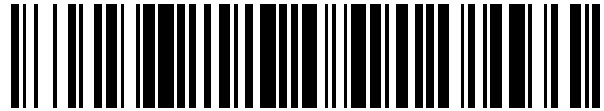


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 491 871**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2005 E 05028780 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 1795576**

54 Título: **Proceso para la elaboración de hidrocarburos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.09.2014

73 Titular/es:

**NESTE OIL OYJ (100.0%)
KEILARANTA 8
02150 ESPOO, FI**

72 Inventor/es:

**KOIVUSALMI, EIJA y
JAKKULA, JUHA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 491 871 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 la elaboración de hidrocarburos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la elaboración de hidrocarburos, particularmente de hidrocarburos ramificados a partir de fuentes renovables, y a un proceso para la elaboración de hidrocarburos adecuados para el grupo de combustibles diésel. El proceso comprende una etapa de isomerización del esqueleto y una capa de desoxigenación llevada a cabo mediante descarboxilación / descarbonilación o hidrodeseoxigenación.

Antecedentes de la invención

Se han usado ácidos grasos como materiales de partida en varias aplicaciones en la industria química, normalmente en la elaboración de productos que varían desde lubricantes, polímeros, combustibles y disolventes hasta cosméticos. Los ácidos grasos se obtienen generalmente a partir del procesado de la pulpa de madera o mediante la hidrólisis de triglicéridos de origen vegetal o animal. Los triglicéridos naturales son habitualmente ésteres de glicerol y ácidos carboxílicos de cadena lineal, incluso numerados, con 10 - 26 átomos de carbono. Los ácidos grasos más habituales contienen 16, 18, 20 o 22 átomos de carbono. Los ácidos grasos pueden ser saturados o pueden contener uno o más enlaces insaturados. Los ácidos grasos insaturados son a menudo olefínicos con dobles enlaces carbono-carbono con una configuración *cis*. Los centros insaturados aparecen en unas posiciones preferidas de la cadena carbonada. La posición más habitual es $\omega 9$, como en el ácido oleico (C18:1) y en el ácido erúxico (C22:1). Los ácidos poliinsaturados tienen generalmente una disposición interrumpida por metileno de dobles enlaces *cis* olefínicos.

Los ácidos grasos saturados de cadena lineal larga (C10:0 y superiores) son sólidos a la temperatura ambiente, lo que hace difícil su procesado y su uso en varias aplicaciones. Los ácidos grasos insaturados de cadena larga, como por ejemplo el ácido oleico, son líquidos fácilmente procesables a la temperatura ambiente, pero son inestables debido al (los) doble(s) enlace(s).

Los ácidos grasos ramificados mimetizan las propiedades de los ácidos grasos insaturados de cadena larga en muchos aspectos, pero son más estables. Por ejemplo, el ácido graso ramificado C18:0, conocido como ácido isoesteárico, es líquido a la temperatura ambiente, pero no es tan inestable como un ácido C18:1, dado que los enlaces insaturados están ausentes en el C18:0 ramificado. Por lo tanto, los ácidos grasos ramificados son más deseables para muchas aplicaciones que los ácidos grasos de cadena lineal.

Los combustibles diésel basados en material biológicos se denominan generalmente biodiésel. Se proporciona una definición de "biodiésel" en las directrices de Original Equipment Manufacturer (OEM) como sigue: el biodiésel son ésteres de monoalquilo de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o de grasas animales, que cumplen con la ASTM D6751 o la memoria descriptiva del documento EN 14214, para su uso en motores diésel según se describe en la siguiente Tabla 1. El biodiésel se refiere a un combustible puro antes de su mezcla con un combustible (B100).

TABLA 1. Especificación para biodiésel (B100, 100 %)

Propiedad	ASTM D6751	EN 14214	Unidades
Densidad a 15 °C		860 - 900	kg/m ³
Punto de inflamación (en copa cerrada)	130	≥ 120	°C
Agua el sedimento	≤ 0,050	≤ 0,050	%
Viscosidad cinemática a 40 °C	1,9 - 6,0	3,5 - 5,0	mm ² /s
Cenizas sulfatadas	≤ 0,020	≤ 0,020	% en masa
Azufre	≤ 0,05	≤ 0,001	% en masa
Número de cetano	≥ 47	≥ 51	
Residuos de carbono	≤ 0,050		% en masa
Residuos de carbono al 10 % de distancia al fondo		≤ 0,3	% en masa
Número ácido	≤ 0,80	≤ 0,5	mg de KOH/g
Glicerol libre	≤ 0,020	≤ 0,02	% en masa
Glicerol total	≤ 0,240	≤ 0,25	% en masa
Contenido de fósforo	≤ 0,001	≤ 0,001	% en masa

45

- 5 Se requiere un elevado número de cetano, un intervalo de viscosidad apropiado y unas buenas propiedades a baja temperatura para un buen combustible diésel. Se ha establecido el número de cetano (CN) para describir la calidad de la ignición del combustible diésel o de sus componentes. La longitud y la ramificación de la cadena afectan al CN, disminuyendo el CN al disminuir la longitud de la cadena y aumentar la ramificación. El hexadecano $C_{16}H_{34}$ tiene un CN de 100, y el 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano $C_{16}H_{34}$ tiene un CN de 15. De entre las características estructurales, también los dobles enlaces disminuyen el CN. Además, los compuestos con insaturaciones pueden provocar engomado en los motores.
- 10 Aparte del CN, es esencial un gran calor de combustión (HG) de un compuesto para proporcionar la idoneidad del compuesto para que sea usado como combustible diésel. Para comparar, los HG de los biodiésel parafínicos y de éster son como sigue: el HG del hexadecano es de 2.559 kg cal/mol a 20 °C y el del palmitato de metilo (C16:0) de 2.550 kg cal/mol.
- 15 El punto de turbidez presenta la temperatura a la cual el producto petrolífero muestra únicamente una turbidez o una niebla de cristales de cera cuando se enfría por debajo de las condiciones de prueba estándar, según se describe en el estándar ASTM D2500. El punto de turbidez mide la capacidad del combustible para ser usado en un ambiente frío sin taponar los filtros ni las líneas de abastecimiento.
- 20 El punto de escurrimiento es la menor temperatura a la que el combustible simplemente fluye cuando se ensaya en las condiciones descritas en el estándar ASTM D97. Los fabricantes de motores recomiendan que el punto de turbidez esté por debajo de la temperatura de uso y no más de 6 °C por encima del punto de escurrimiento. La ramificación, la saturación y la longitud de la cadena también afectan a los puntos de turbidez y de escurrimiento, y pueden disminuir al disminuir la longitud de la cadena, aumentar la insaturación y aumentar la ramificación.
- 25 La viscosidad de los aceites vegetales es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la de los combustibles diésel convencionales. Una elevada viscosidad da como resultado una peor atomización en la cámara de combustión, provocando así la coquización de los inyectores y de los depósitos.
- 30 El biodiésel es un combustible alternativo producido a partir de fuentes renovables y que no contiene petróleo. Puede mezclarse en cantidades menores con el diésel de petróleo para crear una mezcla de biodiésel, que además no es tóxica y está esencialmente exenta de azufre y de aromáticos. Puede usarse en motores de compresión-ignición (diésel) con pocas o ningunas modificaciones.
- 35 Se ha demostrado que los combustibles diésel basados en material biológico tienen unos beneficios medioambientales significativos en términos de disminuir el impacto sobre el calentamiento global, reducir las emisiones, una mayor independencia energética y un impacto positivo sobre la agricultura.
- 40 Se ha demostrado que el uso de combustible diésel basado en material biológico dará como resultado una reducción significativa en las emisiones de dióxido de carbono. Un estudio sobre el ciclo de vida del biodiésel de 1998, patrocinado conjuntamente por el US Department of Energy y el US Department of Agriculture, concluyó que el biodiésel reduce las emisiones netas de CO_2 en un 78 por ciento en comparación con el diésel de petróleo. Esto es debido al ciclo del carbono cerrado del biodiésel. El CO_2 , liberado a la atmósfera cuando se quema el biodiésel es reciclado por las plantas en crecimiento, que posteriormente son procesadas en combustible. Como tal, el aumento en el uso de combustibles diésel basados en material biológico representa una etapa importante para cumplir el objetivo de reducción de emisiones pactado en el protocolo de Kioto. También se cree que se reducen las emisiones de partículas y otras emisiones perjudiciales, tales como óxidos de nitrógeno, aliviando los problemas de salud humana.
- 45
- 50 Los ésteres de metilo de ácidos de cadena larga tienen unos mayores puntos de turbidez y de escurrimiento que los correspondientes triglicéridos y los combustibles diésel convencionales. Los puntos de turbidez y de escurrimiento son unas características importantes cuando los motores funcionan en un entorno más frío.
- 55 Se han sugerido varias metodologías, tales como la transesterificación, la dilución, la micro-emulsificación y la mezcla en cosolventes, así como la pirólisis, para la obtención de un combustible diésel a partir de aceites vegetales y de otras materias primas basadas en triacilglicerol. El objeto de dichas metodologías es reducir la elevada viscosidad cinemática de los aceites vegetales puros, que puede provocar varios problemas operativos y una inadecuada atomización del combustible.
- 60 En la transesterificación, los triglicéridos que forman el componente principal de los agentes vegetales son convertidos en los correspondientes ésteres con un alcohol en presencia de catalizadores. El metanol es el alcohol usado más habitualmente debido a su bajo coste y a su facilidad de separación de las fases de éster de metilo y glicerol resultantes.
- 65 Una dilución del 0 - 34 % de los aceites vegetales con combustible diésel convencional da lugar a una adecuada atomización pero provoca problemas en el motor similares a los de los aceites vegetales puros.

Los combustibles en microemulsión están formados por combustible diésel convencional y/o aceite vegetal, un alcohol simple, un compuesto anfifílico, tal como un tensioactivo, y un mejorador del cetano. Habitualmente se requiere agua en cantidades traza para la formación de la microemulsión.

5 Los métodos pirolíticos, la electrolisis de Kolbe y el craqueado térmico y catalítico de biomateriales tales como aceites vegetales, sus ésteres de metilo y grasas animales, dan como resultado un amplio espectro de productos, tales como alcanos, alquenos, aromáticos y ácidos carboxílicos. Las reacciones no son generalmente selectivas y también se forman subproductos menos valiosos.

10 Los hidrocarburos insaturados y aromáticos presentes en la fracción líquida hacen que los productos obtenidos mediante los métodos anteriores no sean atractivos para el grupo del diésel. Las malas propiedades a baja temperatura de los productos limitan su amplio uso como biodiésel en las regiones con unas condiciones climáticas más frías. Además, la presencia de oxígeno en los ésteres da como resultado unas indeseables mayores emisiones de óxido de nitrógeno (NO_x) en comparación con los combustibles diésel convencionales.

15 Se requieren combustibles sin azufre con objeto de aprovechar todo el efecto de las nuevas y eficaces tecnologías antipolución en los vehículos modernos, y para eliminar las emisiones de óxidos de nitrógeno, de hidrocarburos volátiles y de partículas, así como para conseguir una reducción directa del dióxido de azufre en los gases de escape. La Unión Europea ha decretado que estos productos deben estar disponibles en el mercado a partir de 2005 y que deben ser los únicos comercializados a partir de 2009. Este nuevo requisito reducirá las emisiones anuales de azufre de los combustibles de automoción.

20 Los ácidos grasos ramificados y los ésteres de ácidos grasos, principalmente ésteres de metilo y de etilo, se obtienen mediante la isomerización de ácidos grasos insaturados de cadena lineal y de ésteres de ácidos grasos con una longitud de cadena correspondiente, según se describe en la patente de EE.UU. US 5.856.539. Por ejemplo, los ácidos ramificados C18:0 se preparan a partir de ácidos de cadena lineal C18:1 o también de ácidos C18:2.

25 La descarboxilación de ácidos carboxílicos en hidrocarburos mediante el contacto de los ácidos carboxílicos con catalizadores heterogéneos fue sugerida por Maier, W. F. y col: *Chemische Berichte* (1982), 115 (2), 808 - 12. Se probaron catalizadores de Ni / Al₂O₃ y de Pd / SiO₂ para la descarboxilación de varios ácidos carboxílicos. Durante la reacción, los vapores del reactante pasaban a través de un lecho catalítico junto con hidrógeno a 180 °C y 0,1 MPa. El hexano representaba el producto principal de la descarboxilación del ácido heptanoico. Cuando se usó nitrógeno en lugar de hidrógeno no se observó descarboxilación.

30 El documento US 4.554.397 desvela un proceso para la elaboración de olefinas lineales a partir de ácidos grasos o de ésteres saturados mediante descarboxilación mediante el uso de un sistema catalítico que consiste en níquel y al menos un metal elegido de entre el grupo que consiste en plomo, estaño y germanio. Pueden incluirse aditivos en los catalizadores mencionados anteriormente, y por ejemplo pueden añadirse derivados de azufre para disminuir el poder de hidrogenación del níquel y hacer la reacción más selectiva para la reacción de formación de la olefina. La presencia de hidrógeno era necesaria para mantener la actividad del catalizador. La reacción se realizó a una temperatura de 300 - 380 °C y la presión era la presión atmosférica o mayor.

35 La descarboxilación acompañada de una hidrogenación de un compuesto oxo se describe en Laurent, E., Delmon, B.: *Applied Catalysis, A: General* (1994), 109 (1), 77 - 96 y 97 - 115, en el que se estudió la hidrodesoxigenación de aceites de pirólisis derivados de biomasa sobre catalizadores sulfurados de CoMo / Al₂O₃ y de NiMo / Al₂O₃. Las condiciones de hidrotratamiento eran 260 - 300 °C y 7 MPa en hidrógeno. La presencia de sulfuro de hidrógeno promovió la descarboxilación, particularmente cuando se usó un catalizador de NiMo.

40 Los hidrocarburos insaturados y aromáticos producidos en las reacciones secundarias de los procesos mencionados anteriormente hacen que los productos obtenidos no sean atractivos para el grupo de diésel. Además, las estructuras muy insaturadas y ramificadas causan unas malas propiedades a bajas temperaturas.

45 En el documento EP 1.396.531 se describe un proceso en dos etapas para la producción de un destilado intermedio que comprende parafinas ramificadas a partir de aceite vegetal o de grasas animales. Se hidrogenaron ácidos grasos que contienen triglicéridos mediante el uso de catalizadores de hidrogenación comerciales tales como Pt, Pd, Ni, NiMo y CoMo, bajo una presión de 2 - 15 MPa y a una temperatura de 200 - 500 °C para dar n-parafinas. Las impurezas que contenían azufre y agua fueron eliminadas antes de la isomerización con objeto de prevenir el envenenamiento del catalizador de isomerización. Después de la eliminación, las n-parafinas fueron isomerizadas a una presión de 2 - 15 MPa y a una temperatura de las reacciones de 300 - 400 °C mediante el uso de tamices moleculares que contienen metales o zeolitas mediante el uso del principio a contracorriente, para obtener parafinas de cadena ramificada.

50 El documento FI 100248 describe un proceso en dos etapas para la producción de un destilado intermedio a partir de aceite vegetal mediante la hidrogenación de ácidos grasos o de triglicéridos de aceite vegetal mediante el uso de catalizadores de eliminación de azufre comerciales (NiMo y CoMo) para dar n-parafinas, y después mediante la

isomerización de dichas n-parafinas mediante el uso de tamices moleculares que contienen metales o zeolitas para obtener parafinas de cadena ramificada. La hidrogenación se realizó a una temperatura de las reacciones de 330 - 450 °C.

- 5 Basándonos en la anterior, puede observarse que existe una necesidad de nuevos procesos alternativos para la preparación de hidrocarburos saturados y ramificados a partir de fuentes renovables, adecuados como un biodiésel de alta calidad.

Objetivo de la invención

10 Un objetivo de la invención es un proceso para la elaboración de hidrocarburos insaturados ramificados a partir de fuentes renovables.

15 Un objetivo adicional de la invención es un proceso para la elaboración de hidrocarburos saturados ramificados adecuados para el grupo de combustibles diésel.

Las características específicas del proceso de acuerdo con la invención se proporcionan en las reivindicaciones.

Definiciones

20 Se entiende que la isomerización del esqueleto significa la formación de ramificaciones en la cadena carbonada principal, mientras que el número de carbonos del compuesto no se altera.

25 Se entiende que la desoxigenación significa la eliminación del oxígeno del carboxilo, tal como el oxígeno de un ácido graso o de un éster de un ácido graso. La desoxigenación puede realizarse mediante una hidrodeseoxigenación (HDO) o una descarboxilación / descarbonilación.

30 Se entiende que la descarboxilación / descarbonilación significa la eliminación del oxígeno del carboxilo a través del CO₂ (descarboxilación) y/o a través del CO (descarbonilación).

La hidrodeseoxigenación (HDO) significa la eliminación del oxígeno en forma de agua mediante el uso de hidrógeno.

35 En este documento debe entenderse que el término "ácidos grasos ramificados" comprende ácidos grasos que contienen uno o más grupos laterales alquilo, que pueden estar unidos a la cadena carbonada en cualquier posición. Dichos grupos alquilo son generalmente cadenas de alquilo C₁-C₄.

Aquí se entiende que las presiones significan sobrepresiones por encima de la presión atmosférica.

Sumario de la invención

40 La presente invención se refiere a un proceso catalítico para la elaboración de hidrocarburos saturados ramificados que son adecuados para el grupo de combustibles diésel, a partir de fuentes renovables tales como ácidos grasos y grasas y aceites vegetales, animales o de pescado. La invención concierne a la transformación de una materia prima que comprende ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos con alcoholes inferiores en ácidos grasos ramificados o ésteres de ácidos grasos con un catalizador ácido, seguido de la conversión de los ácidos grasos o de los ésteres de ácidos grasos ramificados obtenidos en hidrocarburos ramificados bien mediante el contacto con un catalizador heterogéneo de descarboxilación / descarbonilación, o bien con un catalizador de hidrodeseoxigenación.

50 El producto de hidrocarburo ramificado formado a través de la reacción de descarboxilación / descarbonilación tiene un átomo de carbono menos que el ácido graso original, y el producto de hidrocarburo ramificado formado a través de la reacción de hidrodeseoxigenación tiene el mismo número de átomos de carbono que el ácido graso original.

55 Se obtiene un producto hidrocarbonado de alta calidad con unas buenas propiedades a bajas temperaturas y un elevado número de cetano, empleando una cantidad mínima de hidrógeno en el proceso.

Descripción detallada de la invención

60 Ahora se ha averiguado sorprendentemente que los hidrocarburos insaturados y ramificados, adecuados como biocombustible diésel, pueden ser obtenidos a partir de materias primas que contienen oxígeno procedentes de fuentes renovables mediante una isomerización del esqueleto seguida de la eliminación del oxígeno utilizando una desoxigenación llevada a cabo mediante una descarboxilación / descarbonilación o una hidrodeseoxigenación.

65 En la primera etapa del proceso se somete una materia prima que comprende ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos insaturados con alcoholes inferiores, o mezclas de los mismos, a una isomerización del esqueleto en la cual se isomerizan a ácidos grasos o ésteres de alquilo de ácidos grasos que contienen ramificaciones cortas de alquilo en sus cadenas carbonadas. En la subsiguiente etapa del proceso los productos ramificados son desoxigenados. La

desoxigenación se realiza mediante una descarboxilación / descarbonilación en la que el oxígeno se elimina en forma de CO y de CO₂, o como alternativa, mediante una hidrodeseoxigenación en la que el oxígeno se elimina en forma de H₂O a partir de ácidos grasos o de ésteres de alquilo de ácidos grasos isomerizados. El proceso también puede comprender una etapa opcional de prehidrogenación antes de la etapa de desoxigenación para eliminar las insaturaciones después de la isomerización del esqueleto y para liberar el alcohol inferior en la hidrodeseoxigenación.

El proceso de acuerdo con la invención proporciona una forma conveniente para la elaboración de hidrocarburos ramificados a partir de ácidos grasos o de ésteres de ácidos grasos con alcoholes inferiores. Los ácidos grasos y los ésteres de ácidos grasos proceden de materias primas biológicas tales como aceites y grasas vegetales, animales y de pescado.

Materia prima

La materia prima comprende ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos con alcoholes C₁ - C₅, preferiblemente C₁ - C₃, o mezclas de los mismos. La materia prima procede preferiblemente de materiales de partida biológicos tales como aceites y grasas vegetales, animales y de pescado. Los materiales de partida biológicos pueden ser tratados mediante el uso de cualquier método de pretratamiento o de purificación conocido en la técnica para obtener los ácidos grasos o los ésteres de ácidos grasos útiles como materia prima, tales como una hidrólisis etc. La materia prima comprende al menos un 20 % en peso, preferiblemente al menos un 50 % en peso y particularmente preferiblemente un 80 % en peso de ácidos grasos o de ésteres de ácidos grasos insaturados. La materia prima también puede comprender mezclas de ácidos grasos y de ésteres de ácidos grasos, pero es preferible usar bien ácidos grasos o bien ésteres de ácidos grasos.

El ácido graso insaturado usado como materia prima es un ácido graso con enlaces insaturados y un número total de carbonos de entre 8 y 26, preferiblemente de entre 12 y 20, y particularmente preferiblemente de entre 12 y 18. Con respecto al grado de insaturación, es decir, al número de enlaces carbono-carbono insaturados, puede usarse cualquier ácido graso insaturado siempre que haya presente uno o más enlaces carbono-carbono insaturados en la molécula.

La materia prima puede comprender ésteres de alquilo de C₁ - C₅, preferiblemente C₁ - C₃ de ácidos grasos insaturados con un número total de carbonos de 8 - 26, preferiblemente de 12 - 20, y particularmente preferiblemente de 12 - 18, correspondientes a los anteriormente mencionados ácidos grasos insaturados. Algunos ejemplos de ésteres de alquilo adecuados incluyen ésteres de metilo, ésteres de etilo y ésteres de propilo de dichos ácidos grasos insaturados, dando preferencia a los ésteres de metilo.

Normalmente, el número de enlaces insaturados en la materia prima es de 1 a 3. Preferiblemente la materia prima comprende al menos un 40 % en peso de ácidos grasos o de ésteres de ácidos grasos monoinsaturados, más preferiblemente al menos un 70 % en peso. La materia prima también puede comprender ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos poliinsaturados. La presencia de un enlace insaturado en la molécula provoca la formación de un catión como intermedio, facilitando así la reacción de isomerización del esqueleto.

Isomerización del esqueleto

En la primera etapa del proceso de acuerdo con la presente invención se preparan ácidos grasos o ésteres de alquilo de ácidos grasos de cadena ramificada. La materia prima descrita previamente se somete a una etapa de isomerización del esqueleto. La isomerización del esqueleto se realiza a una temperatura de 150 - 400 °C, bajo una presión de 0 - 5 MPa, preferiblemente a 200 - 350 °C y a 0,1 - 5 MPa, y particularmente preferiblemente a 220 - 300 °C y a 0,1 - 2 MPa, mediante el uso de un catalizador ácido. Algunos catalizadores ácidos adecuados son los fosfatos de silicio y aluminio y las zeolitas, preferiblemente faujasita, oferetita, montmorillonita y mordenita. Particularmente preferiblemente, el catalizador es mordenita.

Puede añadirse agua o un alcohol inferior a la materia prima para suprimir la formación de un anhídrido de ácido debido a la deshidratación o a la desalcoholación. Es preferible añadir agua cuando la materia prima comprende ácidos grasos insaturados, y alcohol cuando la materia prima comprende ésteres de ácidos grasos insaturados. Normalmente, la cantidad de agua o de alcohol inferior añadida es del 0 - 8 %, y preferiblemente del 1 - 3 % en peso basado en la mezcla de reacción total. El alcohol inferior es un alcohol C₁ - C₅, y los alcoholes preferibles son metanol, etanol y propanol, dando la mayor preferencia a aquellos con el mismo grupo alquilo que el del éster del ácido graso de partida que se va a isomerizar. Debería evitarse un exceso de agua (más del 10 %) con objeto de prevenir la formación de estóolidos. La etapa de isomerización del esqueleto también puede llevarse a cabo en ausencia de agua o de un alcohol inferior.

La etapa de isomerización del esqueleto puede realizarse en un reactor cerrado por lotes bajo la presión de reacción. Esto es para prevenir la evaporación del agua, de los alcoholes y de otras sustancias de bajo punto de ebullición en el sistema, incluyendo aquellas sustancias contenidas en un catalizador. El tiempo de reacción es preferiblemente menor de 24 horas, más preferiblemente menor de 12 horas y lo más preferiblemente menor de 30 minutos.

En general, la cantidad de catalizador empleada en el proceso es del 0,01. - 30 % en peso basado en la mezcla de reacción total, preferiblemente la cantidad de catalizador usada es del 1 - 10 % en peso.

5 Cuando se usa un reactor de flujo continuo, la velocidad espacial WHSV es de 0,1 - 100 l/h, más preferiblemente de 0,1 - 50 l/h y lo más preferiblemente de 1 - 10 l/h.

10 El producto de la etapa de isomerización del esqueleto contiene ácidos grasos como ésteres de ácidos grasos ramificados, tanto saturados como insaturados. Los posibles subproductos son ácidos cíclicos y ácidos grasos poliméricos, tales como ácidos dímeros y ésteres de ácidos grasos poliméricos cuando la materia prima comprende ésteres de ácidos grasos insaturados. Los compuestos de cadena ramificada obtenidos tienen normalmente unas cadenas laterales de alquilo cortas, siendo la longitud de entre 1 y 4 átomos de carbono y se obtienen en forma de mezclas de muchos isómeros con diferentes posiciones de ramificación.

15 Preferiblemente, los ácidos grasos o los ésteres de ácidos grasos de cadena ramificada obtenidos se separan de los ácidos dímeros por ejemplo mediante destilación, sus enlaces insaturados se prehidrogenan y después se separan de los ácidos grasos de alquilo saturados lineales o de sus ésteres mediante un fraccionamiento con disolvente. El orden de la destilación, la prehidrogenación y el fraccionamiento puede modificarse. Las etapas de destilación y de fraccionamiento con disolvente también pueden ser al final del proceso, después de la desoxigenación.

20 El producto de la isomerización del esqueleto puede ser opcionalmente prehidrogenado con objeto de eliminar las insaturaciones, que pueden causar la formación de coque en la superficie del catalizador en las subsiguientes etapas catalíticas. La prehidrogenación se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 50 - 400 °C a una presión de hidrógeno de 0,1 - 20 MPa, preferiblemente a 150 - 250 °C y a 1 - 10 MPa. El catalizador de hidrogenación heterogéneo contiene uno o más metales del Grupo VIII y/o VIA.

25 Preferiblemente, el catalizador de hidrogenación es un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo sobre un soporte de aluminio y/o de óxido de silicio.

30 En el caso en el que se usen ésteres de ácidos grasos como materia prima en la etapa de isomerización, el producto ramificado de la isomerización del esqueleto puede ser opcionalmente prehidrogenado antes de la etapa final de desoxigenación para saturar los dobles enlaces y para liberar el alcohol inferior usado en la esterificación. Los ésteres de alquilo de ácidos grasos se convierten en alcoholes grasos para la hidrodeseoxigenación. El alcohol inferior liberado puede ser reciclado después de la destilación. Los ésteres de alquilo de ácidos grasos son prehidrogenados con catalizadores metálicos a una presión de hidrógeno de 25 - 30 MPa y a una temperatura de 200 - 230 °C. El catalizador metálico es preferiblemente un catalizador de cobre-cromito o un catalizador de níquel activado con cromo, hierro o rodio.

Desoxigenación

40 El producto ramificado obtenido de la etapa de isomerización del esqueleto se somete después a una desoxigenación llevada a cabo mediante una descarboxilación / descarbonilación o una hidrodeseoxigenación.

45 En la primera forma de realización, los ácidos grasos o los ésteres de ácidos grasos saturados y ramificados, y opcionalmente un disolvente o una mezcla de disolventes, se ponen en contacto con un catalizador heterogéneo de descarboxilación / descarbonilación elegido de entre catalizadores soportados que contienen uno o más metales del Grupo VIII y/o VIA de la Tabla Periódica. Preferiblemente, los catalizadores de descarboxilación / descarbonilación son catalizadores soportados de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo, siendo el soporte alúmina y/o sílice y/o carbón. Particularmente preferiblemente se usa Pd sobre carbono y NiMo sulfurado sobre alúmina. Opcionalmente puede usarse hidrógeno. Las condiciones de reacción de descarboxilación / descarbonilación pueden variar dependiendo de la materia prima usada. La reacción se realiza en fase líquida. La reacción de descarboxilación / descarbonilación se realiza a una temperatura de 100 - 400 °C, preferiblemente de 250 - 350 °C. La reacción puede llevarse a cabo a la presión atmosférica. Sin embargo, con objeto de mantener los reactantes en fase líquida, es preferible usar una presión mayor que la presión de vapor de saturación de la materia prima a una temperatura de reacción dada, y por lo tanto la presión de la reacción varía desde la presión atmosférica hasta 20 MPa, y preferiblemente desde 0,1 hasta 5 MPa de la mezcla de gas inerte / hidrógeno. El producto obtenido en esta forma de realización es una mezcla de hidrocarburos, preferiblemente parafinas ramificadas que ebulen en el intervalo de 180 - 350 °C, el intervalo del combustible diésel, y con un átomo de carbono menos que la cadena de ácido graso original.

60 En la segunda forma de realización, en la etapa de hidrodeseoxigenación, los ácidos grasos o los ésteres de los mismos ramificados obtenidos en la etapa de isomerización del esqueleto, o los alcoholes grasos obtenidos mediante la etapa opcional de prehidrogenación, y opcionalmente un disolvente o una mezcla de disolventes, se ponen en contacto con unos catalizadores de hidrogenación heterogéneos opcionalmente pretratados que contienen metales del Grupo VIII y/o VIA de la Tabla Periódica, conocidos en la técnica para la hidrodeseoxigenación. Preferiblemente, los catalizadores de hidrodeseoxigenación son catalizadores de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportados, siendo el soporte alúmina y/o sílice. Particularmente preferiblemente se usan catalizadores de NiMo / Al₂O₃ y de CoMo / Al₂O₃. En la etapa de hidrodeseoxigenación, el intervalo de presión puede variarse entre 1 y 20

MPa, preferiblemente entre 2 - 10 MPa, y la temperatura es de 200 - 500 °C, preferiblemente de 250 - 350 °C.

El disolvente opcional de cada forma de realización de desoxigenación puede elegirse de entre el grupo que consiste en hidrocarburos, tales como parafinas, isoparafinas, naftenes e hidrocarburos aromáticos en el intervalo de ebullición de 150 - 350 °C, y corrientes recicladas del proceso que contienen hidrocarburos, y mezclas de los mismos, preferiblemente se usan las corrientes recicladas de producto obtenidas a partir del proceso de acuerdo con la invención.

Producto

El proceso de acuerdo con la invención produce un producto hidrocarbonado parafínico y ramificado adecuado para el grupo de combustibles diésel. El producto contiene normalmente algunas ramificaciones laterales cortas carbono-carbono, que dan como resultado un punto de turbidez y un punto de taponamiento del filtro frío excepcionalmente bajos, pero todavía un buen número de cetano en comparación con los productos obtenidos mediante los métodos conocidos. En la Tabla 2 se comparan las propiedades del producto producido con el proceso de acuerdo con la invención (1) con las obtenidas mediante los procesos de acuerdo con el estado de la técnica (2 - 6). Todos los productos son 100 % (B100) componentes de diésel.

Tabla 2.

Propiedad	Producto 1	Producto 2	Producto 3	Producto 4	Producto 5	Producto 6
kV 40 mm ² /s	2,4 - 4,4	2,9 - 3,5	4,5	3,2 - 4,5	2,0 - 4,5	1,2 - 4,0
Punto de turbidez °C	-29 - - 42	-5 - - 30	- 5	0 - - 25		-10 - - 34
Punto de inflamación PMcc, °C	67 - 141	52 - 65			≥ 55	
Punto de taponamiento del filtro frío, °C	-31 - - 45	-15 - -19			≤ +5 - - 20	≤ -20 - - 44
Número de cetano IQT	60 - 93	84 - 99	51	73 - 81	≥ 51	≥ 51
Azufre, ppm	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Densidad a 15 °C kg/m ³	799 - 811	775 - 785	885	770 - 785	820 - 845	800 - 840
Distancia 10 %	195 - 286	260 - 270	340	260		180
90 %	301 - 337	295 - 300	355	325 - 330		
95 %	312 - 443				360	340

Los productos de la Tabla 2 se preparan como sigue:

- (1) se prepara por el método de acuerdo con la invención, mediante una isomerización del esqueleto y una desoxigenación de ácidos grasos
- (2) se prepara por una hidrodeseoxigenación e una hidroisomerización de triglicéridos
- (3) es un éster de metilo de ácido graso preparado mediante la transesterificación de aceite de colza
- (4) es un combustible diésel basado en gas natural preparado mediante procesos de hidroisomerización de gas a líquido
- (5) y (6) son combustibles diésel basados en aceite mineral con diferentes especificaciones para su uso en las condiciones árticas

La estructura del producto hidrocarbonado saturado ramificado obtenido mediante el uso del proceso de acuerdo con la invención es diferente de la obtenida por ejemplo cuando se hidroisomerizan parafinas normales C16-C22. En el presente caso, las ramificaciones están principalmente en el centro de la larga cadena carbonada, debido a las habituales posiciones de insaturación olefínicas ω9 responsables de la ramificación. En las isoparafinas hidroisomerizadas, las ramificaciones están principalmente cerca del extremo de la principal cadena carbonada. El número de carbonos del producto hidrocarbonado de la invención es de C13 - C22, normalmente de C15 - C18, y el número de carbonos del producto puede ajustarse modificando las condiciones de la reacción de hidrodeseoxigenación y/o de descarboxilación / descarbonilación.

El producto hidrocarbonado saturado ramificado contiene parafinas en más del 80 % en volumen, normalmente en más del 99 % en volumen.

El producto hidrocarbonado saturado ramificado contiene n-parafinas en menos del 30 % en peso, normalmente en menos del 15 % en peso.

El producto hidrocarbonado saturado ramificado contiene aromáticos en menos del 20 % en volumen, normalmente en menos del 10 % en volumen de acuerdo con el método IP-391.

5 Los componentes del biodiésel también contienen isótopos de ^{14}C , que pueden usarse como prueba del origen biológico del combustible. El contenido típico en ^{14}C del producto hidrocarbonado saturado ramificado es de al menos el 100 % basado en el contenido de radiocarbono en comparación con el contenido de radiocarbono del aire en el año 1950.

10 El proceso de acuerdo con la invención tiene varias ventajas. Con el proceso se obtiene un producto hidrocarbonado saturado ramificado que comprende cadenas ramificadas y es adecuado para el grupo de combustibles diésel, a partir de fuentes renovables. Debido a la ausencia de insaturaciones en el producto hidrocarbonado, la estabilidad frente a la oxidación es buena y la tendencia a la polimerización es baja en comparación con los compuestos del biodiésel basados en ésteres de metilo de ácidos grasos convencionales.

15 La ramificación de la cadena carbonada parafínica mejora las propiedades a baja temperatura, tales como el punto de turbidez, el punto de escurrimiento y el punto de taponamiento del filtro frío. Las extremadamente buenas propiedades a bajas temperaturas hacen posible el uso del producto hidrocarbonado saturado ramificado como combustible diésel o componente de combustible diésel también en combustibles árticos.

20 Los productos hidrocarbonados saturados ramificados elaborados de acuerdo con la invención están diseñados para su uso en motores de compresión-ignición, en los que el aire es comprimido hasta que se calienta por encima de la temperatura de autoignición del combustible, y después se inyecta biocombustible pulverizado a elevada presión, manteniendo la mezcla de combustible-aire en los límites de inflamabilidad del diésel. Debido a que no hay una fuente de ignición, se requiere que el combustible diésel tenga un elevado número de cetano y una baja temperatura de autoignición.

25 Debido a la saturación y a la gran longitud de la cadena parafínica, el número de cetano del producto hidrocarbonado saturado ramificado es elevado, haciendo así el producto adecuado como mejorador del número de cetano. El número de cetano mide la facilidad con la que el combustible diésel se autoignicionará cuando sea comprimido. Un elevado número de cetano indica una autoignición más fácil y un mejor funcionamiento del motor.

30 El elevado punto de inflamación del producto hidrocarbonado saturado ramificado es importante principalmente desde un punto de vista de la manipulación del combustible. En las microemulsiones de etanol / diésel de aceite mineral o de etanol / diésel de aceite vegetal, el punto de inflamación es notablemente inferior. Un punto de inflamación demasiado bajo provocará que el combustible sea un riesgo de incendio, sometido a la inflamación y la posible ignición y explosión continuada. Además, un bajo punto de inflamación puede indicar una contaminación por combustibles más volátiles y explosivos tales como gasolina.

35 Debido a los materiales de partida naturales basados en ácidos grasos, el producto hidrocarbonado saturado ramificado no contiene azufre. Por lo tanto, en el pretratamiento de los gases de escape, los catalizadores y los filtros de partículas pueden ajustarse fácilmente al compuesto hidrocarbonado exento de azufre de acuerdo con la invención. El envenenamiento del catalizador se reduce y se prolonga significativamente la vida operativa del catalizador.

40 A pesar de que el producto hidrocarbonado saturado ramificado se produce a partir de materiales de partida naturales basados en ácidos grasos, no contiene oxígeno, por lo que las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) son mucho menores que las de los biocombustibles diésel convencionales.

45 La composición del producto hidrocarbonado saturado ramificado producido de acuerdo con la invención se parece mucho a la de los combustibles diésel convencionales, por lo que puede ser usado en motores de compresión-ignición (diésel) sin modificaciones, lo que no es el caso de los compuestos de biodiésel basados en ésteres de metilo de ácidos grasos.

50 Adicionalmente, debido a la composición parafínica pura, sin ningún compuesto que contenga oxígeno, no se forma goma en los sistemas de suministro de combustible. Las partes del motor no son contaminadas por depósitos de carbón como con los compuestos de biodiésel basados en ésteres de metilo de ácidos grasos.

55 El producto hidrocarbonado saturado ramificado puede mezclarse en cualquier proporción con el diésel de petróleo y con compuestos de biodiésel basados en ésteres de metilo de ácidos grasos. Los últimos pueden ser ventajosos si se necesita mejorar la lubricidad del producto.

60 Particularmente, cuando el proceso se realiza mediante el uso de la vía de descarboxilación / descarbonilación, se reduce significativamente el consumo de hidrógeno. Las reacciones de descarboxilación / descarbonilación disminuyen el consumo de hidrógeno en un 20 - 40 %.

65

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos que presentan algunas formas de realización preferibles de la invención. Sin embargo, para la persona experta en la técnica es evidente que el ámbito de la invención no pretende estar limitado únicamente a estos ejemplos.

5 Ejemplos

Ejemplo 1

10 Isomerización del esqueleto y desoxigenación de ácidos grasos de resina líquida

15 Se isomerizaron ácidos grasos destilados de resina líquida en un reactor Parr a alta presión con zeolita de tipo mordenita. Los ácidos grasos de resina líquida, el 5 % en peso del catalizador y el 3 % en peso de agua, calculados en la mezcla de reacción total, se pusieron en un reactor y se eliminó el aire del autoclave purgando con nitrógeno. La mezcla se agitó a 300 rpm. El reactor se calentó a 280 °C y se mantuvo en una atmósfera de nitrógeno de 1,8 MPa durante 6 horas. Después de un periodo de refrigeración, la mezcla de reacción obtenida se sacó del autoclave, y la zeolita se eliminó mediante filtración. El filtrado se destiló a presión reducida para producir ácidos monoméricos.

20 Los ácidos monoméricos así obtenidos se pusieron en un autoclave, y los dobles enlaces se hidrogenaron a 150 °C con un catalizador que contenía un 5 % en peso de Pd sobre carbono durante 3 horas en una atmósfera de hidrógeno de 2 MPa hasta que se completó la reacción. La cantidad de catalizador era del 2 % en peso del ácido monomérico. Después la mezcla de reacción se enfrió, y el catalizador se eliminó mediante filtración.

25 Los ácidos grasos de cadena ramificada obtenidos en bruto se sometieron a un procedimiento de fraccionamiento con disolvente convencional para producir ácidos isomerizados. A los ácidos grasos de cadena ramificada en bruto se añadió aproximadamente el doble de la cantidad en peso de hexano. Después esta mezcla se enfrió hasta -15 °C, los cristales resultantes se eliminaron mediante filtración. Entonces, se destiló el hexano del filtrado para producir ácidos grasos isomerizados purificados.

30 En la subsiguiente etapa de desoxigenación llevada a cabo mediante una hidrodeseoxigenación, los ácidos grasos isomerizados se hidrodeseoxigenaron en un reactor Parr a alta presión con un catalizador de NiMo / Al₂O₃ seco y presulfurado a las correspondientes parafinas a una presión de hidrógeno de 3,3 MPa y a una temperatura de 340 °C. La cantidad de catalizador era del 2,5 % en peso de los ácidos grasos.

35 El producto era una mezcla hidrocarbonada principalmente parafínica ramificada con las propiedades mostradas en la Tabla II. El color del producto era ligeramente amarillo y contenía < 10 ppm de azufre procedente del catalizador de HDO usado en la hidrodeseoxigenación por lotes.

40 Ejemplo 2

Isomerización del esqueleto y desoxigenación de ácidos grasos de resina líquida a una temperatura menor

45 Se isomerizaron los ácidos grasos de resina líquida destilados, se hidrogenaron los dobles enlaces y los ácidos grasos saturados ramificados se hidrodeseoxigenaron por lo demás como en el ejemplo 1 excepto porque la temperatura del reactor en la hidrodeseoxigenación era menor, de 325 °C.

Se obtuvo un producto cristalino con las propiedades presentadas en la Tabla 3.

50 Ejemplo 3

Isomerización del esqueleto de ácidos grasos de resina líquida sin agua, desoxigenación una temperatura menor y filtración en frío del producto final

55 En la etapa de isomerización del esqueleto, se mezclaron los ácidos grasos de resina líquida y un 5 % en peso del catalizador de zeolita de tipo mordenita y se eliminó el aire del autoclave Parr a alta presión purgando con nitrógeno. La mezcla se agitó a 300 rpm. El reactor se calentó a 275 °C y se mantuvo en una atmósfera de nitrógeno a 0,1 MPa durante 6 horas. Después de un periodo de refrigeración, la mezcla de reacción obtenida se extrajo del autoclave, y la zeolita se eliminó mediante filtración. El filtrado se destiló a presión reducida para producir los ácidos monoméricos.

60 Los dobles enlaces de los ácidos monoméricos así obtenidos se hidrogenaron como en el ejemplo 1.

65 En la etapa de desoxigenación, los ácidos grasos isomerizados se hidrodeseoxigenaron a parafinas en un reactor Parr a alta presión con el catalizador de NiMo / Al₂O₃ seco y presulfurado, a una presión de hidrógeno de 3,3 MPa y a una temperatura de 325 °C.

La cantidad de catalizador era del 2,5 % en peso de los ácidos grasos. La mezcla se enfrió hasta -15 °C y los

cristales resultantes se eliminaron mediante filtración.

El producto era una mezcla hidrocarbonada principalmente parafínica ramificada con las propiedades mostradas en la Tabla 3. El color del producto era transparente.

5 **Ejemplo 4**

Isomerización del esqueleto de ácidos grasos de resina líquida sin agua y desoxigenación mediante una descarboxilación / descarbonilación

10 Los ácidos grasos de resina líquida se isomerizaron y se prehidrogenaron como en el ejemplo 3. En la etapa de desoxigenación, llevada a cabo mediante una descarboxilación / descarbonilación, los ácidos grasos isomerizados se cargaron en un reactor Parr a alta presión y los grupos carboxilo se eliminaron con el catalizador de Nimo / Al₂O₃ seco y presulfurado.

15 Los ácidos grasos isomerizados fueron descarboxilados / descarbonilados a parafinas a una presión gaseosa de 0,3 MPa y a una temperatura de 335 °C. La cantidad de catalizador era del 2,5 % en peso de los ácidos grasos. El gas consistía en un 10 % de hidrógeno en nitrógeno.

20 El producto era una mezcla hidrocarbonada principalmente parafínica ramificada con la longitud de la cadena carbonada normalmente de un átomo de carbono menos que en la hidrodesoxigenación, y con las propiedades mostradas en la Tabla 3. El color del producto era transparente.

Tabla 3. Propiedades de los productos hidrocarbonados

Método	Análisis	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
ASTM D4052	Densidad 15 °C, kg/m ³	811	809	799	800
ASTM D2887	Inicio de la destilación, °C	245	219	225	117
	5 %, °C	277	281	270	170
	10 %, °C	283	286	280	195
	30 %, °C	294	293	294	262
	50 %, °C	300	296	300	271
	70 %, °C	309	310	309	283
	90 %, °C	326	337	323	301
	95 %, °C	362	443	357	312
	Final, °C	486	507	481	355
ASTM D445	kV40, cSt	4,0	4,4	3,8	2,4
	n-parafinas GC % en peso	6	15	7	11
	C parafínico IR % en peso	> 70		> 70	70
	C nafténico IR % en peso				24
	C aromático IR % en peso	14		7	6
ASTM D3120	S, mg/kg	9		< 1	
ASTM D4629	N, mg/kg	< 1		< 1	
EN 22719	Punto de inflamación PMcc, °C	141	138	139	67
	Número de cetano IQT	93	78	93	60
EN 116	Punto de taponamiento del filtro frío, °C	-39	-31	-35	-45
ASTM D5773 D5771	Punto de turbidez, °C	-32	-29	-29	-42
IP 391	% de aromáticos (principalmente mono)	16,1		7,8	5,8

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la elaboración de hidrocarburos saturados ramificados, **caracterizado por que** se somete una materia prima que comprende ácidos grasos insaturados o ésteres de ácidos grasos con alcoholes C₁-C₅, o mezclas de los mismos, a una etapa de isomerización del esqueleto seguida de una etapa de desoxigenación.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la materia prima comprende al menos un 20 %, y preferiblemente al menos un 50 % en peso, de ácidos grasos insaturados o de ésteres de ácidos grasos con alcoholes C₁-C₅.
- 15 3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** los ácidos grasos insaturados o los ésteres de ácidos grasos con alcoholes C₁-C₅ usados como materia prima tienen un número total de carbonos de entre 8 y 26, preferiblemente de entre 12 y 20.
- 20 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, **caracterizado por que** la materia prima procede de un material de partida biológico.
- 25 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, **caracterizado por que** la etapa de isomerización del esqueleto se realiza a una temperatura de 150 - 400 °C, a una presión de 0 - 5 MPa, preferiblemente a 200 - 350 °C y a 0,1 - 5 MPa.
- 30 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, **caracterizado por que** la etapa de isomerización del esqueleto se realiza en presencia de un catalizador ácido elegido de entre fosfatos de silicio y aluminio y zeolitas, preferiblemente de entre faujasita, oferetita, montmorillonita y mordenita.
- 35 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado por que** se añade un 0 - 8 %, preferiblemente un 1 - 3 % en peso de agua o de alcohol C₁ - C₅, basado en la mezcla de reacción total, a la materia prima, preferiblemente se añade agua cuando la materia prima contiene ácidos grasos, y alcohol cuando la materia prima contiene ésteres de ácidos grasos.
- 40 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, **caracterizado por que** después de la etapa de isomerización del esqueleto se lleva a cabo una etapa de prehidrogenación.
- 45 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** la etapa de prehidrogenación se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene uno o más metales de los Grupos VIII y/o VIA, a una temperatura de 50 - 400 °C bajo una presión de hidrógeno de 0,1 - 20 MPa, preferiblemente a 150 - 250 °C y a 1 - 10 MPa.
- 50 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** cuando la materia prima comprende ésteres de ácidos grasos, la etapa de prehidrogenación se realiza en presencia de un catalizador metálico, preferiblemente un catalizador de cobre-cromito o un catalizador de níquel activado con cromo, hierro o rodio a 25 - 30 MPa de presión de hidrógeno y a una temperatura de 200 - 230 °C.
- 55 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, **caracterizado por que** el producto obtenido en las etapas de isomerización del esqueleto y de prehidrogenación opcionales, se somete a la etapa de desoxigenación, que se realiza mediante una descarboxilación / descarbonilación o una hidredesoxigenación.
- 60 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** en la descarboxilación y/o en la descarbonilación, el producto y opcionalmente un disolvente o una mezcla de disolventes, se ponen en contacto con un catalizador heterogéneo de descarboxilación / descarbonilación elegido de entre catalizadores soportados que contienen uno o más metales de los Grupos VIII y/o VIA de la Tabla Periódica, a una temperatura de 100 - 400 °C, preferiblemente a 250 - 350 °C a una presión entre la presión atmosférica y 20 MPa, y preferiblemente de entre 0,1 y 5 MPa de mezcla de gas inerte / hidrógeno.
- 65 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por que** el catalizador heterogéneo de descarboxilación y/o descarbonilación es Pd sobre carbono o NiMo sulfurado sobre alúmina.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** en la hidredesoxigenación, el producto y opcionalmente un disolvente o una mezcla de disolventes se ponen en contacto con un catalizador de hidrogenación que contiene uno o más metales de los Grupos VIII y/o VIA de la Tabla Periódica a una presión de entre 1 y 20 MPa, preferiblemente de entre 2 y 10 MPa, y a una temperatura de entre 200 y 500 °C, preferiblemente de entre 250 y 350 °C.
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** el catalizador de hidredesoxigenación es un catalizador soportado sobre Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo y el soporte es alúmina y/o sílice, preferiblemente NiMo / Al₂O₃ o Co-Mo / Al₂O₃,

16. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 - 15, **caracterizado por que** en la etapa de descarboxilación / descarbonilación y/o de hidrodeshidrogenación, el disolvente se elige de entre el grupo que consiste en hidrocarburos, preferiblemente de entre parafinas, isoparafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos con un intervalo de ebullición de 150 - 350 °C, y corrientes del proceso recicladas que contienen hidrocarburos, y mezclas de los mismos.

5