



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 846**

51 Int. Cl.:

**C10G 3/00** (2006.01)

**C10L 1/04** (2006.01)

**C10L 1/06** (2006.01)

**C10L 1/08** (2006.01)

**C07C 1/22** (2006.01)

**C10G 45/58** (2006.01)

**C10G 45/68** (2006.01)

**C10G 47/00** (2006.01)

**C07C 1/24** (2006.01)

**C11C 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07873701 .2**

96 Fecha de presentación : **30.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2097496**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54 Título: **Proceso para conversión de biomasa en combustible.**

30 Prioridad: **01.12.2006 US 868278 P**  
**23.04.2007 US 913361 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.04.2011**

73 Titular/es: **The North Carolina State University**  
**2401 Research Drive**  
**Raleigh, North Carolina 27695-7003, US**

72 Inventor/es: **Roberts, William, L., IV;**  
**Lamb, H., Henry;**  
**Stikeleather, Larry, F. y**  
**Turner, Timothy, L.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 356 846 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

Proceso para conversión de biomasa en combustible.

## CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a procesos para convertir biomasa en combustible. Más particularmente, los procesos de la invención permiten la conversión de fuentes de biomasa lipídicas en distintos hidrocarburos útiles como combustibles de transporte, particularmente combustibles de motor de reacción, combustibles de motor diesel, y combustibles de motor de gasolina.

## ANTECEDENTES

10 Los combustibles fósiles (o combustibles basados en petróleo) han formado la base de la producción energética y el transporte en los siglos XX y XXI. La necesidad aumentada entre las poblaciones en crecimiento y las naciones emergentes, así como las volatilidades del mercado que resultan de las guerras, las políticas y los desastres naturales, han centrado la atención mundial en este recurso no renovable. En particular, el aumento de los costes y las amenazas de escasez y de interrupciones en los suministros han puesto de relieve recientemente la necesidad de fuentes de combustible alternativas a los productos basados en petróleo. Los biocombustibles han sido particularmente un foco para combustibles alternativos.

15 El biocombustible se considera generalmente como cualquier combustible derivado de biomasa. El término biomasa se emplea a menudo con respecto a fuentes basadas en plantas, tales como maíz, semilla de soja, linaza, semilla de colza, caña de azúcar, y aceite de palma, pero el término puede extenderse generalmente a cualquier organismo recientemente vivo, o a sus derivados metabólicos, que forman parte del ciclo del carbono.

20 La producción de biocombustibles para reemplazar a los combustibles fósiles está en desarrollo activo, que se centra en el empleo de materia orgánica barata (normalmente celulosa, desechos agrícolas, y desechos de aguas residuales) en la producción eficaz de biocombustibles líquidos y gaseosos que ofrecen altas ganancias de energía neta. Los biocombustibles se ven como medioambientalmente favorables (particularmente sobre los combustibles fósiles) porque el carbono de los biocombustibles se extrajo recientemente del dióxido de carbono atmosférico por plantas en crecimiento, y la quema de los biocombustibles no da como resultado un incremento neto del dióxido de carbono en la atmósfera de La Tierra. Quizás aún más importante, los biocombustibles son una fuente de combustible renovable, y el suministro de combustible potencialmente ilimitado derivado de ello puede tener a largo plazo un efecto de estabilización de los precios del combustible.

25 30 Un uso extendido de los biocombustibles es en calefacción y cocina doméstica (por ejemplo, madera, carbón vegetal, y excrementos secos). Los alcoholes producidos biológicamente, más comúnmente metanol y etanol, y unos menos extendidos propanol y butanol, pueden producirse mediante fermentación enzimática y microbiológica. Por ejemplo, el etanol producido a partir de caña de azúcar se emplea mucho como combustible de automoción en Brasil, y el etanol producido a partir de maíz se está empleando como un aditivo de combustible en los Estados Unidos. Los gases y aceites también se están produciendo a partir de varias fuentes de desechos. Por ejemplo, la despolimerización térmica de materiales de desecho (que incluyen plantas, comida, papel, plástico, pintura, algodón, fibras sintéticas, lodos de aguas residuales, partes de animales, y bacterias) permite la extracción de metano y otros compuestos similares a los que se obtienen a partir del petróleo.

35 40 La necesidad de fuentes de combustible alternativas, y particularmente biocombustibles, también se extiende a usos de gama alta, tales como combustibles de reacción y automóviles. Casi todos los combustibles de gama alta (tales como combustible de motor de reacción, combustible de motor diesel, y combustible de motor de gasolina) se hacen actualmente a partir de petróleo. Por consiguiente, tales combustibles se elaboran mediante el refinado de crudos de petróleo. El refinado generalmente engloba tres categorías básicas de actividades: separación, mejora y conversión. Durante la separación, la materia prima (por ejemplo, crudo de petróleo) se separa en dos o más componentes en base a alguna propiedad física, típicamente el punto de ebullición. El método de separación más común es la destilación. La mejora utiliza reacciones químicas para mejorar la calidad del producto, retirando compuestos no deseados que confieren propiedades indeseables. Por ejemplo, el "endulzamiento" se refiere a retirada de mercaptanos y otros compuestos organosulfurados, que son corrosivos. El tratamiento con hidrógeno utiliza hidrógeno y un catalizador para retirar compuestos reactivos, tales como olefinas, compuestos de azufre, y compuestos de nitrógeno. El tratamiento de arcilla retira compuestos polares al pasar la corriente de combustible a través de un lecho de partículas de arcilla. La conversión fundamentalmente cambia la estructura molecular de la materia prima, normalmente mediante el craqueo de moléculas grandes en moléculas pequeñas (por ejemplo, craqueo catalítico e hidrocraqueo).

45 50 55 La figura 1 proporciona un plano esquemático de una refinería moderna completamente integrada para la preparación de diversos tipos de combustibles. Como se ve en la figura 1, el crudo de petróleo se suministra a la columna de destilación en la que gasolina de primera destilación ligera y pesada, queroseno, y diesel se separan a presión atmosférica. Los fondos de la columna atmosférica se destilan al vacío para obtener aceites gaseosos para el craqueo catalítico en lecho fluido (FCC) o alimentación de hidrocraqueo. Previamente, el residuo de vacío podría haberse empleado como un aceite combustible altamente sulfurado de poco valor para generación de electricidad tierra adentro o combustible marino. Para permanecer competitivos hoy, sin embargo, los refinadores deben recoger tanto

producto de valor alto como sea posible de cada barril de crudo, y el residuo de vacío puede enviarse ahora a una unidad de conversión de residuo, tal como un craqueador de residuo, una unidad de extracción de disolvente, o un coquizador. Estas unidades producen combustibles de transporte adicionales o aceites gaseosos, que dejan un mínimo irreducible de residuo o coque.

5 El combustible de reacción producido por una refinería puede ser todo producto de primera destilación o hidroprocesado, o puede ser una mezcla de producto de primera destilación, hidroprocesado, y/o hidrocraqueado. Pueden añadirse pequeñas cantidades de componentes de gasolina pesada también. El queroseno de primera  
 10 destilación a partir de crudo de petróleo con bajo porcentaje de azufre puede cumplir con todas las propiedades de especificación del combustible de reacción. El queroseno de primera destilación, aun así, se mejora normalmente mediante oxidación de mercaptano, tratamiento de arcilla, o hidrotatamiento antes de poder venderse como  
 15 combustible de reacción. La refinería debe mezclar las corrientes disponibles para cumplir todos los requisitos de rendimiento, reguladores, económicos, y de inventario. Se han desarrollado programas informáticos sofisticados para optimizar todos los aspectos de operación de la refinería, incluyendo la etapa de mezclado final. El refinador en realidad tiene sólo un control limitado sobre la composición detallada del producto de combustible de reacción final. Se determina principalmente mediante la composición de la alimentación del crudo de petróleo, que se selecciona normalmente en base a consideraciones de disponibilidad y coste. Es más, las reacciones químicas que ocurren en el proceso de conversión no son suficientemente específicas como para permitir mucha adaptación de los productos.

20 El consumo de combustibles de transporte continúa creciendo a nivel mundial, particularmente en vista de la necesidad creciente rápidamente de transporte en las economías emergentes. Por ejemplo, sólo el consumo de combustible de reacción en los Estados Unidos aumentó de 121,13 millones de litros por día en 1974 a 264,98 millones de litros por día en 1999. Aunque las necesidades de combustible obviamente están aumentando, el número de refinerías no se ha mantenido con la necesidad de crecimiento. De acuerdo con la Asociación Nacional de Productos Químicos y Refinadores, la última refinería construida en los Estados Unidos se completó en 1976. Entre 1999 y 2002, la capacidad de refino de los Estados Unidos aumentó sólo un 3 por ciento. Además, la percepción pública y los asuntos medioambientales hacen que construir nuevas refinerías sea cada vez más difícil. Por ejemplo, un informe de la  
 25 Comisión de Energía de California apunta que incluso aunque entre 1985 y 1995 se cerraron 10 refinerías que representaban el 20% de la capacidad de refino del estado, es poco probable que se construyan nuevas refinerías en el California. Por consiguiente, no sólo hay una necesidad de cantidades cada vez mayores de combustibles de transporte, si no que también hay una necesidad de fuentes alternativas (para luchar contra las reservas menguantes de petróleo y las vicisitudes del mercado del crudo de petróleo) y métodos alternativos de preparación de combustibles.

30 En su Declaración de Agencia General (BAA) 06-43 publicó el 5 de julio de 2006, la Agencia de Proyectos de Investigación Avanzada de Defensa (DARPA) Tecnología Avanzada.

35 La Oficina (ATO) comenzó solicitando propuestas sobre biocombustibles para explorar alternativas energéticas y esfuerzos de eficacia de combustible para reducir la dependencia energética del petróleo en aviación, vehículos terrestres y barcos no nucleares. DARPA's BAA06-43 particularmente buscaba esfuerzos para desarrollar un proceso que produjera eficazmente un sustituto para el combustible de reacción militar en base al petróleo (tal como el combustible estándar actual, JP-8) a partir de cultivos ricos en aceite producidos mediante agricultura o acuicultura (que incluye pero sin limitación plantas, algas, hongos y bacterias) y que a la larga pueda ser una alternativa razonable al JP-8 derivado del petróleo.

40 El biodiesel se ha propuesto como una fuente alternativa para la producción de combustible de reacción; sin embargo, los combustibles alternativos de biodiesel actuales se producen por transesterificación de triglicéridos extraídos de aceites de cultivos agrícolas. Específicamente, las grasas se hacen reaccionar con alcoholes y se convierten en ésteres alquílicos (biodiesel) seguido de una conversión de biodiesel en combustible de reacción. La reacción global se proporciona a continuación en la fórmula (1),



50 en la que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , y  $\text{R}^3$  representan cadenas de hidrocarburos posiblemente diferentes. Como se ve en al fórmula (1), una molécula de triglicérido se combina con tres moléculas de alcohol para producir tres moléculas de biodiesel y una molécula de glicerol. Así, la reacción de transesterificación convierte el triéster de triglicérido en tres monoésteres alquílicos de ácidos grasos. Este proceso produce inaceptablemente una mezcla de ésteres metílicos (biodiesel) que es un 25% menor en densidad de energía que el JP-8 y unas características inaceptables de fluidez en frío en el extremo inferior del régimen de operación JP-8 requerido ( $-47^\circ\text{C}$ ). Por ejemplo, la viscosidad cinética a  $40^\circ\text{C}$  de combustible preparado de este modo se encuentra en el intervalo de 1,9 a 6,0 centistokes, pero la viscosidad de un combustible de reacción aceptable debe estar en el intervalo de aproximadamente 1,2 centistokes. Además es habitual para tales  
 55 combustibles tener un punto de congelación en el intervalo de aproximadamente  $0^\circ\text{C}$ . Además, como el coste de la materia prima es el conductor del coste de producción primaria en la preparación de combustible de reacción a partir de biomasa, hasta ahora no ha habido un proceso para la preparación de combustible de reacción a partir de biomasa que sea razonable y utilice una materia prima necesaria disponible adecuadamente.

Hay asimismo una necesidad creciente y un deseo de establecer fuentes de combustible alternativas viables

5 para otros vehículos de transporte, particularmente automóviles. Combustibles alternativos, como se definen en el Acta de política energética de 1992 (EPAAct), incluyen etanol, gas natural, propano, hidrógeno, biodiesel, electricidad, metanol, y combustibles de serie p. Como ya se señaló previamente, los biocombustibles representan una fuente de combustible potencialmente ilimitada que ha sido hasta ahora virtualmente inaccesible. La capacidad para emplear biomasa como una fuente de combustibles para automóviles, tales como gasolina o diesel, podría no sólo proporcionar potencialmente menores precios de gasolina debido al aumento del suministro sino también disminuir la demanda de crudo de petróleo y diluir el temor de las reservas decrecientes.

10 Los aceites vegetales, las grasas animales, y los lípidos de alga pueden convertirse en una combinación de hidrocarburos líquidos y gaseosos mediante procesos de transesterificación, desoxigenación, pirólisis, y craqueo catalítico. Todos estos procesos se han desarrollado en diversos grados durante los últimos 100 años. Para convertir estas reservas de combustible en combustible, puede emplearse alguna combinación de estos procesos, y una combinación óptima es una función de ambos, las reservas de combustible y las propiedades deseadas del producto de combustible. La presente invención proporciona un proceso para preparar combustible a partir de biomasa.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

15 La presente invención proporciona un proceso para la conversión directa de biomasa lipídica en combustible de transporte. El combustible de transporte es típicamente un combustible de motor de reacción, un combustible de motor de gasolina, o un combustible de motor de diesel. El proceso de la invención comprende las siguientes etapas: (A) realizar la hidrólisis térmica a una biomasa lipídica para formar una corriente de producto que comprende un ácido graso libre y forma una corriente de subproducto que comprende el glicerol; (B) realizar la desoxigenación catalítica en la corriente de ácido graso libre mediante una ruta de reacción de descarboxilación y/o una ruta de reacción de descarbonilación para formar una corriente de producto que comprende un n-alcano; y (C) realizar una o más etapas de reformado en la corriente de n-alcano para formar una corriente de producto que comprende una mezcla de componentes de hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en n-alcanos, isoalcanos, aromáticos, y cicloalcanos. Preferiblemente, tras la etapa (C), los compuestos de hidrocarburo se encuentran en una combinación y una proporción necesaria para formar una composición global útil como combustible para transporte.

20 Una o más de las etapas individuales del proceso de la invención pueden requerir la aplicación de calor. El calentamiento del proceso puede ser un aspecto particularmente costoso de muchos procesos. La presente invención, sin embargo, puede hacer uso de subproductos de reacción para calentar el proceso. Por ejemplo, en una realización, el proceso de la invención además comprende la recuperación de al menos una porción de la corriente de glicerol a partir de la etapa de hidrólisis y el empleo del glicerol como una combustible para producir el menos una porción del calor del proceso. Puesto que el glicerol es un subproducto inevitable de la hidrólisis de los lípidos que contienen triglicéridos, el glicerol forma una fuente de combustible particularmente eficaz desde el punto de vista del coste. Solamente de acuerdo con la presente invención, sin embargo, se ha reconocido el empleo del glicerol como un combustible de calentamiento de proceso.

30 En una realización de la invención, la etapa de hidrólisis térmica comprende introducir la masa lipídica en el fondo de una columna del reactor, introducir agua cerca de la cabeza de la columna del reactor, y calentar el reactor. Preferiblemente, el reactor se calienta a una temperatura de entre aproximadamente 220°C y aproximadamente 300°C a una presión suficiente como para evitar que el agua del reactor se vaporice instantáneamente.

35 La etapa de desoxigenación catalítica del proceso de la invención puede realizarse en diversas realizaciones. Por ejemplo, en una realización, la etapa de desoxigenación catalítica comprende una desoxigenación en fase gaseosa. En otra realización, la etapa de desoxigenación catalítica comprende una desoxigenación en fase líquida realizada en un disolvente de hidrocarburo. En ambas realizaciones, el catalizador empleado es preferiblemente un metal noble, tal como el paladio. La desoxigenación puede desarrollarse por múltiples mecanismos. En una realización, la desoxigenación comprende descarboxilación. En otra realización, la desoxigenación comprende descarbonilación.

40 En la realización de la fase líquida, la desoxigenación catalítica se realiza preferiblemente en un disolvente de hidrocarburo. En tales realizaciones, la presente invención proporciona de nuevo un beneficio característico. En particular, la presente invención confiere la capacidad de recuperar una porción de la corriente de n-alcano formada en la etapa de desoxigenación catalítica. Esta corriente de n-alcano recuperada puede entonces emplearse como al menos una porción del disolvente de hidrocarburo en el que se realiza la etapa de desoxigenación catalítica en fase líquida. Esto es beneficioso puesto que anula la necesidad de introducir un disolvente distinto, y también anula la necesidad de añadir calor costoso para elevar el disolvente a la temperatura de reacción y evitar la desaceleración del proceso de reacción.

45 La desoxigenación de acuerdo con la presente invención puede diferenciarse particularmente de la descarboxilación térmica. Específicamente, en ciertas realizaciones, la desoxigenación catalítica se realiza a una temperatura a la que la desoxigenación sustancialmente no se desarrolla solo por acción térmica. Además, la desoxigenación catalítica de acuerdo con la presente invención consigue una tasa de conversión que no se ve en la descarboxilación térmica, particularmente cuando se realiza a las temperaturas de reacción empleadas de acuerdo con la presente invención.

La etapa de reformado del proceso de la invención puede comprender un número de reacciones diferentes. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el reformado comprende una o más etapas seleccionadas del grupo que consiste en hidroisomerización, hidrocrackeo, deshidrociclación, y aromatización. En realizaciones específicas, el reformado comprende el uso de un catalizador sólido, que preferentemente comprenda un componente funcional metálico y, opcionalmente, un componente funcional ácido. En otras realizaciones, el reformado comprende el uso de dos o más catalizadores diferentes. Además, las reacciones de separación en la etapa de reformado pueden realizarse en el mismo reactor o en reactores diferentes. Por consiguiente, en una realización, el reformado comprende una primera reacción realizada en un primer reactor y al menos una segunda reacción realizada en al menos un segundo reactor diferente. Así, el reformado puede comprender separar la corriente de n-alcano en dos o más corrientes de reformado y dirigir las dos o más corrientes de reformado por separado hacia el primer reactor y el al menos segundo reactor. En todavía otra realización, el reformado comprende una primera reacción realizada en un primer reactor, una segunda reacción realizada en un segundo reactor diferente, y al menos una tercera reacción realizada en al menos un tercer reactor diferente. De nuevo, la corriente de n-alcano puede separarse en al menos tres o más corrientes de reformado que se dirigen por separado hacia los tres o más reactores. En otras realizaciones, los reactores pueden alinearse en una serie tal que una primera corriente de producto reformado se forme en el primer reactor y pase al segundo reactor en el que se forma una segunda corriente de producto reformado.

La invención se caracteriza por la capacidad de usar una materia prima común y llegar a combustibles de transporte específicos. En realizaciones específicas, esto resulta de la capacidad de reformar los n-alcanos en una diversidad de compuestos representativos de los tipos de compuestos que forman combustibles de transporte comunes. La combinación y proporción correctas pueden alcanzarse durante las reacciones de la etapa de reformado tales que la corriente de producto reformado se encuentre ya en la combinación y proporción deseada de compuestos. La invención también abarca la realización, no obstante, en la que múltiples corrientes de producto se recuperan del proceso de reformado, y las corrientes se combinan para formar el producto final que tiene la combinación deseada de compuestos de hidrocarburo en la proporción deseada. En realizaciones específicas, la corriente de producto reformado comprende compuestos de hidrocarburo en una combinación y proporción necesarios para formar una composición global útil como un combustible de motor de reacción, un combustible de motor de gasolina, o un combustible de motor de diesel. Preferiblemente, la composición global formada es sustancialmente idéntica al combustible de transporte derivado del petróleo equivalente. Además, es preferencial que las etapas de proceso de la invención se realicen separada y secuencialmente.

La presente invención se caracteriza también por la capacidad para llegar al combustible deseado de una manera eficaz energéticamente. Así, en ciertas realizaciones, el proceso de la invención muestra una eficacia energética global de al menos un 75% aproximadamente. La eficacia energética puede calcularse como el valor de calentamiento menor del combustible de transporte producido partido por la suma del valor de calentamiento menor de los reactantes del proceso más la aportación energética total al proceso.

El proceso de la invención proporciona una fuente razonable de biocombustibles a través de la conversión de biomasa lipídica, tal como grasas animales, aceites vegetales, y lípidos de algas. En particular, la reserva de combustible de grasa animal de bajo coste supera el conductor de coste de producción primario para biocombustibles. Los biocombustibles preparados de acuerdo con la invención están también conformes con las especificaciones requeridas generalmente para tipos particulares de combustibles. Por ejemplo, el combustible de reacción preparado de acuerdo con la invención es sensible a la caracterización del combustible *in situ* y al testado de la combustión para maximizar la realimentación iterativa. Más particularmente, el combustible de reacción preparado de acuerdo con la invención proporciona la densidad de energía y las propiedades de fluidez en frío requeridas para combustibles de motor de reacción, tales como JP-8 (es decir, densidad de energía > 44 MJ/kg, y fluidez en frío < -47°C).

Otro beneficio clave de la invención es la diversidad única proporcionada por la materia prima de biomasa lipídica. En realizaciones específicas, la materia prima de biomasa lipídica comprende grasas animales, que proporcionan ellas solas una materia prima de aproximadamente 5.680 millones de litros/año en los Estados Unidos. Sin embargo, la materia prima es más diversa, y la invención puede usar cualquier fuente de biomasa que comprenda triglicéridos (ambos agrícolas y acuícolas). El uso de biomasa lipídica como materia prima de combustible es además beneficioso porque es generalmente independiente de las inseguridades relacionadas con el tiempo, que pueden acosar a otras fuentes de combustible de biomasa, tales como la caña de azúcar, el maíz, y similares, que dependen de la conversión de biomasa basada en carbohidratos en vez de biomasa basada en lípidos. El beneficio de la materia prima de biomasa lipídica además se apoya en la robustez del suministro de materias primas de combustible, con la diversidad geográfica mucho mayor de producción animal que proporciona mayor seguridad contra el sabotaje de materias primas de combustible estratégico, relativa insensibilidad a los cambios de los patrones del tiempo, y menor susceptibilidad a los cultivos malogrados debido a enfermedades o plagas. En otras palabras, las variaciones geográficas en los precios de la biomasa lipídica pueden vencerse ya que el proceso de producción de combustible puede adaptarse para acomodarlo a una fuente de biomasa más barata en una localización dada. Así, es claro que el proceso de la presente invención es útil para producir satisfactoriamente un combustible de transporte a partir de una materia prima de biomasa lipídica en la que el combustible cumple con todos los requisitos físicos y químicos del combustible particular mientras que también proporciona una eficacia y un cambio de escala óptimos.

## DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Habiendo descrito de este modo la invención en términos generales, se hará ahora referencia a los dibujos adjuntos, que no están necesariamente dibujados a escala, y en los que:

- 5 La figura 1 es una representación esquemática de un proceso de refinado moderno típico para la preparación de combustibles a partir de crudo de petróleo;
- La figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra las etapas para la conversión directa de biomasa lipídica en un combustible de transporte de acuerdo con una realización de la invención;
- La figura 3 es un gráfico que muestra el producto de conversión del ácido graso libre de aceite de canola tras someterse a hidrólisis térmica de acuerdo con una realización de la invención;
- 10 La figura 4 es un diagrama de flujo que ilustra un sumario de posibles rutas químicas para transformar ácidos grasos C<sub>18</sub> en combustibles;
- La figura 5 es un gráfico que ilustra la diferencia entre desoxigenación no catalizada de ácido esteárico y desoxigenación catalizada de ácido esteárico de acuerdo con una realización de la invención;
- 15 La figura 6 es un gráfico que muestra el producto de conversión n-alcano de ácido esteárico tras someterse a una desoxigenación catalítica de acuerdo con una realización de la invención;
- La figura 7 es un gráfico que muestra los productos de conversión total de ácido esteárico tras someterse a una desoxigenación catalítica de acuerdo con otra realización de la invención;
- La figura 8 es un gráfico EM de los productos que representan el pico aromático mostrado en el gráfico de la figura 7;
- 20 La figura 9 es un cromatograma CG/EM del producto de reacción de desoxigenación de ácido esteárico realizada de acuerdo con una realización de la invención;
- La figura 10 es un gráfico que muestra las cinéticas de desoxigenación de ácido esteárico y ácidos oleicos en H<sub>2</sub> de acuerdo con una realización de la invención;
- La figura 11 es un esquema de una red de isomerización/hidrocraqueo típica;
- 25 La figura 12 es un cromatograma que muestra los productos de reacción tras un tiempo de reacción de tres horas en un proceso de reformado de acuerdo con una realización de la invención;
- La figura 13 es un cromatograma CG-EM que muestra los productos de reacción de un proceso de reformado de acuerdo con otra realización de la invención;
- 30 La figura 14 es un gráfico que muestra la distribución del número de carbonos de un combustible de gasolina obtenido tras una hora de hidrotratamiento discontinuo, de acuerdo con una realización de reformado de la invención, en comparación con la distribución de una gasolina sin plomo normal típica; y
- La figura 15 es un diagrama de producción de acuerdo con una realización de la invención que muestra cada etapa del proceso.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 35 La invención se describirá ahora con más detalle a continuación mediante referencias a varias realizaciones, y particularmente con respecto a las figuras adjuntas. Estas realizaciones se proporcionan para que esta descripción sea profunda y completa y exprese completamente el alcance de la invención a aquellos expertos en la materia. De hecho, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones mostradas en este documento; antes bien, estas realizaciones se proporcionan para que esta descripción satisfaga los requisitos legales aplicables. Al igual que en la especificación, y en las reivindicaciones anejas, las formas singulares "un", "una", "el", "la", incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente otra cosa.
- 40 La presente invención proporciona un proceso para la preparación de biocombustibles mediante conversión directa de materia prima de biomasa. El término "biocombustible" como se emplea en este documento debe comprenderse como una composición derivada de una biomasa sin petróleo y que comprende una mezcla de hidrocarburos en las longitudes de cadena correctas, conformaciones de cadena, y proporciones de compuestos para usarse como un combustible de transporte. Un "combustible de transporte" como se emplea en este documento debe entenderse que significa una composición útil como un combustible en motores de combustión interna, tales como los comúnmente encontrados en vehículos de transporte (por ejemplo, automóviles, aviones, trenes y maquinaria pesada), incluyendo la composición, pero sin limitación, una composición clasificable como un combustible de motor de reacción, un combustible de motor diesel, o un combustible de motor de gasolina.
- 50

5 El proceso de la invención se caracteriza por su flexibilidad para con la materia prima, su alta eficacia de  
proceso, su utilización eficaz de subproductos de proceso, y su capacidad para entregar un biocombustible que es  
sustancialmente idéntico a un producto combustible derivado del petróleo. En otras palabras, el biocombustible se forma  
de clases de compuestos en las mismas proporciones necesarias para funcionar eficazmente de la misma manera que  
el combustible derivado del petróleo. En el proceso de la presente invención, los triglicéridos pueden convertirse en  
ácidos grasos libres (FFA) por hidrólisis y el subproducto glicerol y el agua no reaccionada pueden separarse, de modo  
que la primera etapa en el proceso multietapa reporta solamente FFA para usarlos en otras etapas el proceso. Las FFA  
pueden entonces descarboxilarse/desoxigenarse en un proceso catalítico para producir el n-alcano que corresponde al  
grupo final alquilo FFA. Finalmente, la mezcla resultante de alcanos (y alquenos) puede  
10 hidroisomerizarse/hidrocraquearse para producir una mezcla de isoalcanos (es decir, alcanos ramificados) y n-alcanos.  
La mezcla puede además isomerizarse/aromatizarse para formar aromáticos, tales como tolueno y naftalenos, o ciclarse  
para formar cicloalcanos

15 La presente invención particularmente permite la conversión directa de aceites con alto contenido de ácidos  
grasos libres en una mezcla de compuestos de hidrocarburos útiles como combustibles, que incluyen combustible de  
reacción, diesel, y gasolina. Aceites de materias primas, tales como cultivos agrícolas (por ejemplo, aceite de soja,  
aceite de canola, y aceite de palma), cultivos acuícolas (por ejemplo, algas), cultivos de energía, grasas animales y  
lubricantes de desecho, pueden convertirse en una combinación de hidrocarburos líquidos y gaseosos a través de  
diversos mecanismos químicos, que incluyen transesterificación, desoxigenación, pirólisis, y craqueo catalítico,  
procesos que se han desarrollado en diversos grados. Sin embargo, para preparar un combustible útil, tal como  
20 gasolina, diesel, o combustible de reacción, no es posible simplemente seleccionar y escoger de entre los procesos  
químicos conocidos. En otras palabras, la mera existencia de tales procesos no lleva a un proceso global para preparar  
un combustible útil. Más bien, es necesario emplear una combinación exacta de procesos en un orden exacto en  
condiciones específicas, y el presente proceso es inventado en parte debido a la capacidad de reconocer la  
combinación exacta de etapas de proceso y los parámetros de reacción exactos útiles para tomar una materia prima de  
25 biomasa lipídica y convertirla en el producto combustible deseado, sea éste gasolina, diesel, combustible de reacción, u  
otro combustible formado a partir de una combinación específica de hidrocarburos.

30 Puesto que hay una inversión tremenda en la infraestructura actual de combustibles de transporte, cualquier  
combustible que pretenda obtener penetración en el mercado público, debe ser compatible con la infraestructura  
existente. Los biocombustibles producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención son virtualmente  
idénticos química y físicamente a sus combustibles equivalentes derivados del petróleo, haciendo así su introducción en  
el mercado de combustibles sencilla. Esto es altamente ventajoso sobre las alternativas de combustible actuales (por  
ejemplo, etanol como alternativa a la gasolina), que requieren una modificación del motor para su uso sustancial, y que  
pueden también requerir una manipulación especial. Por ejemplo, el etanol debe transportarse a los puntos de  
35 distribución mediante transporte especial debido a la naturaleza higroscópica del etanol y a su tendencia a absorber  
agua. Proporcionar combustible de una biomasa renovable de acuerdo con la presente invención no requiere el  
establecimiento de una nueva red de distribución, tal como sería necesario con alternativas de combustible, tales como  
etanol, hidrógeno, y similares. Más bien, el combustible preparado de acuerdo con la invención puede introducirse  
directamente en la red de distribución existente y mezclarse con el combustible derivado del petróleo.

40 Los biocombustibles preparados de acuerdo con la presente invención también pueden adaptarse para  
proporcionar calidades deseadas, particularmente teniendo en cuenta los factores anteriores que deben considerarse en  
la preparación de un tipo de combustible específico. Por ejemplo, el combustible de reacción (Jet-A, Jet-A-1, y JP-8) es  
una fracción de destilado media que contiene una mezcla de alcanos de cadenas lineales y ramificadas, aromáticos, y  
cicloalcanos. Las longitudes de las cadenas de carbono de 10 a 14 son típicas. Los combustibles de reacción derivados  
45 del petróleo contienen aproximadamente un 20% de aromáticos en volumen, y estas especies contribuyen directamente  
a la producción de materia particular en el humo de escape y un combustible de reacción ideal debería tener un  
contenido aromático menor. Sin embargo, debido a los sellos elastoméricos en los motores de reacción, los aromáticos  
en el combustible son necesarios para evitar la contracción de los sellos, lo que causaría fugas de combustible.  
Además, una densidad de energía alta (en peso) y buenas propiedades de fluidez en frío son críticos para combustibles  
de reacción.

50 El combustible diesel se compone fundamentalmente de hidrocarburos  $C_{10}$ - $C_{20}$ . Un combustible diesel se  
caracteriza principalmente por su Índice de Cetano, que es una medida de la propensión del combustible a la auto-  
ignición bajo compresión. Al hexadecano normal (cetano) se le asigna un Índice de Cetano de 100, y los alcanos  
ramificados y compuestos aromáticos tienen Índices de Cetano menores. Para mejorar las propiedades de fluidez en  
frío, como se requiere para un combustible diesel para todos los climas, se produce una compensación en el Índice de  
55 Cetano mediante la introducción de algunos alcanos ramificados. Un Índice de Cetano típico para el diesel de petróleo  
está en torno a 50.

60 La gasolina está compuesta, principalmente, de alcanos  $C_5$ - $C_{12}$ , isoalcanos, y aromáticos. La gasolina se  
caracteriza por el Número de Octanos, que es una medida de la propensión del combustible a resistir la auto-ignición  
bajo compresión (y de ahí que los combustibles con un alto Número de Octanos tengan unos bajos Índices de Cetano).  
Los alcanos ramificados y aromáticos tienen un mayor Número de Octano que los alcanos (lineales) normales. Por  
ejemplo, el iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) tiene un Número de Octanos de 100, mientras que el n-octano tiene un  
Número de Octanos de 0.

5

En una realización específica, un combustible de reacción puede prepararse para igualar las cinéticas químicas del combustible Jet-A/JP-8 que comprende una composición de isoalcano dominante y que proporciona una densidad de energía > 44 kJ/kg, produce menos hollín que el JP-8 derivado del petróleo, y tiene una viscosidad a baja temperatura equivalente o mejorada en relación al JP-8. Un ejemplo de un sustituto de cinética química para el JP-8 se muestra en la Tabla 1. De un combustible de reacción que iguale las propiedades físicas de JP-8 debería esperarse que tuviera una composición similar, (es decir, proporciones similares de n-alcanos, iso-alcanos, cíclicos, y aromáticos).

Tabla 1

Compuesto	Peso %
n-dodecano	43%
iso-cetano	27%
metilciclohexano	15%
1-metilnaftaleno	15%

10

Además, la Tabla 2 resume la capacidad del proceso de la presente invención, en una realización, para proporcionar un combustible JP-8 que alcance o exceda el rendimiento requerido de acuerdo con las especificaciones militares estadounidenses.

Tabla 2

Propiedad del combustible JP-8	Especificación militar estadounidense	Combustible de reacción preparado por el proceso de la invención
Densidad de energía (gravimétrica)	> 42,8 MJ/kg	44,0 MJ/kg
Punto de inflamación	> 38°C	42°C
Punto de congelación	< -47°C	-48°C
Viscosidad a baja temperatura (-20°C)	<8,0 centistokes	4,5 centistokes
Contenido aromático	< 25,0% vol.	aprox. 8%
Contenido de hidrógeno	>13,4% peso	14,7%
Densidad a 15 °C	0,775 - 0,840 kg/l	aprox. 0,8 kg/l
Punto de humo	>25,0 mm	>25,0 mm
Azufre, masa total %	< 0,3%	aprox. 0%

15

En otras realizaciones, los biocombustibles preparados de acuerdo con la invención también incluyen un contenido deseable de aromáticos y cicloalcanos para conseguir todas las propiedades de combustible de reacción (tales como densidad de energía, calidad de combustión, fluidez a baja temperatura, volatilidad reducida, y propiedades cinéticas, por ejemplo, proporción carbono:hidrógeno y velocidad de llama). Las propiedades de cinética química del combustible son muy importantes, y el proceso de la invención particularmente permite el ensayo del motor de reacción en las propias instalaciones, que puede llevar a una distribución óptima de los componentes del combustible de reacción, tales como n-alcanos, isoalcanos, cicloalcanos, y naftalenos.

20

El proceso de la invención comprende tres etapas consecutivas: (1) hidrólisis térmica de triglicéridos (tal como se presenta en una materia prima de biomasa lipídica) para producir ácidos grasos libres; (2) desoxigenación catalítica (por ejemplo, descarboxilación) de los FFA de la etapa (1) para formar n-alcanos; y (3) reformado de los n-alcanos de la etapa (2) para producir la distribución de producto deseado. Estas etapas de proceso se resumen en el diagrama de flujo proporcionado por la figura 2.

25

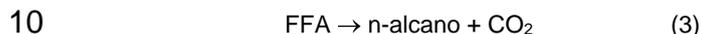
En la etapa (1), la conversión hidrolítica de triglicéridos (TG) en ácidos grasos libres, una materia prima de biomasa que contiene triglicérido se calienta en presencia de agua para romper los enlaces en la molécula de triglicérido entre las cadenas de ácido graso y el eje del glicerol. Esta etapa generalmente da como resultado una mezcla de

producto de FFA y glicerol (GL). La reacción global para esta etapa de proceso se muestra en la fórmula (2).



en la que TG representa el triglicérido y FFA representa ácidos grasos libres. La reacción de hidrólisis inicial permite la adaptación de una amplia serie de materias primas lipídicas

5 En la etapa (2), la desoxigenación catalítica de ácidos grasos libres en sus alcanos correspondientes, los FFA se hacen reaccionar específicamente en presencia de un catalizador. Como se describe a continuación con más detalle, la desoxigenación puede desarrollarse mediante descarboxilación o descarbonilación (aunque la descarboxilación sea típicamente la ruta de reacción principal). La reacción global para un proceso de descarboxilación se proporciona en la fórmula (3).

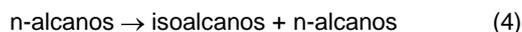


Esta etapa del proceso puede darse en un disolvente de hidrocarburo, y la presente invención se caracteriza particularmente por que los n-alcanos preparados pueden reciclarse como el disolvente para maximizar la eficacia termodinámica. La desoxigenación de la fase gaseosa (es decir, libre de disolvente) puede emplearse también. Los parámetros de reacción de desoxigenación catalítica pueden diseñarse para proporcionar el beneficio adicional de una deshidrogenación parcial. Esto puede ser particularmente útil para formar una cantidad deseada de hidrocarburos insaturados (por ejemplo, alquenos).

15

En la etapa (3), los n-alcanos se someten al reformado, tal como mediante hidroisomerización/hidrocrqueo (HI/HC) y aromatización, para producir un biocombustible que comprende la mezcla deseada de isoalcanos, n-alcanos, aromáticos, y cicloalcanos. El reformado puede efectuarse en un reactor de flujo continuo agitado, que emplea preferentemente un catalizador. La reacción global para esta etapa se proporciona en la fórmula (4).

20



La etapa de reformado puede ajustarse según sea necesario para producir la mezcla adecuada de isoalcanos, n-alcanos, aromáticos, y cicloalcanos para conseguir las necesarias propiedades físicas, químicas, cinéticas y el material de interacción útiles en la producción de combustible deseada. En ciertas realizaciones, las etapas de reformado se ajustan para producir una mezcla de hidrocarburos en la que la mayoría son isoalcanos (por ejemplo, mayores de aproximadamente el 50% en peso, mayores de aproximadamente el 60% en peso, mayores de aproximadamente el 70% en peso, mayores de aproximadamente el 75% en peso, en base al peso global de la mezcla de hidrocarburos).

25

La presente invención particularmente surge de la identificación de las etapas específicas útiles para transformar secuencialmente un lípido en una combinación de compuestos de hidrocarburo en las longitudes de cadena correctas, conformaciones de cadena correctas, y proporciones correctas para proporcionar un biocombustible útil, tal como biogasolina, biodiesel, o biocombustible de reacción. Otros han intentado transformar aceites en combustibles, pero tales intentos previos no consiguen la eficacia controlada y la reproducibilidad de la presente invención. Por ejemplo, realizando por separado la desoxigenación y el reformado de acuerdo con la presente invención, es posible optimizar los diferentes catalizadores empleados en las etapas individuales y de ese modo proporcionar el rendimiento incrementado necesario de isoalcanos en el intervalo  $\text{C}_7\text{-C}_{14}$  para formar tipos de combustible específicos. Además, realizando la desoxigenación catalítica en una etapa diferente, es posible proporcionar una corriente de hidrocarburos sin oxigenar que puede reformarse para producir un amplio intervalo de biocombustibles de transporte, que incluyen gasolina, diesel, y combustible de reacción.

30

35

La presente invención es además beneficiosa por que al ajustar las condiciones de reacción (aumentado las temperaturas de reacción y bajando las presiones de hidrógeno), el proceso puede optimizarse para favorecer la formación de estructuras anulares. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, los parámetros del proceso pueden controlarse de manera tal que el biocombustible producido por la conversión de la materia prima de biomasa incluye las proporciones correctas de aromáticos y nafténicos para ajustarse a los parámetros cinéticos del petróleo JP-8. Una etapa tal de proceso optimizada se muestra en la fórmula (5).

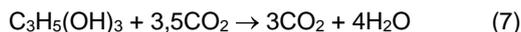
40



En otras realizaciones, los parámetros del proceso pueden controlarse de modo que el biocombustible producido incluye las proporciones correctas de isoalcanos y aromáticos, particularmente isoalcanos  $\text{C}_8$ , para ajustar los parámetros cinéticos de gasolina estándar. Una etapa optimizada tal de proceso se muestra a continuación en la fórmula (6).



50 El proceso de la invención se caracteriza además por que puede optimizarse para utilizar subproductos de reacción. Por ejemplo, como se indicó anteriormente, los n-alcanos preparados de acuerdo con la fórmula (3) anterior pueden reciclarse como disolvente de hidrocarburo en las realizaciones en fase líquida de la etapa de desoxigenación. Además, el glicerol preparado de acuerdo con la fórmula (2) anterior puede emplearse como fuente térmica para las reacciones anteriores. La combustión del glicerol puede ser de acuerdo con la fórmula (7) siguiente.



#### Materia prima de biomasa

El proceso de acuerdo con la presente invención utiliza biomasa como materia prima y convierte directamente la biomasa en un carburante combustible. El término "biomasa", como se usa en este documento, significa material biológico vivo y recientemente vivo, o sus subproductos metabólicos, que forman parte del ciclo del carbono. La biomasa como se emplea en la presente invención se obtiene preferiblemente a partir de fuentes renovables y, como tal, típicamente excluye los combustibles fósiles comúnmente reconocidos (tales como crudo de petróleo, gas natural, y carbón). Mientras que tales combustibles fósiles no se emplean preferiblemente como biomasa en la presente invención, en ciertas realizaciones, la biomasa empleada en el proceso de la invención puede incluir un porcentaje menor de compuestos directamente reconocidos como combustibles fósiles, o derivados de los mismos.

Preferentemente, la biomasa empleada como reserva de combustible, en la presente invención comprende la biomasa lipídica. El término "lípidos" generalmente se refiere a compuestos que son relativamente insolubles en agua y generalmente solubles en disolventes orgánicos no polares. Como se usa en este documento, los lípidos incluyen grasas, ceras, aceites, y compuestos relativos y derivados. Más específicamente, los lípidos incluyen monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, terpenos, fosfolípidos, alcoholes grasos, esteroides, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. Así, la "biomasa lipídica" de acuerdo con la invención incluye cualquier biomasa que tenga un contenido de material lipídico. Preferiblemente, la biomasa lipídica comprende material en el que una mayoría del contenido, o todo el contenido, del material comprende lípidos.

En las realizaciones preferentes la biomasa lipídica empleada en la invención se selecciona a partir del grupo que consiste en aceites vegetales, grasas animales y lípidos de algas. Generalmente, cualquier material, sin embargo, sometido a formación de ácidos grasos libres mediante reacciones hidrolíticas puede emplearse en el proceso de la invención. Además, cualquier material que proporciona una fuente de triglicéridos puede emplearse en la invención.

El aceite de soja ha recibido mucha atención como un cultivo con un abundante contenido de aceite, aunque más de 350 cultivos que contienen aceite se han identificado hasta la fecha, y cualquier aceite tal como el aceite vegetal, el aceite de semillas o el aceite de coco puede usarse en la invención. Además de estos cultivos de aceite existentes, otras fuentes de biomasa lipídica útiles en la invención incluyen el cultivo de algas y otros cultivos acuícolas. Además de los cultivos estratégicos (tales como la cufea), los cultivos bacterianos y las grasas animales. Este amplio intervalo de materias primas útiles es beneficioso porque permite el uso de la materia prima disponible más barata y más rápidamente disponible en cualquier momento o lugar. Por consiguiente, el proceso de la invención puede emplearse en una variedad de lugares y no está limitado a una disponibilidad preparada de una materia prima específica.

Particularmente ventajosas para el uso de acuerdo con la invención son las grasas animales que generalmente contienen una combinación de ácidos carboxílicos saturados e insaturados, especialmente ácidos carboxílicos C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>, y tales grasas animales tienen varias ventajas sobre los aceites vegetales. En particular, las grasas animales son generalmente más baratas que los aceites vegetales. Los ejemplos de grasas animales que pueden emplearse en la invención incluyen grasa vacuna (sebo), grasa de cerdo (manteca), grasa de pavo, y grasa de pollo, además de cualquier otro aceite vegetal o lípido. Las fuentes de biomasa lipídica que proporcionan una mayoría de ácidos carboxílicos C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub> son particularmente útiles en la preparación de combustibles de reacción, como el proceso de la invención es particularmente útil para convertir tales materias primas en compuestos C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> típicamente presentes en combustibles de reacción y otros combustibles de tipo queroseno. De modo similar, las fuentes de biomasa que proporcionan una mayoría de ácidos carboxílicos C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub> son particularmente útiles en la preparación de gasolina, ya que el proceso de la invención, en realizaciones específicas es particularmente útil para convertir tales materias primas en una mayoría de compuestos en el intervalo C<sub>8</sub>, tal y como está típicamente presente en la gasolina. Además, el proceso de la invención puede emplear ventajosamente aceites vegetales de desecho como materia prima.

El uso de biomasa lipídica como materia prima en la presente invención también permite una diversidad de fuentes, que limita la escasez y disminuye los efectos regionales, como por ejemplo el tiempo meteorológico. Además, el proceso puede servir de hecho para reciclar material de desecho. El proceso no se limita al empleo de materias vírgenes. Más bien, la biomasa lipídica puede comprender grasas recicladas, aceites y otros lípidos también. Por ejemplo, las grasas de cocina y los sebos empleados en restaurantes y cadenas de comida rápida pueden ser una fuente de materias primas de combustible en la presente invención. Aún más, la presente invención proporciona una alternativa para disponer de grasas animales que provienen de instalaciones de producción de carne a gran escala. Tyson Foods, por ejemplo, informó en 2006 de que produce 1,040 millones de toneladas de grasa animal al año. Además, los aceites vegetales están disponibles en una cantidad de aproximadamente 18.930 millones de litros al año. Así, la biomasa lipídica empleada como materia prima para combustible en la presente invención puede tomar una diversidad de formas y fuentes que pueden proporcionar un suministro constante de biocombustible mediante el proceso de conversión directa de la invención.

La composición de ácido graso de las grasas y aceites depende de la fuente. Puesto que éstos son productos naturales, hay un intervalo de composiciones típicas que encontramos, como se muestra más adelante en la Tabla 3, que proporciona el contenido de ácido graso de algunos aceites y grasas comunes.

Tabla 3

Grasa/Aceite	% en peso de saturado					% en peso de mono-insaturado			% en peso de poli-insaturado		
	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	>C <sub>18</sub>	<C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	>C <sub>18</sub>	C <sub>18(2)</sub> <sup>a</sup>	C <sub>18(3)</sub> <sup>b</sup>
Soja		0,3	7-11	2-5	1-3		0-1	22-34		50-60	2-10
Maíz		0-2	8-10	1-4			1-2	30-50	0-2	34-56	
Sebo	0,2	2-3	25-30	21-26	04-1	0,5	2-3	39-42	0,3	2	
Manteca		1	25-30	12-16		0,2	2-5	41-51	2-3	3-8	

<sup>a</sup>Ácido linoleico, <sup>b</sup>Ácido linolénico

La presente invención es particularmente beneficiosa porque acomoda el uso de cualquiera de los tipos de materias primas representados en la Tabla 3, independientemente de los diferentes contenidos de ácido graso.

5 En ciertas realizaciones, es útil que la biomasa lipídica se someta a una o más etapas de proceso antes de entrar en el proceso de producción de combustible descrito a continuación. Tales etapas del proceso adicionales pueden incluirse directamente en el proceso de la invención (es decir, pueden insertarse en un proceso continuo descrito en este documento inmediatamente aguas arriba de la etapa de hidrólisis). En otras realizaciones, el procesado adicional de biomasa puede tener lugar por separado del proceso de la presente invención.

10 En una realización, es útil desengomar la biomasa lipídica, particularmente cuando la biomasa lipídica comprende un aceite vegetal tal como el aceite de soja. Las sustancias mucilaginosas en aceites de plantas consisten fundamentalmente en mezclas de fosfátidos, con la cantidad y composición dependiente del tipo de semilla de aceite y del método de obtención del aceite. La gran mayoría de fosfátidos pueden separarse de sus soluciones micelares mediante hidratación, y emplearse para obtener lecitina. A este proceso nos referimos como desengomado en húmedo. 15 Una pequeña porción de fosfátidos es no hidratable y permanece en el aceite. La naturaleza química de estos "fosfátidos no hidratables" (NHP) no está completamente clara, sin embargo estudios han mostrado que consisten en sales de calcio y magnesio de ácidos fosfátidos, en una proporción de más del 50% (véase Hermann Pardun, Die Pflanzenlecithine [Plant lecithins], Verlag fur chem. Industrie H. Ziolkowsky KG, Augsburg, 1988, página 181). El objetivo de los procesos de desengomado técnico convencional es retirar los fosfátidos no hidratables del aceite en el mayor grado posible. 20

Los ejemplos de procesos de desengomado incluyen el "proceso de Superdesengomado" y el "proceso de Unidesengomado" de la compañía Unilever, el "Proceso de Desengomado Total" ("TOP") de la compañía Vandemoortele, el "proceso Alcon" de la compañía Lurgi, y el "proceso UF" de la compañía Krupp Maschinentechnik GmbH. En muchos ejemplos, el desengomado acuoso tradicional para retirar los fosfátidos hidratables se integra en estos procesos, o los precede. El desengomado puede comprender particularmente un tratamiento ácido de etapa simple (por ejemplo, empleando ácido fosfórico o cítrico) y un tratamiento de agua caliente de etapa simple seguidos por una retirada continua de las gomas hidratadas en una supercentrifugadora de desengomado. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 4.698.185, que se incorpora en este documento por referencia. El desengomado puede también llevarse a cabo por procesos enzimáticos, tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos N° 6.001.640, que se incorpora en este documento por referencia. 25 30

#### Hidrólisis de Biomasa Lipídica

La biomasa lipídica empleada en el proceso de la invención se somete primeramente a un proceso de conversión hidrolítica para formar ácidos grasos libres. La biomasa lipídica empleada en la invención, y particularmente las grasas animales, pueden variar en un gran intervalo de pureza y calidad. Además, muchas fuentes de grasa 35 contienen agua y son mezclas de ácidos grasos, alcoholes grasos y ésteres de ácidos grasos. El proceso de la invención tiene en cuenta la diversidad en las materias primas de combustible de biomasa lipídica y maneja esta variación en la composición y calidad de la grasa por medio de un proceso de rotura de grasas de primera etapa para producir ácidos grasos de alta calidad, que constituyen después la principal alimentación para las etapas aguas abajo. Este proceso de rotura de grasas de primera etapa tiene el beneficio añadido de producir simultáneamente una fuente de combustible para conducir el proceso global de la invención. Como se describe más adelante, el glicerol producido en la etapa de hidrólisis puede ser recuperado y empleado como fuente de calor combustible. El diagrama de flujo en la Figura 2 ilustra la retirada de glicerol de esta etapa y la transferencia a un quemador de glicerol, que proporciona el calor necesario para al menos conducir parcialmente las reacciones de la invención. 40

Los procesos de rotura de grasa se han descrito en la técnica y están bien establecidos en la industria de ácidos grasos. Véase Sonntag, N.O.V., "Fat Splitting", J. AOCS 56:A729-A732 (1979), que se incorpora en este 45

documento en toda su extensión. Los ejemplos del proceso de rotura de grasa incluyen los siguientes: a) el proceso Twitchell desarrollado en 1898, que implica el hervido a presión atmosférica de grasa en presencia de varios reactivos; b) disociación por autoclave a presión media con un catalizador, tal como óxido de cinc; c) disociación a baja presión en presencia de un catalizador empleando una corriente súper calentada para que interactúe con el aceite en un reactor de tipo tubo; d) disociación a contracorriente no catalizada a alta presión continua; y e) disociación de grasa enzimática. Más recientemente, estudios han demostrado una disociación de grasa mediante hidrólisis acuosa empleando temperatura en el intervalo de 250°C y agua en el estado subcrítico a presiones de 5 a 20 MPa y tiempos de reacción de aproximadamente 20 minutos. Véase Kusdiana, D., y Saka, S. "Catalytic effect of metal reactor in transesterification of vegetable oil," J. AOCS 81:103-104 (2004), que se incorpora aquí por referencia. Este proceso subcrítico puede realizarse bien en modo discontinuo o bien en un reactor continuo, pero se requieren grandes cantidades de agua en exceso típicamente para conducir la reacción reversible de hidrólisis hasta su terminación. Para aceites, tales como el aceite de colza, la relación molar agua aceite puede llegar hasta aproximadamente 217:1 (una relación de volumen de aproximadamente 4:1). La fase acuosa y los ácidos grasos terminan en forma líquida y pueden separarse.

En una realización particular, el proceso de disociación a contracorriente no catalizado a alta presión, continuo, se usa empleando una torre o columna de reacción. Este proceso de disociación de grasa se caracteriza particularmente por altas temperaturas y altas presiones, y una retirada continua del glicerol liberado con una corriente de agua. Este proceso es particularmente eficaz y poco caro para producción a gran escala de ácidos grasos saturados a partir de grasas y aceites.

La disociación a contracorriente es particularmente ventajosa ya que es posible aproximarse a la reacción completa sin el uso de unas cantidades excesivas de agua. Para alcanzar este resultado, es beneficioso mantener un tiempo de residencia en el reactor de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, de aproximadamente 1,5 horas a aproximadamente 3,5 horas, de aproximadamente 1,5 horas a aproximadamente 3 horas, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 horas, o de aproximadamente 2 horas a la temperatura de reacción. En vista del tiempo de residencia, es posible emplear temperaturas de reacción en el extremo inferior de la escala de temperaturas preferentes. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la disociación a contracorriente puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 240°C a aproximadamente 260°C, de aproximadamente 245°C a aproximadamente 255°C, o aproximadamente 250°C.

En otras realizaciones, es posible realizar la hidrólisis en un modo cuasi discontinuo. Tales realizaciones son beneficiosas ya que el tiempo de residencia en el reactor puede reducirse en gran medida. Preferiblemente, tales realizaciones se realizan a la temperatura de reacción del extremo superior de la escala de temperaturas preferentes. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la hidrólisis cuasi discontinua puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 270°C a aproximadamente 290°C, de aproximadamente 275°C a aproximadamente 285°C, o aproximadamente 280°C. Bajo tales condiciones, el tiempo de reacción puede reducirse a menos de aproximadamente 1 hora, menos de aproximadamente 45 minutos, o menos de aproximadamente 30 minutos. Preferiblemente el tiempo de reacción es de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 minutos, o aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 15 minutos.

Cuando se emplee el proceso cuasi discontinuo, es útil emplear una proporción de volumen agua-aceite que sea algo mayor que la requerida en el proceso a contracorriente. En el proceso cuasi discontinuo, es útil para la proporción estar en aproximadamente 3:1 a 1,5:1, aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 2:1, o aproximadamente 2,3:1 v/v (agua:aceite). En el proceso a contracorriente, sin embargo, la proporción agua-aceite es preferiblemente menor que aproximadamente 1,5:1, más preferiblemente menor que aproximadamente 1,25:1, incluso más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 1:1 v/v (agua:aceite).

También es posible de acuerdo con la invención, combinar los métodos anteriores para proporcionar un proceso optimizado. Por ejemplo, la reacción puede realizarse en un proceso a contracorriente continuo a una temperatura más típicamente empleada en el proceso cuasi discontinuo (por ejemplo, aproximadamente 280°C). En una realización tal, es posible proporcionar procesos continuos con un tiempo de residencia del orden de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 minutos, preferiblemente aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

En una realización, la grasa se introduce mediante un anillo rociador desde el fondo de la columna de reacción con una bomba de alimentación de alta presión. El agua se introduce cerca de la cabeza de la columna, y el caudal másico del agua está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 25% a aproximadamente 75% del caudal másico de la grasa que se introduce por el fondo de la columna. Más preferiblemente el caudal de agua es de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 60% o del aproximadamente 40% al aproximadamente 50% del caudal másico de la grasa. Los caudales másicos reales pueden determinarse mediante el volumen del reactor, de manera que el tiempo de residencia de la grasa sea del orden de 2 a 3 horas.

Cuando la hidrólisis transcurre en un proceso continuo (por ejemplo, flujo a contracorriente), es beneficioso que el reactor incluya un sensor para detectar el nivel de la interfase entre los volúmenes de aceite y de agua/glicerina. Por ejemplo, el sensor puede ser una sonda de impedancia eléctrica ubicada en la interfase y útil para medir un cambio en la impedancia, si el nivel de la interfase se mueve de manera que la sonda esté en el agua más que en el aceite/la grasa (y viceversa). Si el nivel de la interfase sube de manera que la sonda se encuentra en el agua, la impedancia tenderá a

5 caer a un valor mucho menor y esto proporciona una señal de control que el sistema necesita para permitir la salida del reactor de más mezcla de agua/glicerina mientras mantiene los FFA. Esto puede conseguirse, en ciertas realizaciones, teniendo dos válvulas de alivio de presión: una para los FFA y otra para la mezcla de agua/glicerina. Estas válvulas de alivio de presión pueden proporcionarse en serie con válvulas de apertura/cierre, controladas por el sensor de señal de la interfase, en modo tal que mantenga el nivel de la interfase deseado en el reactor durante el flujo de entrada continuo (bombeo) de los reactivos de aceite/grasa y de agua. Esto permite mantener un control directo de los caudales máxicos sin requerir un control directo preciso de los caudales máxicos durante largos periodos de tiempo.

10 La grasa asciende a través de la sección colectora de agua-glicerol caliente en el fondo de la columna y pasa a través de la interfase aceite-agua a la fase continua, la capa de aceite en la que tiene lugar la hidrólisis. La inyección directa de vapor a alta presión calienta rápidamente la mezcla de reacción a la temperatura deseada. En ciertas realizaciones la hidrólisis se realiza a una temperatura de aproximadamente 220°C a aproximadamente 300°C. En otras realizaciones la hidrólisis se realiza a una temperatura de aproximadamente 230°C a aproximadamente 290°C, aproximadamente 240°C a aproximadamente 280°C, o aproximadamente 250°C a aproximadamente 270°C. En una realización la temperatura se eleva hasta aproximadamente 260°C.

15 El calentamiento del reactor de la hidrólisis puede hacerse mediante cualquier método útil. En ciertas realizaciones, el calentamiento puede hacerse mediante inducción electromagnética del recipiente del reactor. En tales realizaciones puede inyectarse agua precalentada cerca de la temperatura de reacción dentro del recipiente. En una realización específica, es posible precalentar el agua a una presión de saturación ligeramente por encima de la presión de operación del recipiente de hidrólisis, que puede inducir la producción de vapor por encima de la entrada en el recipiente de reacción. En realizaciones específicas el suministro de productos de reacción que entran en el recipiente de reacción también se calienta para evitar que baje artificialmente la temperatura del proceso del reactor de hidrólisis. Por ejemplo, las líneas de suministro de los reactivos (particularmente las secciones de las líneas que están inmediatamente antes de la entrada en el reactor de hidrólisis) pueden enrollarse alrededor del exterior del reactor de hidrólisis pero en el interior de la camisa aislante del reactor.

25 Preferiblemente, la presión de la columna del reactor es lo suficientemente grande como para evitar que el agua en el reactor se vaporice instantáneamente. Así, para cualquier temperatura dada durante la que se realiza la electrolisis, la presión mínima sigue la línea P-T de agua entre el punto triple y el punto crítico. Para cualquier temperatura dada, la presión puede ser mayor que este mínimo siempre y cuando la presión no exceda las limitaciones del reactor. Por tanto, la presión del reactor durante la hidrólisis se mantiene preferiblemente a una presión mayor que la presión de vapor de modo que se mantenga el agua en fase líquida. Por ejemplo cuando la temperatura del reactor es aproximadamente 260°C, la presión requerida para mantener el agua en estado líquido es aproximadamente 4,8 MPa. Así, en ciertas realizaciones, la presión del reactor durante la hidrólisis se mantiene en el intervalo de aproximadamente 0,5 MPa a aproximadamente 20 MPa, aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 15 MPa, aproximadamente 2 MPa a aproximadamente 10 MPa, o aproximadamente 4 MPa a aproximadamente 8 MPa.

35 El proceso de la invención disocia grasas con una eficacia del 98-99% con poca o ninguna decoloración de los ácidos grasos y un uso eficaz de vapor. Los ácidos grasos que vienen de la cabeza de la torre de reacción pueden inyectarse directamente en la etapa dos tras los ajustes de presión/temperatura para alcanzar los requisitos del proceso de desoxigenación. Una mezcla de agua y glicerol puede retirarse del fondo del reactor. Mientras que otros procesos que pueden producir glicerol como subproducto simplemente lo retiran como una impureza no deseada, el proceso de la presente invención utiliza el glicerol producido como un producto de reacción importante que sirve para mejorar en gran medida la eficacia global del proceso. La importancia del glicerol producido se describirá en detalle a continuación.

40 En las realizaciones preferentes los suministros de grasas y agua se desgasifican/desairean antes de inyectarlos en la torre de disociación. La retirada de oxígeno es particularmente deseable para evitar reacciones secundarias no deseadas durante el proceso de la invención. La desaireación puede realizarse de acuerdo con cualquier método apropiado. Por ejemplo, la desaireación puede lograrse mediante la aplicación de un vacío durante un periodo de tiempo suficiente como para retirar el oxígeno de los reactivos. La desaireación puede además incluir la circulación del líquido a desairear para exponer todas las capas del líquido y permitir a los gases atrapados vencer la tensión superficial y escapar del líquido. En realizaciones específicas, tales como cuando la biomasa lipídica comprende materiales altamente saturados, tales como el sebo de vaca, la desaireación se realiza preferiblemente tras el precalentamiento del material para mantener un estado líquido. La desaireación se realiza preferiblemente aguas arriba de las bombas de inyección de la hidrólisis.

45 En las realizaciones preferentes los suministros de grasas y agua se desgasifican/desairean antes de inyectarlos en la torre de disociación. La retirada de oxígeno es particularmente deseable para evitar reacciones secundarias no deseadas durante el proceso de la invención. La desaireación puede realizarse de acuerdo con cualquier método apropiado. Por ejemplo, la desaireación puede lograrse mediante la aplicación de un vacío durante un periodo de tiempo suficiente como para retirar el oxígeno de los reactivos. La desaireación puede además incluir la circulación del líquido a desairear para exponer todas las capas del líquido y permitir a los gases atrapados vencer la tensión superficial y escapar del líquido. En realizaciones específicas, tales como cuando la biomasa lipídica comprende materiales altamente saturados, tales como el sebo de vaca, la desaireación se realiza preferiblemente tras el precalentamiento del material para mantener un estado líquido. La desaireación se realiza preferiblemente aguas arriba de las bombas de inyección de la hidrólisis.

50 La capacidad para convertir biomasa lipídica en ácidos grasos libres a través de una etapa inicial de hidrólisis se ilustra en la figura 3. En una realización, el aceite de canola virgen se convirtió en FFA mediante el calentamiento del aceite en presencia de agua hasta una temperatura de aproximadamente 260°C a una presión de aproximadamente 5 MPa. La tasa de conversión de FFA fue del 100%, siendo los productos de conversión significativos el ácido oleico (C<sub>18</sub>) y el ácido palmítico (C<sub>16</sub>).

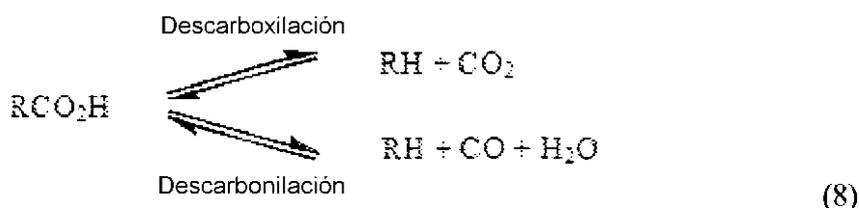
#### Desoxigenación Catalítica de FFA

55 Siguiendo la conversión de la biomasa lipídica en ácidos grasos libres, los FFA se convierten en parafinas de cadena lineal (es decir, n-alcanos) mediante un proceso de reducción. Esta etapa puede realizarse en la fase gaseosa

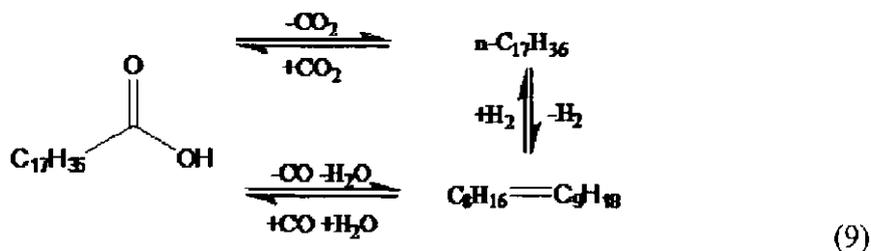
(por ejemplo, empleando un catalizador en lecho fijo) o en la fase líquida (por ejemplo, empleando un reactor de autoclave con agitación con una suspensión/dispersión catalítica).

5 Aunque los procesos de reducción se han desarrollado previamente, la presente invención reconoce que los procesos de reducción catalítica son necesarios para proporcionar una desoxigenación consistente y fiable de los FFA producidos en la etapa uno del proceso de la invención para proporcionar una corriente constante de n-alcenos para la etapa final del proceso inventado. Por consiguiente, el proceso de reducción de acuerdo con la invención generalmente comprende el contactar FFA con un catalizador apropiado. En una realización, los FFA pueden pasarse a través de un catalizador en lecho fijo, tal como el paladio sobre carbono (Pd/C). En otra realización los FFA pueden combinarse con una suspensión de Pd/C en un autoclave con agitación empleando disolvente.

10 La desoxigenación generalmente se comprende como referida a una reacción química que da como resultado la retirada de oxígeno. En la presente invención, la desoxigenación de FFA es una reacción reversible que puede transcurrir por cualquiera de los dos mecanismos, que se muestran a continuación en la Fórmula (8), en la que R es una cadena de hidrocarburos.



15 Aunque la descarboxilación y la descarbonilación transcurrirán ambas sobre un catalizador Pd/C, la descarboxilación es la ruta de reacción fundamental, y la tasa de descarboxilación es generalmente de al menos un orden de magnitud más rápida que la descarbonilación. Cuando el producto de reacción n-alceno de la reacción de desoxigenación se emplea como disolvente de reacción (lo que se describe más completamente a continuación) y la reacción de desoxigenación se realiza bajo hidrógeno, la ruta de descarbonilación es más significativa, ya que no se ve frenada debido a la reversibilidad microscópica. Es destacable, sin embargo, que la descarboxilación del ácido esteárico es mucho más lenta en el disolvente heptadecano con una atmósfera de H<sub>2</sub> al 10%. La reacción se dirige hacia el producto de reacción por un rociado constante de H<sub>2</sub> al 10%, que purga el CO<sub>2</sub> formado fuera del reactor. Esto se ilustra en la fórmula (9) y se describe más completamente a continuación. La tasa de descarboxilación se frena en heptadecano debido a las limitaciones de equilibrio como se ve en este esquema. La ruta de descarbonilación no se ve afectada por el cambio de disolvente ya que ambos CO y heptadecano se mantienen a concentraciones bajas manteniendo las reacciones de descarbonilación inversa en un mínimo.



30 De acuerdo con la presente invención, a esta ruta de reacción de la "etapa 2" podemos referirnos genéricamente como a una reacción de reducción o una reacción de desoxigenación. Mediante ambos términos se pretende abarcar tanto la reacción de descarboxilación como la reacción de descarbonilación. Ya que la descarboxilación es la ruta de reacción fundamental, particularmente cuando se emplean catalizadores preferentes, el argumento relativo a la conversión de FFA en n-alcenos puede describirse particularmente en términos de reacción de descarboxilación. Sin embargo, la invención no se considera como limitada a la descarboxilación. Antes bien, la invención abarca completamente un mecanismo de descarbonilación, particularmente en las realizaciones en las que el producto n-alceno se recicla como disolvente de reacción.

40 Aunque la descarboxilación puede alcanzarse a través de la aplicación de calor a alta temperatura en presencia de un disolvente de alto punto de ebullición, tal descarboxilación térmica es ineficaz para la reacción completa y uniforme de FFA en sus n-alcenos correspondientes. En comparación, sin embargo, la descarboxilación catalítica de acuerdo con la presente invención proporciona una muy buena selectividad y una tasa de conversión que se aproxima al 100%. En realizaciones específicas, la descarboxilación catalítica tiene una tasa de conversión del correspondiente n-alceno de al menos aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 75%, al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 90%, al menos aproximadamente 92%, al menos

aproximadamente 95%, al menos aproximadamente 96%, al menos aproximadamente 97%, al menos aproximadamente 98% o al menos aproximadamente 99%.

La habilidad de conseguir una conversión completa se ilustra particularmente en la figura 5, que muestra los resultados de una evaluación de la descarboxilación catalizada frente a la no catalizada. Específicamente, el ácido esteárico se descarboxiló en heptadecano en un reactor de autoclave continuamente agitado de 50 ml empleando dodecano como disolvente tanto en condiciones catalíticas como en no catalíticas. En ambos ensayos, el ácido esteárico se calentó a 300°C a una presión de 1,5 MPa para tiempos de residencia distintos. En el primer ensayo, no se empleó ningún catalizador. En el segundo ensayo, se empleó un catalizador de Pd/C al 5%.

Como se muestra en la figura 5, el gráfico superior muestra una tasa de conversión pequeña de ácido esteárico en heptadecano con una gran cantidad residual de ácido esteárico remanente. En particular, el gráfico de la descarboxilación no catalizada se muestra a una ampliación de 100X de manera que el gráfico de conversión sea visualmente elocuente (es decir, que muestra una abundancia de heptadecano de aproximadamente 40.000). En cambio, el gráfico inferior muestra una conversión cercana al 100% de ácido esteárico en heptadecano. Obsérvese que el gráfico de descarboxilación catalizada se muestra a una ampliación de 1X, y que la abundancia de heptadecano en la reacción catalizada está en un exceso de 4.000.000 (es decir, una conversión más de 100 veces mayor que en la reacción no catalizada). Así, la figura 5 ilustra claramente los resultados superiores obtenidos empleando la descarboxilación catalítica por oposición a la descarboxilación térmica solamente.

La descarboxilación de ácidos carboxílicos se describió por primera vez por Maier, et al. (Chemische Berichte 115: 225-229,1982) empleando una catálisis gas-sólido (heterogénea) sobre catalizadores de paladio y níquel reforzados en presencia de hidrógeno. Para los ácidos carboxílicos de cadena lineal se prefirió el paladio al níquel. El ácido de cadena lineal más larga investigado por Maier et al. fue el ácido octanoico (C<sub>8</sub>). De acuerdo con la presente invención, sin embargo, es posible descarboxilar satisfactoriamente un ácido carboxílico de cadena mayor (por ejemplo, compuestos C<sub>18</sub>, tales como el ácido esteárico, o incluso compuestos con un número de carbonos mayor) en la fase gaseosa. Tal descarboxilación en fase gaseosa generalmente comprende la vaporización de la materia prima lipídica. Por ejemplo, en una realización cuando se emplea una materia prima que comprende ácido esteárico, es necesario calentar a una temperatura de al menos aproximadamente 361°C (el punto de ebullición del ácido esteárico).

La desoxigenación catalítica en fase gaseosa puede realizarse mediante la inyección de los FFA de la etapa de la hidrólisis en un recipiente del reactor apropiado en comunicación fluida con una cámara catalítica y calentando a una temperatura adecuada para vaporizar los FFA. Los FFA vaporizados se mueven a través de la cámara catalítica en la que se logra una conversión en el n-alcano correspondiente del orden del 100%. El producto puede entonces pasar a través de una zona de enfriado para la condensación de los n-alcanos. En ciertas realizaciones, puede ser útil purgar el sistema con H<sub>2</sub> para retirar el oxígeno antes de calentar a la temperatura de vaporización de los FFA.

Los resultados de la descarboxilación en fase gaseosa del ácido esteárico de acuerdo con una realización de la presente invención se ilustran en las figuras 6 a 8. Específicamente el ácido esteárico se calentó a una temperatura de al menos 361°C en presencia de un catalizador de Pd/C al 5% para lograr la descarboxilación en fase gaseosa. Como se muestra en la figura 6, el producto deseado, n-heptadecano, se formó como el producto de reacción fundamental. Se cree que las pequeñas cantidades de hexadecano y pentadecano formadas surgen de impurezas presentes en la materia prima, lo que ilustra adicionalmente la capacidad para formar n-alcanos eficazmente en la etapa de descarboxilación de la invención.

En otra realización, el ácido esteárico se calentó de nuevo a una temperatura de al menos 361°C en presencia de un catalizador de Pd/C al 5% para alcanzar la descarboxilación en fase gaseosa. Como se muestra en la figura 7, el producto deseado, n-heptadecano, se formó de nuevo. La descarboxilación en fase gaseosa en este caso mostró también que ocasiona craqueo, ciclación, y aromatización. El pico más alto en la figura 7 (mostrado en el tiempo 24,05) pertenece a un grupo de derivados del benceno, y el gráfico de espectrometría de masas correspondiente (EM) de este pico se proporciona en la figura 8. El pico pequeño a 77 indica el ión benceno, el peso molecular del benceno es aproximadamente 78 Da. La capacidad para efectuar estas reacciones adicionales puede ser particularmente beneficiosa dependiendo del tipo de combustible deseado para la producción. Por ejemplo, ya que el combustible de reacción típicamente contiene apenas un 20% de componentes aromáticos, tal reacción podría ser útil para formar una corriente de producto que esté específicamente designada para la producción de combustible de reacción. Esto podría reducir la cantidad de reacciones adicionales necesarias en la etapa de reformado de la presente invención para llegar al producto de combustible deseado. Además de para el ácido esteárico, la descarboxilación en fase gaseosa de acuerdo con la presente invención ha mostrado ser eficaz en otros ácidos C<sub>18</sub>, tales como ácido oleico y ácido linoleico.

La desoxigenación en fase líquida también es eficaz de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, la figura 9 es un cromatograma CG/EM del producto de reacción de descarboxilación del ácido esteárico realizado empleando un reactor de autoclave con agitación de 50 ml. El ácido esteárico en un disolvente de dodecano se calentó hasta aproximadamente 300°C mientras se ponía en contacto con un catalizador de Pd/C al 5%. Como se ve en la figura 9, el heptadecano se forma como el producto de reacción fundamental. Como también se ve en la figura 9, el disolvente de dodecano también está presente en el producto de reacción. Así, cuando un tal disolvente típico se emplea, es necesario aislar el producto de reacción del disolvente antes de introducir el producto de reacción en la etapa tres del proceso inventado.

Snare, et al. (Industrial Engineering Chemistry Research 45(16): 5708-5715, 2006) investigó la desoxigenación del ácido esteárico como un proceso alternativo para la producción de biodiesel a partir de FFA empleando un proceso discontinuo en fase líquida con dodecano como disolvente (que requiere una relación de masa disolvente-FFA de 19:1). Como se resaltó anteriormente, se requirió un proceso de separación para recuperar los productos y retirar el disolvente. De acuerdo con la presente invención, sin embargo, es posible realizar la descarboxilación en fase líquida de un ácido esteárico en heptadecano, que es el producto de descarboxilación del ácido esteárico. Así, en ciertas realizaciones, la presente invención proporciona la descarboxilación catalítica en fase líquida de un FFA de cadena larga en su n-alcano correspondiente, mientras que recicla una porción del producto de reacción como el disolvente. El empleo del producto de la reacción como el disolvente incrementa en gran medida la eficacia termodinámica, porque la necesidad de calentar una corriente de disolvente separada se elimina. Esto es además ventajoso porque elimina la necesidad de un proceso de separación adicional porque el producto y el disolvente son el mismo. Así, la naturaleza continua del proceso de la invención se conserva mediante el reciclado de una porción de la corriente de reacción de descarboxilación, como el disolvente de descarboxilación en una reacción en fase líquida.

Como se indicó previamente, la desoxigenación es un proceso reversible, y por lo tanto puede haber limitaciones de equilibrio en las reacciones de descarboxilación y/o descarbonilación que tienen lugar. Por ejemplo, cuando se usa un producto de reacción de n-alcano reciclado como disolvente de reacción, la desoxigenación puede ralentizarse en ambas rutas de descarboxilación y descarbonilación. Por consiguiente, en ciertas realizaciones, es beneficioso incluir una etapa de purgado para facilitar la reacción. Por ejemplo, la retirada de CO<sub>2</sub> (un producto de descarboxilación) puede ser útil para dirigir el equilibrio hacia los reactivos, como se ilustra en la fórmula (8).

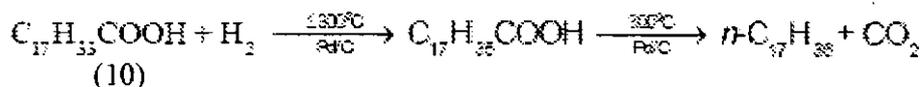
Ya que la descarboxilación es la ruta dominante de desoxigenación sobre un catalizador de Pd/C, generalmente no se requiere hidrógeno para la reacción. Sin embargo, en realizaciones específicas, puede ser particularmente útil introducir hidrógeno en la reacción. La siguiente Tabla 4 proporciona los resultados de una evaluación de descarboxilación en fase líquida de FFA C<sub>18</sub> saturados e insaturados empleando un catalizador de Pd/C en presencia y ausencia de H<sub>2</sub>. Como se ve en la Tabla 4, la descarboxilación de FFA insaturados, tales como el ácido oleico, sólo transcurre en un grado significativo en presencia de H<sub>2</sub>. En esta evaluación, la descarboxilación se realizó a una temperatura de 300°C y a una presión de 15 atmósferas empleando 1,6 g de cada reactivo y 350 mg de catalizador de Pd/C. Los primeros cinco ensayos se realizaron empleando 23 g de disolvente de dodecano. El ensayo final con ácido esteárico se realizó empleando 23,6 g de heptadecano como disolvente. Así, la presente invención es más beneficiosa ya que los parámetros de la reacción de descarboxilación pueden optimizarse, tal como la inclusión o exclusión de H<sub>2</sub>, dependiendo de la composición de la materia prima y del producto final deseado. Además, el aspecto beneficioso de emplear un producto de descarboxilación reciclado, como el disolvente de descarboxilación (Ensayo 6 en Tabla 4) no afecta adversamente a la conversión de los FFA en su correspondiente n-alcano. Además la presente invención es además beneficiosa como se ilustra en la figura 2, porque al menos una porción del H<sub>2</sub> empleado en esta etapa de descarboxilación puede proporcionarse como una corriente de residuo reciclado desde la etapa de reformado descrita en detalle más adelante.

Tabla 4

Nº de ensayo	Reactivo FFA	Atmósfera de Reacción	Conversión del Reactivo (%)	Rendimiento de heptadecano (%p.)	Otro Rendimiento de C <sub>17</sub> (%p.)
1	Esteárico	He	92	76	16
2	Esteárico	10% H <sub>2</sub>	100	100	0
3	Oleico	He	12	1	7
4	Oleico	10% H <sub>2</sub>	100	100	0
5	Linoleico	10% H <sub>2</sub>	100	100	0
6	Esteárico	10% H <sub>2</sub>	100	100	0

Las cinéticas de desoxigenación del ácido esteárico y los ácidos oleicos en H<sub>2</sub> son muy similares, como muestra la figura 10, con una conversión completa de FFA que ocurre en aproximadamente 30 minutos y que proporciona esencialmente un rendimiento del 100% de n-heptadecano. En la figura 10 se muestran específicamente los resultados de las reacciones de descarboxilación del ácido esteárico y oleico en H<sub>2</sub> al 10% y el disolvente de dodecano a una temperatura de 300°C sobre catalizador de Pd/C al 5% para diferentes tiempos de reacción. Se muestra la conversión del ácido oleico (Δ), el rendimiento de heptadecano del ácido oleico (□), el rendimiento de heptadecano del ácido esteárico (○), y el resultado del ácido oleico con un 1/2 de catalizador (0).

Los resultados mostrados en la figura 10 indican que el ácido oleico se hidrogena en un primer momento para dar ácido esteárico antes de la descarboxilación en n-heptadecano. Esto se muestra a continuación en la Fórmula (10).



Otros procesos conocidos que pretenden formar combustibles se basan fuertemente en el uso de H<sub>2</sub> como reactivo, particularmente en los procesos de hidrot ratamiento, para conseguir la retirada de oxígeno. La presente invención, sin embargo, no está limitada a esto. Antes bien, como se puntualizó anteriormente, la desoxigenación de acuerdo con el presente proceso se logra catalíticamente, y la cantidad de H<sub>2</sub> usado es generalmente una función de la materia prima de biomasa lipídica. Por ejemplo, cuando se emplean materiales altamente saturados, el H<sub>2</sub> puede relegarse a un estado básicamente no reactivo, que se emplea principalmente como un material purgante, como se ha descrito anteriormente en relación a la desoxigenación catalítica en fase gaseosa. Cuando se emplea una materia prima menos saturada (es decir, más olefínica), puede emplearse H<sub>2</sub> adicional para estimular la producción de n-alcános.

Aunque se prefiere el Pd/C como un catalizador de descarboxilación de FFA eficaz, el uso de otros catalizadores no se excluye en la invención. Es más, cualquier catalizador que facilite eficazmente la descarboxilación del FFA puede emplearse como catalizador en la presente invención. En particular, puede usarse cualquier metal noble, particularmente platino y paladio. Además, los catalizadores bimetalicos también pueden usarse de acuerdo con la invención y pueden tener la fórmula M<sub>N</sub>-X, en la que M<sub>N</sub> es un metal noble y X es un metal complementario, que pueden incluir otros metales nobles o metales de transición. Además, otros soportes distintos del carbono pueden usarse de acuerdo con la invención. Ejemplos no limitantes de soportes útiles de acuerdo con la invención además del carbono incluyen silicatos, además de cualquier otro material de tipo soporte que, preferiblemente, sea no ácido y sustancialmente o completamente inerte (es decir, que tenga una función catalítica inherente pequeña o no tenga ninguna). Los ejemplos no limitantes de otros catalizadores que podrían emplearse de acuerdo con la invención incluyen los catalizadores metálicos Ni, Ni/Mo, Ru, Pd, Pt, Ir, Os y Rh.

La presente invención es particularmente distinguible de los métodos conocidos que se basan en descarboxilación térmica, que requieren temperaturas por encima de los 400°C para alcanzar una descarboxilación apreciable. Para conseguir niveles útiles de descarboxilación pueden requerirse temperaturas incluso mayores (por ejemplo, por encima de los 500°C). La presente invención, sin embargo, se beneficia de la naturaleza catalítica de la desoxigenación. Particularmente, es posible que transcurra con temperaturas de reacción significativamente más bajas mientras que consigue aún una desoxigenación excelente (como se mostró anteriormente en referencia a la figura 5). En ciertas realizaciones, para realizar la desoxigenación catalítica en una reacción en fase líquida, los FFA de hidrólisis de la etapa uno se calientan a una temperatura de hasta aproximadamente 325°C. En otras realizaciones, los FFA se calientan, en presencia de un catalizador adecuado, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 320°C, aproximadamente 250°C o aproximadamente 320°C, aproximadamente 270°C a aproximadamente 320°C, o aproximadamente 290°C a aproximadamente 310°C. La presión de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 400 kPa a aproximadamente 800 kPa, preferiblemente aproximadamente 500 kPa a aproximadamente 700 kPa.

Como se ilustra particularmente en relación a la figura 5, la descarboxilación catalítica sucede a 300°C en la fase líquida bajo unas condiciones en las que no hay reacción térmica en ausencia de un catalizador. Además, la selectividad de la reacción para los n-alcános es muy alta en el proceso catalítico de la presente invención. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la desoxigenación catalítica ocurre en una manera tal que más del 90% de los productos de reacción de hidrocarburo son n-alcános. En otras realizaciones, la desoxigenación ocurre en una manera tal que más del 92%, más del 95%, más del 97%, o más del 98% de los productos de reacción de hidrocarburo son n-alcános. Tal selectividad no se aprecia en las reacciones de descarboxilación térmica.

En ciertas realizaciones, la desoxigenación catalítica puede describirse como realizada a una temperatura a la que la desoxigenación no transcurre sustancialmente por acción térmica solamente. En otras palabras, las condiciones de reacción catalítica son tales que en ausencia del catalizador el proceso daría como resultado una conversión de las FFA en sus productos de reacción n-alcáno de menos del 50% en peso.

El mayor coste energético simple en el proceso de la invención es el coste del calentamiento del disolvente hasta la temperatura de reacción. Por consiguiente, en las realizaciones preferentes, el proceso de la invención puede optimizarse para minimizar o eliminar el uso de un disolvente añadido al proceso de reacción. En una realización particular, la reacción puede transcurrir en n-alcáno líquido (sin disolvente adicional) que se recicla del proceso de reacción. En una realización tal, el catalizador puede usarse en una suspensión/dispersión con los FFA. Además, ya que la descarboxilación transcurre catalíticamente y no depende exclusivamente de la temperatura, se requiere menos calor para mantener el menor calor del proceso empleado en el proceso de descarboxilación catalítica.

Los beneficios de la descarboxilación catalítica de acuerdo con la presente invención se ven particularmente en la reacción en fase líquida que emplea n-alcáno reciclado como el disolvente de reacción. Como se resaltó anteriormente, la descarboxilación térmica tradicional se realiza típicamente en fase líquida empleando un disolvente de hidrocarburo, tal como el dodecano. Un esquema de reacción tal generalmente no se consideraría típicamente en combinación con un proceso de desoxigenación catalítica. Por ejemplo, si un experto simplemente busca introducir un

catalizador en una disposición de descarboxilación termal, el proceso global se vería entorpecido por el requisito añadido de separar el producto n-alcano del disolvente, así como el catalizador. En la presente invención, sin embargo, se superan estas dificultades. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, es posible emplear una suspensión/dispersión catalítica con un disolvente que es un producto de reacción de descarboxilación n-alcano reciclado.

5 En otras realizaciones, la reacción puede realizarse en una autoclave de agitación continua con reciclado de componentes de reacción. Es más, los reactores de lecho fijo en fase gaseosa, podrían emplearse además de los reactores de suspensión de fase líquida. Por supuesto, estos son tipos de reactores meramente representativos y no se pretende con ellos limitar el alcance de la invención. Un ejemplo de un método de desoxigenación catalítica heterogénea está descrito por Snare et al., I. & E. Chem. Res. 45(16) 5708-5715 (2006), que se incorpora en este documento en su totalidad por referencia.

10 Reformado de Alcanos de Cadena Larga.

15 Tras la formación de los n-alcanos, como se ha descrito anteriormente, los compuestos resultantes pueden reformarse en compuestos típicos del tipo de combustible que se prepara. Por ejemplo, la gasolina es generalmente una mezcla de compuestos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, y el queroseno es típicamente una mezcla de compuestos C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>. Los combustibles de reacción, que se basan en el queroseno, pueden prepararse mediante el reformado de n-alcanos para proporcionar una mezcla de compuestos que tenga longitudes de cadena de carbono, conformaciones de cadena, y proporciones de compuesto predefinidos (por ejemplo, la mezcla descrita en la Tabla 1). Similarmente, el diesel y la gasolina son ambos mezclas de compuestos de hidrocarburo en la longitud de cadena, conformación de cadena, y proporciones de compuesto deseados. Conociendo estas composiciones deseadas, es posible ajustar la reacción o reacciones de reformado para formar los compuestos que tengan las longitudes de cadena necesarias, las conformaciones necesarias y las proporciones de compuestos necesarias para considerarse el tipo de combustible deseado (es decir, o un combustible de motor de reacción, o un combustible de motor diesel, o un combustible de motor de gasolina).

20 Por ejemplo, como ya se indicó previamente, los combustibles de reacción comprenden típicamente n-alcanos, iso-alcanos, cíclicos, y aromáticos en proporciones específicas. Los combustibles de motor de gasolina comprenden similarmente diversas proporciones de aromáticos, n-alcanos, iso-alcanos, cíclicos, y alquenos. Los combustibles de motor diesel tienen típicamente una estructura menos compleja que muestra un peso molecular medio mayor y un contenido aromático menor. Los patrones para composiciones de combustible son bien conocidos, y es particularmente posible de acuerdo con la presente invención preparar un combustible particular que cumple con una composición objetivo específica, que puede basarse en los patrones de composición de combustible conocidos.

30 El reformado de acuerdo con la invención puede abarcar generalmente una o más reacciones que modifican los n-alcanos a través de cambios en la longitud de cadena de carbono de los n-alcanos, cambios en la estructura de los n-alcanos (por ejemplo, convirtiendo una cadena lineal en una cadena ramificada o en una estructura anular), o alterando los enlaces intramoleculares de los n-alcanos (por ejemplo, convirtiendo enlaces simples en enlaces dobles). Por ejemplo, el hidrocraqueo puede usarse para alterar la longitud de cadena de los alcanos, y la hidroisomerización puede usarse para cambiar la estructura de los alcanos, de modo tal que formen un contenido específico de cicloalcanos e isoalcanos en el combustible preparado. Similarmente, la aromatización puede emplearse para alterar los enlaces intramoleculares de los alcanos para producir un contenido específico de compuestos aromáticos en el combustible preparado. En ciertas realizaciones, el reformado comprende dos o más procesos catalíticos separados, realizado cada uno empleando distintos parámetros de reacción (tal como el tipo de catalizador, la temperatura, la presión, o los reactivos). Las corrientes de salida de las diferentes etapas de reformado pueden después combinarse juntas para conseguir la mezcla requerida de compuestos para formar la composición del combustible deseado.

35 Por ejemplo, en una realización, la corriente de n-alcano de la etapa de desoxigenación descrita anteriormente se disocia tras entrar en la etapa de reformado. Parte de la corriente puede dirigirse a dos o más reactores separados preparados para realizar una/uno o más hidroisomerizaciones, hidrocraqueos, aromatizaciones, y ciclaciones. En una realización tal, cada reactor se configuraría bajo los parámetros de reacción requeridos (por ejemplo, catalizadores, temperatura del reactor, y presión del reactor) necesarios para realizar la reacción deseada. Cada reactor de reformado reformaría la corriente n-alcano en el o los compuestos deseados, y el producto de reacción podría extraerse del reactor. Las corrientes de reacción de cada reactor de reformado podrían entonces combinarse para que se forme un producto combustible final, que tenga los compuestos necesarios en las proporciones necesarias para considerarse un tipo de combustible específico (por ejemplo combustible de motor de reacción, combustible de motor diesel, o combustible de motor de gasolina).

40 Por ejemplo, en una realización (tal como en la preparación de un combustible de reacción o un combustible de motor de gasolina), aproximadamente el 10-15% de la corriente de n-alcano puede desviarse hacia un reactor de alta temperatura dispuesto para la formación de aromáticos, y la porción restante de la corriente de n-alcano puede desviarse hacia un reactor HI/HC para formar los compuestos necesarios de la longitud de cadena requerida (por ejemplo, en el intervalo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> para gasolina) y la correcta conformación (por ejemplo cicloalcanos y olefinicos). Los parámetros de reacción HI/HC, como se tratan en este documento, podrían variarse en base a la composición de combustible deseada para proporcionar la proporción correcta de alcanos, cicloalcanos y alquenos.

45 En otras realizaciones, sin embargo, es posible preparar la composición de combustible final empleando

únicamente un reactor de reformado simple. Por ejemplo, en combustibles, como un combustible de motor diesel, en el que los aromáticos no se requieren necesariamente, todo el reformado necesario podría realizarse en un reactor HI/HC simple empleando parámetros de reacción adecuados, como se describe en este documento.

5 En otras realizaciones adicionales, es útil emplear dos o más reactores de reformado en serie para lograr la composición de combustible final deseada. Por ejemplo, en una realización, los n-alcános de la etapa de desoxigenación pueden pasar a un reactor catalítico para realizar las reacciones HI/HC. Al menos una porción de los productos HI/HC pueden entonces pasar directamente a un reactor catalítico secundario para producir aromáticos y cicloalcános. Una disposición de reactores en serie tal puede ser particularmente útil en procesos de acuerdo con la invención para preparar un producto de biogasolina.

10 Como se ha ilustrado en todo lo anterior, la presente invención se caracteriza particularmente por su amplia aplicabilidad para preparar un gran número de productos combustibles. Así, la presente invención es especialmente beneficiosa debido a su adaptabilidad, lo que se deriva del reconocimiento de una serie de procesos que, cuando se realizan en serie, permiten al usuario identificar un producto combustible deseado y entonces ajustar los parámetros de reacción como sea necesario para alcanzar la producción de ese combustible deseado. Por ejemplo, como se describe  
15 en este documento los parámetros de reacción del proceso pueden ajustarse para favorecer el reformado de n-alcános en compuestos de hidrocarburo típicos de un combustible deseado. La facilidad para formar compuestos en longitud de cadena de carbono, conformaciones de cadena, y proporciones de compuesto necesarias para corresponder a un tipo de combustible específico puede, en parte depender de la longitud de cadena de los n-alcános que entran en el proceso de reformado. Así, para preparar un tipo de combustible específico, puede ser deseable que los n-alcános que entran en  
20 el proceso de reformado sean predominantemente de una longitud de cadena específica (por ejemplo, predominantemente n-alcános C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>). De acuerdo con la presente invención, es posible adaptar la etapa de desoxigenación para que los n-alcános producidos así se encuentren predominantemente en el intervalo de longitud de cadena deseado. Esta adaptación de la etapa de desoxigenación puede facilitarse realizando una desoxigenación de los FFA que ya tienen cadenas de hidrocarburos de la longitud deseada (por ejemplo, el uso de un FFA C<sub>18</sub>, tal como el ácido esteárico, para preparar un n-alcáno C<sub>17</sub>, tal como el heptadecano). Los FFA deseados pueden proporcionarse comenzando el proceso con una biomasa lipídica que sea rica en los FFA deseados (por ejemplo, triglicéridos que tengan colas de ácido graso de la longitud de cadena apropiada). Así, es claro que el proceso completo de la presente invención puede adaptarse para preparar un combustible específico. Por ejemplo, si se desea biogasolina, la biomasa lipídica puede elegirse para que sea un material rico en triglicéridos que se someterá a hidrólisis para producir FFA que se someterán a desoxigenación para producir n-alcános que podrán reformarse en una combinación de compuestos de la longitud de cadena de carbono, conformación de cadena, y proporción de compuesto correctas, necesarios para cumplir los patrones para considerarse un combustible de motor de gasolina. Las mismas consideraciones pueden hacerse para preparar un combustible que cumpla los patrones requeridos para un combustible de motor de reacción o un combustible de motor diesel.

35 En ciertas realizaciones, el proceso de la invención puede describirse como que incluye una etapa de recuperación de compuestos de hidrocarburo. Dicha etapa de recuperación tiene la finalidad de abarcar cualquiera de los diversos métodos descritos en este documento para conseguir la combinación correcta de compuestos para producir el producto de combustible deseado. Por ejemplo, en una realización, el reformado puede comprender el uso de reactores separados para formar isoalcános, aromáticos, y ciclo alcános, y la etapa de recuperación puede comprender la obtención de isoalcános, aromáticos, y cicloalcános de cada reactor separado, que incluyen opcionalmente n-alcános, y que combinan todas las corrientes de producto de reformado en la proporción correcta n-alcános:isoalcános:aromáticos:cicloalcános para ser el combustible deseado. En otras realizaciones, sin embargo, tales como cuando el reformado se realiza empleando reactores en serie o en la que el reformado comprende el uso de un reactor simple, la etapa de recuperación puede comprender simplemente la recogida de una corriente simple de compuestos de hidrocarburo que ya está en la correcta proporción n-alcános:isoalcános:aromáticos:cicloalcános para ser el combustible deseado. Así, en diferentes realizaciones, la recuperación puede requerir una etapa específica de mezclado de corrientes de producto individuales o puede requerir simplemente la recuperación de una corriente que ya está en la forma del producto final.

50 En varias realizaciones de la invención, el reformado incluye el uso de catalizadores que se eligen en base al producto final deseado. Para el hidrotratamiento, se prefiere el platino soportado, y los bimetálicos Pt-X (X = Ir, Re, Sn) soportados en una alúmina ácida (Cl-modificado) se prefieren para la deshidrociclación (aromatización). El grado deseado de HI/HC de la mezcla de n-alcáno de la etapa de desoxigenación del proceso de la invención puede depender del biocombustible objetivo (biodiesel, biogasolina, o biocombustible de reacción). Para un biodiesel, un pequeño grado de HI (es decir, de formación de compuestos ramificados) puede ser deseable para mejorar las propiedades de fluidez en frío del combustible. Una ramificación extensiva, sin embargo es indeseable ya que ésta reducirá el Índice de Cetano. Para un biocombustible de reacción, un moderado HI/HC de la alimentación de alcáno normal C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub> puede ser útil para reducir el número de carbono medio y mejorar las propiedades de fluidez en frío del combustible. Para una biogasolina, un hidro craqueo extensivo de alcános multi-ramificados puede ser útil para obtener los alcános ramificados C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> deseados con alto número de octanos. Sin embargo, es preferible evitar el sobre-craqueo de alcános ligeros (<C<sub>4</sub>).

60 Un delicado equilibrio entre las funciones ácido y metal determina el rendimiento de los catalizadores de hidrotratamiento. En la presente invención, los catalizadores preparados a partir de óxidos amorfos (por ejemplo sílice-

alúmina), aluminosilicatos cristalinos (por ejemplo, zeolitas), y fosfatos de silicoaluminio (por ejemplo, SAPO 11) puede usarse con un intervalo de cargas metálicas Pt.

5 La hidroisomerización/hidro craqueo (HI/HC) de los n-alcanos generalmente comprende el contacto de los n-alcanos preparados en la etapa de reducción con un catalizador en condiciones apropiadas para formar los compuestos  
deseados en las proporciones deseadas, y el proceso de reformado puede realizarse particularmente empleando un  
catalizador sólido monofuncional o bifuncional. El reformado es particularmente útil puesto que el proceso puede  
dirigirse hacia la preparación de compuestos específicos que dependen del combustible de producto final deseado. En  
particular, el proceso puede ajustarse para proporcionar la mezcla deseada de isoalcanos, cicloalcanos, y aromáticos  
típicamente presentes en un tipo de combustible específico. Generalmente, esto puede lograrse a través del control de  
10 los siguientes parámetros del proceso: estructura de composición del catalizador, temperatura de reacción, presión de  
reacción, tiempo de residencia en el reactor, y proporción de hidrógeno frente a los n-alcanos. Por ejemplo,  
temperaturas más altas y una presión de hidrógeno reducida favorecen ambas la aromatización. El control de  
parámetros y los efectos de los mismos se detallan a continuación enteramente. Generalmente el hidro craqueo se  
favorece empleando más catalizadores ácidos y tiempos de resistencia mayores. Las condiciones de reacción típicas  
15 pueden comprender una temperatura de aproximadamente 350°C a aproximadamente 380°C y una presión de  
aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 10 MPa.

La etapa de reformado de la reacción puede emplearse para preparar compuestos de una variedad de  
longitudes de cadena, generalmente dependiendo del producto final deseado y del contenido de la materia prima (la  
biomasa lipídica). Como ya se resaltó previamente, las grasas animales generalmente comprenden una mayoría de  
20 ácidos grasos C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>. Así una mayoría de los n-alcanos que se obtienen de la etapa de reducción descrita  
anteriormente tiene longitudes de cadena de carbono similares. Por supuesto, el contenido de la biomasa lipídica puede  
adaptarse para dar como resultado la producción de n-alcanos que son particularmente adecuados para su reformado  
en combustibles que tienen composiciones específicas. Generalmente, la mezcla de n-alcanos introducida en la etapa  
de reformado de la invención puede comprender hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>. En realizaciones específicas, la mezcla de n-  
25 alcanos introducida en la etapa de reformado de la invención puede comprender hidrocarburos C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>.

En una realización, el reformado se adapta particularmente para la formación de combustible de reacción. En  
una tal realización, el reformado puede adaptarse para preparar una mezcla de combustible de reacción que comprende  
fundamentalmente hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>. Preferiblemente, la mezcla comprende hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, y  
particularmente isoalcanos C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>. En realizaciones adicionales, la etapa del reformado puede adaptarse para  
30 favorecer la formación de longitudes de cadenas de carbono tales que las proporciones de compuestos específicos  
pueden alcanzarse. La composición del catalizador y las condiciones del reactor pueden ajustarse para favorecer  
productos de hidro craqueo (compuestos de peso molecular más bajo) o productos de hidroisomerización (isómeros  
más altamente ramificados), particularmente isoalcanos C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>.

En otra realización, el reformado se adapta particularmente a la formación de gasolina. En una realización tal,  
35 el reformado puede adaptarse para preparar una mezcla de compuestos que comprenden fundamentalmente  
hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>. Preferiblemente, la mezcla se optimiza para comprender una mayoría de hidrocarburos C<sub>8</sub>, y  
particularmente isoalcanos C<sub>8</sub>.

De acuerdo con la presente invención, puede usarse una variedad de catalizadores que incluyen catalizadores  
monofuncionales y bifuncionales. Los catalizadores monofuncionales preferentemente comprenden un metal noble y  
40 pueden incluir bimetálicos que tengan la fórmula M<sub>N</sub>-X, en la que M<sub>N</sub> es un metal noble y X es un metal complementario,  
que incluye otros metales nobles. En las realizaciones preferentes, el catalizador comprende platino. El catalizador  
bifuncional comprende un componente funcional metálico y un componente funcional no metálico. El componente  
funcional metálico de un catalizador bifuncional de acuerdo con la presente invención puede comprender un metal noble  
(o bimetálico) como se ha descrito anteriormente en relación a los catalizadores monofuncionales. El componente  
45 funcional no metálico de un catalizador bifuncional de acuerdo con la invención preferiblemente comprende un material  
ácido sólido, tal como un óxido de metal ácido. En ciertas realizaciones, la porción funcional del ácido del catalizador  
bifuncional puede seleccionarse de entre óxidos amorfos (por ejemplo, sílice-alúmina), zeolitas silicoaluminosas (por  
ejemplo, γ y β), y fosfatos silicoaluminosos (por ejemplo, SAPO 11). Por supuesto, los materiales precedentes se  
proporcionan únicamente como ejemplos y no pretenden limitar el alcance de la invención. Antes bien, otros materiales  
50 sólidos que proporcionan puntos de reacción ácida y son capaces de realizar funciones catalíticas como las que se  
describen en este documento pueden usarse de acuerdo con la invención.

Además de la constitución química, los catalizadores de acuerdo con la invención también pueden variar en  
base a la estructura física. Por ejemplo, un catalizador bifuncional de acuerdo con la invención puede proporcionarse  
55 como partículas funcionales metálicas discretas y partículas funcionales ácidas discretas separadas. En una realización  
preferente, el componente funcional ácido forma un sustrato para el componente funcional metálico (por ejemplo, el Pt  
soportado en sílice/alúmina). Además, un catalizador monofuncional de acuerdo con la invención puede comprender  
partículas discretas de un componente funcional metálico aislado o soportado en un sustrato no funcional.

Las reacciones de reformado se realizan típicamente a temperatura y presión incrementadas. En ciertas  
60 realizaciones, el reformado HI/HC de n-alcanos puede realizarse a una temperatura de hasta aproximadamente 600°C,  
hasta aproximadamente 550°C, o hasta aproximadamente 525°C. En realizaciones específicas, las reacciones de

5 reformado se efectúan en un intervalo de temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 600°C, aproximadamente 325°C a aproximadamente 550°C, aproximadamente 350°C a aproximadamente 500°C, aproximadamente 350°C a aproximadamente 450°C o aproximadamente 400°C a aproximadamente 450°C. La presión del recipiente del reactor durante el reformado se encuentra típicamente en el intervalo de aproximadamente 0,5 MPa a aproximadamente 20 MPa, aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 15 MPa, o aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 10 MPa. Preferiblemente, las reacciones se realizan en una atmósfera de hidrógeno. En reacciones tales como la deshidrociclación, la presión de hidrógeno óptima puede variarse según necesidad para suprimir la acumulación de coque (principalmente de hidrocarburos aromáticos policíclicos) que lleva a la desactivación del catalizador.

10 La selectividad de la hidroisomerización/hidrocrqueo puede controlarse de acuerdo con la invención mediante el control del equilibrio entre las funciones ácida y metálica del catalizador HI/HC bifuncional. En particular, el contenido de la porción funcional metálica del catalizador bifuncional puede variar dentro de un intervalo de cargas metálicas. Por ejemplo, en un catalizador bifuncional, el componente funcional metálico puede comprender hasta aproximadamente el 50% en peso del catalizador, hasta aproximadamente el 40%, hasta aproximadamente el 30%, hasta aproximadamente el 20%, hasta aproximadamente el 10%, o hasta aproximadamente el 5% en peso del catalizador. En realizaciones específicas, el componente funcional metálico comprende aproximadamente 0,01% a 10% en peso del catalizador, aproximadamente 0,02% a aproximadamente 9% en peso, aproximadamente 0,05% a aproximadamente 8% en peso, aproximadamente 0,1% a aproximadamente 7% en peso, aproximadamente 0,1% a aproximadamente 6% en peso, o aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en peso del catalizador.

20 El efecto del reformado también puede controlarse mediante la alteración de la temperatura y presión de la reacción dentro de los intervalos descritos previamente. Por ejemplo, temperaturas de reacción altas (en el intervalo de 400-450°C) y presiones de hidrógeno más bajas favorecerán generalmente la deshidrociclación de alcanos para formar aromáticos. Además, temperaturas más altas y conversiones más altas favorecerán generalmente el hidrocrqueo en detrimento de la hidroisomerización.

25 Los combustibles derivados del petróleo (especialmente el combustible de reacción y la gasolina) contienen cicloalcanos y compuestos aromáticos. Consecuentemente, para asegurar la compatibilidad completa de biocombustibles de segunda generación con los motores existentes, podría ser necesario producir cicloalcanos y aromáticos a partir de grasas y aceites biorenovables. Consecuentemente, los parámetros de la reacción de reformado pueden controlarse además para favorecer la deshidrociclación (DHC) en fase vapor de alcanos a aromáticos. La aromatización y la ciclación de los n-alcanos puede alcanzarse, de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención, empleando catalizadores de metales soportados (preferiblemente catalizadores que contienen Pt). Las temperaturas altas (tales como aproximadamente 400-450°C) son útiles para la deshidrociclación (DHC) de alcanos a aromáticos, ya que la reacción es fuertemente endotérmica. El mecanismo DHC puede implicar solamente el metal de transición (ruta catalítica monofuncional) o el metal de transición y los puntos ácidos del soporte (ruta catalítica bifuncional) dependiendo de la composición del catalizador. Por ejemplo, el Pt soportado sobre una zeolita no ácida L con K intercambiada (una ruta monofuncional) es selectiva para la formación de benceno a partir de n-hexano a través de catálisis monofuncional (cierre de anillo 1-6). El metilciclopentano que resulta del cierre de anillo 1-5 también se da sobre Pt, y la proporción de productos de cierre de anillo 1-6 a 1-5 a partir del n-hexano puede controlarse controlando la geometría de poro para los soportes no ácidos.

40 En realizaciones adicionales, el DHC de alcano puede realizarse a través de una ruta bifuncional mediante el uso de catalizadores de reformado convencionales, tales como Pt o un bimetalico PtX (particularmente en el que X = Ir, Re, Sn) soportado en un soporte de alúmina ácida (tal como los soportes modificados C1). Por ejemplo, los catalizadores de reformado de nafta de petróleo convencional que se emplean para producir gasolina sin plomo de alto octanaje catalizan una deshidrociclación alcana a través de una ruta bifuncional. Como se ha descrito previamente, los puntos catalíticos metálicos (por ejemplo, los metales nobles) proporcionan una función de deshidrogenación/hidrogenación, y la absorción de las olefinas resultantes en los puntos ácidos del soporte genera iones carbenio alquílicos. El más estable ión carbenio secundario se somete a un cierre de anillo 1-5 para producir ciclopentano metílico. Reacciones catalizadas con metal y ácidos subsecuentes conducen hacia el ciclohexano y por último al benceno. Esto es particularmente útil de acuerdo con la invención puesto que permite el reformado de una materia prima alcana C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub> en un combustible JP-8 sustituto. Específicamente, la deshidrociclación de alcanos más altos, tales como los compuestos C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> en la nafta de petróleo, sobre catalizadores bifuncionales da como resultado directamente productos de cierre de anillo 1-6, tales como los bencenos alquílicos sustituidos. Los ensayos que emplearon n-tridecano y n-hexadecano como compuestos modelo ilustraron que los aromáticos (tales como el tolueno, xileno, y el naftaleno metílico y dimetílico) pueden prepararse además de los productos de hidroisomerización. La presión de hidrógeno óptima para la deshidrociclación se determina por la necesidad de suprimir la acumulación de coque (principalmente hidrocarburos aromáticos policíclicos) que lleva a la desactivación del catalizador.

55 En una realización, la hidroisomerización/hidrocrqueo de los n-alcanos producidos en la etapa de desoxigenación catalítica previa puede alcanzarse empleando un catalizador sólido bifuncional que consiste en platino soportado sobre un óxido metálico ácido. Los puntos de Pt proporcionan una función de deshidrogenación/hidrogenación, y la absorción de los alquenos (olefinas) resultantes en los puntos ácidos genera iones carbenio secundarios. Estos productos intermedios de ión carbenio se someten a isomerización esquelética para dar iones carbenio terciarios más estables antes de donar un protón (H+) para regenerar el punto ácido. La hidrogenación

posterior del alqueno resultante (en un punto de Pt) produce alcanos mono-ramificados, di-ramificados y tri-ramificados. El hidro craqueo es un proceso íntimamente relacionado que resulta de la escisión  $\beta$  del producto intermedio de ión carbenio. El alcance del hidro craqueo puede controlarse para conferir propiedades particulares al producto de combustible resultante. Por ejemplo, una cantidad limitada de craqueo de la alimentación de alcano puede realizarse para reducir el número de carbono medio según necesidad para mejorar las propiedades de fluidez en frío del combustible. Un esquema de una red típica de isomerización/hidro craqueo se muestra en la figura 11.

Con el equilibrio apropiado de puntos de Pt y ácidos, los productos de reacción primaria son alcanos mono-ramificados. Los alcanos multi-ramificados son productos secundarios y productos de hidro craqueo (una mezcla de especies de peso molecular medio y bajo, en relación a los n-alcanos originales) se forman en serie a partir de las especies multi-ramificadas. Consecuentemente, una conversión de n-alcano más alta favorecerá los productos de hidro craqueo.

En una realización específica, un catalizador útil en una etapa de reformado del proceso de la invención comprende un 1% en peso de Pt sobre zeolita Y (Pt/Y) preparada mediante intercambio iónico. Un catalizador tal, se empleó, en una realización, para la reacción de n-heptadecano líquido a 300° C en un reactor de autoclave de agitación de 50 ml bajo 3,45 MPa de H<sub>2</sub>. Los productos de reacción tras un tiempo de reacción de tres horas se ilustran en el cromatograma mostrado en la figura 12. Como se puede ver ahí, los productos mayoritarios son los alcanos ramificados C<sub>17</sub> (que incluyen, isómeros ramificados de metilo, de dimetilo y de trimetilo). También se observaron productos de hidro craqueo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>. Debido al mecanismo de ión carbenio subyacente (escisión  $\beta$ ), los rendimientos de las especies C<sub>16</sub> y C<sub>15</sub> de la materia prima C<sub>17</sub> son insignificantes. La cromatografía de gases y la espectrometría de masas cuadrupolar de los productos de la fase gaseosa revelaron pequeñas cantidades de metano, etano, propano y butano. Los exámenes que emplearon un catalizador de Pt al 1% en peso sobre mordenita (Pt/M) evidenciaron rendimientos más altos de productos de hidro craqueo bajo reacciones similares.

En ciertas realizaciones, es posible de acuerdo con la invención proporcionar catalizadores y condiciones que sean particularmente útiles para la producción de biogasolina, particularmente a partir de una corriente de reacción de desoxigenación que comprende n-alcanos C<sub>17</sub>. En una realización, se realizó un examen empleando n-heptadecano líquido y un catalizador de Pt en un reactor por bloques de 100 ml a 300° C y 6,89 MPa de H<sub>2</sub>. La conversión del heptadecano tras 30 minutos fue esencialmente del 100%, y más del 95% de la masa se convirtió en productos líquidos. El análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM), como se muestra en la figura 13, indica que los productos eran una mezcla de alcanos lineales y ramificados. No se detectaron aromáticos ni cicloalcanos. Los productos en la fase gaseosa consistieron fundamentalmente en hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La distribución del número de carbonos obtenida tras una hora de hidrotratamiento discontinuo empleando el mismo catalizador y las mismas condiciones fue similar a la de una gasolina sin plomo regular típica, especialmente dada la ausencia de cicloalcanos y compuestos aromáticos (C<sub>6</sub> y anteriores). Esto se ilustra en la figura 14. Esta figura también ilustra el hidro craqueo natural progresivo. Un tiempo de lote de 30 minutos produce un mayor peso molecular medio y más producto en el intervalo de destilado medio (queroseno o combustible de reacción) comparado con un tiempo de lote de una hora.

Recuperación de la energía

El proceso de la invención se caracteriza además por las múltiples opciones disponibles para optimizar la eficacia convirtiendo tanto como sea posible del contenido energético de la biomasa lipídica en combustible utilizable. Esto se consigue por métodos que incluyen, pero sin limitación, recuperar y reutilizar el exceso de vapor del proceso de hidrólisis, la combustión del subproducto glicerol del proceso de hidrólisis con intercambio de calor hacia los tres procesos químicos, y la recuperación de la energía interna del producto combustible saliente mediante intercambio de calor con los tres procesos químicos.

Una cifra útil y valiosa relacionada con el equilibrio de energía es la eficacia de conversión de energía, como se define a continuación en la Fórmula (11), donde VCM es el valor de calentamiento menor.

$$\text{Eficacia Energetica} = \frac{\text{VCM de combustible producido}}{(\text{VCM de reactivos} + \text{Energia entrante})}$$

La determinación de la eficacia de conversión debe tener en cuenta múltiples factores. La siguiente Tabla 5 proporciona ejemplos de propiedades de material que pueden usarse de acuerdo con una realización de la invención para preparar combustible de reacción para calcular la eficacia energética del proceso inventado. Por supuesto, consideraciones similares tendrían en otras realizaciones del proceso de la invención, así como en la preparación de biogasolina o biodiesel.

Tabla 5

Material	Contenido Energético (kJ/kg)	Calor Específico (kJ/Kg•K)	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
Triglicérido	39,000	2.21	925
Ácido graso libre	39,000	2.00	847
Agua	0	4.20	1,000
Glicerol	16,700	2.38	1,261
Hidrogeno	120,911	14.50	0.089
n-alcanos	47,279	1.90	777
JP-8	44,000	2.00	820

5

Un diagrama detallado del proceso de acuerdo con una realización de la invención que muestra cada etapa del proceso se proporciona en la figura 15. La Tabla 6 a continuación resume las entradas y salidas de energía del proceso (sin la implementación de los métodos de conservación de la energía esbozados más adelante) para la producción de 100 litros de bio-JP8 preparado de acuerdo con esta realización de la invención.

Tabla 6

Nº de proceso	Descripción	Composición	Energía añadida	Nº de proceso	Descripción	Composición	Energía añadida
1		Agua		17	Calor de la estructura reactor/línea de la etapa 2	n-alcanos	1,10 kW
2	Potencia de bombeo	Agua	0,08 kW	18	Energía entrante en H <sub>2</sub>	He/H <sub>2</sub>	1,68 kW
3	Intercambiador de calor	Agua		19	Potencia de compresión adiabática	He/H <sub>2</sub>	0,05 kW
4	Potencia del calentador	Agua	0,17 kW	20	He/H <sub>2</sub> no reciclado	He H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	
5	Energía entrante en la materia prima	Triglicéridos	54,93 kW	21		n-alcanos	
6	Potencia de bombeo	Triglicéridos	0,13kW	22	Producto almacenado ambiente de la etapa 2	n-alcanos	
7	Intercambiador de calor	Triglicéridos		23	Potencia de bombeo	n-alcanos	0,10 kW
8	Potencia del calentador	Triglicéridos	0,28 kW	24	Intercambiador de calor	n-alcanos	
9	Calor de la estructura /línea de la etapa 1	Agua/Glicerina	0,70 kW	25	Potencia del calentador	n-alcanos	0,25 kW

Nº de proceso	Descripción	Composición	Energía añadida	Nº de proceso	Descripción	Composición	Energía añadida
10		Ácidos grasos libres		26	Fuga de calor en el reactor/línea de la etapa 3	JP-8	1,70 kW
11	Subproducto de glicerina	Agua/Glicerina		27	Energía entrante en H <sub>2</sub>	He/H <sub>2</sub>	1,6RkW
12		Ácidos grasos libres		28	Potencia de compresión adiabática	He/H <sub>2</sub>	0,05 kW
13	Producto almacenado a ambiente de la etapa 1	Ácidos grasos libres		29	He/H <sub>2</sub> no reciclado	He/H <sub>2</sub>	
14	Potencia de bombeo	Ácidos grasos libres	0,12 kW	30	Hidrocarburos ligeros no usados	Hidrocarburos ligeros	
15	Intercambiador de calor	Ácidos grasos libres		31	45,1 kW contenidos en 100 L de JP8	JP-8	
16	Potencia del calentador	Ácidos grasos libres	0,29 kW				

La energía total añadida al sistema mostrada en la Tabla 6 (63,31 kW) es el denominador en la fórmula (10) anterior. El numerador es solamente la energía que está contenida en los 100 litros de biocombustible JP8 producido (45,1 kW). El cálculo de acuerdo con la fórmula (10) muestra una eficacia energética del 71,2% sin la inclusión de ninguna etapa de conservación energética, como se describe más adelante. Así, esto representa una eficacia energética conservativa ya que todos los cálculos energéticos se basan en las curvas de consumo de potencia reales de los equipos

(bombas y compresores), valores de eficacia de la transferencia de calor (intercambiadores del calor = 0,7), valores R de aislamiento (calentadores en línea y pérdida de calor en los reactores), y pérdida del material de producción del reactor (glicerol en la etapa 1, CO<sub>2</sub> en la etapa 2, e hidrocarburos ligeros en la etapa 3).

En realizaciones particulares, el proceso de la invención requiere una entrada térmica total de aproximadamente 2,3 MJ/kg de grasa animal empleada como las materias primas de combustible de biomasa lipídica. Para minimizar esta aportación de valor, el proceso se diseña generalmente para maximizar la recuperación de calor de los productos finales en el precalentamiento de la grasa y el agua en la primera fase. La etapa de hidrólisis puede optimizarse particularmente de acuerdo con la inversión para recuperar energía para usar en el proceso. Por ejemplo, la mezcla caliente de glicerol/agua preparada mediante hidrólisis de grasas puede separarse mediante la evaporación flash del agua, para producir glicerol con una pureza suficiente como para quemar eficazmente en un combustor, y el agua caliente puede reciclarse al proceso de hidrólisis. Teniendo en cuenta las pérdidas de energía debidas a procesos no ideales, tales planteamientos pueden restituir hasta aproximadamente dos tercios de la energía térmica de entrada requerida.

Así, en ciertas realizaciones, el proceso de la presente invención comprende recuperar al menos una porción del glicerol preparado en la etapa de hidrólisis y reciclar el glicerol como una fuente de energía. El contenido energético del glicerol producido en la etapa de la hidrólisis es de hecho suficiente para proporcionar el calentamiento del reactor necesario para las tres etapas del proceso de la invención, además de proporcionar calor a los reactores para mitigar las pérdidas de calor al medio ambiente durante la operación. La obtención de la energía de calentamiento disponible en el subproducto glicerol puede hacerse particularmente a través de un método patentado y los aparatos proporcionados por los inventores de la presente invención.

La combustión del glicerol, en una realización, puede desarrollarse mediante un método patentado y los aparatos proporcionados por los inventores de la presente invención. Por ejemplo, la combustión del glicerol suele realizarse en un quemador aislado con una cámara de combustión de glicerol. Preferiblemente, la cámara de combustión del glicerol se precalienta, y el glicerol recuperado de la etapa de hidrólisis de la presente invención se introduce directamente en la cámara de combustión del glicerol precalentada. Opcionalmente, el glicerol puede tratarse

para reducir la viscosidad del glicerol. El glicerol puede pulverizarse antes de introducirlo en la cámara de combustión del glicerol. Tras introducir el glicerol en la cámara de combustión, el glicerol pulverizado se combina con aire y arde para producir calor.

El precalentamiento de la cámara de combustión del glicerol puede realizarse de acuerdo con diversos métodos, tales como la combustión de una fuente de combustible de ignición o el empleo de una resistencia calefactora. En una realización, la etapa de precalentamiento comprende la combustión de una fuente de combustible que no sea glicerol (es decir, una fuente de combustible de ignición) dentro de la cámara de combustión del glicerol. Esto se realiza preferiblemente durante un periodo de tiempo suficiente como para calentar la cámara de combustión a una temperatura al menos igual a la temperatura de auto-ignición del glicerol. Cuando la temperatura deseada se ha alcanzado, la introducción de la fuente de combustible que no es glicerol puede suspenderse y reemplazarse completamente con glicerol. La transición entre la fuente de combustible de arranque y el glicerol puede ser gradual o dispar.

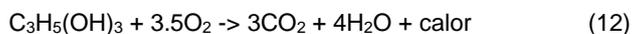
En realizaciones específicas, la etapa de tratamiento del glicerol para reducir la viscosidad del mismo comprende reducir la viscosidad del glicerol a menos de una viscosidad específica. Preferiblemente, la viscosidad del glicerol se reduce a menos de aproximadamente 20 centistokes. En realizaciones específicas, la etapa del tratamiento del glicerol comprende el calentamiento de la fuente de glicerol, tal como hasta una temperatura de al menos 91°C. En otra realización la etapa de tratamiento comprende combinar el glicerol con un líquido reductor de viscosidad, que preferentemente también sea combustible (por ejemplo, queroseno).

En todavía otra realización, la etapa de combinación del glicerol pulverizado con aire comprende proporcionar un flujo de aire aerodinámicamente restringido tal que el glicerol pulverizado se introduzca en la cámara de combustión del glicerol con un patrón de flujo y una mezcla de aire definidos. En una realización específica, tal flujo de aire aerodinámicamente restringido se proporciona mediante un componente de remolino.

La combustión del glicerol para proporcionar calor en el proceso de la presente invención puede realizarse particularmente empleando un aparato de combustión de glicerol diseñado específicamente. En una realización, el aparato comprende lo siguiente: una cámara de combustión de glicerol aislada que está formada para proporcionar un calentamiento por retroalimentación radiante y convectivo; una línea de aporte del glicerol para introducir glicerol en la cámara de combustión del glicerol, en la que la línea incluye uno o más componentes para calentar o mantener el glicerol en el interior de la línea a una temperatura de al menos aproximadamente 91°C; un pulverizador incorporado a la línea de aporte del glicerol capaz de atomizar el glicerol antes de introducir el glicerol en la cámara de combustión del glicerol; y un componente de flujo de aire para combinar el aire con la fuente del glicerol pulverizado, en el que el componente de flujo de aire incluye restricciones aerodinámicas útiles para proporcionar un patrón de flujo deseado cuando se combine con el glicerol pulverizado.

Un quemador de glicerol, tal como el que se ha descrito anteriormente, puede integrarse dentro de la configuración del reactor del proceso en la presente invención y emplearse para producir vapor del proceso (por ejemplo, aproximadamente 400°C), que pueden entonces instalarse en las tuberías de los intercambiadores de calor especializados en los flujos de corriente y los reactores encamisados para mitigar las pérdidas de calor al entorno.

La combustión del glicerol generalmente transcurre de acuerdo con la Fórmula (12),



y el calor de combustión es aproximadamente 16 MJ/kg de glicerol. Así, está claro que la combustión del glicerol requiere de un suministro propio de glicerol, además de una cantidad de oxígeno que mantenga la combustión (a menudo suministrado por el aire ambiente). La técnica precedente, sin embargo, ha fracasado hasta ahora en la identificación de la combinación de variables que deben establecerse y combinarse para conseguir la combustión eficaz y limpia de glicerol y proporcionar de este modo la capacidad de ambos extraer directamente glicerol como una corriente lateral de un proceso industrial y emplear el subproducto glicerol una fuente de combustible para la generación de calor.

Generalmente, un quemador de fueloil normalizado no puede quemar fácilmente el glicerol debido a la alta viscosidad del material. De igual modo, la temperatura de auto-ignición relativamente alta del glicerol también reduce la capacidad de arder en un quemador de aceite normalizado. Intentos previos de quema de glicerol han ilustrado las dificultades asociadas. Por ejemplo, muchos quemadores no queman a una temperatura suficientemente alta como para mantener la combustión, lo que da como resultado la formación de residuos pegajosos que pueden obturar el quemador y auto-extinguir la combustión. Los intentos para quemar el glicerol empleando un aparato de quemado del combustible normalizado, tal como un calentador de queroseno, han resultado infructuosos, incluso cuando se intentaba quemar el glicerol empleando una fuente de ignición de chispa continua. De hecho, el glicerol no arde eficiente y uniformemente ni siquiera en presencia de una llama continua, esto se ilustra situando un soplete de propano en un nebulizador de glicerol. El glicerol en los alrededores inmediatos de la llama alimentada con propano arderá, pero será una combustión incompleta del conjunto nebulizado de glicerol, y la quema de glicerol no es auto-sostenible tras retirar el soplete alimentado con propano. Un método tal de quema de glicerol es también potencialmente peligroso debido a la presencia de variaciones localizadas en el campo de flujo del glicerol, en el que el glicerol está por encima de su temperatura de descomposición térmica pero por debajo de su temperatura de auto-ignición. Un entorno tal puede dar como resultado la formación de especies indeseadas, tales como la acroleína.

5 La combustión del glicerol, sin embargo, se hace posible de acuerdo con el método y el aparato que se describe más detalladamente en la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos en trámite junto con la presente N° 60/942.290 del solicitante, la descripción de la misma se incorpora a este documento por referencia. Como tal, la combustión del glicerol en el proceso de la presente invención es posible mediante la provisión de un aparato que comprende una cámara de combustión del glicerol adecuada, la introducción del glicerol en la cámara de combustión en un estado diseñado para maximizar la combustibilidad del glicerol, y el suministro de aire a través de una ruta también diseñada para maximizar la combustibilidad del glicerol.

10 La presente invención también abarca otros procesos que pueden ser útiles para aumentar la eficacia de conversión hasta el 90%, o incluso más. Algunos procesos ejemplares incluyen la optimización del catalizador, los procesos enzimáticos, el procesado de plasma, y el reformado de glicerol en productos de mayor valor (por ejemplo, glicoles de propileno).

15 En ciertas realizaciones, el proceso de la presente invención se realiza como un proceso de flujo continuo. En otras palabras, todas las etapas en el proceso de la invención se analizan secuencialmente, con el producto de reacción de la etapa del hidrólisis (es decir, los ácidos grasos libres) moviéndose directamente hacia la etapa de desoxigenación catalítica, y el producto de reacción de la etapa de desoxigenación catalítica (es decir, los n-alcanos) moviéndose directamente hacia la etapa de reformado. Un proceso de flujo continuo tal proporciona una eficacia energética mejorada ya que puede realizarse una función de presurización del sistema simple. Si las etapas del proceso se realizan en tres procesos discontinuos diferentes, sin embargo, deberán realizarse tres ciclos de presión diferentes, lo que incrementa el aporte de energía.

20 El hidrógeno generado en la etapa de reformado del proceso de la invención por emplearse en la etapa de desoxigenación catalítica del proceso de la invención, como se ha descrito anteriormente. Recircular el producto del hidrógeno en lugar de eliminar el hidrógeno, por tanto incrementa además la eficacia energética del proceso.

25 Aún más, como se ha descrito anteriormente, el rendimiento del catalizador mejorado puede también aumentar la eficacia energética. Por ejemplo, la etapa de reformado del proceso puede dar como resultado la formación de un cierto contenido de hidrocarburos ligeros (HCL, por ejemplo, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>). Tales HCL típicamente no se desean para combustibles del transporte, tales como combustible de reacción, diesel, y gasolina. El empleo de catalizadores preferidos, tales como los descritos en este documento, puede reducir el contenido HCL. Preferiblemente, el catalizador empleado en la etapa de reformado conduce a un contenido de HCL producido menor de aproximadamente el 20% en peso, en base al peso global del producto de reacción del proceso de reformado. En ciertas realizaciones, la etapa de reformado lleva a un contenido de HCL producido de menos de aproximadamente el 15% en peso, menos de aproximadamente el 12% en peso, menos de aproximadamente el 10% en peso, menos de aproximadamente el 8% en peso, menos de aproximadamente el 5% en peso, menor de aproximadamente el 4% en peso, menor de aproximadamente el 3% en peso, menos de aproximadamente el 2% en peso, o menos de aproximadamente el 1% en peso, en base al peso global del producto de reacción del proceso de reformado.

35 Combinando las distintas etapas de conservación de la energía descritas en este documento, es posible aumentar enormemente la eficacia energética global del proceso de la invención. Por ejemplo, la Tabla 7 que viene a continuación resume varias mejoras de procesos que pueden emplearse para aumentar la eficacia energética. La Tabla 7 además ilustra una realización de la invención en la que es posible conseguir más de un 86% de eficacia para el proceso global de la invención.

40 Tabla 7

Incremento de la eficacia del proceso	Ahorro energético (kW)	Energía acumulada	Masa de eficacia
Proceso sin incrementos de energía	--	71,2%	72,8%
El flujo continuo suprime las bombas al comienzo de la etapa de desoxigenación catalítica y la etapa de reformado	0,22	71,5%	72,8%
Quema de glicerol de la etapa de hidrólisis en una caldera de recuperación y empleo del vapor para reemplazar a los calentadores	0,99	72,6%	72,8%
Quema de glicerol en una caldera de recuperación y empleo del vapor en reactores encamisados para eliminar la pérdida de calor reutilizando el H <sub>2</sub> /He recuperado	3,50	77,0%	72,8%

Incremento de la eficacia del proceso	Ahorro energético (kW)	Energía acumulada	Masa de eficacia
Etapa de reformado de modo que la energía del H2 no se desperdicie	1,68	79,2%	72,8%
Reutilización del H2/He en la etapa de desoxigenación catalítica de modo que la energía del H2 no se desperdicie	1,68	81,6%	72,8%
Implementación de las mejoras del catalizador en la etapa de reformado para reducir la generación de los HCL al 5%	0,22	86,2%	76,8%

5 La Tabla 7 comienza con la eficacia real de un proceso no optimizado, como se ha descrito anteriormente en relación a la Tabla 6. Sin embargo, a través de la implementación de las distintas etapas de conservación de energía descritas en este documento, es claramente posible incrementar la eficacia global del proceso de la invención hasta por encima del 86%. Por consiguiente, en realizaciones específicas, el proceso de la invención es útil para la preparación de un biocombustible, en el que el proceso global muestra una eficacia energética de al menos aproximadamente el 75%, al menos aproximadamente el 80%, al menos aproximadamente el 85%, al menos aproximadamente el 86%, o al menos aproximadamente el 90%, en el que la eficiencia energética se calcula de acuerdo con la fórmula (10).

#### Caracterización del Biocombustible

10 Los biocombustibles preparados de acuerdo con la presente invención satisfacen preferiblemente un número de propiedades físicas y químicas que indican la equivalencia funcional respecto a un aceite combustible destilado de hidrocarburo refinado. En particular, la volatilidad, el punto de congelación, y la viscosidad deberían generalmente especificarse dentro de los límites. Las propiedades de combustión de importancia incluyen auto-ignición, contenido energético, y fuerza de la llama (caracterizada tanto por la tasa de esfuerzo de extinción como por la velocidad de quemado laminar entremezclado).

15 Para garantizar la seguridad operacional de los combustibles de reacción, la volatilidad debe ser baja. En una realización, la volatilidad puede medirse mediante el punto de inflamación, la temperatura más baja a la que la aplicación de un ensayo de llama provoca la ignición del vapor que surge de la muestra. Preferiblemente, los combustibles de reacción preparados de acuerdo con la invención muestran un punto de inflamación de al menos 38°C, como se requiere en el documento MIL-DTL-83133E. El punto de inflamación puede medirse particularmente empleando el aparato de ensayo en vaso cerrado de Pensky-Martens (ASTM Standard Test Method D 93-00 *Flash Point by Tag Closed Tester*). Para satisfacer el requisito de baja volatilidad, el proceso de la invención puede realizarse de modo que evite la generación de alcanos cortos (es decir de menos de aproximadamente 8 carbonos) durante la síntesis de alcano.

20 Debido a las bajas temperaturas asociadas con las operaciones en vuelos a gran altitud, el punto de congelación, definido como la temperatura por debajo de la que podrían formarse cristales de hidrocarburos sólidos, del combustible de reacción preparado de acuerdo con la invención debería ser de como mucho -47°C. El punto de congelación puede medirse empleando una técnica manual simple que sigue el procedimiento de ensayo ASTM D 2386 *Freezing Point of Aviation Fuels*.

25 La viscosidad puede medirse empleando un viscosímetro capilar de referencia normalizada que sigue el procedimiento de ensayo llamado ASTM D 4451 *Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids*. Preferiblemente, el combustible de reacción preparado de acuerdo con la invención tiene una viscosidad de no más de 8,0 mm<sup>2</sup>/s a -20°C. Tal viscosidad puede particularmente alcanzarse mediante el incremento del contenido de isoalcanos en el producto combustible.

30 La auto-ignición de un combustible es una función tanto de la temperatura como del campo de flujo. Para comprender la cinética química fundamental, la temperatura de ignición como una función de la tasa de tensión hidrodinámica se mide en una llama simple unidimensional. En la práctica, el combustible se vaporiza en nitrógeno caliente y después se canaliza en un quemador de llama de difusión a contra corriente, que fluye contra una corriente de aire calentada. La tasa de tensión hidrodinámica aumenta linealmente con las velocidades de flujo del combustible y del oxidante. Una corriente de combustible vaporizado fluye contra una corriente de aire calentado a una temperatura dada a una tasa de tensión inicialmente alta. A esta tasa de tensión, el tiempo de residencia es demasiado corto para que ocurran reacciones de ramificación de cadena y el combustible no prende. Cuando los caudales disminuyen, la tasa de tensión disminuye, disminuyendo la tasa de disipación escalar, aumentando el tiempo de residencia, y esto continúa hasta que la ignición ocurre bruscamente. Las mediciones se repiten entonces a una temperatura de aire diferente, hasta construir una curva de ignición. La curva de ignición determinada para un biocombustible preparado de acuerdo con la invención puede compararse con las curvas de ignición para diversas existencias de JP-8. La curva de ignición es una función firme del contenido aromático y puede relacionarse con el Índice de Cetano.

Otro parámetro cinético químico importante es la tasa de tensión en la extinción. Esto es similar a la correlación, temperatura-tasa de tensión de ignición, pero se enciende una llama en una geometría a contra corriente a una tasa de tensión baja y la tasa de tensión se aumenta gradualmente hasta que la llama se extingue globalmente. Esta medida se toma como una función de la temperatura del aire y puede compararse con los resultados para JP-8.

5 Un tercer parámetro cinético químico de importancia es la velocidad de quemado laminar, que puede medirse en una bomba de combustión con acceso óptico que emplea una cámara intensificada de alta velocidad. Un cuarto parámetro a medir es el punto de humo, una medida fundamental de la propensión de los combustibles a la producción de hollín. Esto es importante no sólo desde un punto de vista de las emisiones (capacidad de un adversario de seguir la pista y fijar como objetivo a la aeronave) sino también como una medida indirecta del contenido de aromáticos del combustible.

10 El contenido energético, en kJ/kg, puede medirse en una bomba calorimétrica empleando el método ASTM D 4809 *Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*. Preferiblemente, un combustible de reacción preparado de acuerdo con la invención muestra un contenido energético de al menos aproximadamente 42.800 kJ/kg.

15 A un experto en la materia a la que pertenecen estas invenciones se le ocurrirán muchas modificaciones y otras realizaciones de las invenciones expuestas en este documento, que tienen el beneficio de las enseñanzas presentadas en las descripciones precedentes. Por lo tanto, debe comprenderse que las invenciones no deben limitarse a las realizaciones específicas descritas y que las modificaciones y otras realizaciones pretenden incluirse dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Aunque en este documento se emplean términos específicos, éstos se emplean en un sentido descriptivo y genérico únicamente, y no con propósito de limitación.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la conversión directa de biomasa lipídica en un combustible de transporte, comprendiendo dicho proceso:
- 5 (A) realizar la hidrólisis térmica sobre una biomasa lipídica para formar una corriente de producto que comprenda un ácido graso libre, y formar una corriente de subproducto que contenga glicerol;
- (B) realizar la desoxigenación catalítica en la corriente de ácido graso libre mediante una ruta de reacción de descarboxilación y/o una ruta de reacción de descarbonilación, para formar una corriente de producto que contenga un n-alcano; y
- 10 (C) realizar una o más etapas de reformado en la corriente de n-alcano para formar una corriente de producto que comprenda una mezcla de compuestos de hidrocarburos seleccionados del grupo que consiste en n-alcános, isoalcános, aromáticos, y cicloalcános.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la biomasa lipídica comprende un material seleccionado del grupo que consiste en triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ácidos grasos libres, y combinaciones de los mismos; o en el que la biomasa lipídica comprende un material seleccionado del grupo que consiste en grasa animal, aceite vegetal, lípidos de alga, grasa de desecho, o mezclas de los mismos; o en el que la fuente de biomasa lipídica comprende grasa animal seleccionada del grupo que consiste en grasa de vaca, grasa de cerdo, grasa de pavo, y grasa de pollo.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una o más etapas del proceso requieren la aplicación de calor, y en el que el proceso además comprende la recuperación de al menos una porción de la corriente de glicerol y el uso del glicerol como combustible para producir al menos una porción del calor del proceso.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de hidrólisis térmica comprende introducir la biomasa lipídica en el fondo de una columna del reactor, introducir agua cerca de la cabeza de la columna del reactor, y calentar el reactor a una temperatura de aproximadamente 220°C a aproximadamente 300°C, a una presión suficiente como para evitar que el agua en el reactor se vaporice instantáneamente.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de desoxigenación catalítica comprende una desoxigenación en fase gaseosa, preferiblemente en la que dicha etapa de desoxigenación catalítica comprende el uso de un catalizador en lecho fijo, preferiblemente en el que el catalizador en lecho fijo comprende un metal noble; preferiblemente en el que el metal noble es paladio.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de desoxigenación catalítica comprende una desoxigenación catalítica en fase líquida, realizada en un disolvente de hidrocarburo; preferiblemente, en el que dicha desoxigenación catalítica en fase líquida se realiza a una temperatura de hasta 325°C; y/o preferiblemente en el que dicha etapa de desoxigenación catalítica comprende el uso de una suspensión del catalizador o una dispersión del catalizador, preferiblemente en el que el catalizador en la suspensión del catalizador o en la dispersión del catalizador comprende un metal noble, preferiblemente en el que el metal noble es paladio; y/o preferiblemente en el que el proceso además comprende la recuperación de una porción de la corriente de n-alcano formada en dicha etapa de desoxigenación catalítica, y el empleo de la corriente de n-alcano como al menos una porción del disolvente de hidrocarburo en el que se realiza la etapa de desoxigenación catalítica en fase líquida; y/o preferiblemente en el que dicha desoxigenación catalítica se realiza a una temperatura a la que la desoxigenación no transcurre sustancialmente mediante acción térmica únicamente.
- 35 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de desoxigenación catalítica comprende además la adicción de H<sub>2</sub>.
- 40 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una o más etapas del reformado se seleccionen del grupo que consiste en hidroisomerización, hidrocrackeo, deshidrociclación, y aromatización.
- 45 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho reformado comprende el uso de un catalizador sólido, preferiblemente en el que el catalizador sólido comprende un componente funcional metálico y, preferiblemente, en el que el catalizador sólido además comprende un componente funcional ácido.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho reformado comprende el uso de dos o más catalizadores diferentes.
- 50 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (C) comprende una primera reacción realizada en un primer reactor y al menos una segunda reacción realizada en al menos un segundo reactor diferente, preferiblemente en el que la etapa (C) además comprende separar la corriente de n-alcano en dos o más corrientes de reformado, y dirigir las dos o más corrientes de reformado por separado hacia el primer reactor y hacia el al menos un segundo reactor o, preferiblemente, en el que el primer reactor y el al menos un segundo reactor están en serie, de modo tal que una primera corriente de producto reformado se forma en el primer reactor y la primera corriente de

producto reformado pasa a el al menos un segundo reactor, en el que se forma una segunda corriente de producto reformado o, preferiblemente, en el que la etapa (C) comprende una primera reacción realizada en un primer reactor, una segunda reacción realizada en un segundo reactor diferente, y al menos una tercera reacción realizada en al menos un tercer reactor diferente.

- 5
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el combustible de transporte es un combustible de motor de reacción, un combustible de motor de gasolina, o un combustible de motor diesel.
  13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las etapas (A) - (C) se realizan separada y secuencialmente.



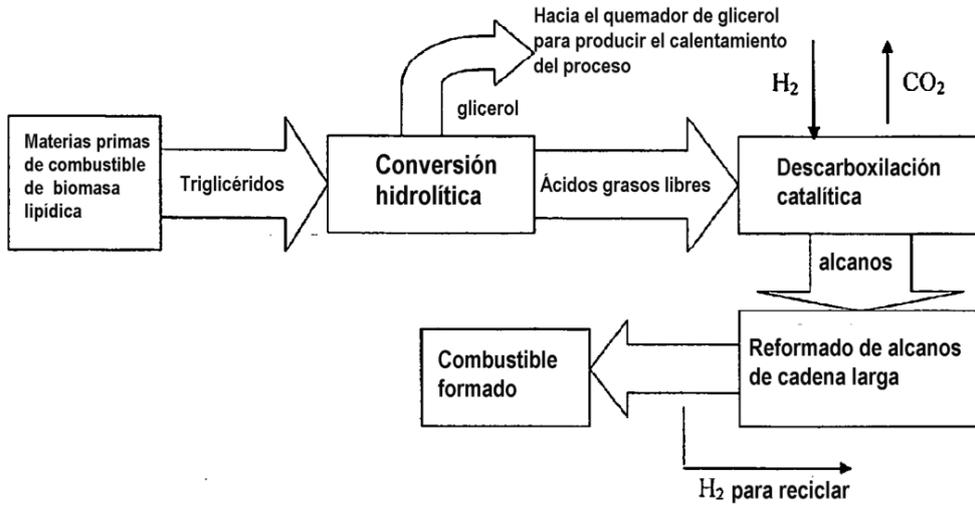


FIG. 2

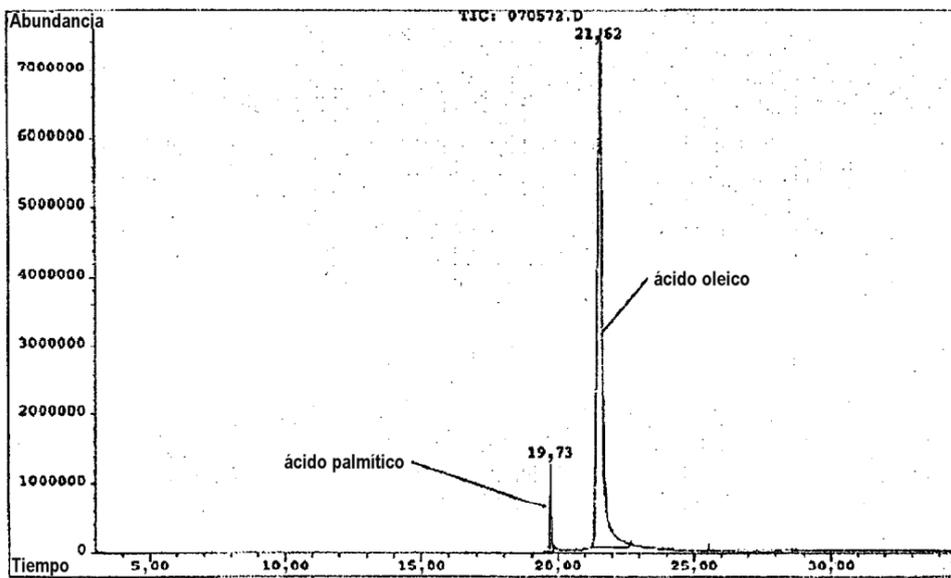


FIG. 3



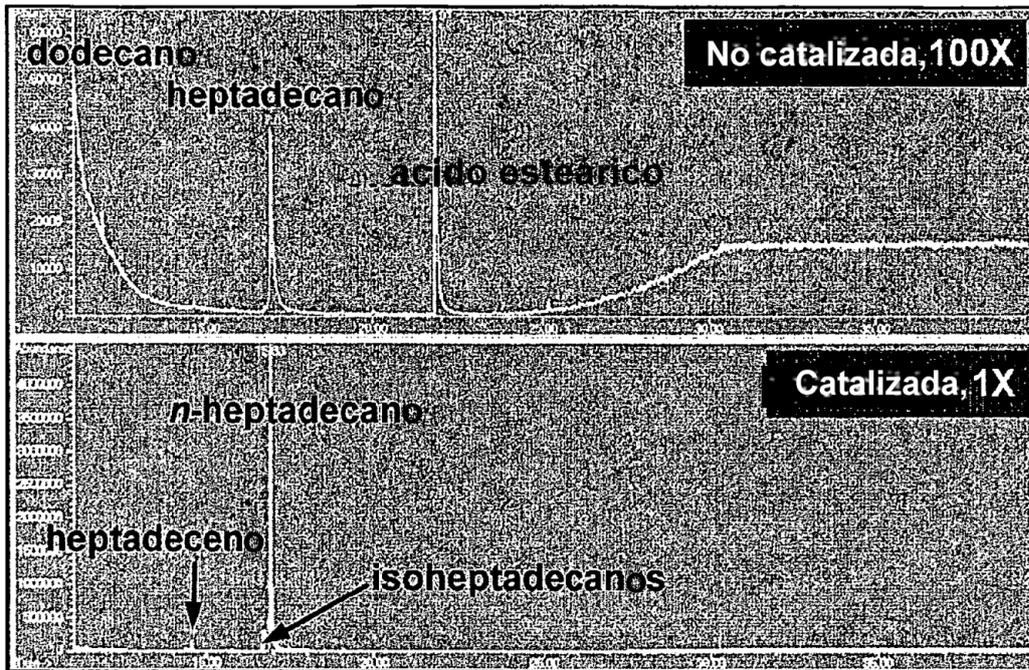


FIG. 5

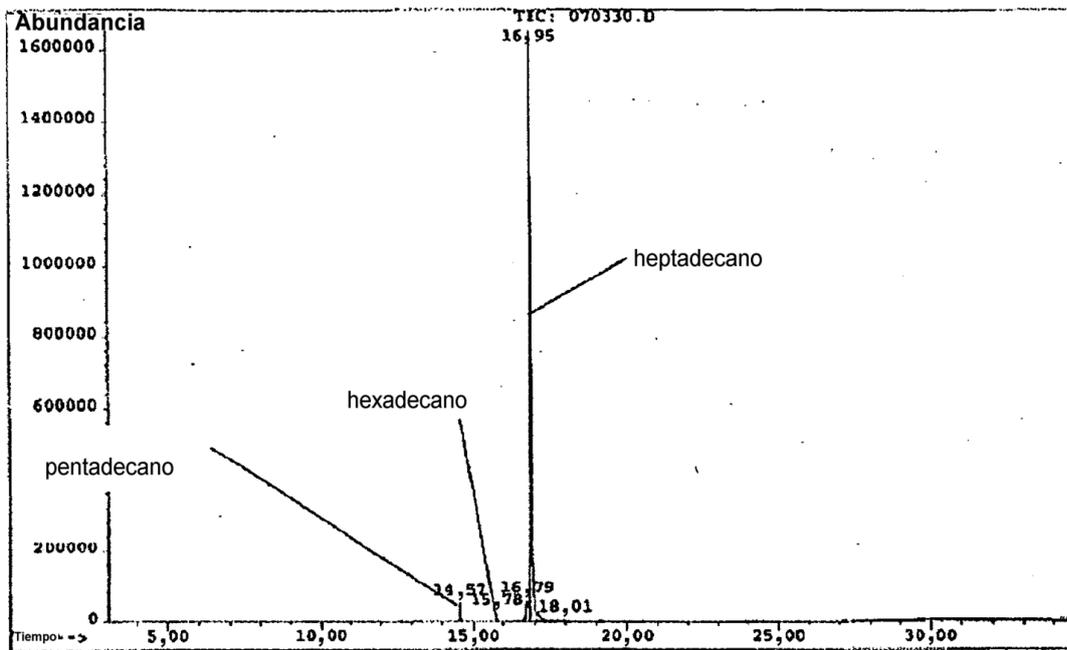


FIG. 6

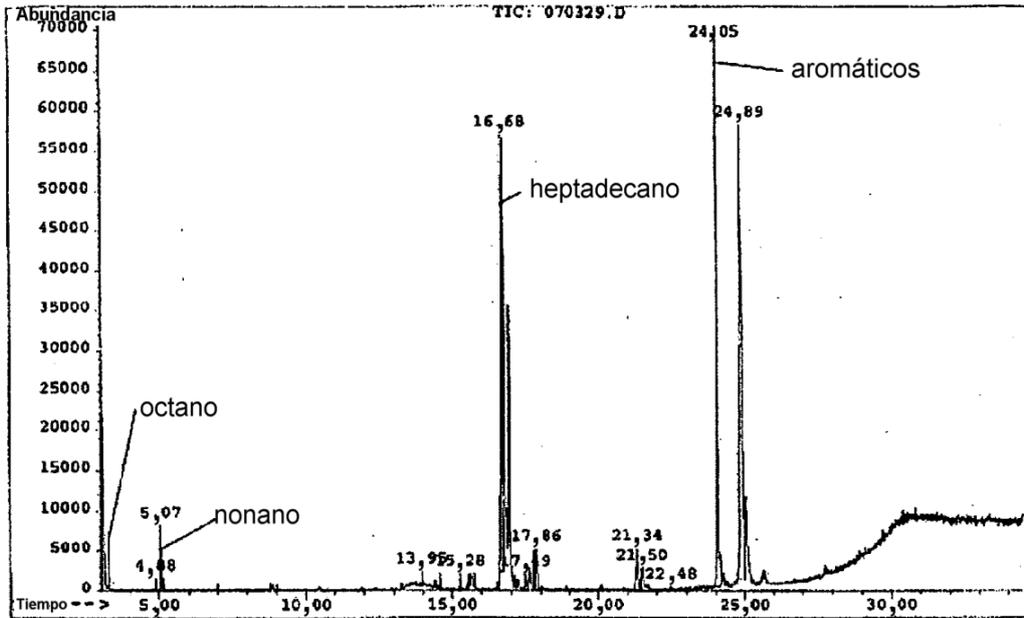


FIG. 7

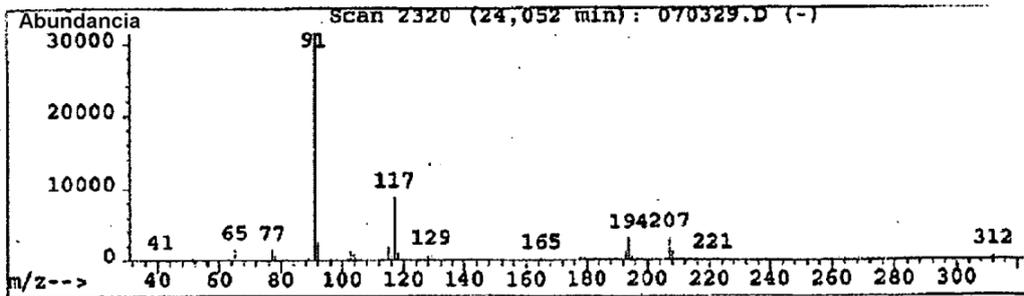


FIG. 8

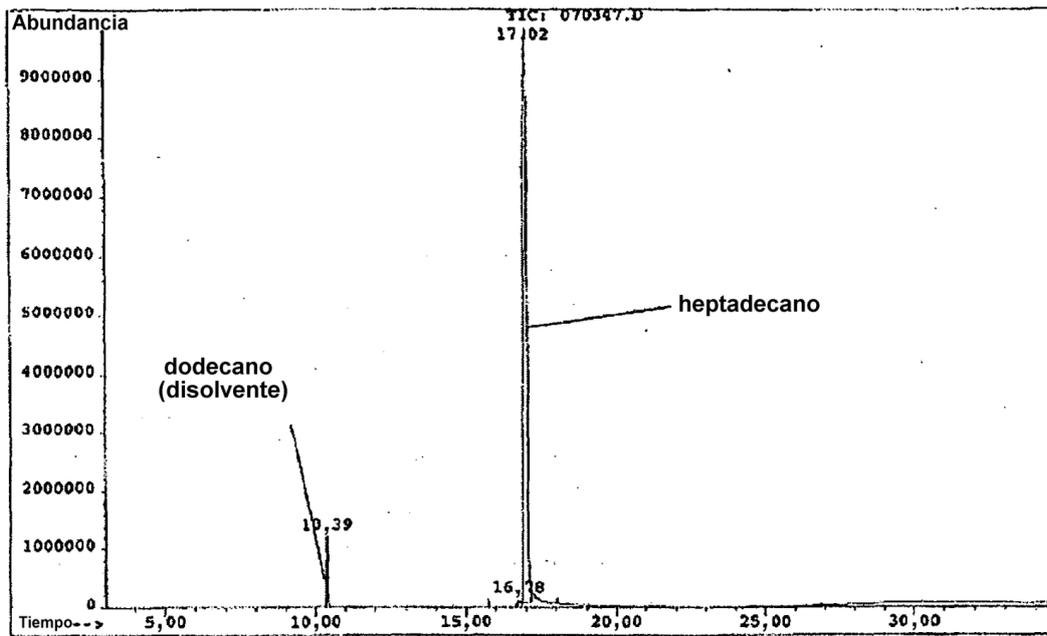


FIG. 9

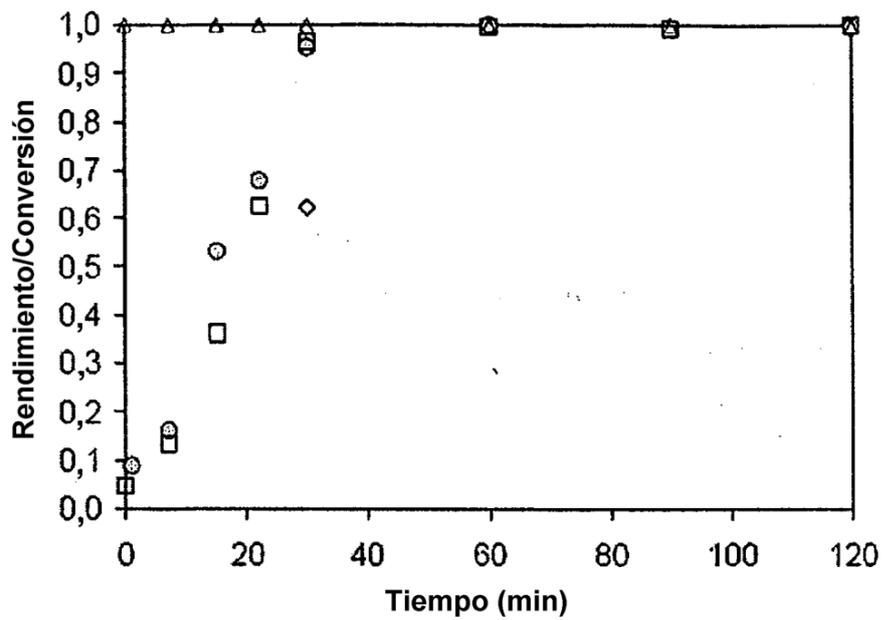


FIG. 10

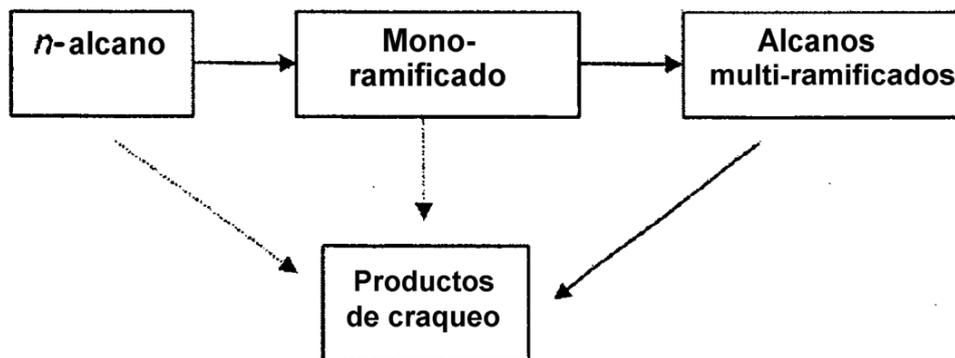
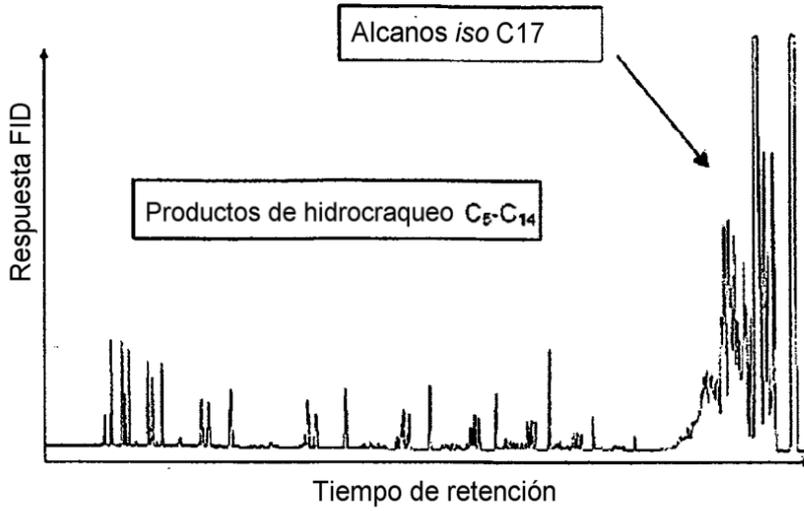
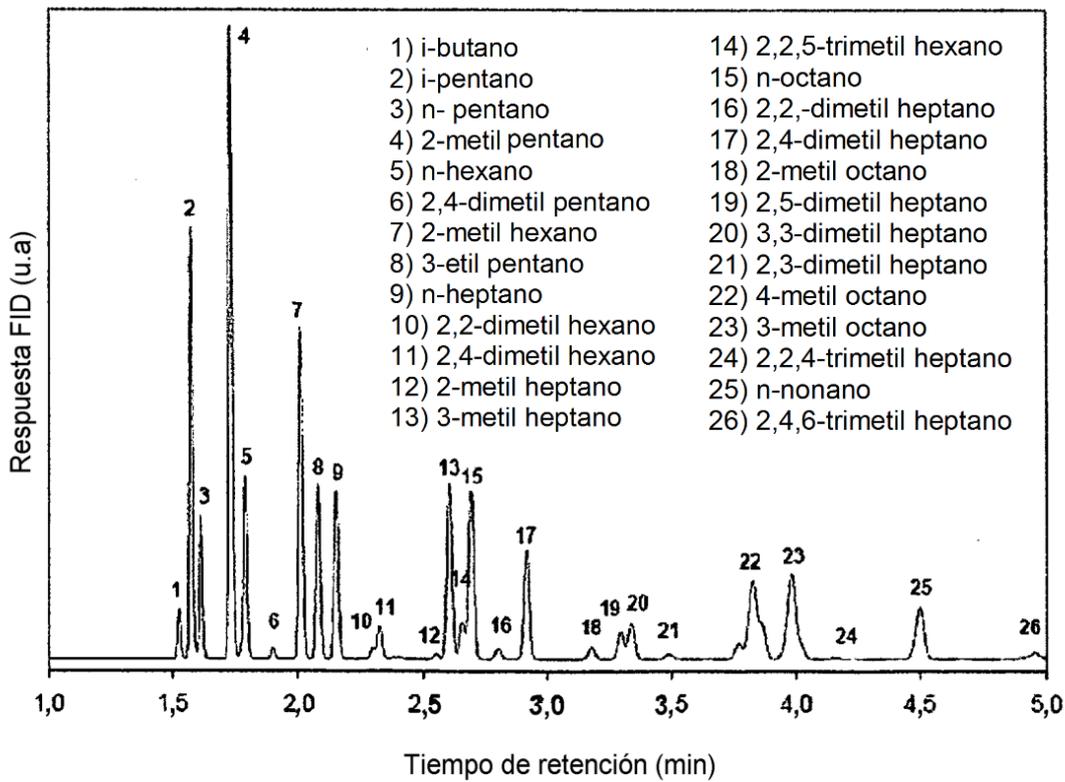


FIG. 11



**FIG. 12**



**FIG. 13**

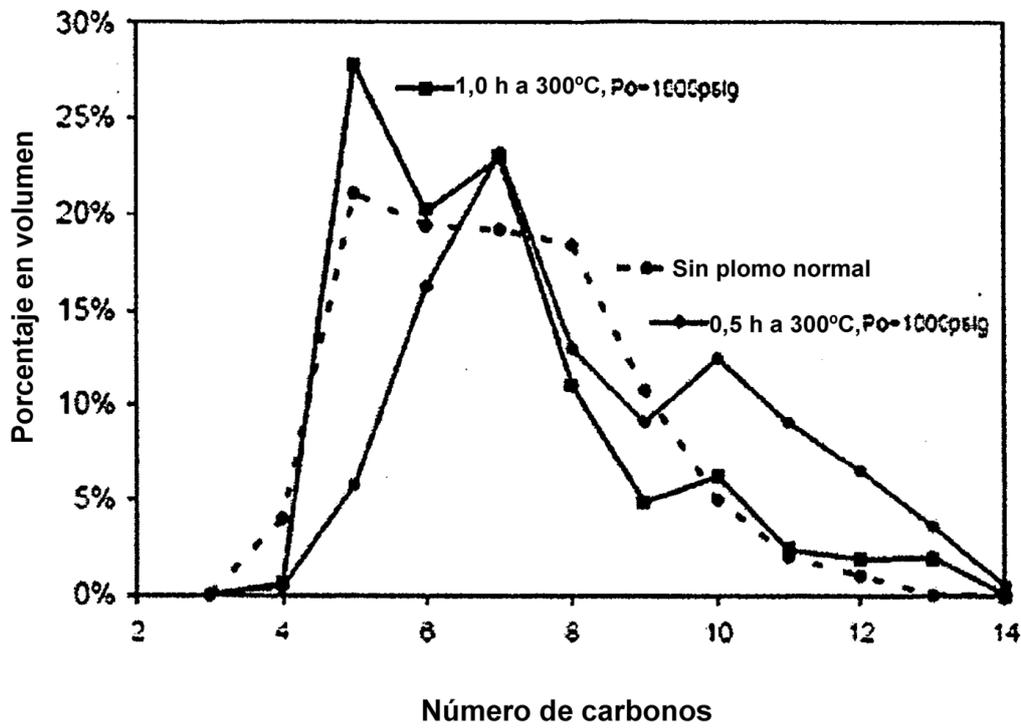


FIG. 14

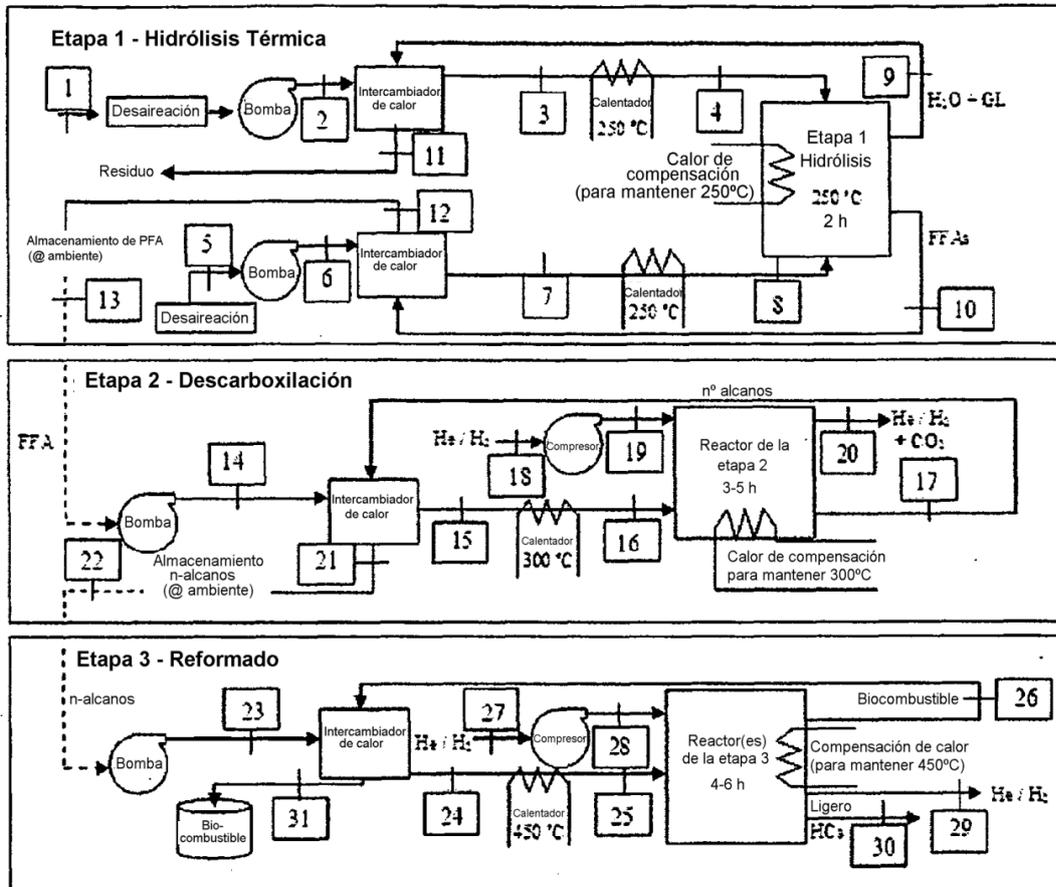


FIG. 15