización preferida de la presente invención, la etapa (a) puede comprender además una etapa de precalentamiento de la grasa biológica de alto índice de acidez.

50 Según una realización preferida de la presente invención, el catalizador de hidrodeseoxigenación es un catalizador metálico soportado o un sulfuro metálico.

55 Según una realización preferida de la presente invención, la reacción de destilación catalítica continua separa el agua y el gas no condensable para obtener la fracción como materia prima para la reacción de hidrodeseoxigenación catalítica en la etapa (d).

Según una realización preferida de la presente invención, el producto de la etapa (c) tiene un índice de acidez < 50 mg de KOH/g.

60 La presente invención también se refiere a un sistema para preparar combustible usando grasa biológica de alto índice de acidez. Comprende: un reactor 2 de craqueo térmico que recibe grasa biológica de alto índice de acidez y hace que la grasa biológica de alto índice de acidez experimente una reacción de desoxigenación por craqueo térmico en condiciones de calentamiento; una columna 3 de destilación al vacío conectada al reactor 2 de craqueo térmico, que recibe un producto obtenido de la reacción de desoxigenación por craqueo térmico y que realiza una destilación al vacío para separar el agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez y un

65

- componente pesado; un reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico conectado a la columna 3 de destilación al vacío, en donde la fracción de alto índice de acidez obtenida de la destilación al vacío se somete a una desoxigenación por craqueo catalítico para separar el agua y el gas no condensable en presencia del catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico en condiciones de calentamiento; una columna 5 de reacción de hidrorrefinación conectada al reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico y la columna 3 de destilación al vacío, que recibe el producto del reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico y la fracción de bajo índice de acidez de la columna 3 de destilación al vacío y los mezcla, y que realiza la reacción de hidrodeseoxigenación catalítica con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeseoxigenación en condiciones de calentamiento.
- Según una realización preferida de la presente invención, el reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico puede emplear un tanque de destilación múltiple o una columna de destilación catalítica. Más preferiblemente, el reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico emplea una columna de destilación catalítica. La fracción de alto índice de acidez de la columna 3 de destilación al vacío se somete a la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico en la columna de destilación catalítica para obtener una fracción superior y una fracción de fondo con un nivel más bajo de índice de acidez (por ejemplo, <50 mg de KOH/g), que cumple con el requisito de índice de acidez de la alimentación en la etapa de hidrodeseoxigenación catalítica posterior. En algunos casos, sin embargo, las realizaciones de la invención también pueden reemplazar la columna de destilación catalítica por el tanque de destilación múltiple.
- Según una realización preferida de la presente invención, las condiciones de calentamiento en el reactor 2 de craqueo térmico pueden ser de 100 °C a 600 °C, y el tiempo de residencia de la grasa biológica de alto índice de acidez en el reactor 2 de craqueo térmico puede ser de 1 a 60 minutos.
- Según una realización preferida de la presente invención, los productos del reactor 2 de craqueo térmico pueden comprender olefinas, alcanos, cetonas, ácidos alifáticos, alcoholes alifáticos, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua.
- La fracción de alto índice de acidez obtenida de la columna 3 de destilación al vacío puede tener un índice de acidez en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g, y la fracción de bajo índice de acidez puede tener un índice de acidez en el intervalo de 10 a 50 mg de KOH/g.
- Según una realización preferida de la presente invención, los productos de la columna 3 de destilación al vacío pueden comprender agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez, un componente pesado, dióxido de carbono, monóxido de carbono. Preferiblemente, el componente pesado puede tratarse como un material de desecho o mezclarse con una materia prima como materia prima para el reactor 2 de craqueo térmico.
- Según una realización preferida de la presente invención, la presión en la columna 3 de destilación al vacío puede ser de -0,05 MPa a -0,3 MPa, y la temperatura puede ser de 200 °C a 500 °C.
- Según una realización preferida de la presente invención, el catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico puede seleccionarse del grupo que consiste en alúmina, tamices moleculares, carburo de silicio o mezclas de los mismos.
- Según una realización preferida de la presente invención, el reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico puede calentarse a una temperatura que varía de 100 °C a 500 °C.
- Según una realización preferida de la presente invención, el catalizador de hidrodeseoxigenación puede ser un catalizador metálico soportado o un sulfuro metálico.
- Según una realización preferida de la presente invención, la columna 5 de reacción de hidrorrefinación puede tener una condición de calentamiento de 200 °C a 400 °C, una presión parcial de hidrógeno de 1 MPa a 6 MPa, una velocidad espacial volumétrica de 0,5 h⁻¹ a 4,0 h⁻¹ y una relación volumétrica de hidrógeno-aceite de 200 a 1200:1.
- Según una realización preferida de la presente invención, el sistema puede comprender además una columna 6 de destilación atmosférica conectada a la columna 5 de reacción de hidrorrefinación para fraccionar el producto de la columna 6 de reacción de hidrorrefinación para obtener un componente de gasolina, un componente diésel y un componente pesado >365 °C.
- Según una realización preferida de la presente invención, el componente pesado de >365 °C se puede mezclar con la fracción de alto índice de acidez obtenida de la columna 3 de destilación al vacío como parte de la alimentación al reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico.
- Según una realización preferida de la presente invención, el sistema puede comprender además un precalentador 1 conectado al reactor 2 de craqueo térmico para precalentar la grasa biológica de alto índice de acidez que entra en el reactor 2 de craqueo térmico.

Según una realización preferida de la presente invención, el producto del reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico tiene un índice de acidez de <50 mg KOH/g.

5 Una realización específica del sistema de la presente invención se describirá con más detalle en relación con la figura 1.

Después de que la grasa biológica de alto índice de acidez se inyecta en el precalentador 1 para realizar la gasificación, la reacción de desoxigenación por craqueo térmico se realiza en la columna 2 de reacción de craqueo térmico. A continuación, el producto obtenido en la columna 2 de reacción de craqueo térmico se suministra a la columna 3 de destilación al vacío para realizar la destilación a presión reducida. Los productos separados comprenden agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez y un componente pesado. La fracción de alto índice de acidez obtenida de la separación por destilación al vacío se inyecta en el reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico donde se realiza la reacción de desoxigenación catalítica. A continuación, la fracción de bajo índice de acidez de la columna 3 de destilación al vacío y el producto del reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico se mezclan con hidrógeno y se hacen reaccionar en la columna 5 de reacción de hidrorrefinación dotada del catalizador de hidrodeseoxigenación. Finalmente, la fracción mixta obtenida por la columna 5 de reacción de hidrorrefinación se suministra a la columna 6 de destilación atmosférica y se fracciona para obtener un componente de gasolina, un componente diésel y un componente pesado (>365 °C). El componente pesado (>365 °C) se puede mezclar con la fracción de alto índice de acidez de la columna 3 de destilación al vacío como parte de la alimentación al reactor 4 de desoxigenación por craqueo catalítico.

La invención tiene la ventaja de que el índice de acidez de la grasa biológica se puede reducir a un nivel operativo mediante un proceso de desoxigenación doble, es decir, desoxigenación por craqueo térmico y desoxigenación por craqueo catalítico. A continuación se realiza la reacción de hidrodeseoxigenación, con condiciones de reacción suaves (baja presión parcial de hidrógeno y baja temperatura de reacción). El catalizador tiene buena estabilidad y bajo consumo de hidrógeno, y puede evitar problemas de corrosión del dispositivo.

Ejemplo 1

30 Se usa aceite de lodo de palma como materia prima para el método de la invención.

Las propiedades básicas y el intervalo de destilación del aceite de lodo de palma se muestran en la Tabla 1. El aceite de lodo de palma es un sólido a temperatura ambiente y no se puede procesar mediante técnicas de hidrogenación directa de la técnica anterior debido a su alto índice de acidez (como se ha mencionado anteriormente, la técnica anterior solo enseña la hidrorrefinación directa de hasta un 15 % de ácidos alifáticos libres para la producción de combustibles de hidrocarburos). Sin embargo, el aceite de lodo de palma se puede procesar mediante el uso del método de la presente invención.

Tabla 1. Características básicas del aceite de lodo de palma

Elementos de prueba	Unidad	Aceite de alimentación
Densidad (20 °C)	kg/m ³	898,8
Viscosidad en movimiento (50 °C)	mm ² /s	17,56
Índice de acidez total	mg de KOH/g	173,28
Contenido de azufre	mg/kg	110
Contenido de nitrógeno	mg/kg	580
Temperatura de recuperación del 50 %	°C	370
Temperatura de recuperación del 50 %	°C	442
Punto de ebullición final	°C	467

Después de inyectar el aceite de lodo de palma en el precalentador para realizar la gasificación, la reacción de desoxigenación por craqueo térmico se realiza en la columna de reacción de craqueo térmico. La temperatura de craqueo térmico se controla entre 100 °C y 600 °C. Con una determinada cantidad de nitrógeno introducido como gas portador, la presión en la parte superior de la torre se controla entre 0 y 2 MPa, y el tiempo de residencia del aceite en la columna de reacción se encuentra entre 5 y 60 minutos. A continuación, el producto obtenido por desoxigenación por craqueo térmico se somete a destilación al vacío para separar el agua, una fracción de alto índice de acidez (80-120 mg de KOH/g) y una fracción de bajo índice de acidez (10-50 mg de KOH/g) según la temperatura de la fracción. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Distribución del producto bajo destilación al vacío después de la reacción de desoxigenación por craqueo térmico

Agua	Fracción de alto índice de acidez, 80-120 mg de KOH/g	Fracción de bajo índice de acidez 10-50 mg de KOH/g	Componente pesado	Gas no condensable

4 %	71 %	18 %	2 %	5 %
-----	------	------	-----	-----

Se puede conocer a partir de la comparación de la Tabla 1 y la Tabla 2 que mediante las etapas de desoxigenación por craqueo térmico y destilación al vacío del método de la presente invención, el oxígeno contenido en el aceite de alimentación se puede eliminar en forma de agua, reduciendo así la eliminación de oxígeno durante el tratamiento posterior y prolongando la vida del catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico y del catalizador de hidrodeseoxigenación.

La fracción de alto índice de acidez obtenida a partir de la separación por destilación al vacío se inyecta en el fondo de la torre de la columna de destilación catalítica y se somete a la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico en la columna de destilación catalítica después del calentamiento y la gasificación. La temperatura del fondo de la torre de la columna de destilación catalítica se controla entre 100 °C a 600 °C. La relación entre el catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico y el aceite de alimentación se controla entre 1 y 20 (relación en peso). La relación entre la fracción superior y la fracción del fondo de la torre de la columna de destilación catalítica se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Distribución de productos de la desoxigenación por craqueo catalítico

Fracción superior	Fracción del fondo de la torre	Agua	Gas no condensable
70 %	24,2 %	1,8 %	4 %

A continuación, la fracción de bajo índice de acidez obtenida de la separación por destilación al vacío y la fracción superior y la fracción del fondo de la torre de la columna de destilación catalítica se mezclan con hidrógeno y, a continuación, se hacen reaccionar a través de una columna de reacción en la que se proporciona un catalizador de hidrodeseoxigenación. Se usa un metal soportado o un sulfuro de metal como catalizador de hidrodeseoxigenación. Las condiciones de reacción restantes se muestran en la Tabla 4, y el análisis de la composición del combustible limpio resultante se muestra en la Tabla 5.

Tabla 4. Condiciones de hidrodeseoxigenación

Presión parcial de hidrógeno	MPa	5,5
Velocidad espacial volumétrica	h ⁻¹	0,5
Relación volumétrica de hidrógeno-aceite		600
Temperatura de reacción	°C	350
Rendimiento líquido	%	97

Tabla 5. Análisis de componentes del combustible limpio

Aspecto	Transparente
Índice de acidez, mg de KOH/g	0,43
Densidad (20 °C), kg/m ³	780,0
Intervalo de destilación	
Punto de ebullición inicial, °C	126
Temperatura de recuperación del 10 %, °C	160
Temperatura de recuperación del 20 %, °C	187
Temperatura de recuperación del 30 %, °C	224
Temperatura de recuperación del 40 %, °C	249
Temperatura de recuperación del 50 %, °C	268
Temperatura de recuperación del 60 %, °C	288
Temperatura de recuperación del 70 %, °C	306
Intervalo de destilación	
Temperatura de recuperación del 80 %, °C	331
Temperatura de recuperación del 90 %, °C	362
Punto de ebullición final	374

Como se muestra en la Tabla 5, después de someter el aceite de lodo de palma a la desoxigenación por craqueo térmico y la desoxigenación por craqueo catalítico y, a continuación, al tratamiento de hidrodeseoxigenación, el índice de acidez de la fracción obtenida se reduce a 0,43 mg de KOH/g, que es mucho menor que el valor estándar del estándar de biodiésel (BD100) de China. El combustible limpio obtenido a partir del aceite de lodo de palma es de hecho un excelente componente de mezcla de diésel según el método de la presente invención.

El alcance de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar combustible usando grasa biológica de alto índice de acidez, que comprende:
- 5 (a) someter la grasa biológica de alto índice de acidez a una reacción de desoxigenación por craqueo térmico en condiciones de calentamiento;
- (b) someter el producto de la etapa (a) a destilación al vacío para separar el agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez y un componente pesado;
- 10 (c) someter la fracción de alto índice de acidez obtenida en la etapa (b) a una reacción de desoxigenación por craqueo catalítico para separar el agua y el gas no condensable, en donde la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico se realiza en presencia de un catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico en condiciones de calentamiento; y
- (d) someter una mezcla del producto obtenido en la etapa (c), la fracción de bajo índice de acidez obtenida en la etapa (b) e hidrógeno a una reacción de hidrodeshidrogenación catalítica, en donde la reacción catalítica de hidrodeshidrogenación se realiza en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación en condiciones de calentamiento;
- 15 en donde la grasa biológica de alto índice de acidez tiene un índice de acidez de ≥ 80 mg de KOH/g o un contenido de ácidos grasos libres de ≥ 40 %;
- 20 en donde la fracción de alto índice de acidez obtenida en la etapa (b) tiene un índice de acidez en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g; y
- en donde la fracción de bajo índice de acidez tiene un índice de acidez en el intervalo de 10 a 50 mg de KOH/g.
2. El método según la reivindicación 1, en donde:
- 25 -las etapas (a), (b) y (d) se llevan a cabo de forma continua,
- la etapa (c):
- 30 -se lleva a cabo de forma continua, o
- se lleva a cabo de forma intermitente.
3. El método según la reivindicación 2, en donde es aplicable al menos uno de los siguientes:
- 35 la operación intermitente de la etapa (c) emplea una reacción de circulación en tanque de destilación múltiple;
- la operación continua de la etapa (c) emplea una reacción de destilación catalítica continua.
4. El método según la reivindicación 1, en donde la grasa biológica de alto índice de acidez es de origen animal, origen vegetal, origen microbiano o una mezcla de los anteriores.
- 40
5. El método según la reivindicación 1, en donde es aplicable al menos uno de los siguientes:
- 45 la condición de calentamiento en la etapa (a) es de 100 °C a 600 °C;
- la grasa biológica de alto índice de acidez en la etapa (a) se somete a desoxigenación por craqueo térmico durante 1 a 60 minutos;
- los productos de la etapa (a) comprenden olefinas, alcanos, cetonas, ácidos alifáticos, alcoholes alifáticos, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua;
- los productos de la etapa (b) comprenden agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez, un componente pesado, dióxido de carbono y monóxido de carbono;
- 50 el componente pesado de la etapa (b) se puede tratar como material de desecho o mezclar con una materia prima como la materia prima para la etapa (a);
- la etapa (b) se realiza a una presión de -0,05 MPa a -0,3 MPa;
- la etapa (b) se realiza a una temperatura que varía de 100 °C a 500 °C;
- 55 el catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico de la etapa (c) se selecciona del grupo que consiste en alúmina, tamices moleculares, carburo de silicio o mezclas de los mismos;
- la etapa (c) se realiza a una temperatura que varía de 100 °C a 500 °C;
- la etapa (d) se realiza a una temperatura que varía de 200 °C a 400 °C, una presión parcial de hidrógeno de 1 MPa a 6 MPa, una velocidad espacial volumétrica de 0,5 h⁻¹ a 4,0 h⁻¹, y una relación volumétrica de hidrógeno-aceite de 200 a 1200:1;
- 60 la etapa (a) comprende además una etapa de precalentamiento de la grasa biológica de alto índice de acidez;
- el catalizador de hidrodeshidrogenación es un catalizador metálico soportado o un sulfuro metálico; y el producto obtenido en la etapa (c) tiene un índice de acidez de <50 mg de KOH/g.
- 65 6. El método según la reivindicación 1, que comprende además:

(e) fraccionar el producto de la etapa (d) para obtener un componente de gasolina, un componente diésel y un componente pesado de >365 °C.

5 7. El método según la reivindicación 6, en donde el componente pesado de >365 °C se mezcla con la fracción de alto índice de acidez de la etapa (b) como parte de la materia prima para la reacción de desoxigenación por craqueo catalítico.

10 8. El método según la reivindicación 3, en donde la fracción obtenida de la reacción de destilación catalítica continua de la etapa (c) se usa como materia prima para la reacción de hidrodeshidrogenación catalítica en la etapa (d).

15 9. Un sistema para preparar combustible usando grasa biológica de alto índice de acidez, que comprende:
 -un reactor de craqueo térmico que recibe grasa biológica de alto índice de acidez y hace que la grasa biológica de alto índice de acidez experimente una reacción de desoxigenación por craqueo térmico en condiciones de calentamiento;
 -una columna de destilación al vacío conectada al reactor de craqueo térmico, que recibe un producto obtenido de la reacción de desoxigenación por craqueo térmico y que realiza una destilación al vacío para separar el agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez y un componente pesado;
 -un reactor de desoxigenación por craqueo catalítico conectado a la columna de destilación al vacío, que craquea y desoxigena catalíticamente la fracción de alto índice de acidez obtenida de la destilación al vacío para separar el agua y el gas no condensable en presencia de un catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico en condiciones de calentamiento; y
 20 -una columna de reacción de hidrorrefinación que recibe el producto del reactor de desoxigenación por craqueo catalítico y la fracción de bajo índice de acidez de la columna de destilación al vacío y los mezcla, y que realiza la reacción de hidrodeshidrogenación catalítica con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación en condiciones de calentamiento; y
 25 en donde la grasa biológica de alto índice de acidez tiene un índice de acidez de ≥ 80 mg de KOH/g o un contenido de ácidos grasos libres de ≥ 40 %;
 en donde la fracción de alto índice de acidez obtenida de la columna de destilación al vacío tiene un índice de acidez en el intervalo de 80 a 120 mg de KOH/g; y
 en donde la fracción de bajo índice de acidez tiene un índice de acidez en el intervalo de 10 a 50 mg de KOH/g.

35 10. El sistema según la reivindicación 9, en donde es aplicable al menos uno de los siguientes:
 -el reactor de desoxigenación por craqueo catalítico está configurado para emplear un tanque de destilación múltiple o una columna de destilación catalítica;
 40 -el reactor de craqueo térmico está configurado para recibir grasa biológica de alto índice de acidez de una fuente animal, una fuente vegetal, una fuente microbiana o una mezcla de las anteriores;
 -el reactor de craqueo térmico está configurado para calentarse entre 100 °C a 600 °C, y el tiempo de residencia de la grasa biológica de alto índice de acidez en el reactor de craqueo térmico es de 1 a 60 minutos;
 45 -el reactor de craqueo térmico está configurado para producir productos que incluyen uno o más de olefinas, alcanos, cetonas, ácidos alifáticos, alcoholes alifáticos, monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua;
 -la columna de destilación al vacío está configurada para producir productos que incluyen uno o más de agua, una fracción de alto índice de acidez, una fracción de bajo índice de acidez, un componente pesado, dióxido de carbono y monóxido de carbono;
 50 -el reactor de craqueo térmico está configurado para recibir el componente pesado obtenido de la columna de destilación al vacío, y el componente pesado puede mezclarse con la materia prima;
 -la columna de destilación al vacío está configurada para someter el producto obtenido de la reacción de desoxigenación por craqueo térmico a una presión de entre -0,05 MPa a -0,3 MPa, y una temperatura de entre 200 °C a 500 °C;
 55 -el catalizador de desoxigenación por craqueo catalítico se selecciona del grupo que consiste en alúmina, tamices moleculares, carburo de silicio o mezclas de los mismos;
 -el reactor de desoxigenación por craqueo catalítico está configurado para calentarse a una temperatura que varía de 100 °C a 500 °C;
 60 -el catalizador de hidrodeshidrogenación es un catalizador metálico soportado o un sulfuro metálico; y

la columna de reacción de hidrorrefinación está configurada para someter el producto del reactor de desoxigenación por craqueo catalítico a una condición de calentamiento de 200 °C a 400 °C, una presión parcial de hidrógeno de 1 MPa a 6 MPa, una velocidad espacial volumétrica de 0,5 h⁻¹ a 4,0 h⁻¹ y una relación volumétrica de hidrógeno-aceite de 200 a 1200:1.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
11. El sistema según la reivindicación 9, en donde el sistema comprende además una columna de destilación atmosférica conectada a la columna de reacción de hidrorrefinación para fraccionar el producto de la columna de reacción de hidrorrefinación para obtener un componente de gasolina, un componente diésel y un componente pesado de >365 °C.
 12. El sistema según la reivindicación 11, en donde el reactor de desoxigenación por craqueo catalítico está configurado para recibir una mezcla que incluye un componente pesado de >365 °C con la fracción de alto índice de acidez obtenida de la columna de destilación al vacío.
 13. El sistema según la reivindicación 9, en donde el sistema comprende además un precalentador conectado al reactor de craqueo térmico para precalentar la grasa biológica de alto índice de acidez que entra en el reactor de craqueo térmico.
 14. El sistema según la reivindicación 9, en donde el reactor de desoxigenación por craqueo catalítico está configurado para producir un producto que tiene un índice de acidez de <50 mg de KOH/g.

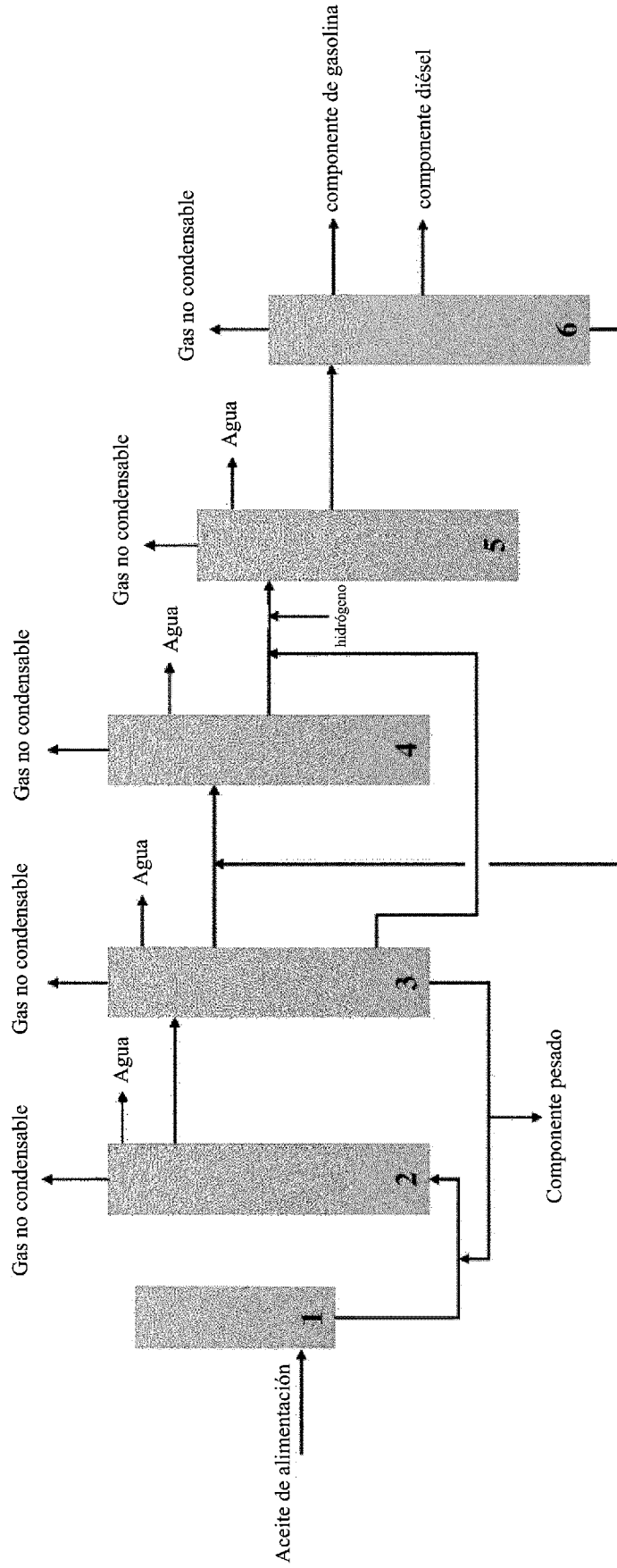


Figura 1