(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 579 854**

(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 12790931 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2809744**

(54) Título: **Un método para la producción de hidrocarburos aumentando la longitud de la cadena de hidrocarburo**

(30) Prioridad:

**31.01.2012 US 201261592842 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**17.08.2016**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**MYLLYOJA, JUKKA;**
**AALTO, PEKKA y**
**PIILOLA, RAMI**

(74) Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 579 854 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

Un método para la producción de hidrocarburos aumentando la longitud de la cadena de hidrocarburo

**Campo**

La presente invención se refiere a la fabricación de hidrocarburos útiles como componentes de aceite de base para bioaceites y grasas. Más específicamente, la presente invención se refiere a la producción de hidrocarburos de intervalo de aceite de base lineal por aumento de la longitud de la cadena de hidrocarburo de una materia prima que tiene su origen en materias primas renovables a través de una reacción catalítica.

**Antecedentes**

El uso de aceites reciclados y materias primas renovables en la producción de combustibles y lubricantes para transporte es objeto de interés. El uso de materias primas renovables de origen biológico en lugar de materias primas fósiles no renovables para la producción de componentes de hidrocarburo es deseable. Las materias primas fósiles son agotables y tienen efectos perjudiciales en la atmósfera y el medio ambiente.

Los bioaceites se tienen que transesterificar previamente para formar biodiesel (ésteres de metilo de ácidos grasos; FAME) y componentes biolubricantes (ésteres lubricantes). El uso de ésteres lubricantes se limita a unas pocas aplicaciones especiales tales como aceites para lubricantes de compresores de frigoríficos, aceites biohidráulicos y aceites para el trabajo de metales. En los lubricantes habituales para la automoción e industriales, los ésteres se usan principalmente a escala de aditivo, debido a los problemas técnicos asociados a los ésteres lubricantes. Los ésteres lubricantes son compuestos polares y experimentan una mayor tendencia al sellado-hinchamiento que los hidrocarburos puros. Además, los aceites de ésteres lubricantes se hidrolizan con mayor facilidad a ácidos, lo que a su vez causa corrosión en los sistemas lubricantes. Los aceites de lubricación consisten en estructuras de hidrocarburos puros que no experimentan estos problemas. Por lo tanto es deseable encontrar formas de producir componentes de aceite lubricante de hidrocarburos a partir de fuentes renovables.

Los componentes de alto peso molecular se pueden producir a partir de ácidos grasos libres en un método en el que dos ácidos grasos libres reaccionan entre sí formando una cetona. El número de carbonos de la cadena principal de la cetona formada es la suma de los átomos de carbono de los dos ácidos grasos menos un carbono, debido a la liberación de una molécula de $CO_2$ durante la cetonización. Los catalizadores usados en estas reacciones son metales u óxidos de metales alcalinotérreos. Los catalizadores de óxido metálico no desoxigenan las cetonas formadas.

Los catalizadores de cetonización de óxido metálico adolecen de varias desventajas. Los catalizadores no pueden tolerar dobles enlaces o triglicéridos durante la cetonización, estando ambos presentes por lo general en los bioaceites. Por lo tanto, en primer lugar se deben saturar los dobles enlaces y se retiran los triglicéridos antes de la unidad de cetonización. Por lo general, esto se lleva a cabo destilando los ácidos grasos libres y empleando una unidad de hidrogenación previa antes de la unidad real de cetonización. Por lo tanto, las unidades de cetonización pueden requerir un tratamiento previo muy engorroso de los bioaceites con triglicéridos.

Además, la reacción de cetonización de ácidos grasos se realiza por lo general usando introducción en fase gaseosa de ácidos grasos libres. Debido a la baja presión de vapor de los ácidos grasos, la vaporización de los ácidos grasos necesita mucha energía y gas portador, lo que puede requerir una unidad grande.

La formación de componentes lubricantes de hidrocarburo por cetonización de ácidos grasos libres, usando un catalizador de óxido metálico en fase gaseosa, se demuestra en el documento de Patente WO2007068795. Además, las cetonas formadas se hidrodesoxigenan y se isomerizan y se producen componentes de aceite lubricante parafínico. El documento de Patente EP 591297 describe un método para producir una cetona a partir de ácidos grasos mediante reacción de pirólisis usando un catalizador de óxido de magnesio. El documento de Patente EP 0457665 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. Todos estos métodos adolecen de las desventajas descritas anteriormente.

También se han informado compuestos de alto peso molecular en el documento de Publicación de Patente EP1741768 como productos no deseados de reacciones secundarias en reacciones de hidrodesoxigenación de aceites y grasas biológicos. Las reacciones secundarias, tales como oligomerización e incluso polimerizaciones, se deben a reacciones incontroladas que implican los dobles enlaces de los aceites biológicos (ácidos grasos insaturados). Estos compuestos de alto peso molecular son una molestia en la producción de HVO (aceite vegetal hidrogenado) en forma de una disminución del rendimiento de destilado intermedia así como la coquización y desactivación del catalizador.

El documento de Publicación de Patente de Estados Unidos 2011107656 describe un método para procesar aceites de origen biológico que contienen triglicéridos para proporcionar aceites de base y combustibles diesel, en el que la

oligomerización parcial de los ácidos grasos insaturados contenidos en los mismos produce una mezcla a partir de la que se extraen los aceites de base y los combustibles diesel. La dimerización, trimerización u oligomerización de ácidos grasos insaturados forma, después de hidrodesoxigenación, componentes de hidrocarburos altamente ramificados y cíclicos e incluso se forman compuestos aromáticos. El índice de viscosidad que estas mezclas es mayor que 120.

El documento de Patente WO 2007/068799 A2 desvela composiciones de aceite de base preparados por cetonización de ácidos grasos, reducción de las cetonas obtenidas de ese modo e isomerización. Los ácidos grasos deben contener una alta proporción de hidrocarburos saturados.

El documento de Publicación de Patente de Estados Unidos 2007/161832 A1 desvela un proceso para producir aceite de base de origen biológico. El proceso comprende las etapas de cetonización, hidrodesoxigenación e isomerización. La materia prima se puede someter a una etapa previa de hidrogenación antes de la cetonización para reducir las reacciones secundarias causadas por los dobles enlaces. La hidrogenación previa se lleva a cabo a presión de hidrógeno y a una temperatura entre 50 y 400 ºC. La cetonización se lleva a cabo a una temperatura entre 300 y 400 ºC a presión.

BERENBLYUM A S *et al*.: "On the mechanism of catalytic conversion of fatty acids into hydrocarbons in the presence of palladium catalysts on alumina", PETROLEUM CHEMISTRY, NAUKA/INTERPERIODICA, MO, vol. 51, n.º 5, 30 de septiembre de 2011, desvela el mecanismo de conversión catalítica de ácidos grasos en hidrocarburos. Cuando se introduce hidrógeno intencionadamente en la atmósfera en la que se hace reaccionar ácido esteárico, no se produce ninguna cetona, a diferencia de cuando está presente una atmósfera $N_2$ de en las mismas condiciones de reacción, produciéndose cetonas.

JAMES O O *et al*.: "A review on conversion of triglycerides to on-specification diesel fuels without additional inputs", INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH, mayor de 2012, JOHN WILEY & SONS LTD GBR, vol. 36, n.º 6, 1 de mayo de 2012, desvela el acoplamiento del tratamiento de cetonización e hidrogenación para hidrogenar productos de cetona a los respectivos alcoholes.

Por lo tanto, existe la necesidad obvia de un método para producir componentes de aceite de base saturados no polares que cumplan con requisitos de alta calidad a partir de fuentes renovables evitando los problemas desvelados anteriormente.

**Sumario de la invención**

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para aumentar la longitud de cadena de hidrocarburo sin necesidad de usar un catalizador de cetonización habitual.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método para la producción de componentes adecuados para su uso en la producción de aceite de base de una calidad especialmente alta. Se descubrió sorprendentemente que se pueden aplicar catalizadores de hidrotratamiento y son capaces de llevar a cabo la producción de cetonas de intervalo de aceite de base lineal sin problemas operacionales. La producción de componentes de aceite de base se puede llevar a cabo a partir de materias primas que contienen altas concentraciones de ácidos grasos libres. Preferentemente, las cetonas formadas se hidrodesoxigenan adicionalmente en una etapa de hidrodesoxigenación final a n-parafinas. Las parafinas de intervalo de aceite de base formadas de acuerdo con la presente invención mediante una reacción de cetonización de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos forman parafinas C(2n-1) a partir de dos ácidos grasos C(n). Los aceites y grasas biológicos contienen principalmente ácidos grasos C16 y C18, a partir de los que se pueden obtener parafinas C31, C33 y C35 a través de cetonización. Preferentemente, las n-parafinas formadas se isomerizan para producir componentes de aceite de base de alta calidad.

En el primer aspecto de la presente invención se desvela un método para aumentar la longitud de cadena de hidrocarburo de ácidos grasos que se representa mediante la reivindicación 1.

En el segundo aspecto se desvela un método para la producción simultánea de componentes de aceite de base y componentes de combustible que se representa mediante la reivindicación 12.

Las ventajas del método de la presente invención son que el catalizador de hidrotratamiento puede funcionar de forma eficaz y soportar condiciones consideradas por lo general un reto para un catalizador de cetonización. El uso del catalizador de hidrotratamiento permite la presencia de componentes que contienen dobles enlaces o componentes de triglicérido en la materia prima. Se puede suprimir la desactivación catalítica. La materia prima puede contener ácidos grasos libres, en particular, a una elevada concentración. Además, la materia prima se puede introducir a la zona de reacción de cetonización en fase líquida, evitando de ese modo la engorrosa vaporización de la materia prima.

**Descripción detallada**

**Definiciones**

Cetonización significa la formación de una cetona través de una reacción química. La cetona se puede formar a partir de un oxocompuesto tal como un alcohol, éster, aldehído, ácido carboxílico u otro material de partida adecuado que contiene oxígeno. En el presente documento, "cetonización de ácidos grasos" significa la reacción de dos ácidos grasos para producir una cetona lineal. Por lo general, los ácidos grasos presentes en los bioaceites tienen un número de carbonos de al menos 10 y la cetona formada de ese modo tiene un número de carbonos en el intervalo de aceite de base.

En el presente documento, "lubricante" significa aceite que consiste en componentes de aceite de base y aditivos.

En el presente documento, "aceite de base" significa moléculas de aceite, que se pueden usar como componentes de lubricante. El intervalo de número de carbonos de los aceites de base es de aproximadamente ≤ C24-C43.

El índice de viscosidad es una medida del aceite de base, que nos dice cuánto cambia la viscosidad del aceite de base con la temperatura. Un valor mayor significa mejor aceite de base, que puede mantener su viscosidad mejor en un intervalo de temperatura más amplio. El aceite de base tiene una viscosidad lo bastante baja para funcionar a temperatura fría y aún es lo bastante viscoso a temperatura elevada.

En el presente documento, "hidrotratamiento" se entiende como un proceso catalítico, que retira oxígeno de compuestos orgánicos con oxígeno en forma de agua (hidrodesoxigenación, HDO), azufre de compuestos orgánicos con azufre en forma de sulfuro de hidrógeno ($H_2S$) (hidrodesulfuración, HDS), nitrógeno de compuestos orgánicos con nitrógeno en forma de amoníaco ($NH_3$) (hidrodesnitrogenación, HDN) y halógenos, por ejemplo cloro, de compuestos orgánicos con cloro en forma de ácido clorhídrico (HCl) (deshidrocloración, HDCl), por lo general bajo la influencia de catalizadores de NiMo sulfurados o CoMo sulfurados.

En el presente documento, "desoxigenación" pretende indicar la retirada de oxígeno de moléculas orgánicas, tales como derivados de ácidos grasos, alcoholes, cetonas, aldehídos o ésteres mediante cualquier medio descrito anteriormente.

En el presente documento, "hidrodesoxigenación (HDO) de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos" pretende indicar la retirada de oxígeno en forma de agua por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

En el presente documento "descarboxilación/descarbonilación" de triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos pretende indicar la retirada de oxígeno en forma de $CO_2$ (descarboxilación) o en forma de CO (descarbonilación) con o sin la influencia de hidrógeno molecular. Las reacciones de descarboxilación y/o descarbonilación se denominan conjuntamente reacciones descarbo.

En el presente documento, "hidrocraqueo" se entiende como la descomposición catalítica de materiales orgánicos de hidrocarburo usando hidrógeno molecular a altas presiones.

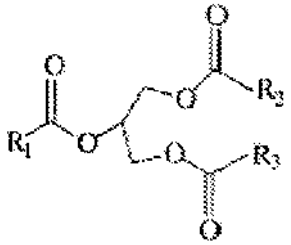
En el presente documento "hidrogenación" significa la saturación de dobles enlaces carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

En el presente documento, "isoparafinas" significa alcanos que tienen una o más cadenas laterales, por lo general mono, di, tri o tetrametilalcanos.

En el presente documento, purificación de materia prima se entiende como la retirada de impurezas tales como metales y fósforo.

**Materia prima**

La unidad estructural básica habitual de los aceites de plantas y pescado y de las grasas animales es un triglicérido. Un triglicérido es un éster de glicerol con tres moléculas de ácido graso que tiene la siguiente estructura:



en la que $R_1$, $R_2$ y $R_3$ representan cadenas de hidrocarburo C4-C26, es decir, cadenas con un número de carbonos de 4 a 26. La longitud de la cadena de hidrocarburo es por lo general 18 carbonos (C18). Los ácidos grasos C18 se unen por lo general al grupo hidroxilo medio del glicerol. Los números de carbonos habituales de los ácidos grasos unidos a los otros dos grupos hidroxilo son iguales, siendo generalmente números de carbonos entre C14 y C22.

La materia prima de la presente invención comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos que tienen su origen en fuentes renovables tales como aceites de plantas, aceites de pescado y grasas animales. Preferentemente, los ésteres de ácidos grasos son triglicéridos tales como los de fórmula 1. Preferentemente, los triglicéridos de la materia prima están parcialmente hidrodesoxigenados y parcialmente descompuestos en componentes que son capaces de experimentar además una reacción de cetonización y una etapa posterior de hidrodesoxigenación. Por lo tanto, la cetonización se puede conseguir incluso aunque la materia prima contenga únicamente ésteres de ácidos grasos, tales como triglicéridos. Los materiales de partida que tienen su origen en fuentes biológicas contienen grandes cantidades de oxígeno. Además, los materiales de partida de origen biológico contienen a menudo nitrógeno, azufre, fósforo y metales. Las impurezas son a menudo venenos e inhibidores de catalizador de catalizadores de metales nobles. Esto causa la disminución de la vida de servicio del catalizador, y hace necesaria la regeneración frecuente de los catalizadores. Los catalizadores de metales nobles se usan en los procesos de isomerización. Son muy caros y muy sensibles a los venenos de catalizador. Por lo tanto, a menudo es necesario purificar la materia prima para la retirada de contaminantes no deseados, tales como metales y compuestos de fósforo. El método de purificación incluye, pero no se limita a, descrudado y blanqueado.

En una realización, los ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos que se usan en la presente invención son el resultado de ciertas etapas de procesamiento, tales como tratamiento de pirólisis térmica. En otra realización, se usan ácidos grasos que tienen su origen en procesos de transesterificación e hidrólisis como materia prima en la presente invención.

**Producción de los componentes adecuados para la producción de aceite de base mediante reacción de cetonización**

Se desvela un método para la producción de componentes adecuados para su uso en la producción de aceite de base por cetonización de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos con un catalizador de hidrotratamiento. El catalizador de hidrotratamiento puede hidrogenar dobles enlaces y retirar el oxígeno de los compuestos oxigenados. Por lo tanto, no se necesita una unidad de saturación de dobles enlaces distinta para estos fines. El método de acuerdo con la presente invención también puede operar con triglicéridos y concentraciones elevadas inesperadas de ácidos grasos libres.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para aumentar la longitud de cadena de hidrocarburo. Este método comprende las etapas de (i) proporcionar una materia prima que comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos con una longitud de cadena de hidrocarburo inferior a C23 y (ii) introducir dicha materia prima con un caudal de 0,1 a 10 $h^{-1}$ en una zona de reacción que tiene una temperatura de 200 a 450 ºC en la que se lleva a cabo la cetonización de dichos ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos en presencia de un catalizador de hidrotratamiento que se selecciona como un catalizador metálico en el que el metal se selecciona entre el grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos a presión de hidrógeno de menos de 2,0 MPa, y en la que la proporción de hidrógeno con respecto a la materia prima es de 100 a 600 Nl/l en la reacción de cetonización y (iii) obtener de dicha zona de reacción cetonas con una longitud de cadena de hidrocarburo de C24 a C43.

Durante la reacción de cetonización, los ácidos grasos de la materia prima se desoxigenan, desnitrogenan y desulfuran en cierta medida. Preferentemente, el material de partida, que comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, también se transforma parcialmente en n-parafinas C10-C20 de intervalo de destilado medio simultáneamente a la formación de moléculas C24-C43 de intervalo de aceite de base. Durante el hidrotratamiento de los ácidos grasos se liberan $H_2O$, $CO_2$, CO, $H_2S$ y $NH_3$ gaseosos y se retiran de los productos de aceite líquido. Si se alimentan triglicéridos, también se forma propano.

La descomposición de triglicéridos y derivados de ácidos grasos forma compuestos, tales como ácidos grasos libres, que pueden experimentar posteriormente reacciones de cetonización. Las condiciones suaves de hidrotratamiento

en la reacción de cetonización facilitan también la hidrogenación de dobles enlaces. La saturación de dobles enlaces es cinéticamente muy rápida y se produce por lo general antes de la hidrodesoxigenación. Por lo tanto, la saturación de dobles enlaces minimiza las reacciones de oligomerización incontroladas.

En una realización, la cetonización y el hidrotratamiento se llevan a cabo en la misma zona de reacción. En otra realización, la reacción de cetonización va seguida por una etapa adicional de hidrodesoxigenación final para formar hidrocarburos lineales. En otra realización esta etapa de hidrodesoxigenación final se lleva a cabo en una zona de reacción distinta en condiciones de hidrotratamiento diferentes en comparación con la reacción de cetonización posterior a la cetonización. Durante la reacción de cetonización, la presión (sobrepresión) en la zona de reacción es preferentemente menos de 2 MPa (sobrepresión), más preferentemente menos de 1,5 MPa, lo más preferentemente menos de 1 MPa, tal como inferior a 0,5 MPa. La baja presión de hidrógeno permite la saturación de los dobles enlaces en los ácidos grasos y conduce la reacción hacia la formación de cetonas, en lugar de a la oligomerización. De ese modo, se prolonga el tiempo de vida del catalizador y se observa una menor desactivación del catalizador. La coquización del lecho del catalizador también disminuye con la baja presión de hidrógeno. Sin embargo, las condiciones suaves de hidrotratamiento aún permiten cierto hidrotratamiento del material de ácidos grasos hasta n-parafinas de intervalo de destilación medio así como el hidrotratamiento de las cetonas formadas.

La temperatura de la zona de reacción es preferentemente de 200 a 450 ºC, pero es más preferente que sea de 350 a 450 ºC, lo más preferentemente de 350 a 400 ºC. El contenido de azufre de la alimentación puede variar de 0 ppm en peso a 2000 ppm en peso, calculado como azufre elemental, preferentemente de 0 a 1000 ppm en peso y lo más preferentemente de 0 a 500 ppm en peso.

El caudal de alimentación WHSV es preferentemente de 0,1 a 10 1/h, más preferentemente de 0,3 al 5 1/h, lo más preferentemente de 0,3 a 3 1/h.

La cetonización de ácidos grasos a presión de hidrógeno se lleva a cabo poniendo en contacto la materia prima con un catalizador de hidrotratamiento. El catalizador de hidrotratamiento es preferentemente un catalizador metálico seleccionado entre el grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos. Más preferentemente, los metales son NiMo o CoMo, opcionalmente con metales adicionales de Mn, Fe, Pd, Pt. Lo más preferentemente, el catalizador es NiMo. Preferentemente, el catalizador de hidrotratamiento está soportado, en el que los soportes son laterita, bauxita, dióxido de titanio, carbón activo, sílice y/o alúmina, lo más preferentemente carbón activo, sílice y alúmina.

Lo más preferentemente, el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de NiMo sobre un soporte de alúmina.

En una realización preferente, el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de hidrotratamiento sulfurado.

**Etapa final de hidrodesoxigenación**

Se lleva a cabo preferentemente una etapa de hidrodesoxigenación (HDO) final a una presión de gas hidrógeno que varía de 0,1 a 20 MPa, preferentemente de 1 a 15 MPa, más preferentemente de 2 a 10 MPa. La temperatura varía de 100 a 500 ºC, preferentemente de 150 a 400 ºC, más preferentemente de 200 a 350 ºC. El caudal, WHSV, varía preferentemente de 0,1 a 10 1/h, más preferentemente de 1 a 5 1/h de WHSV, lo más preferentemente de 1 a 3 1/h de WHSV.

La desoxigenación de aceites/grasas de plantas y grasas animales con hidrógeno (HDO) usa mucho más hidrógeno y al mismo tiempo libera una cantidad considerable de calor. El calor se produce en las reacciones de desoxigenación y en la hidrogenación de dobles enlaces. Diferentes materias primas producen cantidades considerablemente diferentes de calor de reacción. Las variaciones del calor de reacción producido dependen principalmente de la hidrogenación de dobles enlaces y por lo tanto las fuentes de alimentación tales como aceite de palma o 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 dependiendo de la fuente de bioaceite o grasa.

Con el fin de controlar el aumento de temperatura en los lechos del catalizador, la materia prima reciente se divide por lo general entre varios lechos de catalizador y el producto hidrotratado se recicla a través de los lechos de reactor en serie.

Debido a la reacción bimolecular de cetonización, es preferente usar en la presente invención una alimentación de ácidos grasos tan concentrada como sea posible. Sin embargo, se puede usar cierta dilución de reciclado de producto, si fuera necesario. De acuerdo con la presente invención, la relación (reciclado de producto)/(alimentación reciente) es preferentemente de 0 a 5, más preferentemente de 0 a 1. El término "producto" pretende indicar cualquier flujo interno del proceso que es apropiado para dirigirse de vuelta al proceso como reciclado.

En una realización preferente, la materia prima comprende además un diluyente que contiene reciclado de producto.

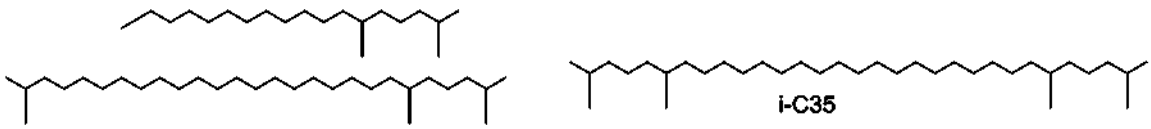
Otra forma preferente de manejar el calor de reacción en la presente invención es usar condiciones de reacción que únicamente desoxigenen parcialmente los triglicéridos o los ácidos grasos o los derivados de ácidos grasos. Este enfoque también es preferente para la cetonización de ácidos grasos debido a que la desoxigenación eficaz también destruye los grupos carboxílicos en los ácidos grasos y por lo tanto el material de partida para la reacción de cetonización. La cetonización se puede realizar usando una adición de hidrógeno menor que el consumo químico teórico de hidrógeno necesario para completar la desoxigenación, especialmente si se aplica una etapa de hidrodesoxigenación final distinta. La relación preferente de hidrógeno con respecto a materia prima es de 100 a 600 Nl/l, más preferentemente de 100 a 300 Nl/l, lo más preferentemente de 130 a 250 Nl/l, tal como de 150 a 230 Nl/l.

En una realización, la cetonización de ácidos grasos se lleva a cabo en el primer lecho de catalizador de múltiples lechos de catalizador en serie. Los lechos de catalizador se pueden ubicar en el mismo reactor presurizado o en diversos reactores presurizados. En otra realización, la cetonización de ácidos grasos se lleva a cabo en la primera zona de reacción y la hidrodesoxigenación y/o hidrogenación finales se completan en la siguiente zona de reacción. Usando este procedimiento, se puede realizar de forma eficaz la producción conjunta de componentes de aceite de base y componentes de biocombustible. Después del lecho de catalizador, la corriente de producto se enfría opcionalmente usando un intercambiador de calor o una alimentación reciente más fría. Durante la etapa de hidrodesoxigenación final, se alimenta hidrógeno en exceso a la zona reacción de acuerdo con el consumo químico de hidrógeno teórico.

**Isomerización de n-parafinas**

De forma ventajosa, es posible usar alta concentración de ácidos grasos libres, baja dilución y temperatura de reacción igual o aumentada durante la reacción de cetonización de la presente invención. Las n-parafinas obtenidas se convierten en alcanos ramificados de diesel y de intervalo de aceite de base usando isomerización, con un alto rendimiento de componentes de aceite de base. La isomerización de los componentes de aceite de base y los compuestos de diesel se puede realizar en el mismo reactor o en reactores distintos. El aceite de hidrocarburo formado a través de este proceso es bioaceite de base de alta calidad y componente de diesel renovable y/o opcionalmente biocombustible de propulsión a chorro y/o biogasolina. La formación de componentes de aceite de base se lleva a cabo preferentemente a baja presión, alta temperatura y baja cantidad de hidrógeno. La presión y la temperatura de la zona de reacción de cetonización se seleccionan preferentemente para mantener al menos parte de dicha materia prima en fase líquida. De ese modo, no existe la necesidad de vaporización previa de los ácidos grasos que da como resultado ninguna circulación de gas vehículo a alto flujo. Esto permite el uso de unidades operacionales más pequeñas.

Las n-parafinas formadas por hidrodesoxigenación de cetonas se pueden hidroisomerizar y producir iso-parafinas de ramificación corta (C1-C3).




La isomerización de parafinas C24-C43 a isoparafinas se lleva a cabo preferentemente con el fin de mejorar las propiedades de flujo en frío de los compuestos producidos. La hidroisomerización de parafinas de diesel se conoce y se lleva a cabo por lo general usando catalizadores difuncionales de metales nobles, preferentemente catalizadores de SAPO o ZSM a una temperatura de reacción de 300-400 ºC, una presión de 20-40 bar (2-4 MPa) y una velocidad espacial WHSV de 0,5 a 2 $h^{-1}$ con hidrógeno.

La isomerización de n-parafinas no tiene tanta necesidad de hidrógeno, pero es importante que las olefinas formadas por craqueo (reacción secundaria) se hidrogenen rápidamente. Sin una rápida saturación de las olefinas, se observa coquización del catalizador.

Debido a la mayor longitud de las cadenas de las n-parafinas de intervalo de aceite de base (C24-C43) en comparación con las parafinas de diesel (número de carbonos por lo general inferior a 24), la isomerización es más exigente. Con el fin de obtener unas buenas propiedades de flujo en frío de las n-parafinas (C24-C43) se necesita una isomerización más exigente. Al mismo tiempo, la probabilidad de craqueo es mayor cuando las n-parafinas son más largas. Por otra parte, cuando se rompe una molécula C24-C43, se producen excelentes moléculas de diesel y combustible de propulsión a chorro, pero cuando se rompen moléculas en el intervalo del diesel, se producen en su lugar moléculas de gasolina de baja graduación y componentes de gas.

En otro aspecto de la invención, después de aumentar la longitud de cadena de hidrocarburo y de la hidrodesoxigenación adicional, el método comprende además la etapa de (iv) introducir el material resultante en una

unidad de isomerización en la que se forma una mezcla de hidrocarburos ramificados, y (v) separar de dicha mezcla los hidrocarburos adecuados para su uso como componentes de aceite de base que tienen un intervalo de número de carbonos de C24-C43 de los hidrocarburos adecuados para su uso como componentes de combustible que tienen un intervalo de número de carbonos de C5 a C20.

De forma ventajosa, debido al proceso de producción integrado, se requieren menos operaciones unitarias y menos etapas de reacción lo que hace la producción más eficaz que anteriormente.

La presente invención se ilustra además con los siguientes ejemplos no limitantes.

**Ejemplos**

Ejemplo 1

Se sometió a hidrotratamiento una composición, que consistía en ácido graso esteárico saturado (derivado de aceite vegetal), diluido con alimentación conjunta parafínica en una proporción de 1:1. El tratamiento se llevó a cabo en tres condiciones diferentes (ensayos 1-3) en presencia de un catalizador de NiMo sulfurado sobre soporte de alúmina. WHSV y la relación de hidrógeno con respecto hidrocarburos se calculan a partir de la cantidad de alimentación de ácido graso saturado en el recipiente. Las condiciones de proceso y los rendimientos de distribución de hidrocarburos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de proceso en hidrotratamiento y distribución del producto

| | | **Reactor** | | **Condiciones** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ensayo | Catalizador | Temp. | Presión | $H_2$/HC | WHSV | ≥ C24 | C11-C23 |
| | | ºC | MPa | N l/l | 1/h | % | % |
| **1** | NiMo+S | 365 | 0,40 | 150 | 0,50 | 1,1 | 92,7 |
| **2** | NiMo+S | 365 | 0,20 | 150 | 0,50 | 5,1 | 89,8 |
| **3** | NiMo+S | 365 | 0,25 | 100 | 0,50 | 13,6 | 81,4 |

Los productos obtenidos se analizaron mediante cromatografía de gases. Se identificaron cetonas en los cromatogramas de gases, lo que indica que se forman parafinas lineales de alto peso molecular a través de reacciones de cetonización.

Ejemplo 2

Se sometió a hidrotratamiento una mezcla de ácido graso esteárico saturado (30 % en peso) (derivado de aceite vegetal), y aceite de colza (70 % en peso). El tratamiento se llevó a cabo en presencia de un catalizador de NiMo sulfurado (sobre soporte de alúmina) en las condiciones que se muestran en la tabla 2. La distribución de hidrocarburos de los productos formados se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de proceso en hidrotratamiento y distribución del producto

| | | **Reactor** | | **Condiciones** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ensayo | Catalizador | Temp. | Presión | $H_2$/HC | WHSV | ≥ C24 | C11-C23 |
| | | ºC | MPa | N l/l | 1/h | % | % |
| **1** | NiMo+S | 365 | 0,7 | 200 | 0,5 | 29,5 | 57,5 |

Los productos obtenidos se analizaron mediante cromatografía de gases. Se identificaron cetonas en los cromatogramas de gases, lo que indica que se forman parafinas lineales de alto peso molecular a través de reacciones de cetonización.

Los ejemplos anteriores muestran que es posible producir conjuntamente componentes de hidrocarburo de intervalo de diesel conjuntamente con componentes de aceite de base en las mismas condiciones de reactor usando solo un catalizador de hidrotratamiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para aumentar la longitud de cadena de hidrocarburo, que comprende las etapas de:

(i) proporcionar una materia prima que comprende ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos con una longitud de cadena de hidrocarburo inferior a C23, y
(ii) introducir dicha materia prima con un caudal de 0,1 a 10 $h^{-1}$ en una zona de reacción que tiene una temperatura de 200 a 450 ºC en la que se lleva a cabo la cetonización de dichos ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos en presencia de un catalizador de hidrotratamiento que se selecciona como un catalizador metálico en donde el metal se selecciona entre el grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos con una presión de hidrógeno de menos de 2,0 MPa, y en donde la relación de hidrógeno con respecto a materia prima es de 100 a 600 Nl/l en la zona de reacción de cetonización, y
(iii) obtener de dicha zona de reacción cetonas con una longitud de cadena de hidrocarburo de C24 a C43.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las cetonas obtenidas se hidrodesoxigenan además en una etapa de hidrodesoxigenación final para formar hidrocarburos lineales.

3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la etapa de cetonización y de hidrodesoxigenación final se lleva a cabo en la misma zona de reacción.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, en el que la etapa de hidrodesoxigenación final se lleva a cabo en una zona de reacción distinta con posterioridad a la reacción de cetonización.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la presión en la zona de reacción de cetonización es inferior a 1 MPa.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la temperatura en la zona de reacción de cetonización es de 350 a 450 ºC.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la relación de hidrógeno con respecto a materia prima es de 130 a 300 Nl/l en la zona de reacción de cetonización.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de hidrotratamiento es NiMo o CoMo.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que dicho catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de hidrotratamiento sulfurado.

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que dicho catalizador de hidrotratamiento está sobre un soporte, preferentemente sobre un soporte de carbón activado, alúmina y/o sílice.

11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-3, comprendiendo además el método:

(iv) introducir el material resultante en una unidad de isomerización en la que se forma una mezcla de hidrocarburos ramificados, y
(v) separar de dicha mezcla hidrocarburos adecuados para su uso como componentes de aceite de base que tienen un intervalo de número de carbonos de C24-C43 e hidrocarburos adecuados para su uso como componentes de combustible que tienen un intervalo de número de carbonos de C5 a C20.