

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 512 568**

51 Int. Cl.:

**C10G 3/00** (2006.01)

**C07C 1/207** (2006.01)

**C07C 1/32** (2006.01)

**C10G 45/64** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2008 E 08775468 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2155838**

54 Título: **Proceso para producir hidrocarburos ramificados**

30 Prioridad:

**11.06.2007 FI 20075434**

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

**24.10.2014**

73 Titular/es:

**NESTE OIL OYJ (100.0%)  
KEILARANTA 21  
02150 ESPOO, FI**

72 Inventor/es:

**KOIVUSALMI, EIJA;  
PIILOLA, RAMI y  
AALTO, PEKKA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 512 568 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 producir hidrocarburos ramificados

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados a partir de fuentes renovables y particularmente a un proceso para la fabricación de hidrocarburos adecuados para combustible diésel, queroseno o mezcla de gasolina. El proceso comprende etapas en las que una materia prima de origen biológico se condensa y después se somete a una etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización catalíticas combinadas.

Estado de la técnica

10 Los ácidos grasos se usan como materiales sin procesar en diversas aplicaciones en la industria química y típicamente en la fabricación de productos que van desde lubricantes, polímeros, combustibles y disolventes hasta cosméticos. Los ácidos grasos se obtienen generalmente a partir de procesos de fabricación de pasta de madera o por hidrólisis de triglicéridos de origen vegetal o animal. Los triglicéridos de origen natural normalmente son ésteres de glicerol y de cadena lineal, incluso ácidos carboxílicos numerados que tienen 4-26 átomos de carbono. Los  
15 ácidos grasos más comunes contienen 16, 18, 20 o 22 átomos de carbono, pero también hay muchos triglicéridos con ácidos grasos C4-C14. Además, el ácido fórmico (C1) y los ácidos acéticos (C2) son ácidos carboxílicos de origen natural.

Los ácidos grasos pueden ser saturados o bien pueden contener uno o más enlaces insaturados. Los ácidos grasos insaturados son frecuentemente olefínicos que tienen dobles enlaces carbono-carbono con configuración cis. Los  
20 centros insaturados aparecen en posiciones preferidas en la cadena carbonada. La posición más común es  $\omega 9$ , como en el ácido oleico (C18:1) y el ácido erúxico (C22:1). Los ácidos poli-insaturados generalmente tienen una disposición interrumpida por metileno de dobles enlaces cis-olefínicos. Los ácidos grasos de cadena lineal larga saturados (C10:0 y mayores) son sólidos a temperatura ambiente, lo que hace su procesamiento y uso difíciles en  
25 diversas aplicaciones. Los ácidos grasos insaturados de cadena larga como el ácido oleico son líquidos fácilmente procesables a temperatura ambiente, pero inestables debido a los dobles enlaces. Los ácidos grasos ramificados imitan las propiedades de los ácidos grasos insaturados de cadena lineal en muchos aspectos, pero son más estables. Por ejemplo el ácido graso C18:0 ramificado, conocido como ácido isoesteárico, es líquido a temperatura ambiente, pero no es tan inestable como el ácido C18:1, ya 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  
30 grasos de cadena lineal.

Los materiales sin procesar que comprenden biocompuestos que contienen ácidos grasos se usan en determinados procesos para la producción de combustibles. Los combustibles diésel basados en material biológico se denominan generalmente biodiesel. Se proporciona una definición para "biodiesel" en las directrices del Fabricante de Equipo Original (OEM) como sigue: el Biodiesel son ésteres de mono-alquilo de ácidos grasos de cadena larga derivados de  
35 aceites vegetales o grasas animales, que se ajustan a la especificación ASTM D6751 o EN 14214 para usar en motores diésel como se escribe en la siguiente Tabla 1. El biodiesel se refiere a combustible puro antes de mezclar con combustible diésel convencional (B100).

TABLA 1. Especificaciones para Biodiesel (B100, 100 %)

Propiedad	ASTM D6751	EN 14214	Unidad
Densidad a 15 °C		860-900	kg/m <sup>3</sup>
Punto de inflamabilidad (copa cerrada)	130	≥120	°C
Agua y sedimento	<0,050	≤0,050	%
Viscosidad cinemática 40 °C	1,9-6,0	3,5-5,0	mm <sup>2</sup> /s
Ceniza sulfatada	≤0,020	≤0,020	% en peso
Azufre	≤0,05	≤0,001	% en peso
Número de cetano	≥47	≥51	
Restos de carbono	≤0,050		% en peso
Restos de carbono 10 % dist inferior		≤0,3	% en peso
Número de ácidos	≤0,80	≤0,5	mg KOH/g
Glicerol libre	≤0,020	≤0,02	% en peso
Glicerol total	≤0,240	≤0,25	% en peso
Contenido en fósforo	≤0,001	≤0,001	% en peso

Para un combustible diésel de alta calidad se requiere un número de cetano alto, un intervalo de viscosidad apropiado y buenas propiedades a baja temperatura.

Además de biodiesel también hay disponibles los siguientes biocombustibles:

- 5 a) BioEtanol: etanol producido a partir de biomasa y/o la fracción biodegradable de residuos, para usarse como biocombustible;
- b) BioDiesel: éster metílico producido a partir de aceite vegetal o animal, de calidad diésel, para usarse como biocombustible;
- c) BioGás: gas combustible producido a partir de biomasa y/o de la fracción biodegradable de residuos, que puede purificarse a calidad de gas natural, para usarse como biocombustible, o gas de madera;
- 10 d) BioMetanol: metanol producido a partir de biomasa, para usarse como biocombustible;
- e) BioDimetiléter: dimetil éter producido a partir de biomasa, para usarse como biocombustible;
- f) BioETBE (Etil Terc-Butil Éter): ETBE producido teniendo como base el bioetanol. El porcentaje de BioETBE, calculado como biocombustible, es del 47 % v/v;
- 15 g) BioMTBE (Metil Terc-Butil Éter): componente de combustible producido teniendo como base el biometanol. El porcentaje de BioMTBE, calculado como biocombustible, es del 36 % v/v;
- h) Biocombustibles sintéticos: hidrocarburos sintéticos o mezclas de hidrocarburos sintéticos, producidos a partir de biomasa;
- i) Biohidrógeno: hidrógeno producido a partir de biomasa, y/o a partir de la fracción biodegradable de residuos, para usarse como biocombustible;
- 20 j) Aceite vegetal puro: aceite producido a partir de plantas oleaginosas a través de prensado, extracción o procedimientos comparables, bruto o refinado pero sin modificar químicamente, cuando sea compatible con el tipo de motores involucrados y los correspondientes requisitos de emisión.

Además de los enumerados, existe el BioTAME (Terc-Amil Metil Éter) producido teniendo como base el bioetanol. El porcentaje de BioTAME, calculado como biocombustible, es del 31 % v/v.

25 Debido a la naturaleza no contaminante y renovable de los biocombustibles, la directriz de la Unión Europea 2003/30/EC promueve el uso de los biocombustibles u otros combustibles renovables. La directriz ha establecido un porcentaje mínimo de biocombustibles para reemplazar el diésel o la gasolina para propósitos de transporte de tal manera que, para a finales del 2010, debería haber una proporción mínima del 5,75 % de biocombustibles en todos los combustibles de gasolina y diésel comercializados.

30 La Ley del Aire Limpio requiere la adición de compuestos oxigenados para reducir las emisiones de monóxido de carbono en los Estados Unidos. Los compuestos oxigenados son normalmente alcoholes y éteres que, cuando se añaden a la gasolina, aumentan la cantidad de oxígeno en esa mezcla de gasolina. Los éteres de uso común como compuestos oxigenados incluyen ETBE (Etil Terc-Butil Éter), MTBE (Metil Terc-Butil Éter) y TAME (Terc-Amil Metil Éter). Los alcoholes comunes son metanol y etanol. Los éteres oxigenados mejoran la solubilidad del etanol en gasolina.

35

El etanol puede producirse de formas diferentes, usando una diversidad de materias primas. El bioetanol se obtiene por la conversión de materias primas agrícolas renovables basadas en hidrocarburo, tales como caña de azúcar y maíz; o de materias primas de la fabricación de pasta de madera. El biometanol puede producirse a partir del gas de síntesis, derivado de materias primas de biomasa en la síntesis de Fischer-Tropsch. Otra biofuente para la producción de metanol es el glicerol, un subproducto de la producción de biodiesel. Los biocombustibles sintéticos pueden producirse a partir de biomasa por pirolisis y por el proceso de Fischer-Tropsch; o como alternativa, a partir de triglicéridos por procesos que imitan los procesos de refinamiento de aceite bruto mineral tradicionales.

40

El biometanol es más adecuado para una aplicación como sustituto del petróleo en motores de ignición por chispas debido a su alto índice de octano. Al igual que en el caso del bioetanol, a menor presión de vapor menor densidad de energía volumétrica (aproximadamente la mitad que la del petróleo) y la incompatibilidad con los materiales del motor debería tenerse en cuenta cuando se aplica como un combustible para automóviles. El biometanol puede mezclarse hasta un 10-20 % con petróleo sin necesidad de efectuar modificaciones en los motores o en las infraestructuras. Sin embargo, necesitan tomarse medidas de seguridad adicionales para manipular el metanol ya que, a diferencia del etanol, el metanol puro arde con una llama invisible. Además, dado que el metanol es venenoso, debería evitarse el contacto con la piel y los ojos.

45

50

El combustible de etanol puede combinarse con gasolina en cualquier concentración hasta etanol puro (E100). El etanol anhidro con, a lo sumo, el 1 % de contenido hídrico puede mezclarse con gasolina en cantidades diversas para reducir el consumo de los combustibles de petróleo. Las capacidades del etanol en el mundo del automóvil varían ampliamente y la mayoría de los motores de tipo gasolina de ignición por chispa funcionarán bien con mezclas de etanol al 10% (E10). A una mezcla del 10 %, el etanol reduce la probabilidad de pistoneo del motor, aumentando el índice de octano. La composición de combustible de etanol más común en Europa es E85, con un 85 % de etanol y un 15 % de gasolina.

55

Otros componentes de mezcla de gasolina son los alquilatos. El alquilato es un compuesto de parafina ramificado (i-parafina) formado por la reacción catalítica del isobutano con olefinas ligeras, tales como etileno, propileno, butileno y amileno (pentileno), el número de carbonos es por tanto C6-C9. El alquilato es un componente de mezcla de gasolina deseable debido a su alto octanaje y a sus propiedades de volatilidad relativamente bajas.

- 5 El biodiesel es un combustible alternativo, producido a partir de fuentes renovables y no contiene petróleo. Puede mezclarse en menores cantidades con diésel de petróleo para crear una mezcla de biodiesel, además no es tóxico y está carece esencialmente de azufre y de compuestos aromáticos. Puede usarse en motores de compresión-ignición (diésel) con escasas modificaciones o ninguna.

- 10 Los combustibles sin azufre se requieren para obtener el efecto completo de las nuevas y eficientes tecnologías anti-contaminantes en los vehículos modernos y para interrumpir las emisiones de los óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y partículas volátiles, así como para lograr la reducción directa del dióxido de azufre en los gases de escape. La Unión Europea ha decretado que estos productos deben estar disponibles en el comercio desde el año 2005 y deben ser la única forma de comercialización desde el año 2009. Este nuevo requisito reducirá las emisiones de azufre anuales de los combustibles para automóviles.

- 15 Los materiales de partida originados a partir de fuentes biológicas contienen normalmente altas cantidades de oxígeno, y como ejemplos de compuestos que contienen oxígeno pueden mencionarse los ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos, los aldehídos, los alcoholes primarios y sus derivados.

- 20 El documento EP 457.665 desvela un método para producir cetonas a partir de triglicéridos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, sales de ácidos grasos y anhídridos de ácidos grasos usando un catalizador de bauxita que contiene óxido de hierro. Se desvela un proceso para condensar alcoholes usando hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos con un cocatalizador de óxido de metal para dar alcoholes Guerbet en el documento US 5.777.183. Los catalizadores homogéneos básicos tales como NaOH y Ca(OH)<sub>2</sub> y los metales alcalinos soportados, como Na/SiO<sub>2</sub> pueden mencionarse como catalizadores heterogéneos para condensar aldehídos, como describen Kelly, G. J. et al., Green Chemistry, 2002, 4, 392-399.

- 25 Los aldehídos o acetonas estables a ácidos pueden reducirse a hidrocarburos correspondientes por la reducción de Clemmensen. Como catalizador de desoxigenación se usa una mezcla de cinc y ácido clorhídrico amalgamados.

Sin embargo, el sistema catalizador de amalgama fuertemente ácido descrito anteriormente no es adecuado para la producción de combustible de hidrocarburos en una escala industrial. Además de la fuerte acidez y de los procesos discontinuos hay posibles reacciones secundarias incontrolables, tales como alquilación, craqueo e isomerización.

- 30 Durand, R. et al., Journal of Catalysis 90(1) (1984), 147-149 describen la deshidrogenización de acetonas y alcoholes en un catalizador de NiO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurado para producir parafinas correspondientes. Estos catalizadores de hidrodesulfuración pueden también aplicarse a los procesos de hidrodesoxigenación de moléculas basadas en materiales de partida biológicos, para producir parafinas del intervalo del combustible. En el documento US 5.705.722 se describe un proceso para producir aditivos para combustibles diésel a partir de materias primas de biomasa tales como aceite de resina, aceites de madera, grasas animales y mezclas de aceite de resina con aceite vegetal en presencia de un catalizador CoMo o NiMo para obtener una mezcla de producto.

- 35 En los procesos de hidrodesoxigenación se usan catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, particularmente catalizadores basados en NiMo y CoMo, que son necesarios para mantenerse en su forma sulfurada para ser activos en las condiciones del proceso, y por lo tanto se añade comúnmente un pequeño co-suministro de H<sub>2</sub>S. Sin embargo, como hay una necesidad general de disminuir el uso del azufre, particularmente por razones medioambientales, estos catalizadores no son deseados. Además, los productos obtenidos en los procesos anteriormente mencionados son esencialmente n-parafinas que solidifican a temperaturas bajo cero y como tal son inadecuadas para compuestos de gasolina, queroseno y combustibles diésel de alta calidad.

- 45 El documento FI 100248 describe un proceso en dos etapas para producir un destilado medio a partir de aceite vegetal por ácidos grasos o triglicéridos hidrogenantes de aceite vegetal que usa catalizadores comerciales que eliminan azufre (NiMo y CoMo) para dar n-parafinas, seguido de la isomerización de dichas n-parafinas usando tamices moleculares o zeolitas que contienen metal para obtener parafinas de cadena ramificada. El hidrotratamiento se llevó a cabo a temperaturas de reacción de 330 - 450 °C.

- 50 Los catalizadores de desparafinación con función de hidroisomerización se cree generalmente que son intolerantes a contaminantes heteroatómicos, y típicamente se emplea una etapa de hidrotratamiento que exige azufre antes de desparafinar para eliminar contaminantes heteroatómicos del suministro, porque se cree que dichos contaminantes que dan como resultado una desactivación acelerada del catalizador. Sin embargo, en el documento WO 2006/100584 se desvela un proceso para la producción de combustible diésel a partir de aceites vegetales y grasas animales que comprende hidrodesoxigenar e hidroisomerizar el aceite de suministro en una sola etapa.

5 En el documento US 7.087.152 se desvela un proceso en el que el suministro de hidrocarburo mineral ceroso, que contiene compuestos oxigenados o cera de Fischer-Tropsch, se desparafina usando un catalizador desparafinante, que se activa selectivamente por el oxigenato añadido al suministro. El documento EP 1.549.725 se refiere a un proceso de hidrodesparafinamiento catalítico integrado de suministro de hidrocarburo que contiene contaminantes de azufre y nitrógeno, que incluye hidrot ratamiento, hidrodesparafinado (hidroisomerización) y/o hidroacabado sin desconexión entre las etapas del proceso.

En el documento WO 2006/100548 se desvela un proceso para la producción de combustible diésel a partir de aceites vegetales y grasas animales, que comprende hidrodesoxigenar e hidroisomerizar el aceite de suministro en una sola etapa.

10 Aunque los métodos para el procesamiento de productos de origen biológico son muy conocidos en la técnica aún existe una necesidad de un nuevo proceso, que utilice materias primas renovables para producir hidrocarburos adecuados como biocombustibles.

#### Objetos de la invención

Un objeto de la invención es un proceso para producir hidrocarburos saturados ramificados.

15 Otro objeto de la invención es un proceso para producir combustibles diésel, querosenos y gasolinas saturados.

Otro objeto más de la presente invención es un proceso para producir combustibles diésel, querosenos y gasolinas usando materiales de partida de origen biológico.

20 Otro objeto más de la presente invención es un proceso para producir combustibles diésel, querosenos y gasolinas, en el que el suministro derivado de material de partida biológico se condensa, seguido de una etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas.

#### Definiciones

Los ácidos carboxílicos y sus derivados incluyen ácidos grasos y sus derivados. El número de carbonos de los ácidos grasos y sus derivados es de al menos C1, y después de la reacción de condensación la longitud de la cadena del producto de reacción es de al menos 5 carbonos, siendo el número de carbonos C5.

25 Los ácidos carboxílicos marcados por ejemplo C18:1 se refieren en este documento a una cadena C18 con un doble enlace.

La expresión "hidrocarburo saturado", usada en el presente documento se refiere a compuestos parafínicos y nafténicos, pero no a aromáticos. Los compuestos parafínicos pueden ser lineales (n-parafinas) o ramificados (i-parafinas).

30 Los combustibles diésel, querosenos y gasolinas comprenden en este punto hidrocarburos saturados.

35 Los compuestos nafténicos son hidrocarburos saturados cíclicos, es decir, cicloparafinas. Dichos hidrocarburos con estructura cíclica derivan típicamente del ciclopentano o del ciclohexano. Un compuesto nafténico puede comprender una estructura de un solo anillo (mononafteno) o dos estructuras de anillo aisladas (dinafteno aislado), o dos estructuras de anillo condensadas (dinafteno condensado) o tres o más estructuras de anillo condensadas (naftenos policíclicos o polinaftenos).

La condensación se refiere en este documento a una reacción en la que dos moléculas de materias primas se combinan para formar una molécula más grande. En la condensación, las cadenas carbonadas de las moléculas de materias primas se alargan al nivel necesario para los combustibles diésel, querosenos y gasolinas, típicamente a longitudes de cadena de hidrocarburos de al menos C5.

40 La desoxigenación o hidrodesoxigenación (HDO) se refiere en este documento a la eliminación de oxígeno por medio del hidrógeno. En la reacción se libera agua. La estructura del material de partida biológico se convierte a parafínica u olefínica, de acuerdo con el catalizador y con las condiciones de reacción que se usen.

45 La hidrodesfuncionalización (HDF) se refiere en este documento a la eliminación de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre por medio del hidrógeno. La etapa de HDF convierte a los contaminantes que contienen oxígeno, nitrógeno y azufre en agua, amoníaco y sulfuro de hidrógeno respectivamente.

La isomerización se refiere en este documento a la hidroisomerización de hidrocarburos lineales (n-parafinas) dando como resultado una estructura ramificada (i-parafinas).

5 La etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas (CHI) se refiere en este documento a la eliminación de átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre por medio de hidrógeno y a la isomerización de moléculas de cera en isomeratos ramificados (hidrocarburos).

En este contexto, las presiones son presiones manométricas en relación a la presión atmosférica normal.

La clasificación de la tabla periódica de los elementos es el formato de la Tabla Periódica de la IUPAC que tiene Grupos del 1 al 18.

10 En este contexto, la amplitud del intervalo del número de carbonos se refiere a la diferencia del número de carbonos de las moléculas más grandes y las moléculas más pequeñas más uno, medido a partir del pico medio en los análisis FIMS del producto.

#### Sumario de la invención

15 En el proceso de acuerdo con la invención para la fabricación de hidrocarburos saturados ramificados y particularmente combustibles diésel, querosenos y gasolinas de alta calidad, un suministro se somete a condensación, rindiendo un producto condensado que comprende hidrocarburos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre y nitrógeno, y el producto condensado entonces se somete a una etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas (CHI), con lo que simultáneamente tiene lugar isomerización y los heteroátomos se eliminan en una sola etapa de proceso catalítico. Los combustibles diésel, querosenos y gasolinas obtenidos pueden mezclarse en combustibles convencionales sin ninguna limitación de 20 mezcla y cumplen los requisitos técnicos más altos sin el uso extensivo de aditivos.

La presente invención se ilustra con la Figura 1 adjunta sin desear limitar el alcance de la presente invención a las realizaciones de dicha figura.

25 En la Figura 1 se muestra esquemáticamente una realización preferida de la invención. En el proceso la etapa de concentración se lleva a cabo antes de la etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas. Desde el tanque 1 de suministro, la corriente 2 de materia prima que contiene heteroátomos se pasa al reactor 3 de condensación, después de pasar la corriente 4 condensada a un reactor 5 de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas, junto con gas 6 hidrógeno. El exceso de hidrógeno y heteroátomos hidrogenados se eliminan como corriente 7 gaseosa. La corriente 8 parafínica ramificada obtenida se pasa a la unidad 9 de destilación y/o separación, donde se separan los componentes del producto que hierven a diferentes intervalos de 30 temperatura, gases 10, gasolina 11, queroseno 12 y diésel 13.

Los cortes de destilación de las diferentes fracciones pueden variar.

35 Típicamente los gases comprenden hidrocarburos C1-C5 que hierven en el intervalo de -162 - 36 °C, la gasolina comprende hidrocarburos C5-C10 que hierven en el intervalo de 36 - 174 °C, el queroseno comprende hidrocarburos C9-C14 que hierven en el intervalo de 151 - 254 °C y el diésel comprende hidrocarburos C12-C28 que hierven en el intervalo de 216 - 431 °C.

Sin embargo, los intervalos de ebullición son aquellos determinados por las n-parafinas con dicho número de carbonos. Los puntos de ebullición de los compuestos isomerizados son naturalmente inferiores.

#### Descripción detallada de la invención

40 De manera sorprendente se descubrió que los hidrocarburos saturados ramificados de alta calidad y particularmente los combustibles diésel, querosenos y gasolinas pueden obtenerse por un proceso en el que la materia prima se condensa y posteriormente se somete a una etapa de hidrodesoxigenación e isomerización combinadas. Las reacciones de hidrodesoxigenación e isomerización pueden realizarse con éxito simultáneamente en el mismo reactor en presencia de hidrógeno y un catalizador teniendo ambos una función ácida y una función de hidrogenación. El catalizador comprende típicamente una combinación de tamiz molecular y metal.

#### 45 Materia prima para la condensación

La materia prima de la etapa de condensación es material adecuadamente derivado de material de partida de origen biológico. La materia prima se selecciona de cetonas, aldehídos, alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos y anhídridos de ácidos carboxílicos, alfa olefinas producidas a partir de ácidos carboxílicos, sales

metálicas de ácidos carboxílicos y compuestos de azufre correspondientes, compuestos de nitrógeno correspondientes y combinaciones de los mismos, que se originan a partir de material de partida biológico. La selección de la materia prima depende del tipo de reacción de condensación usada.

5 La materia prima puede tener un número de carbonos total que varía de 1 a 26 (que tiene un punto de ebullición a 412 °C), preferentemente de 1 a 20 y en particular preferentemente de 1 a 14.

10 Preferentemente la materia prima se selecciona de ésteres de ácidos grasos, anhídridos de ácidos grasos, alcoholes grasos, cetonas grasas, aldehídos grasos, ceras naturales y sales metálicas de ácidos grasos. En la etapa de condensación, también pueden usarse materias primas di- o multifuncionales tales como ácidos dicarboxílicos o polioles que incluyen dioles, hidroxicetonas, hidroxialdehídos, ácidos hidroxicarboxílicos y compuestos de azufre di- o multifuncionales correspondientes, compuestos de nitrógeno di- o multifuncionales correspondientes y combinaciones de los mismos.

La materia prima que se origina a partir de material de partida de origen biológico, denominado material de partida biológico en esta descripción, se selecciona del grupo que consiste en:

- 15 a) grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- b) ácidos grasos o ácidos grasos libres obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos por hidrólisis, transesterificación o pirólisis, y
- 20 c) ésteres obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos por transesterificación, y
- d) sales metálicas de ácidos grasos obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos por saponificación, y
- 25 e) anhídridos de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos, y
- f) ésteres obtenidos por esterificación de ácidos grasos libres de origen vegetal, animal o de pescado con alcoholes, y
- 30 g) alcoholes grasos o aldehídos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos, y
- h) grasas y aceites de calidad alimenticia reciclados, y grasas, aceites y ceras obtenidos por ingeniería genética, y
- 35 i) mezclas de dichos materiales de partida.

Los materiales de partida biológicos también incluyen compuestos correspondientes derivados de algas, bacterias e insectos así como materiales de partida derivados de aldehídos y cetonas preparados a partir de carbohidratos.

40 Los ejemplos de materiales de partida biológicos adecuados incluyen aceites de pescado tales como aceite de arenque del Báltico, aceite de salmón, aceite de arenque, aceite de atún, aceite de anchoa, aceite de sardina y aceite de caballa; aceites vegetales tales como aceite de semillas de colza, aceite de colza, aceite de canola, aceite de resina, aceite de semillas de girasol, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de semillas de algodón, aceite de semillas de lino, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de semillas de jatropha, aceite de semillas de *Pongamia pinnata*, aceite de almendra de palma y aceite de coco; y además, también son adecuadas grasas animales tales como mantequilla, manteca de cerdo, sebo y

45 además grasas y aceites de calidad alimenticia de deshecho y reciclados, así como grasas, ceras y aceites producidos por ingeniería genética. Además de aceites y grasas, los materiales de partida adecuados de origen biológico incluyen ceras animales tales como cera de abejas, cera China (cera de insectos), cera de goma laca y lanolina (cera de lana), así como ceras vegetales tales como cera de palma de carnauba, cera de palma de Ouricouri, aceite de semillas de jojoba, cera de candelilla, cera de esparto, cera de Japón y aceite de salvado de arroz. Los materiales de partida biológicos especialmente adecuados incluyen aquellos que tienen una alta

50 proporción de ácidos grasos de cadena corta, tales como aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de almendra de palma, mantequilla de aceite de coco, manteca de cerdo y sebo.

55 El material de partida biológico también puede contener ácidos grasos libres y/o ésteres de ácidos grasos y/o sales metálicas de los mismos. Dichas sales metálicas son típicamente sales de metales alcalinotérreos o de metales alcalinos.

## Condensación

En la etapa de condensación la materia prima que comprende compuestos que tienen un número de carbonos de al menos C1 se procesa a productos monofuncionales o multifuncionales que tienen un número de carbonos de C5 a C28.

- 5 Las reacciones de condensación adecuadas se basan en la funcionalidad de las moléculas de suministro, que son condensación descarboxilativa (cetonización), condensación aldólica, condensación alcohólica (reacción de Guerbet) y reacciones de radicales basadas en los dobles enlaces alfa-olefina y la funcionalidad alfa-hidrógeno débil. La etapa de reacción de condensación se selecciona preferentemente de cetonización, condensación aldólica, condensación alcohólica y reacciones de radical. Las reacciones de condensación adecuadas se describen con más  
10 detalle a continuación.

### Condensación descarboxilativa (cetonización)

- En la reacción de cetonización los grupos funcionales, típicamente los grupos ácidos de los ácidos grasos contenidos en la materia prima reaccionan entre sí dando cetonas que tienen un número de carbonos de al menos C5. La cetonización puede además llevarse a cabo con la materia prima que comprende ésteres de ácidos grasos, anhídridos de ácidos grasos, alcoholes grasos, aldehídos grasos, ceras naturales y sales metálicas de ácidos grasos. En la etapa de cetonización, también pueden usarse ácidos dicarboxílicos o polioles que incluyen dioles, como material de partida adicional permitiendo un elongamiento de cadena más largo que sólo con ácidos grasos. En dicho caso, se obtiene una molécula policetónica. En la reacción de cetonización, la presión varía de 0 a 10 MPa, preferentemente de 0,1 a 5 MPa, en particular preferentemente de 0,1 a 1 MPa, mientras que la temperatura varía entre 10 y 500 °C, preferentemente entre 100 y 400 °C, en particular preferentemente entre 300 y 400 °C, siendo la velocidad de flujo de suministro de WHSV de 0,1 a 10 1/h, preferentemente de 0,3 a 5 1/h, en particular preferentemente de 0,3 a 3 1/h. En la etapa de cetonización pueden usarse catalizadores de óxido de metal, que están soportados opcionalmente. Los metales típicos incluyen Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi y metales de las tierras raras. El soporte es típicamente laterita, bauxita, dióxido de titanio, sílice y/u óxido de aluminio. El metal es preferentemente molibdeno, manganeso, magnesio, hierro y/o cadmio, siendo el soporte sílice y/o aluminio. Particularmente el metal es preferentemente molibdeno, manganeso y/o magnesio como óxido en un catalizador sin soporte. No se necesitan catalizadores especiales para la cetonización de sales metálicas de ácidos grasos (jabones), ya que el metal presente en el jabón promueve la reacción de cetonización.

### 30 Condensación aldólica

- En la reacción de condensación aldólica los aldehídos y/o cetonas en el suministro se condensan para dar hidroxi aldehído, o hidroxi cetona, seguido de la rotura de agua que rinde aldehído insaturado o cetona insaturada con número de carbonos de al menos C5, dependiendo del suministro. La alimentación que comprende al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en aldehídos, cetonas, hidroxi aldehídos saturados o insaturados y mezclas de los mismos, se usan preferentemente aldehídos y cetonas saturados. La reacción se lleva a cabo en la presencia de un catalizador de condensación aldólica homogéneo o heterogéneo. Los catalizadores de metales alcalinos soportados como el Na/SiO<sub>2</sub> son catalizadores heterogéneos adecuados y los hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo NaOH, KOH o Ca(OH)<sub>2</sub> son catalizadores homogéneos adecuados. La temperatura de reacción varía de 80 a 400 °C, preferentemente se usa una temperatura inferior con suministros de peso molecular inferior y temperaturas mayores con suministros de peso molecular mayores. Opcionalmente pueden usarse disolventes tales como alcoholes. La cantidad del catalizador homogéneo a usar en la reacción varía del 1 al 20 %, preferentemente del 1,5 al 19 %, en peso. De forma alternativa, las condiciones de reacción de la condensación aldólica pueden ajustarse para rendir hidroxialdehídos tales como aldeos como los productos de reacción, de esta manera minimizando la oligomerización basada en la reacción de dobles enlaces. Se obtienen aldehídos o cetonas insaturados ramificados que tienen número de carbonos de al menos C5.

### Condensación alcohólica

- En la reacción de condensación alcohólica, adecuadamente la reacción de Guerbet, los alcoholes en el suministro se condensan para aumentar sustancialmente el número de carbonos de la corriente de hidrocarburos, de esta manera rindiendo alcoholes monofuncionales ramificados y polifuncionales ramificados que tienen un número de carbonos de al menos C5 respectivamente a partir de monohidroxi y polihidroxi alcoholes. El suministro que comprende alcoholes principales y/o secundarios, saturados y/o insaturados, preferentemente alcoholes saturados se somete a condensación en presencia de catalizadores básicos de la reacción de Guerbet, seleccionados de hidróxidos y alcóxidos de metales y óxidos de metal alcalinos y alcalinotérreos, en combinación con un co-catalizador que comprende sal metálica. La cantidad del catalizador básico varía del 1 al 20 %, preferentemente del 1,5 al 10 % en peso. Los co-catalizadores adecuados incluyen sales de cromo (III), manganeso (II), hierro (II), cobalto (II), plomo (II) y paladio, óxido de estaño y óxido de zinc, siendo las sales sales solubles en agua o alcoholes, preferentemente sulfatos y cloruros. El co-catalizador se usa en cantidades que varían entre el 0,05 y el 1

%, en particular preferentemente entre el 0,1 y el 0,5 % en peso. Se usan preferentemente los hidróxidos o alcóxidos (alcoholatos) de metales alcalinos, junto con óxido de zinc o cloruro de paladio que sirven como el co-catalizador. La reacción se realiza a 200 - 300 °C, preferentemente a 240 - 260 °C, a presión de vapor proporcionada por los alcoholes presentes en la mezcla de reacción. Se libera agua en la reacción, separándose dicha agua de manera continua.

#### Reacción de radicales

En la reacción de radicales, las cadenas de carbono de los ácidos carboxílicos saturados en el suministro se alargan con alfa olefinas. En la etapa de reacción de radicales, la materia prima que comprende ácidos carboxílicos saturados y alfa olefinas en una relación molar de 1:1 se hace reaccionar a 100 - 300 °C, preferentemente a 130 - 260 °C a una presión de vapor proporcionada por la mezcla de reacción, en la presencia de un catalizador de peróxido de alquilo, peroxiéster, diacilperóxido o peroxicetal. Se usan preferentemente los peróxidos de alquilo tales como catalizadores de peróxido de butilo diterciario. La cantidad del catalizador usado en la reacción es del 1 al 20 %, preferentemente del 1,5 al 10 %, en peso. Como el producto de reacción se obtiene un ácido carboxílico ramificado que tiene un número de carbonos de al menos C5.

#### Producto de condensación

El número de carbonos del producto de condensación depende del número de carbonos de las moléculas del suministro así como de la reacción de condensación. Los números de carbonos típicos de los productos de condensación a través de la cetonzación son la suma de los números de carbonos del suministro menos uno; los números de carbonos de los productos a través de otras reacciones de condensación son la suma de los números de carbonos del suministro. Preferentemente el suministro contiene sólo 1-3 compuestos de materia prima de diferente longitud de cadena de hidrocarburo; eso es por ejemplo o sólo C8, o sólo C10, o sólo C12, o C8/C10 etc., o C8/C10/C12 etc. El suministro para la condensación se selecciona de tal forma que el número de carbonos del producto de condensación es de C5 a C28.

#### Hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas (CHI)

El producto de condensación saturado y/o insaturado obtenido anteriormente que comprende compuestos monofuncionales y/o polifuncionales que tienen número de carbonos de al menos C5, preferentemente de C5 a C28, seleccionados de cetonas, aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos y compuestos de azufre correspondientes, compuestos de nitrógeno correspondientes y combinaciones de los mismos se somete entonces a una etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas (CHI) en la presencia de un catalizador de tamiz molecular bifuncional que comprende un tamiz molecular de función ácida y un metal de hidrogenación en un aglutinante. Un aglutinante quiere decir en este documento transportador o soporte.

#### Catalizador

Un catalizador preferido en la etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas (CHI) permite desparafinar isomerizando moléculas de cera n-parafínicas en isoparafinas con puntos de ebullición en el intervalo deseado. En la etapa de CHI se usa un catalizador de tamiz molecular bifuncional. El catalizador comprende un tamiz molecular, un metal de hidrogenación/deshidrogenación y un aglutinante opcional.

El tamiz molecular se selecciona de silicoaluminofosfatos y aluminosilicatos cristalinos, preferentemente que comprenden tipo de armazón seleccionado de AEL, TON y MTT. El tamiz molecular puede tener un sistema de canal de una dimensión, que comprende poros paralelos sin poros que intersectan, con aperturas de poro de aproximadamente 4 - 7 Å, sin canales cruzados, que inducen a actividad de craqueo fuerte. Preferentemente los tamices moleculares cristalinos contienen al menos un canal de 10 anillos y se basan en aluminosilicatos (zeolitas) o en silicoaluminofosfatos (SAPO). Los ejemplos de zeolitas adecuados que contienen al menos un canal de 10 anillos incluyen ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, EU-1 y los ejemplos de silicoaluminofosfatos adecuados que contienen al menos un canal de 10 anillos incluyen SAPO-11 y SAPO-41. Los catalizadores preferidos incluyen SAPO-11 y ZSM-23. El SAPO-11 puede sintetizarse de acuerdo con el documento EP 0 985 010. El ZSM-23 puede sintetizarse de acuerdo con el documento WO 2004/080590.

Los tamices moleculares están típicamente compuestos por materiales aglutinantes, resistentes a altas temperaturas y adecuados para emplear en condiciones desparafinantes para formar un catalizador acabado, o puede ser sin aglutinante (auto-aglutinante). Los materiales aglutinantes son normalmente óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina y combinaciones binarias de sílice con otros óxidos de metal tales como titania, magnesia, toria, circonia y similares, y combinaciones terciarias de estos óxidos tales como sílice-alúmina-toria y sílice-alúmina-magnesia. La cantidad de tamiz molecular en el catalizador acabado es del 10 al 100 % en peso, preferentemente del 15 al 80 % basado en el catalizador. El resto comprende aglutinante.

Dichos catalizadores son bifuncionales, es decir, se cargan con al menos un componente de deshidrogenación/hidrogenación metálico, seleccionado de los metales del Grupo 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, metales del Grupo 8 - 10 y mezclas de los mismos. Los metales preferidos son los metales de los Grupos 9-10. Son particularmente preferibles Pt, Pd y mezclas de los mismos. El contenido metálico en el catalizador varía del 0,1 al 30 %, preferentemente del 0,2 al 20 % en peso basado en el catalizador. El componente metálico puede cargarse usando cualquier método conocido adecuado, tal como los métodos de intercambio iónico e impregnación que usan sales metálicas descomponibles.

Condiciones del proceso

El producto condensado se somete a la etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas bajo una presión que varía de 0,1 a 15 MPa, preferentemente de 1 a 10 MPa, y en particular preferentemente de 2 a 8 MPa, a una temperatura que varía entre 100 y 500 °C, preferentemente ente 200 y 400 °C, y en particular preferentemente entre 300 y 400 °C, siendo la velocidad de flujo WHSV entre 0,1 y 10 1/h, preferentemente entre 0,1 a 5 1/h, y en particular preferentemente entre 0,1 y 2 1/h, siendo la relación de hidrógeno a suministro líquido entre 1 y 5000 IN/l (litro normal por litro), preferentemente entre 10 a 2000 IN/l, y en particular preferentemente entre 100 y 1300 IN/l, en la presencia del catalizador de tamiz molecular bifuncional descrito anteriormente. Un reactor de lecho catalítico fijo, por ejemplo el reactor de lecho percolador es adecuado para la reacción.

**Hidroacabado**

Opcionalmente el producto obtenido de la etapa CHI puede someterse a hidroacabado para ajustar las cualidades del producto a las especificaciones deseadas. El hidroacabado es una forma de hidrotreamiento suave dirigido a saturar cualquier olefina así como a eliminar cualquier heteroátomo y cuerpos con color restantes. El hidroacabado se lleva a cabo adecuadamente en cascada con la etapa previa. Típicamente el hidroacabado se lleva a cabo a temperaturas que varían de aproximadamente 150 °C a 350 °C, preferentemente de 180 °C a 250 °C en la presencia de un catalizador de hidroacabado. Las presiones totales son típicamente de 3 a 20 MPa (aproximadamente 400 a 3000 psig). La velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) es típicamente de 0,1 a 5 1/h, preferentemente 0,5 a 3 1/h y el gas de tratamiento de hidrógeno se clasifica de 1 a 2000 IN/l.

Los catalizadores de hidroacabado son catalizadores adecuadamente soportados que contienen al menos un metal seleccionado de los metales del Grupo 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, metales de los Grupos 8 - 10 y mezclas de los mismos. Los metales preferidos incluyen metales nobles que tienen una función de hidrogenación fuerte, especialmente platino, paladio y mezclas de los mismos. Las mezclas de los metales pueden estar también presentes como catalizadores de metales masivos en los que la cantidad de metal es el 30 % en peso o mayor basado en el catalizador. Los soportes adecuados incluyen óxidos de metales poco ácidos tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina o titania, preferentemente alúmina.

Después del acabado opcional, el producto se pasa a una unidad de destilación y/o separación en la que los componentes del producto que hierven por encima de intervalos de temperatura diferentes y/o componentes del producto destinados a diferentes aplicaciones se separan los unos de los otros.

**Producto**

El proceso de acuerdo con la presente invención rinde un producto de hidrocarburo ramificado y parafínico, particularmente adecuado para reservas de combustible diésel, queroseno y gasolina, que comprende hidrocarburos ramificados saturados que tienen típicamente número de carbonos de C5 a C28. El producto se produce a partir de suministro de origen biológico por métodos que dan como resultado el alargamiento de la cadena carbonada de las moléculas de material de partida a niveles necesarios para combustible diésel, queroseno o gasolina (>C5).

El producto contiene típicamente algunas ramas laterales de carbono-carbono cortas. Para combustible diésel la estructura ramificada da como resultado un punto de enturbiamiento excepcionalmente bajo y un punto de obstrucción de filtro en frío pero todavía un buen número de cetano comparado con los productos obtenidos por los métodos conocidos. En la tabla 2 se comparan las propiedades del producto de biodiesel producido con el proceso de acuerdo con la presente invención (1) con aquellos obtenidos por procesos de acuerdo con el estado de la técnica (2-6). Todos los productos son 100 % componentes diésel.

**Tabla 2. Propiedades de combustibles diésel**

Propiedad	Producto 1	Producto 2	Producto 3	Producto 4	Producto 5	Producto 6
kV40 mm <sup>2</sup> /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 enturbiamiento °C	-5 - -37	-5 - -30	-5	0 - 25		-10 - 34
Punto de inflamabilidad PMcc, °C		52 - 65			≥ 55	

Propiedad	Producto 1	Producto 2	Producto 3	Producto 4	Producto 5	Producto 6
Punto de obstrucción de filtro en frío, °C	-15 - -45	-15 - -19			≤ +5 - -20	≤ -20 - -44
Número de cetano IQT	77 - 84	84 - 99	51	73 - 81	≥51	≥51
Azufre ppm	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Densidad 15°C kg/m <sup>3</sup>	779 - 782	775 - 785	885	770 - 785	820 - 845	800 - 840
Dist. 10 %	190 - 220	260 - 270	340	260		180
	90 %	321 - 343	295 - 300	355	325 - 330	
	95 %	341 - 357			360	340

Los productos de la Tabla 2 se preparan de la siguiente manera:

- (1) se prepara por el método de acuerdo con la invención, por condensación e hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas de ácidos grasos
- 5 (2) es biodiesel sintético preparado por hidrodesoxigenación e hidroisomerización de triglicéridos de acuerdo con el documento FI 100248
- (3) es biodiesel de éster metílico de ácido graso preparado por transesterificación de aceite de semilla de colza (BioDiesel)
- 10 (4) es combustible diésel basado en gas natural preparado por procesos de gas a líquido e hidroisomerización (diésel GTL)
- (5) y (6) son especificaciones para combustibles diésel basados en aceite mineral con diferentes especificaciones para usar en las condiciones árticas.

15 La estructura ramificada del producto obtenido de acuerdo con la presente invención da como resultado un bajo punto de congelación por la ausencia de ceras cristalinas, particularmente adecuado también como componente de combustible queroseno.

El producto de hidrocarburo ramificado saturado contiene parafinas más del 80 % en volumen, preferentemente más del 99 % en volumen.

El producto de hidrocarburo ramificado saturado contiene n-parafinas menos del 30 % en peso, preferentemente menos del 15 % en peso.

20 El producto de hidrocarburo ramificado saturado contiene aromáticos menos del 20 % en volumen, preferentemente menos del 10 % en volumen, de acuerdo con el método IP-309.

25 El producto de hidrocarburo ramificado saturado obtenido, basado en materiales de partida biológicos, contiene isótopo de carbono <sup>14</sup>C, que puede considerarse como un indicador del uso de materiales sin procesar renovables. El contenido (proporción) en isótopo <sup>14</sup>C típico del contenido de carbono total en el producto, que es completamente de origen biológico, es al menos el 100 %. El contenido del isótopo de carbono <sup>14</sup>C se determina teniendo como base el contenido de carbono radiactivo (isótopo de carbono <sup>14</sup>C) en la atmósfera en 1950 (ASTM D 6866).

### Ventajas

30 El proceso de acuerdo con la presente invención tiene varias ventajas. El producto se origina a partir de una materia prima basada en recursos naturales renovables. Los materiales de partida del proceso de la presente invención están disponibles en todo el mundo, y además, la utilización del proceso no se limita por las inversiones iniciales significativas por el contrario por ejemplo a la tecnología GTL donde se producen las ceras Fischer-Tropsch.

35 El proceso de la presente invención comprende una combinación de una etapa de reacción de condensación con una etapa de hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas (CHI). Cuando se compara con los procesos técnicamente disponibles, el proceso combinado de la presente invención es una vía económica y eficiente de producir combustibles diésel, querosenos y gasolinas a partir de fuentes renovables.

En la etapa CHI con suministros que contienen oxígeno, nitrógeno o azufre el craqueo de los hidrocarburos isomerizados se suprime significativamente y los rendimientos se mejoran cuando se compara con las etapas de hidrodesfuncionalización e isomerización realizadas separadamente.

40 El proceso de acuerdo con la presente invención utiliza materiales de partida renovables de origen biológico que contienen heteroátomos, particularmente para producir componentes de combustible diésel, queroseno y gasolina. Además de los suministros de aceite bruto o gas de síntesis tradicionales, se proporciona ahora una fuente de

material sin procesar completamente nueva y renovable para combustibles parafínicos ramificados de alta calidad.

Los productos obtenidos son dióxido de carbono neutro con respecto al uso y disposición del mismo, esto es, no aumentarán la carga de dióxido de carbono de la atmósfera por el contrario a los productos derivados de los materiales de partida fósiles.

- 5 Con el proceso, se obtiene un producto de hidrocarburo ramificado saturado adecuado para componente de biocombustible a partir de fuentes renovables. Estos hidrocarburos ramificados saturados pueden usarse como compuestos de gasolina, queroseno o combustible diésel.

10 Debido a la ausencia de la insaturación en el producto de hidrocarburo, las estabilidades de oxidación y térmicas son buenas y la tendencia a polimerización baja. En la polimerización se forman depósitos similares a goma y pueden depositarse en los filtros de combustible, obstruir la boquilla de inyección y hacer depósitos en los sistemas intercambiadores de calor y motores.

Las características de combustión del hidrocarburo ramificado no aromático y poco nafténico de acuerdo con la presente invención son buenas, y por lo tanto se minimiza la formación de humo.

15 La ramificación en la cadena de carbonos parafínica mejora propiedades de temperatura baja, tales como punto de congelamiento, punto de enturbiamiento, punto de fluidez y punto de obstrucción del filtro en frío. Las propiedades de baja temperatura extremadamente buenas hacen posible usar el producto de hidrocarburo ramificado saturado como combustible diésel o componente de combustible diésel también en combustibles árticos.

20 El compuesto de hidrocarburo ramificado saturado fabricado de acuerdo con la presente invención se diseña particularmente para usar en motores de compresión-ignición, donde el aire se comprime hasta que se calienta por encima de la temperatura de auto-ignición del combustible diésel y entonces el combustible se inyecta como un pulverizado de alta presión, manteniendo la mezcla de combustible-aire en los límites inflamables del diésel. Debido a que no hay fuente de ignición, son requisito un número de cetano alto y una temperatura de auto-ignición baja del combustible diésel.

25 Debido a la saturación y a la longitud de la cadena parafínica larga, el número de cetano del producto de hidrocarburo ramificado saturado es alto, de esta manera haciendo el producto adecuado como mejorador del número de cetano. El número de cetano calibra la facilidad con que el combustible diésel auto-ignicionará cuando se comprima. Los números de cetano mayores indican auto-ignición más fácil y mejor funcionamiento del motor.

30 El alto punto de inflamabilidad del producto de combustible diésel ramificado saturado es importante principalmente desde un punto de vista del manejo del combustible. En las microemulsiones de diésel de aceite de etanol/mineral o diésel de aceite de etanol/vegetal, el punto de inflamabilidad es extraordinariamente inferior. Un punto de inflamabilidad demasiado bajo causará que el combustible sea un peligro de fuego, objeto de inflamación, y posible ignición continuada y explosión.

35 Debido a los materiales sin procesar basados en ácidos grasos naturales, el producto de hidrocarburo ramificado saturado no contiene azufre. De esta manera, en el pre-tratamiento del gas de escape los catalizadores y los filtros particulados pueden ajustarse fácilmente al compuesto de hidrocarburo libre de azufre de acuerdo con la invención. Se reduce el envenenamiento del catalizador y el tiempo de vida de servicio del catalizador se prolonga significativamente.

40 Aunque el producto de hidrocarburo ramificado saturado se produce a partir de materiales sin procesar basados en ácidos grasos naturales, este no contiene oxígeno y de esta manera las emisiones de óxido de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son mucho menores que las de los combustibles de biodiesel convencionales.

45 La composición del producto de hidrocarburo ramificado saturado de acuerdo con la presente invención se asemeja altamente a aquellos combustibles diésel convencionales, de esta manera pueden usarse en motores de compresión-ignición (diésel) sin modificaciones, que no es el caso de los compuestos de biodiésel basado en éster metílico de ácido graso. El producto de hidrocarburo ramificado saturado puede mezclarse a cualquier nivel con diésel de petróleo y compuestos de biodiésel basados en éster metílico de ácido graso. Esto último puede ser ventajoso si la lubricidad del producto necesita mejorarse.

50 Un componente de hidrocarburo totalmente saturado no polar, libre de azufre y otros heteroátomos de la materia prima, se obtiene en la etapa de hidrodese funcionalización e isomerización combinadas (CHI). En la etapa CHI, la cadena de carbonos se ramifica, de esta manera mejorando las propiedades a baja temperatura, esto es, se baja el punto de fluidez, se mejora la fluidez a baja temperatura y se mejora la filtrabilidad a bajas temperaturas. La cera sólida se convierte a un producto de hidrocarburo saturado oleaginoso, adecuado como combustible diésel, gasolina o queroseno particularmente en condiciones árticas.

5 El etanol se usa más comúnmente para suministrar energía a automóviles, aunque puede usarse para suministrar energía a otros vehículos, tales como tractores de granja y aviones. El consumo de etanol (E100) en un motor es aproximadamente un 34 % mayor que el de la gasolina, porque la energía por unidad de volumen es un 34 % menor. El consumo de combustible por el compuesto de biogasolina de la invención es por lo tanto menor que el del biocombustible basado en etanol.

Los productos de acuerdo con la invención pueden mezclarse con combustibles para motor en proporciones mucho mayores que el BioEtanol o el RME. De esta manera la necesidad de la proporción mínima del 5,75 % de biocombustibles en todos los combustibles de gasolina y diésel se cumple fácilmente.

10 La presente invención se ilustra en los siguientes ejemplos que presentan algunas realizaciones preferibles de la invención. Sin embargo, para un experto en la materia resulta obvio que el alcance de la invención no quiere decir que se limite únicamente a estos ejemplos.

### Ejemplo 1

Preparación de componentes de combustible a partir de ácidos grasos derivados del aceite de palma

15 Se hidrolizó el aceite de palma. Los dobles enlaces de los ácidos grasos derivados de materia prima de aceite de palma se prehidrogenaron selectivamente, y los ácidos grasos saturados se cetonzaron continuamente a presión atmosférica, en un reactor tubular usando un catalizador de MnO<sub>2</sub>. La temperatura del reactor era de 370 °C, siendo la velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) del suministro total aproximadamente 0,8 1/h. Como producto se obtuvo una mezcla de cetonas saturadas que tenían longitudes de cadena carbonada de C<sub>31</sub>, C<sub>33</sub> y C<sub>35</sub>.

20 El suministro obtenido anteriormente que comprende cetonas se sometió después a hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas. El compuesto de suministro cetona C35 contiene aproximadamente un 3,16 % en peso de oxígeno, el compuesto cetona C33 un 3,34 % en peso de oxígeno y el compuesto cetona C31 un 3,55 % en peso de oxígeno. De esta manera la cetona de palma contiene aproximadamente un 3,4 % en peso de oxígeno. El catalizador empleado en la etapa combinada fue Pt/SAPO-11 en un aglutinante de alúmina. El proceso se llevó a cabo a una temperatura de 365 °C y a una presión de 4 MPa, usando una relación H<sub>2</sub>/HC de 1250 IN/I y una WHSV de 0,8 1/h. La fracción gas/gasolina/queroseno se condensó a partir del flujo de hidrógeno. El diésel, el aceite del proceso (356 - 413 °C) y el aceite base (> 413 °C) se destilaron en fracciones separadas a presión reducida. Las condiciones del proceso y la distribución del producto se presentan en la Tabla 3. La distribución de hidrocarburos se calcula a partir de la fase orgánica, y el agua se calcula a partir del suministro de cetona de ácido graso de palma.

**Tabla 3.** Condiciones de proceso en CHI y distribución del producto

Catalizador	T, P del reactor		H <sub>2</sub> /HC		WHSV
Pt/SAPO-11	365 °C, 4 MPa		1250		0,8
<b>Gas</b> C <sub>1-4</sub>	<b>Gasolina</b> C <sub>5-10</sub>	<b>Diésel</b> C <sub>11-20</sub>	<b>Aceite del proceso</b> C <sub>21-26</sub>	<b>Aceite base</b> > C <sub>26</sub>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
7,8 %	3,5 %	28,2 %	10,7 %	49,7 %	3,4 %

30 Los productos de combustible contienen principalmente isoparafinas ramificadas adecuadas para reservas de gasolina, queroseno y diésel. Las propiedades físicas de la fracción queroseno o gasolina producida se presentan en la Tabla 8 y las propiedades físicas de las fracciones diésel producidas se presentan en la Tabla 9.

### Ejemplo 2

35 Preparación de componentes de combustible a partir de alcoholes C16 derivados del aceite de palma

40 Se pusieron 200 g de alcohol graso C16 saturado principal (hexadecanol), cloruro de paladio (5 ppm de paladio) y 12 g de metoxilato sódico en un reactor Parr. La mezcla se ajustó a 250 rpm, la temperatura a 250 °C y la presión a 0,5 MPa. Se mantuvo una ligera purga de nitrógeno para arrastrar agua liberada en la reacción. La reacción de condensación se llevó a cabo hasta que la cantidad de alcohol condensado se estabilizó en el análisis de GC. Después de la reacción el producto se neutralizó con ácido clorhídrico, se lavó con agua y se secó con cloruro cálcico. Como producto de reacción se obtuvo alcohol C32 condensado.

El suministro obtenido anteriormente que comprende alcohol C<sub>32</sub> ramificado, 2-tetradeciloctadecanol se sometió a hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas. El alcohol C32 de suministro contiene aproximadamente un

3,43 % en peso de oxígeno. El catalizador empleado en la CHI fue Pt/ZSM-23 en aglutinante de alúmina. El proceso se llevó a cabo a una temperatura de 366 °C y a una presión de 4,2 MPa, usando una relación H<sub>2</sub>/HC de 2000 IN/I y una WHSV de 0,5 1/h. La fracción gas/gasolina/queroseno se condensó a partir del flujo de hidrógeno. El diésel, el aceite del proceso (365 - 413 °C) y el aceite base (> 413 °C) se destilaron en fracciones separadas a presión reducida. Las condiciones del proceso y la distribución del producto se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4.

Condiciones del proceso en CHI y distribución de productos					
Catalizador	T, P del reactor		H <sub>2</sub> /HC		WHSV
Pt/ZSM23	366 °C, 4,2 MPa		2000		0,5
Gas C <sub>1-4</sub>	Gasolina C <sub>5-10</sub>	Diésel C <sub>11-20</sub>	Aceite del proceso C <sub>21-26</sub>	Aceite base > C <sub>26</sub>	H <sub>2</sub> O
13,5 %	5,5 %	27,1 %	18,6%	35,2%	3,4 %

Los productos de combustible contienen principalmente isoparafinas ramificadas adecuadas para reservas de gasolina, queroseno y diésel. Las propiedades físicas de la fracción queroseno o gasolina producida se presentan en la Tabla 8 y las propiedades físicas de las fracciones diésel producidas se presentan en la Tabla 9.

### Ejemplo 3

Preparación de componentes de combustible a partir de ácidos grasos insaturados derivados del aceite de palma

Los ácidos grasos libres se destilaron a partir del aceite de palma (PFAD). El suministro que contenía tanto ácidos grasos saturados como insaturados se cetonzó continuamente a presión atmosférica, en un reactor tubular usando un catalizador de MnO<sub>2</sub>. La temperatura del reactor era 370 °C, siendo la velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) del suministro total aproximadamente 0,6 1/h. Se obtuvo una mezcla de cetonas tanto saturadas como insaturadas que tenían longitudes de cadena carbonada de C<sub>31</sub>, C<sub>33</sub> y C<sub>35</sub> como el producto.

El suministro obtenido anteriormente que comprende cetonas se sometió a hidrodese funcionalización e isomerización combinadas. El compuesto de suministro cetona C<sub>35</sub> contiene aproximadamente un 3,16 % en peso de oxígeno, el compuesto cetona C<sub>33</sub> un 3,34 % en peso de oxígeno y el compuesto cetona C<sub>31</sub> un 3,55 % en peso de oxígeno. Por lo tanto la cetona de palma insaturada contiene aproximadamente un 3,4 % de oxígeno. El proceso se llevó a cabo en la presencia del catalizador Pt/SAPO-11 en un aglutinante de alúmina a una temperatura de 365 °C y bajo una presión de 3,9 MPa, usando una relación H<sub>2</sub>/HC de 2000 IN/I y una WHSV de 0,5 1/h. La fracción gas/gasolina/queroseno se condensó a partir del flujo de hidrógeno. El diésel, el aceite del proceso (365 - 413 °C) y el aceite base (> 413 °C) se destilaron en fracciones separadas bajo presión reducida. Las condiciones del proceso y la distribución del producto se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5.

Condiciones del proceso en CHI y distribución de producto					
Catalizador	T, P del reactor		H <sub>2</sub> /HC		WHSV
Pt/SAPO-11	356 °C, 3,9 MPa		2000		0,5
Gas C <sub>1-4</sub>	Gasolina C <sub>5-10</sub>	Diésel C <sub>11-20</sub>	Aceite del proceso C <sub>21-28</sub>	Aceite base >C <sub>28</sub>	H <sub>2</sub> O
3,9 %	3,5 %	25,4 %	12,0 %	55,2 %	3,4 %

Los productos de combustible contienen principalmente isoparafinas ramificadas adecuadas para reservas de gasolina, queroseno y diésel. Las propiedades físicas de la fracción queroseno o gasolina producida se presentan en la Tabla 8 y las propiedades físicas de las fracciones diésel producidas se presentan en la Tabla 9.

**Ejemplo 4**

Preparación de componentes de combustible a partir de la fracción de ácido esteárico ( $C_{17}H_{35}COOH$ )

Se pretrató una mezcla de aceites vegetales (de semillas de lino, de soja y de semillas de colza) por hidrólisis y destilación para obtener fracciones de ácidos grasos de acuerdo con los números de carbonos. Se prehidrogenaron selectivamente los dobles enlaces de la fracción ácida C18, y el ácido esteárico se cetonzó continuamente a presión atmosférica, en un reactor tubular usando un catalizador de  $MnO_2$  en alúmina. La temperatura del reactor era 360 °C, siendo la WHSV del suministro 0,9 1/h. Como producto se obtuvo cetona  $C_{35}$  saturada con un 12 % en peso de ácido esteárico sin convertir.

Se obtuvo una mezcla de cetona que tenía una longitud de cadena carbonada de  $C_{35}$  con un 12 % en peso de ácido esteárico residual por conversión incompleta en la cetonzación. La cetonzación se realizó como se describe anteriormente. El suministro se sometió a hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas para ensayar la influencia de los ácidos grasos en la isomerización. La cetona  $C_{35}$  contiene aproximadamente un 3,16 % en peso de oxígeno y el ácido esteárico contiene un 11,25 % en peso de oxígeno, de este modo el suministro contiene en total un 4,1 % en peso de oxígeno. El catalizador empleado en la etapa combinada fue Pt/ZSM-23 en aglutinante de alúmina. El proceso de CHI se llevó a cabo a una temperatura de 363 °C y a una presión de 4,0 MPa, usando una relación  $H_2/HC$  de 2000 IN/l y una WHSV de 0,5 1/h. La fracción gas/gasolina/queroseno se condensó a partir del flujo de hidrógeno. El diésel, el aceite de proceso (356 - 413 °C) y el aceite base (> 413 °C) se destilaron para separar fracciones a presión reducida. Las condiciones del proceso y la distribución de productos se presentan en la Tabla 6. La distribución de hidrocarburos se calcula a partir de la fase orgánica, y el agua se calcula a partir de la cetona y el ácido graso suministrados.

**Tabla 6.**

Condiciones de proceso en CHI y distribución de producto						
<b>Catalizador</b>		<b>T, P del reactor</b>		<b><math>H_2/HC</math></b>		<b>WHSV</b>
Pt/ZSM23		363 °C, 4,0 MPa		2000		0,5
<b>Gas</b>	<b>Gasolina</b>	<b>Diésel</b>	<b>Aceite de proceso</b>	<b>Aceite base</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	
<b>C<sub>1-4</sub></b>	<b>C<sub>5-10</sub></b>	<b>C<sub>11-20</sub></b>	<b>C<sub>21-28</sub></b>	<b>&gt;C<sub>28</sub></b>		
6,2 %	4,0 %	37,8 %	9,0 %	43,1 %	4,1 %	

Los productos de combustible contienen principalmente isoparafinas ramificadas adecuadas para reservas de gasolina, queroseno y diésel. Las propiedades físicas de la fracción queroseno o gasolina producida se presentan en la Tabla 8 y las propiedades físicas de las fracciones diésel producidas se presentan en la Tabla 9.

**Ejemplo 5**

Preparación de componentes de combustible de ácidos grasos derivados del aceite de palma

Se hidrolizó el aceite de palma. Se prehidrogenaron selectivamente los dobles enlaces de los ácidos grasos derivados de la materia prima de aceite de palma, y los ácidos grasos saturados se cetonzaron continuamente a presión atmosférica, en un reactor tubular usando un catalizador de  $MnO_2$ . La temperatura del reactor era 370 °C, siendo la velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) del suministro total aproximadamente 0,8 1/h. Se obtuvo una mezcla de cetonas saturadas que tenían longitudes de cadena carbonada de  $C_{31}$ ,  $C_{33}$  y  $C_{35}$  como el producto.

El suministro obtenido por cetonzación de acuerdo con el proceso anterior se sometió a hidrodesfuncionalización e isomerización combinadas. El compuesto de suministro cetona  $C_{35}$  contiene aproximadamente un 3,16 % en peso de oxígeno, el compuesto cetona  $C_{33}$  un 3,34 % en peso de oxígeno y el compuesto cetona  $C_{31}$  un 3,55 % en peso de oxígeno. De esta manera la cetona de palma contiene aproximadamente un 3,4 % en peso de oxígeno. La etapa CHI se llevó a cabo en presencia de un catalizador Pt/ZSM-23 en un aglutinante de alúmina, a una temperatura de 345 °C y a una presión de 4 MPa, usando una relación de hidrógeno a hidrocarburo ( $H_2/HC$ ) de 950 IN/l y una velocidad espacial horaria ponderada (WHSV) de 1,1 1/h. Las fracciones gas/gasolina, diésel, aceite del proceso (356 - 413 °C) y aceite base (> 413 °C) se destilaron todas como fracciones separadas a presión reducida. Las condiciones del proceso y la distribución de productos se presentan en la Tabla 7. La distribución de hidrocarburos (HC) se calcula a partir de la fase de producto orgánica, y el agua se calcula a partir del suministro de cetona de palma.

**Tabla 7.** Condiciones de proceso en la etapa CHI y distribución de producto

Catalizador	T, P del reactor		H <sub>2</sub> / HC		WHSV
Pt/HZSM-23	345 °C, 4 MPa		950		1,1
Gas C <sub>1-4</sub>	Gasolina C <sub>5-10</sub>	Diésel C <sub>11-20</sub>	Aceite del proceso C <sub>21-26</sub>	Fracción más pesada de aceite base >C <sub>26</sub>	H <sub>2</sub> O
20,9 %	15,4 %	20,5 %	7,0 %	36,2 %	3,4 %

Las propiedades físicas de la fracción de gasolina producida se presentan en la Tabla 8 y las propiedades físicas de las fracciones diésel producidas se presentan en la Tabla 9.

- 5 Los productos de combustible contienen principalmente isoparafinas ramificadas adecuadas para reservas de gasolina, queroseno y diésel. El catalizador seleccionado para la CHI en el ejemplo 5 produce el mayor rendimiento de componentes de combustible cuando se compara con los ejemplos 1-4.

**Tabla 8.** Gasolina producida de acuerdo con la presente invención

Método	Análisis	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
EN ISO 12185	Densidad@15 °C, kg/m <sup>3</sup>	747	738	743	747	713
ASTM D 3120	S, mg/kg	1	1	1	<1	1,8
ASTM D 2887	10 %, °C	144 (C9)	123 (C8)	136 (C8)	139 (C8)	98 (C7)
	90 %, °C	255	230	235	234	190
	95 %, °C	272 (C15)	247 (C14)	260 (C14)	274 (C15)	209 (C11)
GC-PIONA	Parafinas	96,19	97,4	92,59	89,19	97,7
% en peso	n-Parafinas	14,8	18,3	20,1	20,9	24,2
	i-Parafinas	81,4	79,1	72,5	68,3	73,4
	Olefinas	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
	p-Naftenos	2,8	1,6	6,0	7,1	2,2
	o-Naftenos	0,1	0,3	1,0	1,8	0,0
	Aromáticos	0,8	0,6	0,4	1,8	0,1
	Compuestos oxigenados	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Compuestos de azufre	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ENISO 7536	Estabilidad de oxidación, min	>1500				>1500

- 10 En los ejemplos 1-4 el corte más ligero se condensa a partir del suministro de hidrógeno a presión normal, y en el ejemplo 5 se destila a partir del producto líquido total. Se encontró sorprendentemente que los hidrocarburos saturados ramificados especialmente en la fase condensada son adecuados como compuestos de queroseno y que las fracciones diésel obtenidas por el proceso de la presente invención tienen propiedades en frío extremadamente buenas. En todos los ejemplos los puntos de corte de las diferentes fracciones pueden variarse, de esta manera
- 15 además de las fracciones gasolina y diésel también puede producirse queroseno.

**Tabla 9.** Combustibles diésel producidos de acuerdo con la presente invención

Método	Análisis	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
EN ISO 12185	Densidad@ 15°C, kg/m <sup>3</sup>	782	780	780	782	745
ASTM D 445	kV40, cSt	3,0	2,8	2,4	2,5	2,5
ASTM D 5773/ D5771	Punto de enturbiamiento, °C	-37	-35	-36	-36	-45
EN 116	Filtro en frío	-44	<-45	-45	-39	<-45
	Punto de encendido, °C					
	Número de cetano IQT	77	77	83	84	79
ASTM D 2887	10 %, °C	221	210	189	190	202
	90 %, °C	343	338	336	321	342
	95 %, °C	357	351	352	341	351
EN 12916	% Monoaromáticos	1,1	0,8	0,9	2,0	0,1
	% Diaromáticos	0,2	0,2	<0,1	0,4	<0,1
	% Triaromáticos	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,02
	Di+Tri Aromáticos	0,3	0,2	<0,1	0,4	0,0
ASTM D 3120	S, mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1

En todos los ejemplos los puntos de corte de las diferentes fracciones pueden variar, de esta manera, por ejemplo, el queroseno se obtiene como corte medio entre las fracciones gasolina y diésel.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir hidrocarburos C5-C28 saturados, **caracterizado por que** el proceso comprende las etapas donde una materia prima derivada de material de partida de origen biológico se somete a una etapa de condensación seleccionada de cetonización, condensación aldólica, condensación alcohólica y reacciones de radicales, y el producto de condensación saturado y/o insaturado obtenido se somete posteriormente a una etapa de hidrodese funcionalización e isomerización combinadas, en la presencia de un catalizador bifuncional que comprende al menos un tamiz molecular seleccionado de aluminosilicatos y silicoaluminofosfatos y al menos un metal seleccionado de los metales del Grupo 6 y 8-10 de la Tabla Periódica de los elementos, y la cetonización se lleva a cabo a una presión de 0 a 10 MPa, a una temperatura de 10 a 500 °C, en la presencia de un catalizador de óxido de metal soportado y la materia prima se selecciona de ésteres de ácidos grasos, anhídridos de ácidos grasos, alcoholes grasos, aldehídos grasos, ceras naturales, sales metálicas de ácidos grasos, ácidos dicarboxílicos y polioles, la condensación aldólica se lleva a cabo en presencia de un catalizador de metal alcalino soportado o un catalizador de hidróxido de metal alcalinotérreo a una temperatura de 80 a 400 °C y la materia prima se selecciona de aldehídos, cetonas e hidroxi aldehídos, la condensación alcohólica se lleva a cabo en la presencia de un catalizador seleccionado de hidróxidos y alcóxidos de metales y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en combinación con un co-catalizador que comprende un metal a una temperatura de 200 a 300 °C y la materia prima se selecciona de alcoholes principales y/o secundarios, saturados y/o insaturados, y la reacción de radicales se lleva a cabo a una temperatura de 100 a 300 °C en presencia de un catalizador de peróxido de alquilo, peroxiéster, diacilperóxido o peroxicetal y la materia prima se selecciona de ácidos carboxílicos saturados y alfa olefinas en una relación molar de 1:1.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa de hidrodese funcionalización e isomerización combinadas se lleva a cabo a una presión de 0,1 a 15 MPa, a la temperatura de 100 a 500 °C.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** en la etapa de hidrodese funcionalización e isomerización combinadas, la velocidad de flujo de WHSV es de 0,1 a 10 1/h y la relación de hidrógeno frente a suministro líquido es de 1 a 5000 IN/l.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, **caracterizado por que** el catalizador bifuncional comprende al menos un tamiz molecular seleccionado de zeolitas y silicoaluminofosfatos, al menos un metal seleccionado de los metales del Grupo 9 o 10 de la Tabla Periódica de los Elementos y un aglutinante.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, **caracterizado por que** después de la etapa de hidrodese funcionalización e isomerización combinadas se lleva a cabo una etapa de hidroacabado opcional, y el producto se pasa a una unidad de destilación y/o separación en la que los componentes de producto que hierven por encima de diferentes intervalos de temperatura se separan entre sí.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, **caracterizado por que** la materia prima se selecciona del grupo que consiste en:
- grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
  - ácidos grasos de ácidos grasos libres obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos por hidrólisis, transesterificación o pirolisis, y
  - ésteres obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos por transesterificación, y
  - sales metálicas de ácidos grasos obtenidos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos por saponificación, y
  - anhídridos de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos, y
  - ésteres obtenidos por esterificación de ácidos grasos libres de origen vegetal, animal o de pescado con alcoholes, y
  - alcoholes grasos o aldehídos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y mezclas de los mismos, y
  - grasas y aceites de calidad alimenticia reciclados, y grasas, aceites y ceras obtenidos por ingeniería genética, y
  - ácidos dicarboxílicos o polioles que incluyen dioles, hidroxicetonas, hidroxialdehídos, ácidos hidroxicarboxílicos,

y

j. mezclas de dichos materiales de partida.

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado por que** como producto se obtiene combustible diésel.

5 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado por que** como producto se obtiene queroseno.

9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, **caracterizado por que** como producto se obtiene gasolina.

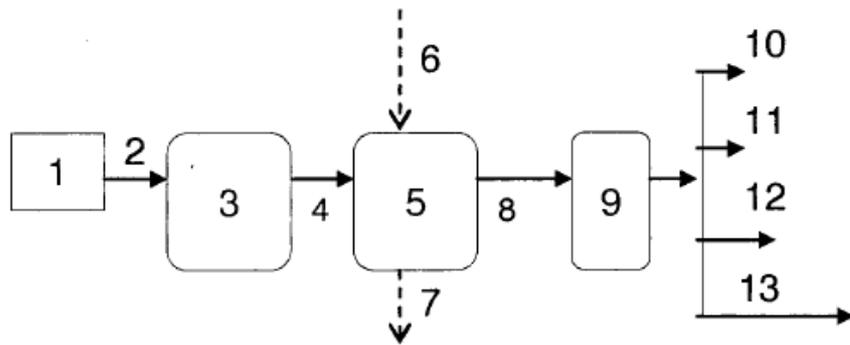


Fig. 1