



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 914**

51 Int. Cl.:
C10L 1/02 (2006.01)
C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **02021571 .1**
96 Fecha de presentación : **20.09.1996**
97 Número de publicación de la solicitud: **1270706**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2003**

54 Título: **Combustible diésel sintético y proceso para su producción.**

30 Prioridad: **17.10.1995 US 544345**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.03.2007**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **26.10.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **26.10.2009**

73 Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East, P.O. Box 900
Annandale, New Jersey 08801-0900, US

72 Inventor/es: **Berlowitz, Paul Joseph;**
Wittenbrink, Robert Jay y
Cook, Bruce Randall

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 267 914 T5

DESCRIPCIÓN

Combustible diésel sintético y proceso para su producción.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un material destilado que tiene un número de cetano alto y es útil como combustible diésel o como stock de mezcla para el mismo, y a un proceso para preparación del destilado. De modo más particular, esta invención se refiere a un proceso para preparación de destilado a partir de una cera Fischer-Tropsch.

10 Antecedentes de la invención

Los destilados limpios que no contienen cantidad alguna de azufre, nitrógeno o aromáticos se hallan, o se hallarán probablemente en gran demanda como combustible diésel o en las mezclas de combustible diésel. Los destilados limpios que tienen número de cetano relativamente alto son particularmente valiosos. Los destilados típicos derivados de petróleo no son limpios, en el sentido de que contienen típicamente cantidades importantes de azufre, nitrógeno, y aromáticos, y tienen números de cetano relativamente bajos. Los destilados limpios pueden producirse a partir de destilados basados en petróleo por hidrotratamiento severo con coste elevado. Dicho hidrotratamiento severo imparte relativamente poca mejora en número de cetano y afecta también desfavorablemente a la untuosidad del combustible. La untuosidad del combustible, requerida para la operación eficiente del sistema de suministro de combustible, puede mejorarse por el uso de paquetes de aditivos costosos. Por ejemplo, la publicación de patente WO-A-97/17160 describe una composición de fueloil que comprende una proporción importante de un fueloil destilado medio hidrocarbonado líquido derivado de una o más fracciones de aceite mineral desulfuradas (v.g., hidrodesulfuradas) y que tiene una concentración de azufre de 0,2% en peso o menos, y una proporción relativamente pequeña de un aditivo que comprende un éster de un ácido carboxílico y un alcohol en la cual el ácido tiene de 2 a 50 átomos de carbono y el alcohol tiene uno o más átomos de carbono. La composición comprende un fueloil con bajo contenido de azufre derivado de aceite mineral que tiene una untuosidad inadecuada al que se ha añadido un éster del tipo anteriormente indicado para impartir untuosidad a la composición resultante. La producción de destilados limpios con número cetano alto a partir de ceras Fischer-Tropsch ha sido expuesta en la bibliografía publicada, pero los procesos para preparación de tales destilados dejan también los destilados deficientes en una o más propiedades importantes, v.g. la untuosidad. Por consiguiente, los destilados Fischer-Tropsch descritos, requieren mezclas con otros stocks menos deseables o con aditivos costosos. Estos esquemas anteriores describen el hidrotratamiento del producto Fischer-Tropsch total, con inclusión de la fracción completa 371°C- (700°F-). Este hidrotratamiento da como resultado la eliminación de compuestos oxigenados del destilado.

En virtud de la presente invención, se retienen pequeñas cantidades de compuestos oxigenados, y el producto resultante tiene a la vez número de cetano muy alto y alta untuosidad. Este producto es útil como combustible diésel como tal o como stock de mezcla para preparación de combustibles diésel a partir de otro material de calidad inferior.

40 Sumario de la invención

De acuerdo con esta invención, se produce un destilado limpio útil como combustible diésel o como un stock de mezcla para combustibles diésel y que tiene un número de cetano de al menos aproximadamente 60, con preferencia al menos aproximadamente 70, de modo más preferible al menos aproximadamente 74, preferiblemente a partir de una cera Fischer-Tropsch y derivado preferiblemente de un catalizador de cobalto o rutenio, por separación del producto céreo en una fracción más pesada y una fracción más ligera; realizándose la separación nominal a aproximadamente 371°C (700°F). Así, la fracción más pesada comprende fundamentalmente 371°C+ (700°F+), y la fracción más ligera contiene fundamentalmente 371°C- (700°F-).

El destilado se produce por separación ulterior de la fracción 371°C- (700°F-) en al menos otras dos fracciones: (i) una de las cuales contiene fundamentalmente alcoholes C₁₂+ y (ii) una de las cuales no contiene dichos alcoholes. La fracción (ii) es preferiblemente una fracción 260°C- (500°F-), de modo más preferible una fracción 315°C- (600°F-), y de modo todavía más preferible una fracción C₅-260°C (500°F), o una fracción C₅- 315°C (600°F). Esta fracción (i) y la fracción más pesada se someten a hidroisomerización en presencia de un catalizador de hidroisomerización y en condiciones de hidroisomerización. La hidroisomerización de estas fracciones puede tener lugar por separado o en la misma zona de reacción, preferiblemente en la misma zona. En cualquier caso, al menos una porción del material 371°C+ (700°F+) se convierte en material 371°C- (700°F-). Subsiguientemente, al menos una porción y preferiblemente la totalidad del material 371°C- (700°F-) procedente de la hidroisomerización se combina con al menos una porción y preferiblemente la totalidad de la fracción (ii) que es preferiblemente una fracción 260-371°C (500-700°F), y de modo más preferible una fracción 315-371°C (600-700°F), y se caracteriza de modo más preferible por la ausencia de cualquier hidrotratamiento, v.g., hidroisomerización. A partir del producto combinado se recupera un combustible diésel o stock de mezcla para diésel que hierve en el intervalo de 121-371°C (250-700°F) y tiene las propiedades descritas a continuación.

65 Descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un proceso de acuerdo con esta invención.

ES 2 267 914 T5

La Figura 2 es un gráfico de índice de peróxido (ordenada), tiempo de ensayo en días (abscisa) para la fracción 121-260°C (250-500°F) (curva superior) y una fracción 260-371°C (500-700°F) (curva inferior).

Descripción de realizaciones preferidas

Una descripción más detallada de esta invención puede obtenerse haciendo referencia al dibujo. Gas de síntesis, hidrógeno y monóxido de carbono, en una relación apropiada, contenido en la tubería 1, se alimenta a un reactor Fischer-Tropsch 2, preferiblemente un reactor en fase de lodo, y el producto se recupera en las tuberías 3 y 4, 371°C+ (700°F+) y 371°C- (700°F-) respectivamente. La fracción más ligera pasa a través del separador caliente 6 y se recupera una fracción 260-371°C (500-700°F) en la tubería 8, mientras que se recupera una fracción 260°C- (500°F-) en la tubería 7. El material 260°C- (500°F-) pasa a través del separador frío 9 desde el cual los gases C₄₊ se recuperan en la tubería 10. Una fracción C₅-260°C (500°F) se recupera en la tubería 11 y se combina con la fracción 371°C+ (700°F+) en la tubería 3. Al menos una porción y preferiblemente una mayor parte, de modo más preferible esencialmente la totalidad de la fracción 260-371°C (500-700°F) se mezcla con el producto hidroisomerizado en la tubería 12.

La fracción más pesada, v.g., 371°C+ (700°F+) en la tubería 3, junto con la fracción más ligera, v.g., C₅-260°C (500°F) procedente de la tubería 11 se envía a la unidad de hidroisomerización 5. El reactor de la unidad de hidroisomerización opera en condiciones típicas, que se muestran en la tabla siguiente:

El proceso de hidroisomerización es bien conocido, y la tabla siguiente enumera algunas condiciones generales y preferidas para este paso.

| Condición | | Intervalo General | Intervalo Preferido |
|------------------------------------|---------|-------------------|---------------------|
| Temperatura, | °C | 149-427 | 287-399 |
| | (°F) | (300-800) | (550-750) |
| Presión total, | bar | 0-172 | 20-82,5 |
| | (psig) | (0-2500) | (300-1200) |
| Tasa de tratamiento con hidrógeno, | NL/L | 89-890 | 356-712 |
| | (SCF/B) | (500-5000) | (2000-4000) |
| Tasa de consumo de hidrógeno, | NL/L | 8,9-89 | 17,8-53,4 |
| | (SCF/B) | (50-500) | (100-500) |

Si bien virtualmente cualquier catalizador útil en hidroisomerización o hidrocrackeo selectivo puede ser satisfactorio para este paso, algunos catalizadores se comportan mejor que otros, y se prefieren. Por ejemplo, los catalizadores que contienen un metal noble soportado del Grupo VIII, v.g., paladio o platino, son útiles, como lo son los catalizadores que contienen uno o más metales base del Grupo VIII, v.g., níquel y cobalto, en cantidades de 0,5-20% en peso, que pueden incluir también o no un metal del Grupo VI, v.g., molibdeno, en cantidades de 1,0-20% en peso. El soporte para los metales puede ser cualquier óxido refractario o zeolita o mezclas de los mismos. Soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-fosfatos de alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de vanadio y otros óxidos de los Grupos III, IV, VA y VI, así como tamices Y, tales como tamices Y ultraestables. Soportes preferidos incluyen alúmina y sílice-alúmina, donde la concentración de sílice del soporte a granel es menor que aproximadamente 50% en peso, con preferencia menor que aproximadamente 35% en peso.

Un catalizador preferido tiene una superficie específica comprendida en el intervalo de aproximadamente 200-500 m²/g, preferiblemente 0,35 a 0,80 ml/g, tal como se determina por adsorción de agua, y una densidad aparente de aproximadamente 0,5-1,0 g/ml.

Este catalizador comprende un metal no noble del Grupo VIII, v.g., hierro, níquel, en asociación con un metal del Grupo IB, v.g., cobre, soportado sobre un soporte ácido. El soporte es preferiblemente una sílice-alúmina amorfa, en la cual la alúmina está presente en cantidades menores que aproximadamente 30% en peso, preferiblemente 5-30% en peso, de modo más preferible 10-20% en peso. Asimismo, el soporte puede contener pequeñas cantidades, v.g., 20-30% en peso de un aglomerante, v.g., alúmina, sílice, óxidos metálicos del Grupo IVA, y diversos tipos de arcillas, óxido de magnesio, etc., preferiblemente alúmina.

La preparación de microesferas amorfas de sílice-alúmina ha sido descrita en Ryland, Lloyd B., Tamele, M.W., y Wilson, J.N., Cracking Catalysts, Catalysis: volumen VII, compilador Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1960, pp. 5-9.

ES 2 267 914 T5

El catalizador se prepara por coimpregnación de los metales a partir de soluciones en el soporte, secado a 100-150°C y catalización al aire a 200-550°C.

5 El metal del Grupo VIII está presente en cantidades de aproximadamente 15% en peso o menos, preferiblemente 1-12% en peso, mientras que el metal del Grupo IB está presente usualmente en menores cantidades, v.g., en relación 1:2 a aproximadamente 1:20 con respecto al metal del Grupo VIII. Un catalizador típico se muestra a continuación:

| | | |
|----|--|---------------------------|
| | Ni, % p | 2,5-3,5 |
| 10 | Cu, % p | 0,25-0,35 |
| | Al ₂ O ₃ -SiO ₂ | 65-75 |
| | Al ₂ O ₃ (aglomerante) | 25-30 |
| 15 | Superficie específica | 290-325 m ² /g |
| | Volumen de poros (Hg) | 0,35-0,46 ml/g |
| 20 | Densidad aparente | 0,58-0,68 g/ml |

25 La conversión de 371°C+ (700°F+) en 371°C- (700°F-) oscila entre aproximadamente 20 y 80%, preferiblemente entre 20 y 50%, y de modo más preferible es aproximadamente 30-50%. Durante la hidroisomerización, se hidrogenan esencialmente la totalidad de las olefinas y materiales que contienen oxígeno.

30 El producto de hidroisomerización se recupera en la tubería 12, en la cual se incorpora por mezcla la corriente 260-371°C (500°F-700°F) de la tubería 8. La corriente mezclada se fracciona en la torre 13, desde la cual el material 371°C (700°F+) se recicla opcionalmente de nuevo por la tubería 14 a la tubería 3, se recupera C₅- en la tubería 16, y puede mezclarse con los gases ligeros procedentes del separador frío 9 en la tubería 10 para formar la corriente 17. Un destilado limpio que hierve en el intervalo de 121-371°C (250-700°F) se recupera en la tubería 15. Este destilado tiene propiedades singulares y puede utilizarse como combustible diésel o como componente de mezcla para combustibles diésel.

35 El paso de la fracción C₅-260°C (500°F) a través de la unidad de hidroisomerización tiene el efecto de reducir adicionalmente la concentración de olefinas en las corrientes de producto 12 y 15, mejorando con ello adicionalmente la estabilidad del producto a la oxidación. La concentración de olefinas en el producto es menor que 0,5% en peso, preferiblemente menor que 0,1% en peso. Así pues, la concentración de olefinas es suficientemente baja para hacer innecesaria la recuperación de olefinas; y se evita además el tratamiento de la fracción por olefinas.

40 La separación de la corriente 371°C- (700°F-) en una corriente C₅-260°C (500°F) y una corriente 260-371°C (500-700°F) y la hidroisomerización de la corriente C₅-260°C (500°F) conduce, como se ha mencionado, a menores concentraciones de olefinas en el producto. Adicionalmente, sin embargo, los compuestos que contienen oxígeno en la fracción C₅-260°C (500°F) tienen el efecto de reducir la producción de metano por la hidroisomerización. Idealmente, una reacción de hidroisomerización implica poco o ningún craqueo de las parafinas Fischer-Tropsch. A menudo no se alcanzan las condiciones ideales y algo de craqueo a gases, particularmente CH₄, acompaña siempre a esta reacción. En virtud del esquema de proceso descrito en esta memoria, los rendimientos de metano procedentes de la hidroisomerización de la fracción 371°C (700°F+) con la fracción C₅-260°C (500°F) permiten reducciones en los rendimientos de metano del orden de al menos 50%, preferiblemente al menos 75%.

50 El material diésel recuperado del fraccionador tiene las propiedades que se muestran en la tabla siguiente:

| | | |
|----|-------------------------------------|--|
| 55 | Parafinas | al menos 95% peso, preferiblemente al menos 96% peso, de modo más preferible al menos 97% peso, todavía de modo más preferible al menos 98% peso, y muy preferiblemente al menos 99% p |
| | Relación iso/normal | aproximadamente 0,3 a 3,0, preferiblemente 0,7-2,0 |
| 60 | Azufre | ≤ 50 ppm (peso), preferiblemente nada |
| | Nitrógeno | ≤ 50 ppm (peso), preferiblemente ≤ 20 ppm, de modo más preferible nada |
| 65 | Insaturados (olefinas y aromáticos) | ≤ 0,5% peso, preferiblemente ≤ 0,1% p |
| | Compuestos oxigenados | aproximadamente 0,001 hasta menos de aproximadamente 0,3% p de oxígeno, en base anhidra |

ES 2 267 914 T5

Las iso-parafinas están normalmente mono-ramificadas con metilo, y dado que el proceso utiliza cera Fischer-Tropsch, el producto no contiene cantidad alguna de parafinas cíclicas, v.g., nada de ciclohexano.

5 Los compuestos oxigenados están contenidos esencialmente, v.g., $\geq 95\%$ de los compuestos oxigenados, en la fracción más ligera, v.g., la fracción 371°C- (700°F-).

10 El proceso Fischer-Tropsch preferido es uno que utiliza un catalizador que no produce desplazamiento (es decir sin capacidad de desplazamiento del gas de agua), tal como cobalto o rutenio o mezclas de los mismos, preferiblemente cobalto, y preferiblemente un cobalto promovido, siendo el promotor circonio o renio, preferiblemente renio. Tales catalizadores son bien conocidos y un catalizador preferido se describe en la Patente U.S. No. 4.568.663 y en la Patente Europea 0.266.898.

15 Los productos del proceso Fischer-Tropsch son fundamentalmente hidrocarburos parafínicos. El rutenio produce parafinas que hierven fundamentalmente en el intervalo de los destilados, v.g., C₁₀-C₂₀; mientras que los catalizadores de cobalto producen generalmente una mayor cantidad de hidrocarburos más pesados, v.g., C₂₀+, y el cobalto es un metal catalítico Fischer-Tropsch preferido.

20 Los combustibles diésel de buena calidad que tienen generalmente las propiedades de número de cetano alto, usualmente 50 o mayor, preferiblemente 60, de modo más preferible al menos aproximadamente 65, o mayores untuosidad y estabilidad a la oxidación, así como propiedades físicas compatibles con las especificaciones de oleoductos de combustible diésel.

25 El producto de esta invención puede utilizarse como combustible diésel en sí mismo o mezclado con otras alimentaciones de petróleo o que contienen hidrocarburos menos deseables de aproximadamente el mismo intervalo de ebullición. Cuando se utiliza como mezcla, el producto de esta invención puede utilizarse en cantidades relativamente pequeñas, v.g., 10% o más, para mejorar significativamente el producto diésel mezclado final. Aunque el producto de esta invención mejorará prácticamente cualquier producto diésel, es especialmente deseable mezclar este producto con corrientes diésel de refinería de baja calidad. Corrientes típicas son destilados y gasóleos crudos o hidrogenados procedentes de craqueo catalítico o térmico.

30 En virtud de la utilización del proceso Fischer-Tropsch, el destilado recuperado no tiene esencialmente cantidad alguna de azufre ni de nitrógeno. Estos compuestos heteroatómicos son venenos para los catalizadores Fischer-Tropsch y se eliminan del gas natural que contiene metano que es una alimentación conveniente para el proceso Fischer-Tropsch. (Los compuestos que contienen azufre y nitrógeno se encuentran, en cualquier caso, en concentraciones muy bajas en el gas natural. Adicionalmente, el proceso no produce aromáticos, o tal como se conduce usualmente, no se produce virtualmente cantidad alguna de aromáticos. Se producen algunas olefinas dado que uno de los caminos propuestos para la producción de parafinas es a través de un escalón intermedio olefínico. Sin embargo, la concentración de olefinas es usualmente bastante baja.

40 Durante el proceso Fischer-Tropsch se producen compuestos oxigenados que incluyen alcoholes y algunos ácidos, pero en al menos un proceso bien conocido, los compuestos oxigenados e insaturados se eliminan completamente del producto por hidrotratamiento. Véase, por ejemplo, el Shell Middle Distillate Process, Eiler, J., Posthuma, S.A., Sie, S.T., Catalysis Letters, 1990, 7, 253-270.

45 Se ha encontrado, sin embargo, que pequeñas cantidades de compuestos oxigenados, preferiblemente alcoholes, concentrados usualmente en la fracción 260-371°C (500-700°F) proporcionan una untuosidad excepcional para los combustibles diésel. Por ejemplo, tal como se muestra en las ilustraciones, un combustible diésel altamente parafínico con pequeñas cantidades de compuestos oxigenados tiene una untuosidad excelente como se muestra por el ensayo BOCLÉ (evaluador de untuosidad de bola sobre cilindro). No obstante, cuando se separaron los compuestos oxigenados, por ejemplo, por extracción, absorción sobre tamices moleculares, hidrotratamiento, etc., hasta un nivel menor que 10 ppm % en peso de oxígeno (base anhidra) en la fracción ensayada, la untuosidad era bastante deficiente.

55 En virtud del esquema de proceso descrito en esta invención, una parte de la fracción más ligera, 371°C- (700°F-), es decir la fracción 260-371°C (500-700°F) no se somete a hidrotratamiento alguno. En ausencia de hidrotratamiento de esta fracción, la pequeña cantidad de compuestos oxigenados, fundamentalmente alcoholes lineales, contenidos en esta fracción se conservan, mientras que los compuestos oxigenados contenidos en la fracción más pesada se eliminan durante el paso de hidroisomerización. Algunos compuestos oxigenados contenidos en la fracción C₅-260°C (500°F) se convertirán en parafinas durante la hidroisomerización. Sin embargo, los compuestos valiosos que contienen oxígeno, para propósitos de untuosidad, muy preferiblemente alcoholes primarios C₁₂-C₁₈ se encuentran en la fracción 260-371°C (500-700°F) sin tratar. La hidroisomerización sirve también para aumentar la cantidad de isoparafinas en el combustible destilado y ayuda a que el combustible cumpla las especificaciones de punto de fluidez y punto de enturbiamiento, aunque pueden emplearse aditivos para estos propósitos.

65 Los compuestos oxigenados que se cree promueven untuosidad pueden describirse como aquéllos que poseen una energía de enlaces de hidrógeno mayor que la energía de enlace de los hidrocarburos (estas medidas de energía para diversos compuestos están disponibles en referencias estándar); cuanto mayor es la diferencia, tanto mayor es el efecto de untuosidad. Los compuestos oxigenados tienen también un extremo lipófilo y un extremo hidrófilo que favorecen la humectación del combustible.

ES 2 267 914 T5

Los compuestos oxigenados preferidos, fundamentalmente alcoholes, tienen una cadena relativamente larga, concretamente C_{12+} , de modo más preferible alcoholes lineales primarios $C_{12}-C_{24}$.

Si bien los ácidos son compuestos que contienen oxígeno, los ácidos son corrosivos y se producen en cantidades muy pequeñas durante el proceso Fischer-Tropsch en condiciones de ausencia de desplazamiento. Los ácidos son también compuestos di-compuestos oxigenados en oposición a los compuestos mono-compuestos oxigenados preferidos ilustrados por los alcoholes lineales. Así pues, los compuestos di- o polioxigenados son usualmente indetectables por medidas en el infrarrojo y representan v.g., menos de aproximadamente 15 ppm en peso de oxígeno, expresados como oxígeno.

Las reacciones Fischer-Tropsch sin desplazamiento son bien conocidas por los expertos en la técnica y pueden caracterizarse por condiciones que minimizan la formación de sub-productos de CO_2 . Estas condiciones pueden alcanzarse por una diversidad de métodos, que incluyen uno o más de los siguientes: operación a presiones parciales de CO relativamente bajas, es decir, operación con relaciones de hidrógeno a CO de al menos aproximadamente 1,7/1, con preferencia aproximadamente 1,7/1 a aproximadamente 2,5/1, de modo más preferible al menos aproximadamente 1,9/1, y dentro del intervalo de 1,9/1 a aproximadamente 2,3/1, todo ello con un valor alfa de al menos aproximadamente 0,88, con preferencia al menos aproximadamente 0,91; temperaturas de aproximadamente 175-225°C, preferiblemente 180-210°C; utilizando catalizadores que contienen cobalto o rutenio como el agente de catálisis Fischer-Tropsch primario.

La cantidad de compuestos oxigenados presente, expresada en forma de oxígeno sobre base anhidra, es relativamente pequeña para alcanzar la untuosidad deseada, a saber, al menos aproximadamente 0,001% en peso de oxígeno (base anhidra), preferiblemente 0,001-0,3% en peso de oxígeno (base anhidra), y de modo más preferible 0,0025-0,3% en peso de oxígeno (base anhidra).

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar esta invención, pero sin carácter limitante.

Un gas de síntesis constituido por hidrógeno y monóxido de carbono ($H_2:CO$ 2,11-2,16) se convirtió en parafinas pesadas en un reactor Fischer-Tropsch en fase de lodo. El catalizador utilizado para la reacción Fischer-Tropsch era un catalizador cobalto/rutenio soportado sobre óxido de titanio, descrito previamente en la Patente U.S. 4.568.663. Las condiciones de reacción eran 216-220°C (422-428°F), 19,7-19,9 bar (287-289 psig), y una velocidad lineal de 12 a 17,5 cm/s. El valor alfa del paso de síntesis Fischer-Tropsch era 0,92. El producto Fischer-Tropsch parafínico se aisló luego en tres corrientes con puntos de ebullición nominalmente diferentes, que se separaron utilizando una vaporización súbita grosera. Las tres fracciones de intervalos de ebullición aproximados eran: 1) la fracción de punto de ebullición $C_5-260^\circ C$ (500°F), designada en lo sucesivo como Líquidos del Separador Frío F-T; 2) la fracción que hervía a 260-371°C (500-700°F), designada en lo sucesivo como Líquidos del Separador Caliente F-T; y 3) la fracción que hervía a 371°C+ (700°F+) designada en lo sucesivo como Cera del Reactor F-T.

Ejemplo 1

Setenta por ciento en peso de una Cera del Reactor F-T hidroisomerizada, 16,8% p de Líquidos del Separador Frío F-T hidrotratados y 13,2% en peso de Líquidos del Separador Caliente F-T hidrotratados se combinaron y se mezclaron rigurosamente. El Combustible Diésel A era la fracción que hervía a 126-371°C de esta mezcla, tal como se aisló por destilación, y se preparó como sigue: la Cera del Reactor F-T hidroisomerizada se preparó en una unidad de flujo directo en lecho fijo utilizando un catalizador sílice-alúmina amorfo promovido con cobalto y molibdeno, como se describe en la Patente U.S. 5.292.989 y la Patente U.S. 5.378.348. Las condiciones de hidroisomerización fueron 375°C (708°F), 51,5 bar de H_2 , 445 NL/L H_2 , y una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de 0,7-0,8. La hidroisomerización se condujo con reciclado de la cera del reactor 371°C (700°F+) sin reaccionar. La Relación de Alimentación Combinada (Alimentación Fresca + Alimentación de Reciclo)/Alimentación Fresca era igual a 1,5. Los líquidos del Separador Frío y del Separador Caliente F-T hidrotratados se prepararon utilizando un reactor de flujo directo en lecho fijo y catalizador de níquel en masa comercial. Las condiciones de hidrotratamiento fueron 232°C (450°F), 29,5 bar de H_2 , 175 NL/L de H_2 , y 3,0 de LHSV. El Combustible A es representativo de un combustible diésel Fischer-Tropsch completamente hidrotratado y derivado de cobalto, bien conocido en la técnica.

Ejemplo 2

Setenta y ocho por ciento en peso de una Cera del Reactor F-T hidroisomerizada, 12% en peso de Líquidos del Separador Frío F-T sin hidrotratamiento, y 10% en peso de Líquidos del Separador Caliente F-T se combinaron y mezclaron. El Combustible Diésel B era la fracción que hervía a 121-371°C (250-700°F) de esta mezcla, tal como se aisló por destilación, y se preparó como sigue: la Cera del Reactor F-T hidroisomerizada se preparó en una unidad de flujo directo en lecho fijo utilizando un catalizador sílice-alúmina amorfo promovido con cobalto y molibdeno, como se describe en la Patente U.S. 5.292.989 y la Patente U.S. 5.378.348. Las condiciones de hidroisomerización fueron 365°C (690°F), (725 psig) 49,8 bar de H_2 , 445 NL/L de H_2 , y una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de 0,6-0,7. El Combustible B es un ejemplo representativo de esta invención.

ES 2 267 914 T5

Ejemplo 3

Se prepararon los Combustibles Diésel C y D por destilación del Combustible B en dos fracciones. El Combustible Diésel C representa la fracción 121-260°C (250°F a 500°F) del Combustible Diésel B. El Combustible Diésel D representa la fracción 260-371°C (500-700°F) del Combustible Diésel B.

Ejemplo 4

Se pusieron en contacto 100,81 gramos de Combustible Diésel B con 33,11 gramos de la zeolita silico-aluminato 13X de Grace, de Grado 544, en bolitas de malla 812. El Combustible Diésel E es el líquido filtrado resultante de este tratamiento. Este tratamiento elimina eficazmente los alcoholes y otros compuestos oxigenados del combustible.

Ejemplo 5

Se midió la composición de compuestos oxigenados, compuestos dioxigenados, y alcoholes de los Combustibles Diésel A, B y E, utilizando Resonancia Magnética Nuclear del Protón ($^1\text{H-NMR}$), Espectroscopia Infrarroja (IR), y Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (GC/MS). Los experimentos de $^1\text{H-NMR}$ se realizaron utilizando un espectrómetro Bruker MSL-500. Los datos cuantitativos se obtuvieron por medida de las muestras, disueltas en CDCl_3 , a la temperatura ambiente, utilizando una frecuencia de 500,13 MHz, una amplitud de pulsación de 2,9 s (45 grados de ángulo en la punta), un retardo de 60 s, y 64 barridos. Se utilizó tetrametilsilano como referencia interna en cada caso y se utilizó dioxano como estándar interno. Los niveles de alcoholes primarios, alcoholes secundarios, ésteres y ácidos se estimaron directamente por comparación de las integrales para los picos a 3,6 (2H), 3,4 (1H), 4,1 (2H), y 2,4 (2H) ppm respectivamente, con la del patrón interno. La espectroscopia IR se realizó utilizando un espectrómetro Nicolet 800. Las muestras se prepararon poniéndolas en una celdilla de KBr con longitud de camino fija (nominalmente 1,0 mm) y la adquisición se realizó por adición de 4096 escaneos con resolución de $0,3\text{ cm}^{-1}$. Los niveles de compuestos dioxigenados, tales como ácidos carboxílicos y ésteres, se midieron utilizando la absorbancia a 1720 y 1738 cm^{-1} , respectivamente. Las GC/MS se realizaron utilizando o bien una Combinación de Detectores Selectivos de Masas Hewlett-Packard 5980/Hewlett-Packard 5970B (MSD) o GC/MS Kratos Modelo MS-890. Se utilizó monitorización del ion seleccionado de $m/z\ 31$ (CH_3O^+) para cuantificar los alcoholes primarios. Se preparó un patrón externo por pesada de los alcoholes primarios C_2 - C_{14} , C_{16} y C_{18} en mezcla de parafinas normales C_8 - C_{16} . Las olefinas se determinaron utilizando el Índice de Bromo, como se describe en el método ASTM D 2710. Los resultados de estos análisis se presentan en la Tabla 1. El Combustible Diésel B, comprende los Líquidos del Separador Caliente y Frío sin hidrotatar contiene una cantidad importante de compuestos oxigenados como alcoholes lineales primarios. Una fracción significativa de éstos son los importantes alcoholes primarios C_{12} - C_{18} . Son estos alcoholes los que imparten una eficiencia excelente en la untuosidad del combustible diésel. El hidrotatamiento (Combustible Diésel A) es extremadamente eficaz para eliminar esencialmente la totalidad de los compuestos oxigenados y las olefinas. El tratamiento con tamices moleculares (Combustible Diésel E) es también eficaz para eliminar los contaminantes alcohólicos sin el uso de hidrógeno de proceso. Ninguno de estos combustibles contiene niveles importantes de compuestos dioxigenados, tales como ácidos carboxílicos o ésteres.

(Tabla pasa a página siguiente)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

TABLA 1

Composición de Compuestos Oxigenados y Dioxigenados (Ácidos Carboxílicos, Ésteres) del Combustible Diesel Totalmente Hidrotratado (Combustible Diesel A), Combustible Diesel Parcialmente Hidrotratado (Combustible Diesel B), y el Combustible Diesel Tratado con Tamices Moleculares, y Parcialmente Hidrotratado (Combustible Diesel E)

| | <u>Combustible Diesel A</u> | <u>Combustible Diesel B</u> | <u>Combustible Diesel E</u> |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ppm en peso de Oxígeno en compuestos dioxigenados (ácidos carboxílicos, ésteres) (IR) | No se detectó nada | No se detectó nada | No se detectó nada |
| ppm en peso de Oxígeno en alcoholes primarios C ₃ -C ₈ (1H NMR) | No se detectó nada | 640 ppm | No se detectó nada |
| ppm en peso de Oxígeno en alcoholes primarios C ₃ -C ₈ (GC/MS) | 5,3 | 824 ppm | No se detectó nada |
| ppm en peso de Oxígeno en alcoholes primarios C ₂ -C ₁₈ (GC/MS) | 3,3 | 195 ppm | No se detectó nada |
| Olefinas totales - mmol/g (Índice de Bromo, ASTM D 2710) | 0,004 | 0,78 | |

ES 2 267 914 T5

Ejemplo 6

Los Combustibles Diésel A-E se ensayaron todos ellos utilizando una Evaluación estándar de Untuosidad de Bola sobre Cilindro (BOCLE), descrita ulteriormente como Lacey, P.I. "The U.S. Army Scuffing Load Wear Test", 1 de enero de 1994. Este ensayo está basado en ASTM D 5001. Los resultados se consignan en la Tabla 2 como porcentajes del Combustible de Referencia 2, descrito en Lacey.

TABLA 2

Resultados BOCLE para los Combustibles A-E. Los resultados se consignan como porcentajes del Combustible de Referencia 2 como se describe en Lacey

| <u>Combustible Diesel</u> | <u>% Combustible de Referencia 2</u> |
|---------------------------|--------------------------------------|
| A | 42,1 |
| B | 88,9 |
| C | 44,7 |
| D | 94,7 |
| E | 30,6 |

El Combustible Diésel A, completamente hidrotariado, exhibe una untuosidad muy baja, típica de un combustible diésel totalmente parafínico. El Combustible Diésel B, que contiene un alto nivel de compuestos oxigenados como alcoholes primarios lineales C₅-C₂₄, exhibe propiedades de untuosidad significativamente superiores. El Combustible Diésel E se preparó por eliminación de los compuestos oxigenados del Combustible Diésel B por adsorción mediante tamices moleculares 13X. El Combustible Diésel E exhibe una untuosidad muy deficiente, lo que indica que los alcoholes primarios lineales C₅-C₂₄ son responsables de la alta untuosidad del Combustible Diésel B. Los Combustibles Diésel C y D representan las fracciones que hierven a 121-260°C (250-500°F) y 260-371°C (500-700°F) del Combustible Diésel B, respectivamente. El Combustible Diésel C contiene los alcoholes primarios lineales C₅-C₁₁ que hierven por debajo de 260°C (500°F) y el Combustible Diésel D contiene los alcoholes primarios C₁₂-C₂₄ que hierven entre 260 y 371°C (500-700°F). El Combustible Diésel D exhibe propiedades de untuosidad excelentes en comparación con el Combustible Diésel C, y es de hecho superior en eficiencia al Combustible Diésel B, del que se deriva. Esto indica claramente que los alcoholes primarios C₁₂-C₂₄ que hierven entre 260 y 371°C (500-700°F) son importantes para producir un combustible saturado con untuosidad alta. El hecho de que el Combustible Diésel B exhibe untuosidad menor que el Combustible Diésel D indica también que los compuestos oxigenados ligeros contenidos en la fracción 121-260°C (250-500°F) del Combustible Diésel B limitan desfavorablemente el impacto beneficioso de los alcoholes primarios C₁₂-C₂₄, contenidos en la fracción 260-371°C (500-700°F) del Combustible Diésel B. Por consiguiente, es deseable producir un combustible diésel con una cantidad mínima de los alcoholes primarios ligeros C₅-C₁₁ indeseables, pero con cantidades máximas de los alcoholes primarios C₁₂-C₂₄ beneficiosos. Esto puede realizarse por hidrotarriamiento selectivo de los líquidos del separador frío que hierven a 121-260°C (250-500°F) y no de los líquidos del separador caliente que hierven a 260-371°C (500-700°F).

Ejemplo 7

La estabilidad a la oxidación de los Combustible Diésel C y D se ensayó por observación de la acumulación de hidroperóxidos a lo largo del tiempo. Los Combustibles Diésel C y D representan las fracciones que hierven a 121-260°C (250-500°F) y 260-371°C (500-700°F) del Combustible Diésel B, respectivamente. Este ensayo se describe detalladamente en ASTM D3703. Combustibles más estables exhibirán una tasa menor de aumento en el número de hidroperóxido por titulación. El nivel de peróxidos de cada muestra se determina por titulación yodométrica, al comienzo y a intervalos periódicos durante el ensayo. Debido a la inherente estabilidad de los dos combustibles citados, se envejecieron ambos primeramente a 25°C (temperatura ambiente) durante 7 semanas antes de comenzar el ensayo de peróxidos. La Figura 1 muestra la acumulación a lo largo del tiempo para ambos Combustibles Diésel C y D. Puede verse claramente que el Combustible Diésel C que hierve a 121-260°C (250-500°F) es mucho menos estable que el Combustible Diésel D que hierve a 260-371°C (500-700°F). La inestabilidad relativa del Combustible Diésel C resulta del hecho de que el mismo contiene más del 90% de las olefinas encontradas en el Combustible Diésel B. Es bien conocido en la técnica que las olefinas causan inestabilidad frente a la oxidación. Esta saturación de dichas olefinas ligeras relativamente inestables es una razón adicional para el hidrotarriamiento y los líquidos del separador frío 121-260°C (250-500°F).

ES 2 267 914 T5

REIVINDICACIONES

5 1. Un material útil como combustible más pesado que la gasolina o como un componente de mezcla para un combustible destilado que comprende una fracción que hierve en el intervalo de 121,1 a 371,1°C (250 a 700°F) derivado de un proceso Fischer-Tropsch, y que contiene:

- al menos 95% en peso de parafinas con una relación iso a normal comprendida en un intervalo que va desde 0,3 a 3,0;
- 10 - no más de 50 ppm en peso de azufre;
- no más de 50 ppm en peso de nitrógeno;
- 15 - menos de 0,5% en peso de insaturados;
- al menos 0,001% en peso de Oxígeno, en base anhidra,

20 en donde el oxígeno está presente como compuestos mono-compuestos oxigenados que tienen una energía de enlace de hidrógeno mayor que la energía de enlace de los hidrocarburos y que tiene un extremo lipófilo y un extremo hidrófilo.

2. El material de la reivindicación 1, en el cual está presente oxígeno en una cantidad en un intervalo que va desde 0,001 a 0,3% en peso de Oxígeno, en base anhidra.

25 3. El material de la reivindicación 1 ó 2, en el cual dicho oxígeno se encuentra en forma de compuestos en una fracción que hierve en un intervalo que va desde 260 a 371°C (500 a 700°F).

30 4. El material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual dicho oxígeno está presente principalmente como alcoholes lineales.

5. El material de la reivindicación 4, en el cual dichos alcoholes están en el intervalo de alcoholes C₁₂ a C₁₈ primarios.

35 6. El material de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende no más de 0,1% en peso de insaturados.

7. El material de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicha relación de parafinas iso a normales está comprendida en un intervalo que va desde 0,7 a 2,0.

40 8. Una mezcla que comprende un componente de mezcla de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores y combustible diésel.

45 9. El uso del material de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o la mezcla de la reivindicación 8 como combustible diésel o stock de mezcla diésel.

50

55

60

65

FIGURA 1

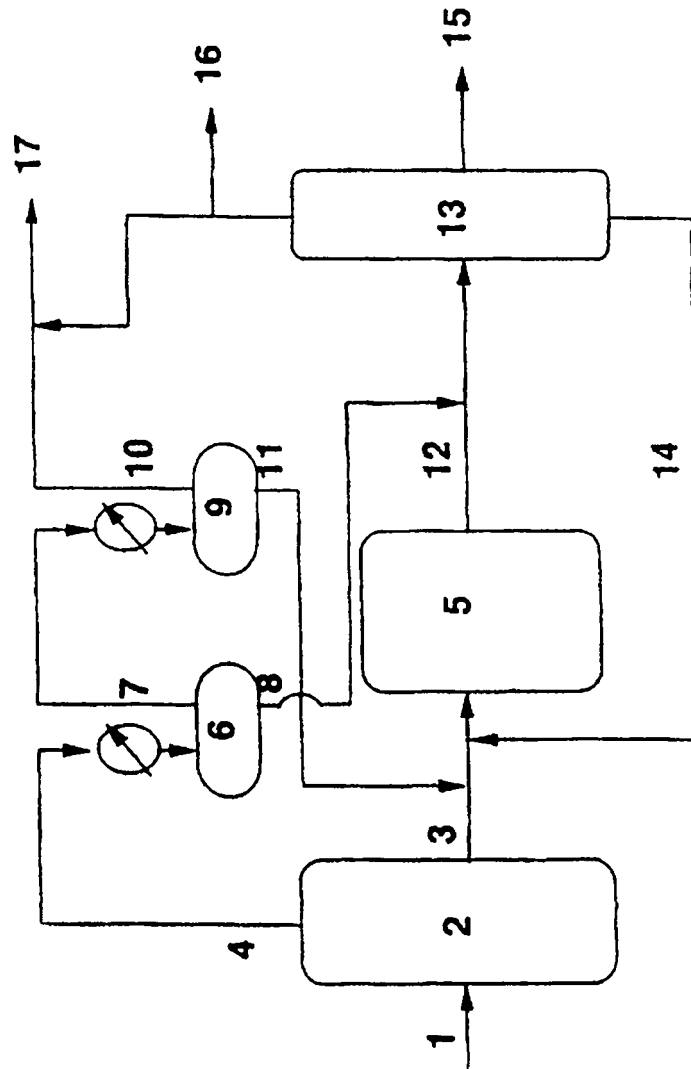


FIGURA 2

