

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 352**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

C11C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2012 E 12795014 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2809745**

54 Título: **Producción simultánea de componentes de aceite de base y de combustible a partir de materias primas renovables**

30 Prioridad:

31.01.2012 US 201261592842 P

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

10.08.2016

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**KETTUNEN, MIKA;
MYLLYOJA, JUKKA;
PIILOLA, RAMI;
SANDSTRÖM, GÖRAN y
AALTO, PEKKA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 579 352 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

Producción simultánea de componentes de aceite de base y de combustible a partir de materias primas renovables

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la fabricación de hidrocarburos útiles como combustibles y lubricantes a partir de materias primas renovables, tales como aceites y grasas biológicas. En particular, la presente invención se refiere a la extensión de manera eficiente de la longitud de cadena de carbono de los hidrocarburos procedentes de materias primas renovables a través de reacciones catalíticas.

Antecedentes

El uso de aceites reciclados y materias primas renovables en la producción de combustibles para el transporte y los aceites base para lubricantes es un objeto de interés. El uso de materias primas renovables de origen biológico en lugar de las materias primas fósiles no renovables para la producción de componentes de hidrocarburos puede ser deseable. Las materias primas fósiles son agotables y tienen efectos nocivos para la atmósfera y el medio ambiente.

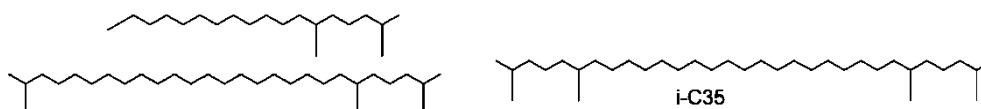
Los aceites biológicos han sido previamente transesterificados para formar biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos; FAME) y componentes biolubricantes (ésteres de lubricación). El uso de ésteres de lubricación se limita a unas pocas aplicaciones especiales, tales como aceites lubricantes para compresores de nevera, aceites bio-hidráulicos y aceites para trabajar el metal. Los ésteres de lubricación se utilizan principalmente a escala de aditivo en lubricantes de automoción e industriales regulares, debido a los problemas técnicos asociados con ellos. Los ésteres de lubricación son compuestos polares y tienen una mayor tendencia al hinchamiento de las juntas que los hidrocarburos puros. Además, los aceites de éster lubricante se hidrolizan más fácilmente a los ácidos, los que a su vez causa la corrosión en sistemas de lubricación. Los aceites de lubricación que consisten en estructuras de hidrocarburos puros son por lo tanto favorecidos, ya que no tienen estos problemas. Por tanto, es deseable encontrar formas de producir hidrocarburos que contengan componentes de aceites lubricantes también a partir de fuentes renovables.

Los componentes lubricantes del intervalo (C24-C43) pueden ser producidos a partir de ácidos grasos libres en un método en el que dos moléculas de ácido graso libre reaccionan entre sí formando una cetona. El número de carbonos de la cadena principal de cetona formada es la suma de los átomos de carbono en los dos ácidos grasos menos uno de carbono, debido a la liberación de una molécula de CO₂ durante la reacción de cetonización. Los catalizadores usados en estas reacciones son generalmente óxidos metálicos.

Los catalizadores de cetonización de óxido metálico presentan varios inconvenientes. Los catalizadores no pueden resistir la presencia de dobles enlaces o triglicéridos durante la reacción de cetonización, los cuales están generalmente presentes en los aceites biológicos. Por lo tanto, los compuestos con dobles enlaces deben ser saturados y los triglicéridos son generalmente eliminados antes de dirigir la materia prima a la unidad de cetonización. Esto se realiza normalmente mediante la destilación de los ácidos grasos libres y empleando una unidad de pre-hidrogenación antes de la unidad de cetonización actual. Además, si se utilizan catalizadores de metales nobles en la hidrogenación del doble enlace, las trazas de azufre y nitrógeno acortarán la vida del catalizador significativamente por la desactivación y la pasivación de los sitios de metal del catalizador. Por tanto, las unidades de cetonización pueden requerir un tratamiento previo muy engorroso de los aceites biológicos triglicéricos

Además, la reacción de cetonización de los ácidos grasos se realiza normalmente mediante introducción en la fase gaseosa de ácidos grasos libres. Debido a la baja presión de vapor de los ácidos grasos, la vaporización de los ácidos grasos se necesita mucho gas portador, lo que requiere una unidad grande.

Las cetonas se pueden hidrogenar a parafinas usando un catalizador de hidrotreatmento a 200-350 °C y presión de hidrógeno de 1 a 5 MPa. Las n-parafinas formadas por hidrogenación de cetonas se pueden hidroisomerizar y producir iso-parafinas ramificadas (generalmente metil-parafinas).



La formación de componentes de aceite de base hidrocarbonados por cetonización de ácidos grasos libres, utilizando un catalizador de óxido metálico en fase gaseosa se demuestra en la publicación WO2007068795, siendo preferentemente el metal en el catalizador de óxido metálico Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, o un metal de tierras raras en un soporte de laterita, bauxita, dióxido de titanio, sílice y/u óxido de aluminio. Las cetonas formadas se hidrogenaron posteriormente e isomerizaron a componentes de aceites lubricantes parafínicos. La Publicación EP 591297 describe un método para producir una cetona a partir de

ácidos grasos mediante la reacción de pirólisis usando un catalizador de óxido de magnesio. El documento EP 0457665 divulga 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. Todos estos métodos adolecen de los inconvenientes descritos anteriormente. La producción de una mezcla de hidrocarburos que comprende componentes de combustible y componentes del aceite de base se llevaría a cabo de forma económicamente ventajosa utilizando la misma unidad o equipo del proceso. Los componentes del aceite de base se pueden utilizar en cierta medida para recuperar como productos secundarios. Sin embargo, el proceso de producción práctico es difícil debido a los diferentes requisitos para las reacciones y condiciones de reacción.

El documento US 2007/161832 A1 divulga un proceso para la producción de aceite de base de origen biológico. El proceso comprende las etapas de cetonización, hidrodeseoxigenación e isomerización. El catalizador empleado para la cetonización es un óxido metálico, tal como Fe, Ni, Mo y/o Rh soportado sobre sílice y/o alúmina.

El documento WO 2007/068799 A2 divulga composiciones de aceite de base fabricadas por cetonización de ácidos grasos en las que el catalizador empleado es NiMo.

JAMES O O ET AL: "A review on conversion of triglycerides to on-specification diesel fuels without additional inputs", INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH MAY 2012 JOHN WILEY AND SONS LTD GBR, vol. 36, no. 6, May 2012 (2012-05), páginas 691-702, divulga el acoplamiento del tratamiento de cetonización e hidrogenación para hidrogenar los productos de cetonas a los alcoholes respectivos.

La publicación US2011107656 describe un método para procesar, aceites de origen biológico que contienen triglicéridos para proporcionar aceite de base y combustibles diésel, en el que una oligomerización parcial de ácidos grasos insaturados contenidos en los mismos produce una mezcla de la que se extraen los aceites base y los combustibles diésel. La dimerización, trimerización u oligomerización de ácidos grasos insaturados y la posterior hidrodeseoxigenación, forma componentes hidrocarburos altamente ramificados y cíclicos e incluso compuestos aromáticos. El índice de viscosidad de estas mezclas es bastante alto, generalmente mayor que 120.

Para superar las deficiencias descritas anteriormente, existe una evidente necesidad de un método para producir de manera eficiente y al mismo tiempo no polar, de componentes de aceite de base saturados y lineales y componentes de combustible que cumplan con los requisitos de calidad de los aceite de base de alta calidad, a partir de fuentes renovables.

Sumario de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método capaz de producir simultáneamente componentes adecuados para la producción tanto de los componentes del aceite de base como de los componentes de combustible a partir de materias primas renovables.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir componentes de aceite de base no polares saturados y componentes de combustible que cumplan los requisitos de calidad de los aceite de base de alta calidad y de los componentes de combustible.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método adecuado para producir simultáneamente componentes de aceite de base y componentes de combustible a partir de materias primas renovables en el que el tiempo de funcionamiento y la vida útil del catalizador utilizado pueda ampliarse y mejorarse ventajosamente la economía del proceso.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método para la producción de componentes de aceite de base y componentes de combustible que cumplan los requisitos de calidad de los aceite de base de alta calidad en el que la materia prima utilizada puede comprender una gran variedad de materiales de partida, tales como ácidos grasos libres, que generalmente reducen la eficiencia de los procesos, reduciendo especialmente el ciclo de vida del catalizador.

Se encontró sorprendentemente que un sistema de catalizador que comprende un primer catalizador capaz de realizar una reacción de cetonización y un segundo catalizador capaz de realizar una reacción de hidrotratamiento, es decir, un sistema de catalizador doble, puede ser utilizado para realizar eficientemente la producción de las cetonas en el intervalo del aceite de base y las parafinas en el intervalo de combustible sin problemas operativos. La producción en componentes de aceite de base y componentes de combustible, incluso en alta concentración, se puede realizar a partir de una materia prima que contiene materiales de partida renovables tradicionalmente problemáticos, tales como ácidos y/o triglicéridos grasos libres. La mezcla de parafinas de intervalo de aceite de base se forma de acuerdo con el método de la presente invención mediante una reacción de cetonización de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos bajo presión parcial de hidrógeno, dando como resultado una C(2n-1)-cetona a partir de dos C(n)-ácidos grasos.

Las cetonas formadas pueden ser procesadas posteriormente por hidrodeseoxigenación para formar n-parafinas en una etapa de hidrodeseoxigenación final. Las n-parafinas pueden además isomerizarse para producir componentes de aceite de base de alta calidad y componentes de combustible a partir de la materia prima renovable.

En el primer aspecto, la presente invención proporciona un método para la cetonización en condiciones de hidrot ratamiento para producir componentes adecuados para producir componentes adecuados para la producción de aceite de base y de componente combustible tal como se presenta en la reivindicación 1.

5 En el segundo aspecto, la presente invención proporciona un método adicional para la producción de componentes de aceite de base del intervalo de carbono C24-C43 y componentes de combustible de la gama de carbono C5-C23 tal como se representa en la reivindicación 8.

10 El tercer aspecto de la presente invención proporciona un sistema de catalizador doble representado en la reivindicación 9. El sistema de catalizador doble es adecuado para su uso en una reacción combinada de hidrot ratamiento y cetonización tal como se representa en la reivindicación 1 y 8.

15 Un aspecto adicional es un sistema de producción para la producción simultánea de los componentes de aceite de base y combustible representados por la reivindicación 16.

20 Las ventajas de los métodos de la presente invención son que el sistema de catalizador doble es capaz de funcionar de manera eficiente y soportar condiciones generalmente consideradas difíciles para un catalizador de cetonización solo. El uso de este sistema de catalizador doble permite la presencia de componentes que contienen dobles enlaces o componentes triglicéridicos en la materia prima. La desactivación catalítica puede ser suprimida. La materia prima puede comprender también ácidos grasos libres, en particular, en una alta concentración. Además, los componentes hidrocarburos líquidos sorprendentemente se pueden utilizar como una alimentación sin la necesidad de vaporización con alto consumo de energía de la alimentación de ácido graso antes de la introducción de la alimentación al reactor. Tradicionalmente los catalizadores de cetonización han requerido la introducción de la alimentación en la fase gaseosa. La vaporización de los ácidos grasos requiere un alto consumo de energía debido a su baja presión de vapor.

Otra ventaja adicional es que se puede evitar el pre-tratamiento engorroso de una materia prima típica, es decir, la saturación de los dobles enlaces y la separación de los ácidos grasos libres de los triglicéridos.

30 El método de la presente invención es capaz de proporcionar simultáneamente tanto los componentes del aceite de base como los componentes de combustible, y además, estos componentes producidos muestran una excelente calidad técnica con cumplimiento de las especificaciones normalizadas más avanzadas.

Descripción detallada de la invención

35 Definiciones

40 Por "cetonización" se entiende una reacción de cetonización es decir, la formación de una cetona a través de una reacción química de dos compuestos, produciendo una molécula que es más grande que las moléculas reaccionantes originales. La cetona puede formarse a partir de dos compuestos oxo tal como éster, aldehído, ácido carboxílico u otro material de partida que contenga oxígeno adecuado, en particular ácidos grasos, los ésteres, aldehídos, anhídridos y sales de metal correspondientes. En la reacción, los grupos funcionales de la materia prima reaccionan entre sí dando cetonas. La reacción de cetonización de dos ácidos carboxílicos procede a través de un intermedio de reacción para dar una cetona, agua y dióxido de carbono que se libera en la reacción. La reacción de cetonización de los ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos da como resultado una C(2n-1)-cetona a partir de dos C(n)-ácidos grasos. Los dos ácidos grasos también pueden ser de diferentes longitudes de cadena. La reacción de cetonización se diferencia, por ejemplo, de las reacciones de oligomerización generalmente utilizadas, en que se forma una cadena principal de carbono lineal en lugar de un hidrocarburo altamente ramificado.

50 En la presente memoria, "lubricante" significa aceite que consiste en componentes de aceite de base y aditivos.

En la presente memoria, "aceite de base" significa moléculas de aceite que se pueden usar como componentes de lubricante. El intervalo de números de carbonos del aceite de base es de aproximadamente C24-C43.

55 En la presente memoria, "aceite combustible" significa moléculas de aceite que se pueden usar como componentes de aceite combustible en motores de automóviles. El intervalo de números de carbonos del aceite de combustible es C23 o inferior.

60 El índice de viscosidad es una medida del aceite de base que indica cuánto cambia la viscosidad del aceite de base con la temperatura. El valor más alto significa un mejor aceite de base que puede mantener su viscosidad mejor en un intervalo de temperatura más amplio. El aceite de base de buena calidad tiene una viscosidad suficientemente baja como para funcionar a temperatura fría y seguir siendo lo suficientemente viscoso a alta temperatura.

65 En la presente memoria, por "hidrot ratamiento" se entiende generalmente un proceso catalítico que elimina el oxígeno de los compuestos orgánicos de oxígeno (hidrodesoxigenación, HDO), azufre de los compuestos orgánicos de azufre (hidrodesulfuración, HDS), nitrógeno de los compuestos orgánicos de nitrógeno (hidrodesnitrógenación,

HDN) y halógenos, por ejemplo, cloro de los compuestos de cloruro orgánicos (deshidrocloración, HDCI), así como la saturación de los dobles enlaces carbono-carbono a una presión de hidrógeno.

5 En la presente memoria, por "hidrotratamiento parcial" se entiende una reacción de hidrotratamiento que elimina el oxígeno, azufre, nitrógeno o los halógenos sólo parcialmente y parte de los compuestos orgánicos se mantienen.

10 En la presente memoria, "desoxigenación" se entiende que significa la eliminación de oxígeno de moléculas orgánicas, tales como derivados de ácidos grasos, alcoholes, cetonas, aldehídos o éteres por cualquier medio descrito anteriormente.

15 En la presente memoria, "hidrodesoxigenación" (HDO) de los triglicéridos u otros derivados de ácido graso se entiende que significa la eliminación de oxígeno, como del agua, por los medios de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

20 En la presente memoria, "descarboxilación/descarbonilación" de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos se entiende que significa la eliminación de oxígeno como del CO₂ (descarboxilación) o como del CO (descarbonilación) con o sin la influencia de hidrógeno molecular. Las reacciones de descarboxilación y/o descarbonilación se denominan en conjunto como reacciones de descarbonización.

25 En la presente memoria, "hidrocraqueo" se entiende como la descomposición catalítica de los materiales hidrocarburos orgánicos a presión de hidrógeno.

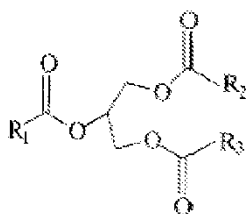
En la presente memoria, "hidrogenación" se refiere a la saturación de los dobles enlaces carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

25 En la presente memoria, "isoparafinas" significa alcanos que tienen una o más cadenas laterales, normalmente mono-, di-, tri- o tetrametilalcanos.

30 En la presente memoria, la purificación de la materia prima se entiende como la eliminación de impurezas tales como metales y fósforo.

Materia prima

35 La unidad estructural básica típica de los aceites vegetales y de pescado y de las grasas animales son los triglicéridos. Un triglicérido es un éster de glicerol con tres moléculas de ácido graso que tiene la estructura general de la fórmula 1 siguiente:



(1)

40 en la que R₁, R₂ y R₃ representan cadenas de hidrocarburos C₄-C₂₆. La longitud de la cadena de hidrocarburo es generalmente de 18 átomos de carbono (C₁₈). Los ácidos grasos C₁₈ están generalmente unidos al grupo hidroxilo medio de glicerol. Los números de carbono típicos de los ácidos grasos unidos a los otros dos grupos hidroxilo son pares, son por lo general entre un número de carbonos C₁₄ y C₂₂. Los ácidos grasos libres pueden ser producidos industrialmente por división de la grasa o hidrólisis de los triglicéridos, con la eliminación de glicerol. Los aceites vegetales también comprenden ácidos grasos libres.

45 La materia prima de la presente invención comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, procedentes de fuentes renovables tales como aceites vegetales, aceites de pescado y grasas animales. Preferentemente, los ésteres de ácidos grasos comprenden triglicéridos, tales como los de fórmula 1.

50 El método de la presente invención es muy adecuado para una materia prima que contiene un alto contenido de ácidos grasos libres. La cantidad de ácidos grasos libres puede ser de hasta 100 %. Generalmente, las materias primas comercializadas comprenden ácidos grasos libres y/o triglicéridos. El método de la presente invención es capaz de utilizar estas materias primas comercializadas con buen rendimiento y sin la desactivación de los catalizadores utilizados.

55 Por ejemplo, los triglicéridos de aceite de palma comprenden aproximadamente 45 % en peso de ácidos grasos saturados, aproximadamente 42 % en peso de ácidos grasos monoinsaturados y aproximadamente 8 % en peso de

5 ácidos grasos poliinsaturados. En una realización, la materia prima de la presente invención comprende aceite de palma o ácido graso de aceite de palma, en otra realización la materia prima es una mezcla de ácido graso de aceite de palma del 20 al 40 % en peso y aceite de palma del 60 al 80 % en peso. En otra realización más, la materia prima de la presente invención comprende aceite de palma y ácido esteárico, es decir, una mezcla de ácido esteárico del 20 al 40 % en peso y aceite de palma del 60 al 80 % en peso.

10 La descomposición de los triglicéridos y los derivados de ácidos grasos forma más ácidos grasos libres, u otros compuestos oxigenados que pueden sufrir una reacción adicional de cetonización y producir más moléculas en el intervalo del aceite de base. El hidrotreamiento parcial de triglicéridos facilita la descomposición controlada de las moléculas de triglicéridos, al contrario de lo que sucede con el craqueo térmico no controlado. El craqueo térmico se debe principalmente a la descomposición no selectiva, mientras que las reacciones de tratamiento térmico como la hidrodesección proporcionan más selectividad.

15 Durante la reacción combinada de cetonización e hidrotreamiento los dobles enlaces se hidrogenan primero, antes de la cetonización/hidrodesección y, por lo tanto, se reducen al mínimo las reacciones de los dobles enlaces tales como la oligomerización, que crea componentes de aceite de base y lubricante más pobres con índice de viscosidad inferiores.

20 La materia prima puede ser purificada antes de entrar en la unidad de procesamiento. Se prefiere reducir el contenido de metal y fósforo de la materia prima utilizando los métodos de purificación comúnmente conocidos y disponibles, incluyendo pero sin limitarse a, decoloración, desodorización y desgomado.

25 Pre-tratamientos tales como la saturación de los componentes insaturados o la reacción o eliminación de los triglicéridos de los aceites biológicos, no son necesarios en el método de la presente invención.

30 Además, la materia prima está, preferentemente, al menos en parte, más preferentemente completamente, en forma líquida cuando entra en la etapa de cetonización, es decir, a la zona de reacción en la que tiene lugar la cetonización. Por lo tanto, la vaporización separada de los ácidos grasos no es necesaria y se puede evitar el uso de grandes cantidades de gas portador.

Etapa combinada de cetonización e hidrotreamiento

35 De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, la materia prima que comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos y opcionalmente el producto de reciclado, se introduce en una zona de reacción. Las cetonas se forman en la misma a través de una reacción de cetonización de dichos ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, o sus productos de reacción o derivados. La materia prima se introduce en la zona de reacción y se somete a cetonización a presión de hidrógeno. La reacción de cetonización se lleva a cabo usando un sistema de catalizador doble configurado para realizar reacciones de cetonización e hidrotreamiento.

40 En la presente invención una reacción de cetonización tiene lugar en condiciones de hidrotreamiento, en el que la materia prima es al menos parcialmente cetonizada y los triglicéridos, ácidos grasos y derivados de ácidos grasos son por lo menos parcialmente hidrotreamidos, como desoxigenación, desnitrificación y/o desulfuración. El grado de cetonización es generalmente más de 5 %, preferentemente 5-25 %. En términos máximos, el grado de cetonización de la producción de aceite puede ser de hasta 90 %. Durante la cetonización e hidrotreamiento parcial, como la hidrodesección, de los ácidos grasos, se liberan gases H₂O, CO₂, CO, H₂S y NH₃ y se eliminan de los productos derivados de aceite. Si la alimentación comprende triglicéridos también se forma propano a partir de la cadena principal de glicerol. Las reacciones simultáneas o mezcladas de cetonización e hidrotreamiento se realizan en presencia del sistema de catalizador doble y a presión de hidrógeno.

50 El método de acuerdo con la presente invención para la producción simultánea de componentes adecuados para la producción de componentes de aceite de base y de combustible, por lo tanto, comprende las etapas de:

- 55 a) introducir con un caudal de 0,1 a 10 h⁻¹ una materia prima que comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos en una zona de reacción que tiene un intervalo de temperatura de 200 a 450 °C y
- b) someter dicha materia prima a una reacción de cetonización en dicha zona de reacción a una presión de hidrógeno de menos de 10 MPa, en presencia de un sistema de catalizador doble configurado para realizar una reacción de cetonización y una reacción de hidrotreamiento, cuyo sistema de catalizador comprende un catalizador de cetonización de óxido metálico en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ti, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, Ti, V y otros metales de
- 60 tierras raras y cualquier combinación de los mismos;
- y un catalizador de hidrotreamiento metálico en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos, y
- c) obtener de dicha reacción de cetonización cetonas, además de hidrocarburos lineales, de dichos ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos.
- 65

En estas condiciones es posible el aumento de la longitud de la cadena de hidrocarburo a través de una reacción de cetonización sin desactivación del sistema de catalizador. Las ventajas del uso de una reacción de cetonización junto con una reacción de hidrotratamiento se dirigen a las reacciones que tienen lugar en ubicaciones deseadas de la cadena de carbono en lugar de en cualquier posición insaturada como es el caso de, por ejemplo, la oligomerización. La hidrogenación rápida de los dobles enlaces evita reacciones secundarias como la oligomerización o la coquización del sistema catalítico. La actividad de hidrogenación también evita la formación de compuestos más pesados que el doble del tamaño del ácido graso inicial. Este fenómeno proporciona la viscosidad adecuada del aceite de base para aplicaciones en motores de alto rendimiento (4-6 cSt). La formación de compuestos de elevado peso molecular aumenta la viscosidad absoluta del aceite de base (7-8 cSt).

La formación de componentes en el intervalo del aceite de base a través de cetonización también es ventajoso en comparación con la oligomerización ya que la distribución de peso molecular de los componentes del aceite de base es estrecha. El material biológico contiene generalmente predominantemente ácidos grasos C16 y C18, a partir de los cuales se forman cetonas C31, C33 y C35. Se pueden utilizar ácidos grasos más cortos dando lugar a componentes de aceite de base con menor viscosidad cinemática (KV). Los ácidos grasos más cortos también son generalmente altamente saturados y, por tanto, no pueden ser oligomerizados.

En la zona de reacción, los triglicéridos de la materia prima son preferentemente hidrotratados parcialmente, tal como hidrodeshoxigenados y parcialmente descompuestos en componentes intermedios como los ácidos grasos libres que son capaces de sufrir una reacción adicional de cetonización y posterior hidrotratamiento, tal como hidrodeshoxigenación. En una realización preferida, la materia prima a ser tratada comprende además ácidos grasos que ya están en parte cetonzados y triglicéridos, ácidos grasos y derivados de ácidos grasos que ya están parcialmente desoxigenados, desnitrógenados o desulfurizados. Los ácidos grasos libres se pueden formar durante las reacciones de descomposición de los ésteres de ácidos grasos o triglicéridos, proporcionando un exceso de componentes de aceite de base. Estas reacciones se denominan eliminación pirolítica de ésteres, la cual forma ácidos grasos. La realización de las reacciones de hidrotratamiento permite parcialmente reacciones cetonización de ácidos grasos y el manejo del calor de reacción causado por hidrotratamiento sin un enorme reciclaje de productos, que es típico de las reacciones altamente exotérmicas. La elevada dilución de la alimentación reduce las reacciones bimoleculares como la cetosación.

Los productos de la zona de reacción, preferentemente las cetonas obtenidas, se introducen preferentemente en una etapa de hidrodeshoxigenación final más para la eliminación de cualquier rastro de oxígeno. El producto de la etapa de hidrodeshoxigenación final es n-parafinas en el intervalo de diésel (C11-C23) y en el intervalo de aceite de base (C24-C43). Las n-parafinas formadas se convierten preferentemente en alcanos ramificados del intervalo de combustible y de aceite de base usando isomerización, con un alto rendimiento de componentes de aceite de base de buena calidad y de combustible con bajas propiedades de flujo en frío.

La presente invención divulga la combinación de la formación de componente de bioaceite de base y de combustible por cetonización de ácidos grasos libres con el hidrotratamiento de la materia prima triglicéridica para dar los componentes de combustible en un sistema de catalizador doble. El sistema de catalizador doble puede hidrogenar dobles enlaces y eliminar el oxígeno de los componentes oxigenados de forma simultánea con el suministro de una reacción de cetonización. Por lo tanto, para este fin, no es necesaria la unidad de saturación del doble enlace separada. El método de acuerdo con esta invención también puede funcionar con triglicéridos y altas concentraciones inesperadas de ácidos grasos libres. La co-producción de cetonas de cadena larga y componentes de combustible adecuados en aplicaciones diésel y keroseno, de origen biológico, requiere el control y la optimización de las condiciones de reacción, debido a la coexistencia de dos rutas de reacción opuestas simultáneas. Las reacciones de cetonización e hidrotratamiento son reacciones competitivas, pero también tienen características que se complementan, como la hidrodeshoxigenación simultánea de las cetonas producidas y la protección proporcionada a los materiales catalizadores usados. La reacción de hidrotratamiento inhibe también la condensación aldólica. Por otra parte, los ácidos grasos libres se forman en condiciones de hidratación parcial adecuadas para su posterior procesamiento en componentes de aceite de base.

Preferentemente, la presión y la temperatura en dicha zona de reacción donde tienen lugar las reacciones combinadas de cetonización e hidrotratamiento se seleccionan de manera que mantengan al menos parte de dicha composición de alimentación en fase líquida. Como principalmente se desean reacciones parciales, se favorecen las condiciones de reacción suaves. No hay necesidad de evaporar la alimentación permitiendo así una disminución en el volumen de reactor.

La etapa de cetonización e hidrotratamiento combinada se realiza a presión de hidrógeno. Preferentemente, la presión de hidrógeno (sobrepresión) en la zona de reacción es menor que 10 MPa, más preferentemente de 0,1 a 5 MPa, es decir, de 1 a 3 MPa.

El intervalo de temperatura de la reacción de cetonización e hidrotratamiento combinada en la zona de reacción es preferentemente de 200 a 450 °C, más preferentemente de 280 a 450 °C y lo más preferentemente de 310 a 400 °C. La velocidad de reacción se incrementa a una temperatura más alta, pero favorece el fraccionamiento y otras reacciones secundarias como la aromatización y la coquización.

La cantidad de hidrógeno usada se define por la proporción entre la alimentación de hidrógeno (H₂) y la materia prima, preferentemente alimentación líquida (es decir, triglicéridos, ácidos grasos libres). Una baja actividad de hidrotratamiento se ve favorecida ya que solo se desea hidrotratamiento parcial.

5 En una realización esta proporción es de 100 a 600 NI/l, más preferentemente de 100 a 500 NI/l. El contenido de azufre en la alimentación puede ser de 0 w-ppm a 10.000 w-ppm, calculado como azufre elemental, preferentemente de 0 a 1000 w-ppm y lo más preferentemente de 0 a 500 w-ppm. En una realización el azufre se introduce deliberadamente en la zona de reacción junto con la materia prima con el fin de controlar las reacciones catalíticas y la estabilidad del catalizador de hidrotratamiento. El azufre puede originarse a partir de la materia prima.

10 El caudal de la alimentación líquida WHSV es preferentemente de 0,1 a 10 1/h, más preferentemente de 0,1 a 5 1/h, lo más preferentemente de 0,1 a 3 1/h. Reducir al mínimo el flujo aumenta la conversión.

15 La desoxigenación de aceites vegetales/grasas y grasas animales con hidrógeno (HDO) requiere mucha más cantidad de hidrógeno y al mismo tiempo libera una cantidad significativa de calor. El calor se forma a partir de las reacciones de desoxigenación y la hidrogenación del doble enlace. Materias primas diferentes producen cantidades significativamente diferentes de calor de reacción. Las variaciones en el calor de reacción formado dependen principalmente de la hidrogenación del doble enlace, por lo tanto, las fuentes de alimentación como el aceite de palma o la grasa animal, que tienen derivados de ácidos grasos más saturados, producen menos calor. La cantidad promedio de dobles enlaces por molécula de triglicérido puede variar de aproximadamente 1,5 a más de 5 en función de la fuente de aceite o grasa bio (índice de yodo de 50 a más de 150).

20 Una forma preferible para manejar el calor de reacción en esta invención es el uso de condiciones de reacción que solo desoxigenen parcialmente los triglicéridos o los ácidos grasos o los derivados de ácidos grasos. De nuevo, esto favorece la cetonización de los ácidos grasos, ya que la desoxigenación demasiado eficiente destruye los grupos ácido carboxílico en los ácidos grasos y por lo tanto el material de partida para la reacción de cetonización. La hidrogenación o desoxigenación parcial se puede hacer usando una adición de hidrógeno, que es menor que el consumo de químico teórico de hidrógeno necesario para la desoxigenación completa.

25 Ventajosamente de acuerdo con la presente invención, es posible llevar a cabo simultáneamente la co-producción de componentes de aceite de base y componentes de combustible usando estas bajas cantidades de hidrógeno y dilución de reciclaje de producto baja con un funcionamiento estable. Las cantidades de los componentes producidos o la proporción entre los mismos pueden ser reguladas mediante el ajuste de las condiciones de reacción tales como la temperatura, la presión y la cantidad de hidrógeno.

30 La reacción de cetonización a presión de hidrógeno proporciona cetonas y parafinas que se pueden tratar adicionalmente por desoxigenación y/o isomerización en pasos individuales o múltiples.

Etapa de hidrodesoxigenación final

40 El producto de reacción de la etapa de cetonización/hidrotratamiento combinada se hidrodesoxigena preferentemente en una etapa adicional de hidrodesoxigenación final (HDO). Esta se lleva a cabo preferentemente a cabo a una presión parcial de gas hidrógeno que oscila de 0,1 a 20 MPa, más preferentemente de 1 a 15 MPa, más preferentemente de 2 a 10 MPa. La temperatura oscila preferentemente de 100 a 500 °C, más preferentemente 150 a 400 °C, lo más preferentemente de 200 a 350 °C. El caudal, WHSV, varía preferentemente de 0,1 a 10 1/h, más preferentemente de WHSV de 1 a 5 WHSV 1/h, y lo más preferentemente de WHSV de 1 hasta 3 1/h. En esta etapa final de HDO, se utilizan catalizadores que contienen un metal de hidrogenación, en un soporte. Preferentemente, el catalizador de HDO es un catalizador sobre un soporte de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo, siendo el soporte de carbón activado, alúmina y/o sílice.

50 El producto obtenido después de la etapa de HDO final es preferentemente purificado, por ejemplo, mediante arrastre con vapor o con un gas adecuado, tal como hidrocarburos ligeros, nitrógeno o hidrógeno. Es ventajoso eliminar las impurezas (es decir, H₂S, NH₃, H₂O, CO₂, CO) tan eficientemente como sea posible antes de las etapas de isomerización y/o acabado.

Etapa de isomerización

60 La isomerización de los componentes diésel (C10-C23) y aceite de base (C24-C43) de la etapa de hidrodesoxigenación final se realiza preferentemente conjuntamente para dar isoparafinas. La isomerización se lleva a cabo con el fin de mejorar las propiedades de flujo en frío. La hidroisomerización de parafinas diésel es conocida y por lo general se lleva a cabo utilizando catalizadores bifuncionales de metales nobles, preferentemente catalizadores Pt-SAPO o Pt-ZSM, a una temperatura de reacción de 300 a 400 °C, presión de 2-5 MPa y WHSV de 0,5 a 2 h⁻¹ con hidrógeno. La isomerización de n-parafinas no necesita en sí misma hidrógeno, pero es importante que las olefinas formadas a partir de craqueo (reacción secundaria) se hidrogenen rápidamente. Sin la saturación rápida de las olefinas, se observa la coquización de catalizador.

Debido a que las cadenas de las n-parafinas del intervalo de aceite de base (C24-C43) son más largas en comparación con las parafinas diésel (número de carbonos normalmente por debajo de 24), la isomerización es más difícil. Con el fin de obtener buenas propiedades de flujo en frío de las n-parafinas de cadena más larga se necesita una isomerización más severa. Al mismo tiempo, la probabilidad de fraccionamiento es más alta cuando las n-parafinas son más largas. Sin embargo, cuando los hidrocarburos C24-C43 se fraccionan, se producen excelentes hidrocarburos diésel y jet. Esta es una ventaja de este esquema de producción combinada.

Además, el procesamiento puede incluir otras varias etapas tales como etapas de destilación antes o después de la etapa de isomerización.

En el segundo aspecto de la presente invención se proporciona un método para la producción simultánea de componentes de aceite de base y componentes de combustible, que comprende las etapas de

- (i) introducir una materia prima que comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos en una zona de reacción y
- (ii) someter dicha materia prima a una reacción de cetonzación en dicha zona de reacción en presencia de un sistema de catalizador doble configurado para realizar una reacción de cetonzación y una reacción de hidrotratamiento a presión de hidrógeno y
- (iii) someter las cetonas resultantes de la etapa (ii) a una etapa de hidroxigenación para formar hidrocarburos lineales, y
- (iv) introducir dichos hidrocarburos lineales resultantes de la etapa (ii) y (iii) en una unidad de isomerización en condiciones de isomerización en las que se forma una mezcla de hidrocarburos ramificados y
- (v) separar de dicha mezcla de hidrocarburos ramificados componentes adecuados para su uso como aceite de base, que tiene un intervalo de número de carbono de C24-C43, a partir de hidrocarburos adecuados para su uso como componentes de combustible, que tienen un intervalo de números de carbonos de C5 a C23.

En una secuencia del proceso preferida, el tratamiento de la materia prima renovable comprende la cetonzación/hidrotratamiento combinados, la hidroxigenación final, la isomerización y la separación final de los componentes de combustible y de los componentes de aceite de base.

La presente invención proporciona un proceso de producción integrado que tiene menos operaciones unitarias y etapas de reacción. No hay necesidad de una unidad de hidrogenación de dobles enlaces selectiva ni la separación de ácidos grasos libres de los triglicéridos (unidad de destilación) y se pueden usar grasas animales de bajo grado que tienen una alta cantidad de ácidos grasos libres (10 a 40 % en peso de AAL). Por otra parte, no es necesaria la vaporización previa de los ácidos grasos debido a la falta de circulación de gas portador de alto flujo lo que tiene como resultado unidades de operación más pequeñas. El catalizador de hidrotratamiento es resistente a los compuestos de azufre y nitrógeno.

El proceso de la presente invención proporciona después de la isomerización componentes de aceite de base de muy alta calidad, junto con componentes de combustible diésel de muy alta calidad. Por otra parte, el fraccionamiento durante la isomerización produce componentes diésel excelentes y componentes biojet. El componente diésel de alta calidad tiene un alto índice de cetano mayor de 60 y comprende isoparafinas, no contiene olefinas y tiene un bajo contenido de compuestos aromáticos o no contiene ningún compuesto aromático. La presente invención también proporciona un componente biojet, que tiene excelentes propiedades de flujo en frío (punto por debajo de -42 °C bajo cero), es estable y tiene un alto contenido de energía volumétrica.

En el tercer aspecto de la presente invención se proporciona un sistema de catalizador doble.

Durante la etapa combinada de cetonzación e hidrotratamiento, tal como en la etapa de hidroxigenación, se aplica un sistema de catalizador doble. Este sistema de catalizador está configurado para realizar una reacción de cetonzación y una reacción de hidrotratamiento.

Preferentemente, la reacción de cetonzación es proporcionada por el componente catalizador de óxido metálico (catalizador de cetonzación). Los metales de estos óxidos metálicos se seleccionan del grupo que consiste en Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ti, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, Ti, V y otros metales de tierras raras y combinación de los mismos. El metal se selecciona más preferentemente del grupo de potasio, titanio, manganeso, magnesio, hierro y/o calcio o combinación de los mismos, lo más preferentemente el metal es potasio o titanio o combinación de los mismos. No se necesitan catalizadores especiales para la cetonzación de componentes específicos, tales como sales metálicas de ácidos grasos (jabones de metal de valencia +2 como calcio, bario, hierro, magnesio etc.) ya que el metal presente en el jabón promueve la reacción de cetonzación (descomposición pirolítica de carboxilatos metálicos).

Preferentemente, la reacción de hidrotratamiento es proporcionada por un componente de catalizador metálico (catalizador de hidrotratamiento) seleccionado del grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos. Más preferentemente, los metales son Ni, Co, Mo, W o cualquier combinación de los mismos, opcionalmente con metales adiciones como Mn, Fe, Pd, Pt. Lo más preferentemente, el catalizador

es NiMo.

5 Preferentemente, el catalizador de óxido metálico y el catalizador metálico están soportados, es decir se encuentran sobre un soporte. Los soportes preferidos son laterita, bauxita, dióxido de titanio, carbono activo, sílice y/u óxido de aluminio, lo más preferentemente carbono activo, sílice y alúmina.

10 En una realización preferida el sistema de catalizador doble comprende una mezcla o combinación de un catalizador de cetonización configurado para realizar dicha reacción de cetonización y un catalizador de hidrotratamiento configurado para realizar dicha reacción de hidrotratamiento.

En una realización estos dos tipos de catalizadores se combinan en un material de catalizador único.

15 En una realización, el catalizador mixto está compuesto de una mezcla de un material de catalizador de hidrotratamiento con un material catalizador de cetonización.

En otra realización preferida, los catalizadores de óxido metálico de cetonización, preferentemente K_2O/TiO_2 y metálico de hidrotratamiento, preferentemente NiMo, están unidos a un soporte común, preferentemente alúmina.

20 Preferentemente, el sistema de catalizador doble comprende un catalizador de cetonización y/o hidrotratamiento sulfurado. Este sistema puede ser un catalizador de cetonización e hidrotratamiento combinado o mixto que está sulfurado. La sulfuración es proporcionada mediante tratamientos convencionales.

25 En otra realización preferida más, el sistema de catalizador doble comprende K_2O/TiO_2 que proporciona la actividad de reacción de cetonización y NiMo que proporciona la actividad de reacción de hidrotratamiento. Más preferentemente, estos materiales activos están sobre un soporte, preferentemente sobre un soporte de alúmina, sílice o carbono activo. Lo más preferentemente, el catalizador de hidrotratamiento activo está además sulfurado.

30 Preferentemente, el sistema de catalizador doble contiene 40 a 90 % en peso del catalizador de cetonización, más preferentemente 70 a 90 % en peso de catalizador de cetonización.

En un cuarto aspecto de la presente invención se proporciona un sistema de producción para la producción simultánea de componentes de aceite de base y componentes de combustible. Este sistema comprende:

35 16. Un sistema de producción para la producción simultánea de componentes de aceite de base y componentes de combustible, que comprende:

- 40 (a) al menos una unidad de reacción que comprende al menos una zona de reacción que incluye un sistema de catalizador doble configurado para realizar una reacción de cetonización y una reacción de hidrotratamiento a presión de hidrógeno para la producción de cetonas e hidrocarburos lineales y
- (b) al menos una unidad de reacción que comprende al menos una zona de reacción configurada para realizar la hidroxigenación de dichas cetonas en hidrocarburos lineales y
- (c) al menos una unidad de reacción que comprende al menos una zona de reacción configurada para isomerizar dichos hidrocarburos lineales y
- 45 (d) al menos una instalación de destilación configurada para separar los componentes de aceite de base de los componentes del combustible;

50 en el que al menos una unidad de reacción (a) está conectada a al menos una unidad de reacción (b), y en el que al menos una unidad de reacción (b) está conectada a al menos una instalación de destilación (c) y en la que al menos una unidad de reacción (c) está conectado a al menos a una instalación de destilación (d), en el que el sistema comprende además una trayectoria de flujo para el reciclaje de los hidrocarburos de la unidad (b), (c) o (d) de vuelta a la unidad (a).

55 En una realización del sistema de producción las unidades (a) y/o (b) y/o (c) comprenden al menos dos zonas de reacciones en serie.

Con el fin de controlar el aumento de temperatura sobre los lechos del catalizador, la alimentación de bio-aceite fresco se puede dividir entre varios lechos de catalizador. El producto hidrotratado puede ser reciclado de nuevo a la alimentación del reactor.

60 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1

65

Una mezcla de ácido esteárico y aceite de palma se sometió a cetonización e hidrotratamiento combinado en presencia de un sistema de catalizador doble K_2O/TiO_2-NiMo . El sistema de catalizador se preparó triturando un catalizador $NiMo$ soportado sobre alúmina y un catalizador K_2O/TiO_2 y mezclando a fondo los dos juntos. La reacción se llevó a cabo usando una proporción de hidrógeno a hidrocarburo (H_2/HC) de 500 NI/l y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de $1,0 h^{-1}$. Se realizaron tres ensayos independientes (ensayo I, ensayo II y ensayo III) y las otras condiciones del proceso y la distribución de hidrocarburos de la forma del producto se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones del proceso y distribución del producto de los distintos ensayos

Ensayo	T	P	C11-C23	$\geq C24$
	°C	MPa	%*	%*
I	340	2	80,9	2,1
II	365	2	79,1	4,1
III	365	0,6	74	7,6

* El resto del producto formado es gas hidrocarburo ligero y agua

El producto obtenido en el ensayo III se destiló en presión reducida dando dos fracciones separadas y se analizó la fracción de aceite de base ($> C24$). Las viscosidades cinemáticas de la fracción de aceite de base en diversas temperaturas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Viscosidades del producto del ensayo III

Temperatura [°C]	40	80	100
Viscosidad [mm^2/s]	23,3	8,08	5,5

El índice de viscosidad (VI) era 186. Las viscosidades se midieron de acuerdo con la norma EN ISO 3104 y el índice de viscosidad se calculó de acuerdo con la norma ASTM 2270.

20 Ejemplo 2

Una mezcla de ácido esteárico (30 % en peso) y aceite de palma (70 % en peso) se sometió a un proceso de cetonización e hidrotratamiento combinado. El proceso se llevó a cabo en presencia de un sistema de catalizador doble K_2O/TiO_2-NiMo sulfurado preparado como en el Ejemplo 1. La proporción entre K_2O/TiO_2 y $NiMo$ sobre el soporte de alúmina era de 50:50 % en peso. Las condiciones del proceso fueron las siguientes

- Temperatura de 365 °C,
- Presión de 0,6 MPa, H
- Proporción entre hidrógeno e hidrocarburo (H_2/HC) de 500 NI/l y
- Velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de $1,0 1/h$.

Tabla 3. Distribución del producto

Gas + H ₂ O	Gasolina	Diésel	Aceite de base
C ₁₋₄	C ₅₋₁₀	C ₁₁₋₂₃	$\geq C_{24}$
17,8	0,3	73,0	8,7

El producto obtenido se analizó por cromatografía de gas. El cromatograma GC obtenido confirma la formación de parafinas C33 y C35. lineales. El cromatograma GC también muestra algunos picos que fueron identificados como cetonas.

El producto obtenido también se destiló en presión reducida dando dos fracciones separadas, y se analizó. Las propiedades de los componentes del aceite de base y las propiedades de los componentes de la fracción de combustible producidos se presentan en la Tabla 4 y 5.

Tabla 4. Componente de aceite de base (componente lubricante) del proceso, antes de la isomerización			
ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm^2/s	23,35
ENISO3104	Viscosidad 80 °C	mm^2/s	8,08
ENISO3104	Viscosidad 100 °C	mm^2/s	5,499
ASTMD2270	VI		186
ASTMD7346 M	Punto de fluidez	°C	>45

ENISO12185	Densidad	kg/m3	790,5
NM473	Punto de turbidez	°C	22,5
ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	3,106
ENISO4264	Índice de cetano		>56,5
ENISO3405	IBP	°C	246,4
ENISO3405	5	°C	278,1
ENISO3405	10	°C	279,2
ENISO3405	15	°C	281
ENISO3405	20	°C	282,1
ENISO3405	30	°C	283,9
ENISO3405	40	°C	285,6
ENISO3405	50	°C	287,6
ENISO3405	60	°C	289,6
ENISO3405	70	°C	282
ENISO3405	80	°C	295,1
ENISO3405	85	°C	297,1
ENISO3405	90	°C	300
ENISO3405	95	°C	303,6
ENISO3405	FBP	°C	321,4
ASTMD7346 M	Punto de fluidez	°C	1
ASTMD7039	Azufre	mg/kg	18,6
ASTMD976	Índice de cetano		73,3

Ejemplo 3

5 La reacción del ejemplo 2 se repitió con una mezcla de ácido graso de aceite de palma (30 % en peso) y aceite de palma (70 % en peso), excepto por el uso una presión de 2 MPa (en lugar de 0,6 MPa en el ejemplo 2). Se consiguió una distribución del producto similar con el uso de ácido graso de aceite de palma (PFAD) en lugar de ácido esteárico puro, con sólo una ligera disminución en el rendimiento de aceite de base (5,5 % > C24 en comparación con 7,6 % en el ejemplo 2).

10 El producto obtenido se destiló a presión reducida dando dos fracciones separadas y se analizó. Las propiedades de los componentes del aceite de base y las propiedades de los componentes de la fracción de combustible producidos se presentan en la Tabla 6 y 7.

ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	23,09
ENISO3104	Viscosidad 80 °C	mm ² /s	7,928
ENISO3104	Viscosidad de 100 °C	mm ² /s	5,385
ASTMD2270	VI		181
ASTMD7346 M	Punto de fluidez	°C	>45

15

ENISO12185	Densidad	kg/m3	784,7
NM473	Punto de turbidez	°C	20,6
ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	3,185
ENISO4264	Índice de cetano		>>56,5
ENISO3405	IBP	°C	262,8
ENISO3405	5	°C	276,3
ENISO3405	10	°C	278,1
ENISO3405	15	°C	279,7
ENISO3405	20	°C	280,6
ENISO3405	30	°C	282,4
ENISO3405	40	°C	284,1
ENISO3405	50	°C	285,9
ENISO3405	60	°C	288
ENISO3405	70	°C	290,6
ENISO3405	80	°C	294
ENISO3405	85	°C	296,3
ENISO3405	90	°C	299,3
ENISO3405	95	°C	306,4

ENISO3405	FBP	°C	320
ASTMD7346 M	Punto de fluidez	°C	15
ASTMD7039	Azufre	mg / kg	11,4
ASTMD976	Índice de cetano		75,4

Los resultados muestran que se obtienen excelentes componentes de aceite de base a partir de una mezcla de ácidos grasos (ácidos grasos de aceite de palma) y el material principalmente triglicéridico (aceite de palma). Los componentes de aceite de base se obtienen sin sacrificar la calidad de los componentes de combustible.

5

Ejemplo 4

El aceite de palma (100 %) se sometió a un proceso de cetonización e hidrotratamiento combinado. El proceso se llevó a cabo en presencia de un sistema de catalizador doble K_2O/TiO_2 -NiMo sulfurado preparado como en el Ejemplo 1. La proporción entre K_2O/TiO_2 y NiMo sobre el soporte de alúmina era de 50:50 % en peso. Las condiciones del proceso fueron las siguientes

10

- Temperatura de 365 °C,
- Presión de 4 MPa
- 15 - Proporción entre hidrógeno e hidrocarburo (H_2/HC) de 500 NI/I y
- Velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 1,0 1/h.

Los rendimientos de la distribución de hidrocarburos y los rendimientos de agua se presentan en la Tabla 8.

20

Tabla 8. Distribución del producto

Gas + H ₂ O C ₁₋₄	Gasolina C ₅₋₁₀	Diésel C ₁₁₋₂₃	Aceite de base ≥C ₂₄
15,2	0,3	80,2	4,3

El producto obtenido se destiló a presión reducida en dos fracciones separadas, y se analizó. Las propiedades de los componentes del aceite de base y de los componentes de la fracción de combustible producidos se presentan en las Tablas 9 y 10.

25

ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	27,69
ENISO3104	Viscosidad 80 °C	mm ² /s	9,058
ENISO3104	Viscosidad 100 °C	mm ² /s	6,054
ASTMD2270	VI		175
ASTMD7346 M	Punto de fluidez	°C	>45°C

ENISO12185	Densidad	kg/m ³	784,6
NM473	Punto de turbidez	°C	19,6
ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	3,324
ENISO4264	Índice de cetano		>>56,5
ENISO3405	IBP	°C	266,4
ENISO3405	5	°C	280
ENISO3405	10	°C	281,5
ENISO3405	15	°C	282,9
ENISO3405	20	°C	283,8
ENISO3405	30	°C	285,4
ENISO3405	40	°C	287
ENISO3405	50	°C	288,8
ENISO3405	60	°C	290,7
ENISO3405	70	°C	293,2
ENISO3405	80	°C	296,4
ENISO3405	85	°C	298,6
ENISO3405	90	°C	301,7
ENISO3405	95	°C	na
ENISO3405	FBP	°C	320,9
ASTMD7346 M	Punto de fluidez	°C	18
ASTMD7039	Azufre	mg/kg	<2
ASTMD976	Índice de cetano		76

Los resultados muestran que se pueden obtener excelentes componentes de aceite de base a partir de una materia prima triglicídica (aceite de palma). El aceite de palma no contiene fácilmente ácidos grasos libres. Los resultados indican que el material triglicídico se descompone en componentes (ácidos grasos) que pueden someterse a reacción de cetónización y producir hidrocarburos con longitudes de cadena más larga, en comparación con las longitudes de cadena de los ácidos grasos de la materia prima.

Ejemplo 5

Una mezcla de ácido graso de aceite de palma (30 % en peso) y aceite de palma (70 % en peso) se sometió a un proceso de cetónización e hidrotratamiento combinado. El proceso de CKH se llevó a cabo en presencia de K₂O/TiO₂-NiMo sulfurado preparado como en el Ejemplo 1, pero con una proporción entre K₂O/TiO₂ y NiMo de 80:20 % en peso. Las condiciones fueron: temperatura de 365 °C, presión de 2 MPa, usando una proporción entre hidrógeno e hidrocarburo (H₂/HC) de 500 NI/I y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 1,0 1/h.

El producto líquido obtenido del proceso CHK se pasó a través de una etapa de hidrodeseoxigenación final, en presencia de un catalizador NiMo sulfurado a una temperatura de 295 °C y a una presión de 5 MPa, usando una proporción entre hidrógeno e hidrocarburo (H₂/HC) de 1000 NI/I y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 1,0 1/h. Los rendimientos de la distribución de hidrocarburos y los rendimientos de agua se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Distribución del producto tras el proceso CKH y la etapa de hidrodeseoxigenación final

Gas + H ₂ O	Gasolina	Diésel	Aceite de base
C ₁₋₄	C ₅₋₁₀	C ₁₁₋₂₃	≥C ₂₄
0,3	0,8	68,5	30,5

El producto n-parafina hidrogenada obtenido también se destiló en presión reducida dando dos fracciones separadas y se analizó. Las propiedades del componente del aceite de base y las propiedades del componente de la fracción de combustible producido se presentan en la Tabla 12 y 13.

Tabla 12. Componente de aceite de base (componente lubricante) antes de la isomerización

ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	22,98
ENISO3104	Viscosidad 80 °C	mm ² /s	8,008
ENISO3104	Viscosidad 100 °C	mm ² /s	5,462
ASTMD2270	VI		188
ASTMD7346 M	Punto de fluidez	°C	>45

Tabla 13. Componente de combustible (diésel, queroseno, nafta) antes de la isomerización

ENISO12185	Densidad	kg/m ³	785,5
NM473	Punto de turbidez	°C	24,2
ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	3,284
ENISO4264	Índice de cetano		>56,5
ENISO3405	IBP	°C	258,6
ENISO3405	5	°C	273,6
ENISO3405	10	°C	276,8
ENISO3405	15	°C	278,5
ENISO3405	20	°C	279,8
ENISO3405	30	°C	282,1
ENISO3405	40	°C	284
ENISO3405	50	°C	286,2
ENISO3405	60	°C	288,7
ENISO3405	70	°C	291,8
ENISO3405	80	°C	296,4
ENISO3405	85	°C	299,7
ENISO3405	90	°C	306,1
ENISO3405	FBP	°C	333
ASTMD7346 M	Punto de fluidez	°C	18
ASTMD7039	Azufre	mg / kg	1,83
ASTMD976	Índice de cetano		75,1

Los hidrocarburos líquidos de la HDO final se sometieron a isomerización. La isomerización se llevó a cabo en presencia de un catalizador bifuncional de metal noble a una temperatura de 311 °C y a una presión de 5 MPa, usando una proporción entre hidrógeno e hidrocarburo (H₂/HC) de 800 NI/I y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 1,0 1/h. Las condiciones del proceso y los rendimientos de la distribución de hidrocarburos se presentan en la Tabla 14.

ES 2 579 352 T3

Tabla 14. Condiciones del proceso en la isomerización y la distribución del producto

Catalizador	Reactor T, P		H ₂ /HC, WHSV
Isom	311 °C, 5 MPa		800, 1,0
Gas	Gasolina	Diésel	Aceite de base
C₁₋₄	C₅₋₁₀	C₁₁₋₂₃	≥C₂₄
1	5	69	25

El producto líquido isomerizado obtenido a partir de la isomerización se destiló a presión reducida dando 3 fracciones separadas y se analizó. Las propiedades del aceite de base fraccionado y las propiedades del queroseno fraccionado y del gasóleo se presentan en las Tablas 15, 16 y 17.

Tabla 15. Componente de aceite de base (componente lubricante)
Producto isomerizado. Punto de corte 380 °C.

ENISO12185	Densidad	kg/m ³	824,7
ASTMD5771	Punto de turbidez	°C	-10
ASTMD5950	Punto de fluidez	°C	-15
ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	24,48
ENISO3104	Viscosidad 100 °C	mm ² /s	5,284
ASTMD5293	CCS-35 °C	mPas	2830
ASTMD5293	CCS-30 °C	mPas	1580
ASTMD2270	VI		156

Tabla 16. Componente de combustible (diésel)
Producto isomerizado. Punto de corte 270-380 °C.

ENISO12185	Densidad	kg/m ³	788,7
ASTMD5771	Punto de turbidez	°C	-32
ASTMD5950	Punto de fluidez	°C	-51
EN116	CFPP	°C	-32
ENISO3104	Viscosidad 40 °C	mm ² /s	3,613
ENISO2719	Punto de inflamabilidad	°C	139
ASTMD6890	Cetano		79,4
ENISO3405	IBP	°C	275,3
ENISO3405	5	°C	284,7
ENISO3405	10	°C	285,9
ENISO3405	20	°C	286,9
ENISO3405	30	°C	287,7
ENISO3405	40	°C	288,8
ENISO3405	50	°C	289,9
ENISO3405	60	°C	291,4
ENISO3405	70	°C	293,1
ENISO3405	80	°C	295,9
ENISO3405	90	°C	301,3
ENISO3405	95	°C	308,4
ENISO3405	FBP	°C	319,1

Tabla 17. Componente de combustible (queroseno)
Producto isomerizado. Punto de corte 270 °C.

ENISO12185	Densidad	kg/m ³	774,3
ASTMD5771	Punto de turbidez	°C	-46
ASTMD5950	Punto de fluidez	°C	<-70
IP529	Punto de congelación	°C	-42,5
NM438	Conductividad	μS/cm	0,35
ENISO3405	IBP	°C	210,5
ENISO3405	5	°C	233,6
ENISO3405	10	°C	239
ENISO3405	20	°C	247,3
ENISO3405	30	°C	253,1
ENISO3405	40	°C	256,9
ENISO3405	50	°C	259,6
ENISO3405	60	°C	261,7
ENISO3405	70	°C	263,7
ENISO3405	80	°C	266
ENISO3405	90	°C	269,4

ES 2 579 352 T3

ENISO3405	95	°C	272,8
ENISO3405	FBP	°C	276,8

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción simultánea de componentes adecuados para la producción de componentes de aceite de base y de combustible, que comprende las etapas de:
- 5 a) introducir con un caudal de 0,1 a 10 h⁻¹ una materia prima que comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos en una zona de reacción que tiene un intervalo de temperatura de 200 a 450 °C y
- b) someter dicha materia prima a una reacción de cetonización en dicha zona de reacción a una presión de hidrógeno de menos de 10 MPa, en presencia de un sistema de catalizador doble configurado para realizar una
- 10 reacción de cetonización y una reacción de hidrotratamiento, sistema de catalizador que comprende un catalizador de cetonización de óxido metálico en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ti, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, Ti, V y otros metales de tierras raras y cualquier combinación de los mismos; y
- 15 un catalizador de hidrotratamiento metálico en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos,
- y
- c) obtener cetonas a partir de dicha reacción de cetonización, además de hidrocarburos lineales, a partir de dichos ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos.
- 20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas cetonas obtenidas se deshidrogenan adicionalmente para formar hidrocarburos lineales.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dichos ésteres de ácido graso son triglicéridos.
- 25 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dicha materia prima está al menos parcialmente, preferentemente totalmente, en forma líquida cuando se introduce en dicha zona de reacción.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la presión en dicha zona de reacción es de 0,1 a 5 MPa.
- 30 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la temperatura en dicha zona de reacción es de 280 a 400 °C.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la proporción entre el hidrógeno y la materia prima es de 100 a 600 NI/l, preferentemente de 100 a 500 NI/l.
- 35 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sistema de catalizador doble comprende una mezcla o una combinación de un catalizador de cetonización y un catalizador de hidrotratamiento.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho sistema de catalizador doble contiene el 40-90 % en peso de dicho catalizador de cetonización, preferentemente el 70 a 90 % en peso de dicho catalizador de cetonización.
- 40 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en el que dicho catalizador de cetonización es un catalizador de óxido metálico, en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en K, Ti y una combinación de los mismos.
- 45 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que el sistema de catalizador doble está soportado, preferentemente sobre un soporte de alúmina, sílice o carbono activo.
- 50 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en el que dicho sistema de catalizador doble comprende NiMo y K₂O/TiO₂ sobre un soporte.
13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en el que dicho sistema de doble catalizador comprende un catalizador de hidrotratamiento y/o cetonización sulfurado.
- 55 14. El método de acuerdo con la reivindicación 2, comprendiendo el método además las etapas de
- (d) introducir los hidrocarburos lineales resultantes en una unidad de isomerización en condiciones de isomerización en donde se forma una mezcla de hidrocarburos ramificados y
- 60 (e) separar de dicha mezcla de hidrocarburos ramificados componentes adecuados para su uso como aceite de base, que tienen un intervalo de número de carbono de C24-C43 e hidrocarburos adecuados para su uso como componentes de combustible, que tienen un intervalo de número de carbono de C5 a C23.
- 65 15. Un sistema de catalizador doble configurado para realizar una reacción de cetonización y una reacción de hidrotratamiento, en donde dicho sistema doble comprende NiMo y K₂O/TiO₂ sobre un soporte.

16. Un sistema de producción para la producción simultánea de componentes de aceite de base y componentes de combustible, que comprende:

- 5 (a) al menos una unidad de reacción que comprende al menos una zona de reacción que incluye un sistema de catalizador doble configurado para realizar una reacción de cetonización y una reacción de hidrotratamiento a presión de hidrógeno para la producción de cetonas e hidrocarburos lineales, sistema de catalizador que comprende
- 10 un catalizador de cetonización de óxido metálico en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ti, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, Ti, V y otros metales de tierras raras y cualquier combinación de los mismos y
- un catalizador de hidrotratamiento metálico en el que el metal se selecciona del grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos; y
- 15 (b) al menos una unidad de reacción que comprende al menos una zona de reacción configurada para realizar la hidroxigenación de dichas cetonas en hidrocarburos lineales; y
- (c) al menos una unidad de reacción que comprende al menos una zona de reacción configurada para isomerizar dichos hidrocarburos lineales; y
- (d) al menos una instalación de destilación configurada para separar los componentes de aceite de base de los componentes de combustible;
- 20 en donde al menos una unidad de reacción (a) está conectada a al menos una unidad de reacción (b), y en donde al menos una unidad de reacción (b) está conectada a al menos una instalación de destilación (c) y en donde al menos una unidad de reacción (c) está conectada a al menos una instalación de destilación (d), en donde el sistema comprende además una trayectoria de flujo para el reciclaje de los hidrocarburos a partir de la unidad (b), (c) o (d) de vuelta a la unidad (a).
- 25