

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 057**

51 Int. Cl.:

<b>C10G 3/00</b>	(2006.01) <b>B01J 23/46</b>	(2006.01)
<b>C10G 45/02</b>	(2006.01) <b>B01J 23/72</b>	(2006.01)
<b>C10G 45/58</b>	(2006.01) <b>B01J 23/75</b>	(2006.01)
<b>C10G 65/04</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/06</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/28</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/34</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/36</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/42</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/44</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2008** **E 08166739 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016** **EP 2177587**

54 Título: **Desoxigenación de materiales de origen biológico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.12.2016**

73 Titular/es:  
**NESTE OYJ (100.0%)**  
**Keilaranta 21**  
**02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:  
**HARLIN, ELINA;**  
**TURUNEN, HELKA;**  
**SELIN, JOHAN-FREDRIK;**  
**TIITTA, MARJA y**  
**LASHDAF, MOHAMED**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 595 057 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

Desoxigenación de materiales de origen biológico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para la desoxigenación de materiales de origen biológico y en particular a la eliminación de oxígeno a partir de compuestos orgánicos derivados de biomasa con monóxido de carbono, para producir hidrocarburos lineales y ramificados apropiados como biocombustibles o como mezcla de las existencias o componentes para biocombustibles, tales como gas, gasolina, combustible diésel y combustible de aviación, así como solventes. La presente invención también se refiere a un método para la fabricación de hidrocarburos parafínicos a partir de material de partida de origen biológico. La invención proporciona además un método alternativo para la fabricación de biocombustibles de alta calidad o mezclas de las existencias o componentes de biocombustibles a base de materiales biológicos de partida.

Antecedentes de la invención

15 Los intereses ambientales y una creciente demanda de biocombustibles estimulan a los productores de combustible a emplear más intensamente fuentes renovables disponibles para la sustitución de los suministros a base de petróleo. En la fabricación de los combustibles diésel, el interés principal se ha concentrado en los aceites vegetales y grasas animales que comprenden triglicéridos de ácidos grasos. Las cadenas de hidrocarburos largas, rectas y sobre todo saturadas de ácidos grasos corresponden químicamente a los hidrocarburos presentes en los combustibles diésel. Sin embargo, los aceites vegetales ordenadas muestran propiedades inferiores, particularmente de alta viscosidad y mala estabilidad, y por lo tanto su uso en combustibles para el transporte es limitado.

20 Los enfoques convencionales para la conversión de aceites vegetales u otros materiales naturales que contienen ácidos grasos y derivados de ácidos grasos en combustibles líquidos comprenden procesos tales como la transesterificación, hidrot ratamiento catalítico, hidro craqueo, craqueo catalítico sin hidrógeno y craqueo térmico. Por lo general, los triglicéridos que forman el componente principal en los aceites vegetales, se convierten en los correspondientes ésteres por la reacción de transesterificación con un alcohol en presencia de catalizadores. El producto obtenido es el éster alquílico de ácido graso, más comúnmente éster metílico de ácido graso (FAME). Sin embargo, las malas propiedades a baja temperatura de FAME, que resultan de la naturaleza de cadena lineal de la molécula, limitan su uso más amplio en regiones con condiciones climáticas más frías. Por lo tanto, se necesitan enlaces dobles con el fin de crear propiedades de flujo en frío incluso soportable. Los dobles enlaces carbono-carbono y grupos éster disminuyen la estabilidad de ésteres de ácidos grasos, que es una de las principales desventajas de la tecnología de transesterificación. Además, también se sabe generalmente que la presencia de oxígeno en ésteres resulta en emisiones no deseadas y más altas de NOx en comparación con los combustibles diésel convencionales.

35 Muchos compuestos orgánicos derivados de biomasa podrían ser apropiados como combustibles o sus componentes, siempre que se reduzca su contenido de oxígeno. Esto es especialmente cierto con ácidos grasos derivados de triglicéridos tanto de origen animal como vegetal. El oxígeno puede ser eliminado por reacciones de hidrodeseoxigenación, pero la necesidad de hidrógeno es a menudo excesiva. La hidrodeseoxigenación de aceites y grasas derivadas de material biológico a hidrocarburos apropiados como componentes de los combustibles diésel se lleva a cabo por lo general en presencia de hidrógeno y un catalizador en condiciones de hidrop rocesamiento controladas.

40 Durante la hidrodeseoxigenación los oxogrupos se hacen reaccionar con hidrógeno y se eliminan a través de la formación de agua. La reacción de hidrodeseoxigenación requiere cantidades relativamente altas de hidrógeno. Debido a las reacciones altamente exotérmicas el control del calor de reacción es extremadamente importante. La temperatura de reacción innecesariamente alta, el control insuficiente de la temperatura de reacción e innecesariamente baja disponibilidad de hidrógeno en la corriente de suministro causa la formación de los productos de reacción secundarios no deseados y la coquización del catalizador. Las reacciones secundarias, tales como craqueo, polimerización, cetonización, ciclación y aromatización disminuyen el rendimiento y tienen un impacto negativo en las propiedades del producto, tales como la fracción diésel. El suministro insaturado y ácidos grasos libres en aceites y grasas triglicéridos derivados de materiales biológicos también pueden promover la formación de compuestos de peso molecular pesados.

50 La patente de los Estados Unidos 5,705,722 describe un proceso para la producción de aditivos de combustible diésel por la conversión de aceites y grasas derivadas a partir de material biológico en hidrocarburos saturados bajo condiciones de hidrop rocesamiento. El proceso funciona a altas temperaturas y produce n-parafinas y otros hidrocarburos. El producto tiene un número de cetano elevado, pero propiedades de flujo malas en frío, que limitan la cantidad de producto que puede ser mezclada en el combustible diésel convencional en el tiempo de verano y evitar su uso durante el invierno.

- Un proceso de dos etapas se revela en la Patente FI 100248 para la producción de destilados medios a partir de aceites vegetales por ácidos grasos hidrodesoxigenados o triglicéridos de origen de aceite vegetal utilizando catalizadores de eliminación de azufre comerciales para dar n-parafinas, seguido de isomerización de dichas n-parafinas utilizando metal que contiene tamices moleculares o zeolitas para la obtención de parafinas de cadena ramificada. El hidrot ratamiento se lleva a cabo a temperaturas de reacción bastante altas de 330 a 450°C. Los ácidos grasos hidrodesoxigenados a esas temperaturas conducen a una vida del catalizador reducida resultante de la coquización y formación de productos secundarios.
- EP 1 396 531 describe un proceso alternativo que contiene al menos dos etapas, siendo la primera una etapa de hidrodesoxigenación y siendo el segundo una etapa de hidroisomerización utilizando el principio de flujo a contracorriente. Materia prima biológica que contiene ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos sirve como la materia prima. El proceso también puede comprender prehidrogenación y etapas de separación opcionales.
- La descarboxilación de ácidos carboxílicos a hidrocarburos poniendo en contacto ácidos carboxílicos con catalizadores heterogéneos fue sugerido por Maier, W. F. et al.: *Chemische Berichte* (1982), 115(2), 808-12. Maier et al., los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>C<sub>3</sub> y Pd/SiO<sub>2</sub> probados para la descarboxilación de varios ácidos carboxílicos. Durante la reacción se hicieron pasar los vapores de la sustancia reaccionante a través de un lecho catalítico, junto con hidrógeno. El hexano representa el principal producto de la descarboxilación del compuesto ensayado ácido heptanoico.
- Las materias primas biológicas a menudo contienen varias impurezas, tales como compuestos de metales, nitrógeno orgánico, azufre o compuestos que contienen fósforo, siendo dichos compuestos conocidos inhibidores de catalizador y venenos del catalizador, que reducen inevitablemente, la vida útil de los catalizadores y que requiere la regeneración o reemplazo del catalizador más frecuente. Los metales en aceites y grasas derivadas de material biológico tienden a acumularse en las superficies del catalizador y cambian la actividad del catalizador. El bloqueo de los sitios activos de los catalizadores de metales por lo general disminuye la actividad de los catalizadores. Los metales también pueden promover algunas reacciones secundarias.
- La hidrólisis de triglicéridos produce también diglicéridos y monoglicéridos, que son productos parcialmente hidrolizados. Los diglicéridos y monoglicéridos son compuestos de superficie activa, que pueden formar emulsiones y hacer separaciones líquido/líquido de agua y aceite más difícil. Los aceites y grasas derivados de material biológico también pueden contener otras impurezas de superficie activa similares a glicéridos como los fosfolípidos que contienen fósforo en sus estructuras, tales como lecitina. Los fosfolípidos son materiales similares a goma, que pueden ser perjudiciales para los catalizadores. Los aceites y grasas naturales también contienen componentes no glicéridos. Estas son entre otras ceras, esteroides, tocoferoles y carotenoides, algunos metales y compuestos orgánicos de azufre, así como compuestos orgánicos de nitrógeno. Estos compuestos pueden ser perjudiciales para los catalizadores o plantear otros problemas en el procesamiento.
- Los aceites y grasas derivados de material biológico pueden contener ácidos grasos libres, que se forman durante el procesamiento de aceites y grasas a través de la hidrólisis de los triglicéridos. Los ácidos grasos libres son una clase de componentes problemáticos en los aceites y grasas bio, siendo su contenido típico entre 0 y 30% en peso. Los ácidos grasos libres son corrosivos en su naturaleza, pueden atacar los materiales de unidades de proceso y catalizadores y, en presencia de impurezas de metales que pueden promover reacciones secundarias como la formación de carboxilatos de metal. Debido a que los ácidos grasos libres contenidos en aceites y grasas derivados de material biológico, la formación de compuestos de peso molecular pesados durante el procesamiento se incrementa significativamente en comparación con la materia prima de triglicéridos que tienen sólo bajas cantidades de ácidos grasos libres, por lo general por debajo de 1% en peso.
- La composición de ácidos grasos y el tamaño y grado de saturación de los ácidos grasos pueden variar considerablemente en los suministros de origen diferente. El punto de fusión de aceites y grasas derivados de material biológico es principalmente una consecuencia del grado de saturación. Las grasas son más saturadas que los aceites líquidos y en este sentido necesitan menos hidrógeno para la hidrogenación de dobles enlaces. Los dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos contribuyen también a diferentes tipos de reacciones secundarias, tales como oligomerización, polimerización, ciclación, aromatización y reacciones de craqueo, que desactivan el catalizador, aumentan el consumo de hidrógeno y reducen el rendimiento de diésel.
- La desoxigenación de aceites y grasas vegetales y aceites y grasas animales con el hidrógeno requiere más cantidad de hidrógeno y al mismo tiempo libera cantidades significativas de calor. El calor se produce a partir de reacciones de desoxigenación y de la hidrogenación del doble enlace. Las diferentes materias primas producen significativamente diferentes cantidades de calor de reacción. La variación en el calor de reacción producido depende principalmente de la hidrogenación del doble enlace. La cantidad promedio de dobles enlaces en una molécula de triglicérido puede variar de aproximadamente 1.5 a más de 5 dependiendo de la fuente de aceite o grasa.
- El monóxido de carbono se ha utilizado para la reducción de hierro y otros minerales durante mucho tiempo, y también en el campo de las reacciones de reducción química orgánica con monóxido de carbono son conocidos.

En la referencia: Thomson, W.J. and Laine, R.M., Homogeneous catalytic reduction of benzaldehyde with carbon monoxide and water. Aplicaciones de la reacción de desplazamiento de agua-gas. ACS Symposium Series (1981) 152 (Catal. Act. Carbon Monoxide), 133-45, se reveló el uso de  $Rh_6(CO)_{16}$ ,  $Fe_3(CO)_{12}$  y  $Ru_3(CO)_{12}$  como catalizadores para el estudio de la cinética de reducciones de benzaldehído con  $CO - H_2O$ .

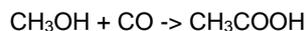
5 GB 335 543 revela un método para la hidrogenación destructiva de materiales carbonosos como el carbón donde dicho material se trata con monóxido de carbono en presencia de agua y un catalizador que contiene hidróxido férrico e hidróxido de aluminio, a temperatura y presión elevada, para dar una masa, que se trata posteriormente con hidrógeno para dar hidrocarburos de punto de ebullición inferiores en un grado considerable.

10 US 4,038,172 se refiere a un método para la eliminación de oxígeno a partir de carbón, lignina y materiales celulósicos, donde dichos materiales se ponen en contacto con monóxido de carbono en presencia de agua y arcilla roja como catalizador, a temperatura y presión elevada, para producir sustancias orgánicas de peso molecular bajo. La arcilla roja contiene  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ;  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$ .

15 Parmon, V. N., Catalytic technologies for energy production and recovery in the future, Catalysis Today 35 (1997) 153-162 enseña un método donde en la primera etapa un alcohol se convierte con monóxido de carbono a un ácido carboxílico mediante el cual se adiciona oxígeno para el compuesto y no se elimina de este. Un catalizador que contiene una aleación bimetálica RhCu sobre carbono se menciona como catalizador apropiado para la carbonilación de fenol. En la segunda etapa se elimina el oxígeno por descarboxilación. Las partículas finamente dispersas de aleaciones de PtPd o RuPd son apropiadas como catalizadores para la descarboxilación de ácido benzoico al benceno.

20 US 2007/01331579 se refiere a un proceso para la producción de aceite de base saturada, comprendiendo dicho proceso la oligomerización de un suministro que comprende ácidos carboxílicos y derivados de los mismos en presencia de un catalizador que contiene arcilla catiónica, preferiblemente zeolita para producir productos de peso molecular más pesados, que posteriormente se hidroxigenan o descarboxilan en presencia de catalizadores apropiados.

25 De acuerdo con la literatura, el monóxido de carbono reacciona con alcoholes, éteres y ésteres para dar ácidos carboxílicos. Los catalizadores apropiados son catalizadores de rodio y cobalto en presencia de yodo. Esta reacción es, por ejemplo, la base para la producción comercial de ácido acético, tal como se presenta en la siguiente fórmula:



30 Basándose en lo anterior se puede ver que existe una evidente necesidad de un método alternativo para la desoxigenación de materiales de origen biológico y también para un método para disminuir el consumo de hidrógeno cuando la conversión de materia prima derivada de biomasa a hidrocarburos, apropiados como biocombustible.

#### Objeto de la invención

Un objeto de la invención es un método para la desoxigenación de materiales de origen biológico utilizando monóxido de carbono.

35 Un objeto adicional de la invención es un método para la eliminación de oxígeno a partir de materiales de origen biológico con monóxido de carbono, para producir hidrocarburos apropiados como biocombustibles o como mezcla de las existencias o componentes para los biocombustibles o como solventes.

Un objeto adicional de la invención es un método para la fabricación de hidrocarburos parafínicos a partir de materiales de origen biológico.

40 Otro objeto de la invención es un método alternativo para la fabricación de biocombustibles de alta calidad o mezclas de las existencias o componentes para los biocombustibles, o solventes.

Un objeto adicional de la invención es un método alternativo para la fabricación de diésel de alta calidad representa hidrocarburos a partir de aceites y grasas de origen biológico con una disminución de consumo de hidrógeno y con un alto rendimiento de diésel.

45 Los rasgos característicos del método de acuerdo con la invención se proporcionan en las reivindicaciones.

#### Definiciones

Biocombustible significa combustible derivado de materiales de origen biológico, tal como cualquier biomasa.

En este documento, el hidroprocesamiento se entiende como procesamiento catalítico del material orgánico por todos los medios de hidrógeno molecular.

5 En este documento, hidrotratamiento se entiende como un proceso catalítico por todos los medios de hidrógeno molecular, que elimina oxígeno de compuestos oxigenados orgánicos como agua (hidrodesoxigenación, HDO), azufre a partir de compuestos orgánicos de azufre como sulfuro de dihidrógeno (H<sub>2</sub>S) (hidrodesulfuración, HDS), nitrógeno a partir de compuestos orgánicos de nitrógeno como amoníaco (NH<sub>3</sub>) (hidrodesnitrogenación, HDN) y halógenos, tales como cloruro de compuestos de cloruro orgánicos como ácido clorhídrico (HCl) (hidrodecloración, HDCI), por lo general bajo la influencia de un catalizador.

En este documento, la desoxigenación con monóxido de carbono se entiende que significa la eliminación de oxígeno con la ayuda de monóxido de carbono (CO) a partir de moléculas orgánicas, tales como derivados de ácidos grasos, alcoholes, cetonas, aldehídos o éteres sin hidrógeno añadido.

10 En este documento, la hidrodesoxigenación de los triglicéridos u otros derivados de ácidos grasos o ácidos grasos se entiende que significa la eliminación de oxígeno carboxilo como agua por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador. En este documento, hidrocrqueo se entiende como la descomposición catalítica de los materiales de hidrocarburos orgánicos utilizando hidrógeno molecular a altas presiones.

15 En este documento, hidrogenación significa saturación de los dobles enlaces carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

En este documento, las n-parafinas significan alcanos normales o alcanos lineales que no contienen cadenas laterales.

En este documento, las isoparafinas significan alcanos que tienen una o más cadenas alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> laterales, por lo general cadenas laterales de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, por lo general mono-, di-, tri- o tetrametilalcanos.

20 Se debe entender que el suministro (suministro total) comprende suministro fresco y, opcionalmente, al menos un agente de dilución.

El intervalo de ebullición típico de gas es desde -162 a 40°C y por lo general el gas comprende hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

El intervalo de ebullición típico de la gasolina es desde 40 a 210°C y por lo general la gasolina comprende hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>.

25 Por lo general, el combustible de aviación comprende hidrocarburos C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, y por lo general el punto de ebullición inicial está en el intervalo de 130 a 160°C y el punto de ebullición final en el intervalo de 220 a 300°C.

El intervalo de ebullición típico de combustible diésel es 160 a 360°C y el combustible diésel por lo general comprende hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>28</sub>.

Por lo general, los solventes comprenden hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>.

30 Las temperaturas de ebullición se refieren a temperaturas por debajo de las presiones atmosféricas normales a menos que se indique otra cosa.

#### Resumen de la invención

35 La presente invención está dirigida a un método para la desoxigenación de materia prima que comprende materiales de origen biológico, el método comprende poner en contacto la materia prima con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que comprende un metal, en presencia de agua en condiciones alcalinas a una temperatura desde 200 a 300°C y bajo una presión de 1 a 100 bar, para producir hidrocarburos como se define en la reivindicación 1. Los hidrocarburos resultantes son útiles como biocombustibles de alta calidad y, como mezcla de las existencias o componentes para combustibles de alta calidad, así como solventes. En particular, se obtienen componentes de hidrocarburos útiles como combustible diésel, así como componentes apropiados como gas, 40 gasolina y combustible de aviación y como mezcla de las poblaciones de dichos combustibles.

Opcionalmente, los hidrocarburos obtenidos se isomerizan en condiciones suficientes para efectuar la isomerización o los hidrocarburos obtenidos están opcionalmente hidroacabados a las condiciones suficientes para efectuar hidroacabado.

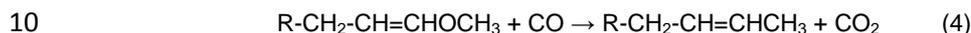
#### Descripción detallada de la invención

45 Sorprendentemente, se encontró que el monóxido de carbono puede ser utilizado para la desoxigenación de material de origen biológico, tal como materia prima derivada de biomasa para producir hidrocarburos apropiados como biocombustibles o como mezcla de las existencias o componentes para combustibles de alta calidad, o como solventes. El monóxido de carbono actúa como un agente reductor para eliminar el oxígeno de las moléculas, lo que resulta en los hidrocarburos deseados, en particular hidrocarburos parafínicos.

La presente invención se basa en una reacción de desplazamiento de agua-gas simultánea (1) y la reacción de desoxigenación y también puede implicar la reacción Boudouart (2). Las reacciones se revelan a continuación:



- 5 Las posibles reacciones relacionadas con la reducción con monóxido de carbono se presentan a continuación utilizando éster metílico de aceite de colza como un ejemplo. Se deja que el éster metílico de aceite de colza reaccione con monóxido de carbono mediante por lo cual el oxígeno se resta del grupo carbonilo (3), seguido de la eliminación del oxígeno del enlace éter (4):



Los cálculos termodinámicos basados en las reacciones (3) y (4) también confirmaron que cuando estas reacciones se llevan a cabo al mismo tiempo el equilibrio está en el lado del producto ya a temperaturas moderadas a presión atmosférica.

- 15 La presente invención proporciona medios para el uso de monóxido de carbono como un agente reductor en material mejorado de origen biológico y en particular materia prima derivada de biomasa, tal como ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>, ésteres C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>, alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>, aldehídos C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> y éteres C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> para biocombustibles o para componentes de combustibles o para solventes.

- 20 El monóxido de carbono es un agente reductor bastante fuerte con varias aplicaciones industriales en la industria química. En las refinerías de petróleo está disponible por ejemplo de los procesos de reformado con vapor, donde el metano y el agua se utilizan para la producción de hidrógeno y CO, que por lo general se hace reaccionar adicionalmente con CO<sub>2</sub>. El monóxido de carbono también se puede obtener convenientemente por ejemplo como un producto secundario de los procesos que utilizan material de residuos de biomasa, de la oxidación parcial de hidrocarburos y de los procesos de fabricación de hidrógeno.

- 25 El método de acuerdo con la presente invención para la desoxigenación de materia prima que comprende materiales de origen biológico comprende las etapas donde la materia prima se pone en contacto con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que comprende un metal, en presencia de agua en condiciones alcalinas a una temperatura de 200 a 300°C y bajo una presión de 1 a 100 bar, para producir hidrocarburos como se define en la reivindicación 1.

- 30 Se permite que la materia prima derivada de la biomasa se haga reaccionar con monóxido de carbono en condiciones suficientes para efectuar la desoxigenación para producir hidrocarburos, particularmente hidrocarburos parafínicos.

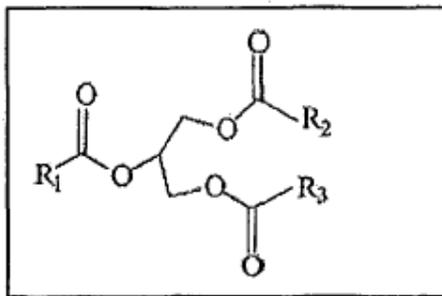
Opcionalmente, los hidrocarburos son isomerizados u opcionalmente los hidrocarburos están sometidos a hidroacabado.

- 35 Los hidrocarburos resultantes se separan en fracciones o componentes útiles como biocombustibles de alta calidad y, como la mezcla de las existencias o componentes para combustibles de alta calidad, o como solventes, particularmente como combustible diésel, gas, gasolina y combustible de aviación.

#### Materia prima

- 40 Los materiales de origen biológico (materiales derivados de biomasa), tal como ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>, ésteres C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>, alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>, aldehídos C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> y éteres C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> se utilizan adecuadamente como la materia prima en el método de acuerdo la invención. La materia prima comprende aceites y/o grasas procedentes de fuentes biológicas y renovables, por ejemplo, grasas y aceites procedentes de plantas y/o animales y/o pescado y/o insectos y compuestos derivados de ellos, así como aceites y grasas y aceites obtenidos a partir de procesos microbiológicos. Dichos aceites y grasas comprenden por lo general ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, derivados de los mismos, tales como ésteres de ácidos grasos, así como triglicéridos de ácidos grasos o combinaciones de los mismos. Los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos, tales como ésteres se pueden producir por hidrólisis de dichos aceites y grasas o por sus reacciones de fraccionización o transesterificación de triglicéridos o por procesos microbiológicos que utilizan algas o microbios, tales como levaduras, mohos o bacterias.

- 50 La unidad estructural básica de dicho aceite o grasa es un triglicérido, pero por lo general también diglicéridos y ácidos grasos libres están comprendidos en el mismo. El triglicérido es un triéster de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos, que tienen la estructura presentada en la siguiente fórmula I:



**Fórmula 1. Estructura de triglicérido**

En la fórmula I R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cadenas de alquilo. Los ácidos grasos encontrados en los triglicéridos naturales son los ácidos grasos casi únicamente de incluso número de carbonos. Por lo tanto, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> son por lo general grupos alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>23</sub>, principalmente grupos alquilo C<sub>11</sub>-C<sub>19</sub> y más por lo general grupos alquilo C<sub>15</sub> o C<sub>17</sub>. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> pueden contener dobles enlaces carbono-carbono. Estas cadenas de alquilo pueden ser saturados, insaturados o poliinsaturados.

Los aceites y grasas apropiados son aceites de plantas y vegetales y grasas, aceites y grasas animales, aceites de pescado y grasas y aceites obtenidos a partir de los procesos microbiológicos que utilizan algas o microbios, tales como levaduras, mohos o bacterias, y sus mezclas. Ejemplos de aceite a base de madera y otras grasas y aceites a base vegetal son aceite de semilla de colza, aceite de colza, aceite de canola, aceite de sebo, aceite de girasol, aceite de semilla de Jatropha, aceite de soja, aceite de semilla de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, así como grasas contenidas en plantas criadas por medio de la manipulación genética. Los ejemplos de aceites y grasas animales son la manteca de cerdo, sebo, aceite de tren, y grasas contenidas en la leche. Además de aceite de algas, así como grasas recicladas de la industria alimentaria y mezclas de los anteriores pueden ser mencionados.

En muchos casos, el suministro de aceite, tal como aceite vegetal crudo o grasa animal crudo no es apropiado como tal en el procesamiento debido a la alta cantidad de impurezas. Por lo tanto, el suministro se pretrata preferiblemente utilizando adecuadamente uno o más procedimientos de purificación convencionales antes de introducirlo a la etapa de desoxigenación. Ejemplos de algunos procedimientos convencionales se proporcionan a continuación. El desgomado de aceites/grasas vegetales y aceites/grasas animales se refiere a los medios para la eliminación de compuestos de fósforo, tales como fosfolípidos. Los solventes de aceites vegetales extraídos a menudo contienen cantidades significativas de las gomas, que son principalmente fosfolípidos.

El desgomado se realiza por lo general por lavado del suministro a temperaturas y presiones elevadas con un ácido, base y agua suave, seguido de separación de las gomas formadas. Una importante cantidad de componentes de metal, por lo general en la forma de complejos de metal-fosfátido, también se retiran desde la materia prima durante el procedimiento de desgomado.

Un suministro, que está opcionalmente desgomado o refinado de cualquier otra manera convencional, puede ser blanqueado. En el blanqueo, el suministro se calienta y se mezcla con arcilla natural o de blanqueo activadas por ácido. El blanqueo elimina diversas huellas de impurezas que quedan de otras etapas de pretratamiento, tales como clorofila, carotenoides, fosfolípidos, metales, jabones y productos de oxidación.

Opcionalmente, los dobles enlaces de las estructuras de triglicéridos del suministro pueden ser prehidrogenada a temperatura de reacción de hidrogenación reducida con NiMo u otro catalizador apropiado, antes de la desoxigenación con el fin de evitar la polimerización de doble enlace de triglicéridos insaturados.

A continuación, la etapa de desoxigenación y las etapas de isomerización e hidroacabado opcionales se describen con más detalle.

#### Desoxigenación

En la etapa de desoxigenación los componentes derivados de biomasa de la materia prima, tal como ácidos grasos, triglicéridos y otros derivados de ácidos grasos son desoxigenados con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de metal y el agua en condiciones alcalinas para producir hidrocarburos, particularmente hidrocarburos parafínicos.

Las condiciones de desoxigenación incluyen una temperatura de 200 a 300°C, y una presión de 1 a 100 bar. En el caso de que el catalizador comprende un complejo de carbonilo de metal de la presión varía, preferiblemente, de 2 a

100 bar. Cuando el complejo de carbonilo de metal se forma *in-situ* la presión varía, preferiblemente, de 30 a 100 bar.

5 La cantidad molar de agua utilizada es  $\pm 25\%$  mol con respecto a la cantidad molar de monóxido de carbono utilizado. El monóxido de carbono se utiliza en una cantidad correspondiente a al menos la cantidad estequiométrica calculada a partir del contenido de oxígeno de la materia prima.

La etapa de desoxigenación se lleva a cabo bajo condiciones alcalinas y en particular a un pH de 7 o más de 7 (7-14). El pH de la mezcla de reacción se ajusta al intervalo deseado con hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo o una solución acuosa que lo contiene. Adecuadamente, se utiliza NaOH.

10 Ventajosamente, las condiciones de reacción en la etapa de desoxigenación se seleccionan para ser apropiadas para mantener la materia prima y los productos en fase líquida.

El tiempo de reacción típico es por lo general entre 1 y 30 horas.

De manera adecuada se pueden utilizar, por ejemplo, reactores de lecho fijo y reactores de tanque de mezcla continua.

15 La desoxigenación de los compuestos derivados de la biomasa, tales como triglicéridos facilita la descomposición de la molécula de triglicérido controlada. Los hidrocarburos ligeros y gases formados, tales como metano, etano, propano, butano y agua y CO<sub>2</sub> se separan del producto desoxigenado junto con cualquier monóxido de carbono sin reaccionar.

Catalizador de desoxigenación

20 Los catalizadores de desoxigenación apropiados se seleccionan a partir de catalizadores homogéneos y heterogéneos que comprenden un metal seleccionado del grupo que consiste de rutenio, manganeso. El metal en el catalizador está en forma de un complejo de carbonilo o como metal elemental o como óxido o una sal de nitrato o sal de halógeno y, preferiblemente, se utiliza un complejo de carbonilo de metal. Un ejemplo de un complejo de carbonilo de metal apropiado es Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. El complejo de carbonilo de metal también puede ser fabricado *in situ* en el reactor.

25 Preferiblemente, el catalizador de desoxigenación está soportado sobre un portador seleccionado de carbono, alúmina, sílica, alúmina de sílica mesoporosa, arcillas, carbonato de calcio, hidrocalcita de aluminio y hidrocalcita de magnesio. Particularmente preferiblemente se utilizan *in situ* un catalizador que comprende un complejo de carbonilo de metal en sílica o alúmina o portador de alúmina de sílica mesoporosa, o un metal elemental en el catalizador de carbono, que forma el complejo de carbonilo.

30 El complejo de carbonilo de metal se puede preparar *in situ* en el reactor desde el metal elemental, sal de metal u óxido de metal y monóxido de carbono antes de introducir las sustancias reaccionantes. El complejo de carbonilo de metal se puede formar también durante la puesta en marcha de la reacción.

35 Los complejos de carbonilo de metal se pueden preparar de varias maneras alternativas conocidas en la técnica y también están disponibles comercialmente. Las rutas de síntesis incluyen reacción directa de monóxido de carbono con metal elemental o una sal metálica o complejo metálico, carbonilación reductiva, fotólisis y reacciones de termólisis. Por ejemplo, octacarbonilo de dicobalto (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>) es obtenible a partir de la reacción de acetato de cobalto con monóxido de carbono, y decacarbonilo dimanganeso (Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>) a partir de acetato de manganeso con monóxido de carbono, utilizando trietilaluminio como agente reductor. El hexacarbonilo molibdeno (Mo(CO)<sub>6</sub>), dodecacarbonilo trihierro (Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>) y dodecacarbonilo trirrutenio (Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>) se pueden obtener a partir del correspondiente cloruro de metal con monóxido de carbono bajo presión.

40 La cantidad del catalizador de metal que se utiliza es de 0.1 a 20% en peso calculado a partir de la cantidad del suministro.

Isomerización opcional

45 La etapa de desoxigenación opcionalmente se puede seguir de una etapa de isomerización, donde los hidrocarburos, tales como n-parafinas obtenidas en la etapa de desoxigenación se convierten en productos isomerizados, tales como isoparafinas. De forma simultánea posiblemente dobles enlaces restantes se hidrogenan cuando se utiliza hidrógeno en la isomerización.

50 En la etapa isomerización opcional, el producto o una fracción obtenida de la etapa de desoxigenación se isomeriza, opcionalmente en presencia de hidrógeno, en presencia de un catalizador de isomerización en las condiciones de reacción que incluyen una presión entre 20 y 150 bar, preferiblemente entre 30 y 100 bar y una temperatura de entre 200 y 500°C, preferiblemente entre 280 y 400°C.

El catalizador de isomerización comprende un componente de hidrogenación y un soporte ácido con el portador. El componente de hidrogenación es un metal seleccionado del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente níquel, platino o paladio. El soporte ácido es adecuadamente alúmina, óxido de circonio o un tamiz molecular seleccionado de zeolitas y silicoaluminofosfatos. Alúmina, alúmina activada de cloro, sílica y óxido de circonio son portadores apropiados. Preferiblemente, el catalizador de isomerización contiene SAPO-5, SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23, mordenita o ferrierita. Los catalizadores de isomerización típicos son, por ejemplo, Pt/SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SAPO-11/SiO<sub>2</sub>. Los catalizadores de isomerización apropiados para parafinas en la mezcla de gasolina son Pt/mordenita/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado y para parafinas en el rango de destilados medios Pt/ZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZSM-23/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SAPO-11/SiO<sub>2</sub> Pt/SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mayoría de estos catalizadores requieren la presencia de hidrógeno para reducir la desactivación del catalizador.

La etapa de isomerización produce productos con más de ramificación, por lo tanto, tienen propiedades mejoradas, tales como propiedades de flujo en frío mejoradas, punto de congelación, número de cetano y número de octano, particularmente relevantes para el combustible de aviación, gasolina y combustible diésel de calidad EN590.

Hidroacabado opcional

Cuando se desean solamente hidrocarburos parafínicos, puede ser necesario hidroacabado opcional del producto obtenido de la etapa de desoxigenación para la hidrogenación de dobles enlaces restantes. El hidroacabado se puede realizar con cualquiera de los métodos de hidrogenación convencionales. Los catalizadores de hidrogenación utilizados para la hidroacabado contienen por lo general metal(es) seleccionados de níquel, paladio, platino, rodio, cobalto, molibdeno, o sus aleaciones o mezclas, y un portador seleccionado de alúmina, sílica, sílica-alúmina, arcilla o zeolita. Los metales pueden estar en forma reducida o sulfurizada en el catalizador. Las temperaturas de hidroacabado están en el rango de 50 a 400°C, preferiblemente en el intervalo de 80 a 360°C, y las presiones están en el intervalo de 10 a 150 bar.

Sorprendentemente, se encontró que el monóxido de carbono puede ser utilizado eficazmente para la desoxigenación de compuestos orgánicos derivados de biomasa que contienen oxígeno, reemplazando así el uso de hidrógeno. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de reacción relativamente bajas, donde en particular los catalizadores a base de complejos de carbonilo de metal son apropiados. Dichos catalizadores son capaces de activar el enlace carbono-oxígeno, lo que facilita la eliminación de oxígeno.

Las temperaturas de reacción significativamente más bajas se utilizan en la etapa de desoxigenación llevada a cabo de acuerdo con la presente invención que en los métodos convencionales de hidrodeseoxigenación, lo que resulta es el craqueo menos no deseado. Por lo tanto, también los ácidos grasos libres en la materia prima se pueden utilizar eficazmente en el método.

El método de acuerdo con la presente invención ofrece posibilidades de utilizar las corrientes de monóxido de carbono generalmente disponibles en refinerías de petróleo. También da lugar a un ahorro significativo en el consumo de hidrógeno, así como ahorros en inversiones y operaciones.

Además, dado que no se necesita adicionar hidrógeno en la etapa de desoxigenación se evitan las emisiones de CO<sub>2</sub> porque el hidrógeno se produce por lo general a partir de gas natural de una manera convencional lo que resulta en emisiones significativas de CO<sub>2</sub>.

Los hidrocarburos líquidos resultantes, por lo general hidrocarburos parafínicos, son útiles como biocombustibles de alta calidad y, como mezcla de las existencias o componentes para combustibles de alta calidad, sobre todo como combustible diésel, gas, gasolina y combustibles de aviación, y también como solventes.

El proceso también produce hidrocarburos isoparafínicos particularmente apropiados como combustibles de alta calidad y componentes para biocombustibles en una forma eficiente y económica a partir de material biológico y renovable y de cualquiera de sus mezclas.

La invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos, que sin embargo no pretenden limitar el alcance de la invención.

### Ejemplos

En los ejemplos, los productos líquidos/sólidos se analizaron mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas. La muestra se disolvió en tolueno caliente (CHROMASOLV Plus para HPLC, >99,9%, Sigma-Aldrich), se filtró y se inyectó en el cromatógrafo de gas. La columna de cromatografía de gas fue DB-WAX de 30 m, I.D: 0.25 mm, película: 0.5 µm.

Los valores en % de volumen dados en los ejemplos se calcularon a partir del análisis GC utilizando los factores de respuesta calibrados.

La conversión se calculó para la simplificación de la suma de ácido esteárico y estearato de metilo. Valores de conversión significa: 100 por ciento de área de ácido esteárico (GC) -por ciento de área de estearato de metilo (GC).

### Ejemplo 1

Desoxigenación de ácido esteárico

- 5 Desoxigenación de ácido esteárico (pureza 95%) (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con catalizador de carbonilo rutenio. Antes de la reacción, el reactor se cargó con 5.3 g de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  de catalizador, 24 g de ácido esteárico y 4.5 g de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio, siendo la relación molar de agua con NaOH, 30. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno para el estudio de compactación del sistema. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 30 bar, aumentando a 70 bar a temperatura de reacción de 250°C, el tiempo de reacción es 24 horas. La conversión fue del 72%. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C17	53.6 %
Parafinas totales	61.6 %
Hidrocarburos totales	69.9 %
Ésteres totales	2.5 %
Ácido esteárico	27.7 %

### Ejemplo 2

Desoxigenación del aceite de palma

- 15 La desoxigenación de 5 g de aceite de palma (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con 5.3 g de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  de catalizador. Antes de la reacción, el reactor se cargó con el catalizador, sustancia reaccionante, 4.5 g de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno para el estudio de compactación del sistema. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión deseada inicialmente de 30 bar, aumentando a 70 bar a temperatura de reacción de 250°C, siendo el tiempo de reacción es 24 horas. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C15	8.5 %
Parafinas n-C17	16.9 %
Parafinas totales	50.0 %
Hidrocarburos totales	52.3 %
Ésteres totales	1.2 %
Ácido palmítico	19.0 %
Ácido esteárico	18.6 %

### Ejemplo 3

Desoxigenación del ácido esteárico

- 25 La desoxigenación del ácido esteárico (pureza 95%) (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con catalizador de rutenio carbonilo. Antes de la reacción, el reactor se cargó con 5.3 g de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  de catalizador, 4.8 g de ácido esteárico, 4.5 g de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio, siendo la relación molar de agua con NaOH, 30. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno para el estudio de compactación del sistema. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 30 bar, aumentando a 68 bar a temperatura de reacción de 250°C, el tiempo de reacción es 24 horas. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C17	41.3 %
-----------------	--------

Parafinas totales	70.5 %
Hidrocarburos totales	71.7 %
Ésteres totales	11.7 %
Ácido esteárico	0.3 %

**Ejemplo 4**

## Desoxigenación del estearato de metilo

5 La desoxigenación del estearato de metilo (pureza 97%) (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con catalizador de rutenio carbonilo. Antes de la reacción, el reactor se cargó con 5.3 g de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  del catalizador, 5.0 g de estearato de metilo, 4.5 g de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio, siendo la relación molar de agua con NaOH, 30. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno para el estudio de compactación del sistema. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 30 bar, aumentando a 83 bar a temperatura de reacción de 250°C, el tiempo de reacción es 24 horas. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C17	27.0 %
Parafinas totales	49.2 %
Hidrocarburos totales	50.3 %
Estearato de metilo	34.0 %

10 **Ejemplo 5**

## Desoxigenación del estearato de metilo

15 La desoxigenación del estearato de metilo (pureza 97%) (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con catalizador de rutenio carbonilo. Antes de la reacción, el reactor se cargó con 5.3 g de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  de catalizador, 25.0 g de estearato de metilo, 4.5 g de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio, siendo la relación molar de agua con NaOH, 30. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno para el estudio de compactación del sistema. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 30 bar, aumentando a 83 bar a temperatura de reacción de 250°C, el tiempo de reacción es 24 horas. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C17	28.4 %
Parafinas totales	35.2 %
Hidrocarburos totales	35.8 %
Estearato de metilo	1.4 %
Ácido esteárico	58.3 %

**Ejemplo 6**

## 20 Desoxigenación del estearato de metilo

25 La desoxigenación del estearato de metilo (pureza 97%) (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con catalizador de rutenio. Antes de la reacción, el reactor se cargó con 5.3 g de Ru sobre carbono, 25.0 g de estearato de metilo, 4.5 g de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio, siendo la relación molar de agua con NaOH, 30. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno para el estudio de compactación del sistema. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 30 bar, aumentando a 74 bar a temperatura de reacción de 250°C, el tiempo de reacción es 24 horas. La conversión fue del 73.1%. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C17	26.4 %
Parafinas n-C18	2.1 %

Estearato de metilo 18.8 %

**Ejemplo 7**

Desoxigenación del estearato de metilo

5 La desoxigenación del estearato de metilo (pureza 97%) (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con catalizador de rutenio carbonilo. Antes de la reacción, el reactor se cargó con 5.3 g de  $Ru_3(CO)_{12}$  sobre portador de sílica ( $SiO_2$ ), 12.5 g de estearato de metilo, 4.5 g de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio, siendo la relación molar de agua con NaOH, 30. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno para el estudio de compactación del sistema. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 30 bar, aumentando a 83 bar a temperatura de reacción de 250°C, el tiempo de reacción es 24 horas. La conversión fue del 72%. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C17	21.6 %
Parafinas n-C18	2.3 %
Estearato de metilo	24.17 %

10 **Ejemplo 8**

Desoxigenación del ácido esteárico

15 La desoxigenación del ácido esteárico (pureza 95%) (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con catalizador de carbonilo de manganeso. Antes de la reacción, el reactor se cargó con 5.75 g de  $Mn_2(CO)_{10}$  de catalizador, 12 g de ácido esteárico, y de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio, siendo la relación molar de agua con NaOH, 30. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno para el estudio de compactación del sistema. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 30 bar, aumentando a 70 bar a temperatura de reacción de 230°C, el tiempo de reacción es 5 h. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C17	23.4 %
Parafinas totales	26.3 %
Ácido esteárico	12.0 %

**Ejemplo 9**

20 Desoxigenación del estearato de metilo

25 La desoxigenación del estearato de metilo (pureza 97%) (sustancia reaccionante) se realizó en un reactor Parr con catalizador de rutenio carbonilo. Antes de la reacción, el reactor se cargó con 5.3 g de  $Ru_3(CO)_{12}$  de catalizador, 25 g de estearato de metilo, 4.5 g de agua y 0.33 g de hidróxido de sodio, siendo la relación molar de agua con NaOH, 30. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 30 bar, llegando a 70 bar a temperatura de reacción de 300°C, el tiempo de reacción es 24 horas. Los resultados se presentan a continuación en % en volumen:

Parafinas n-C17	17.3 %
Parafinas n-C18	0.8 %
Parafinas totales	21.8 %
Olefinas	12.9 %
Hidrocarburos totales	37.2 %
Estearato de metilo	17.9 %

**Ejemplo 10**

Comparación de las actividades de los catalizadores

- 5 La comparación de las actividades de los diferentes catalizadores de carbonilo de metal se llevó a cabo en la reacción cuando se utiliza ácido esteárico como la sustancia reaccionante. La reacción se realizó en un reactor de Parr. Antes de la reacción, el reactor se cargó con el catalizador, ácido esteárico, agua e hidróxido de sodio. Después de la carga de la sustancia reaccionante, el reactor se presurizó a 80 bar de nitrógeno. A continuación, el reactor se despresurizó y se llenó con monóxido de carbono a una presión inicial de 40 bar, aumentando a 70 bar, siendo el tiempo de reacción 5 h en cada caso. Los resultados se presentan a continuación, en la Tabla 1.

Tabla 1.

Carbonilo metálico	Ru	Mo	Mo	Fe	Fe	Co	Co	Mn
Reacción T (°C)	230	230	250	230	250	230	250	230
Ácido esteárico (% de área)	30	84	19	50	55	6	35	2
Conversión (%)	70	16	81	50	65	94	45	98

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para la desoxigenación de materia prima que comprende aceites y/o grasas de origen biológico, el método comprende poner en contacto la materia prima con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que comprende un metal seleccionado de un grupo que consiste en rutenio y manganeso, en presencia de agua, en condiciones alcalinas a una temperatura de 200 a 300°C y bajo una presión desde 1 a 100 bar, para producir hidrocarburos parafínicos.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador comprende metal elemental o un complejo de carbonilo de metal o una sal de halógeno de un metal o una sal nitrato de un metal.
- 10 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el complejo de carbonilo de metal está fabricado *in situ* a partir de monóxido de carbono y el metal elemental o una sal del metal o un óxido del metal.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el catalizador está soportado sobre el portador seleccionado de carbono, alúmina, sílica, alúmina de sílica mesoporosa, arcillas, carbonato de calcio, hidrocalcita de aluminio y hidrocalcita de magnesio.
- 15 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el catalizador es un catalizador de carbonilo de metal.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la materia prima se origina de plantas o animales o peces o insectos o grasas y aceites obtenidos a partir de los procesos microbiológicos que utilizan algas o microbios o grasas y aceites contenidos en las plantas criadas por medio de la manipulación genética o grasas recicladas de la industria alimentaria o mezclas de los mismos.
- 20 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque la materia prima comprende ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> o ésteres C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> o alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> o aldehídos C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> o éteres C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> o mezclas de los mismos.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el producto o una fracción obtenida de la etapa de desoxigenación se somete a isomerización en condiciones de isomerización.
- 25 9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque las condiciones de isomerización incluyen una presión entre 20 y 150 bar y una temperatura entre 200 y 500°C y el catalizador de isomerización comprende un componente de hidrogenación y un soporte ácido con el portador.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el producto o una fracción obtenida de la etapa de desoxigenación se somete a hidroacabado en condiciones de hidroacabado.
- 30 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque las condiciones de hidroacabado incluyen unas temperaturas entre 50 y 400°C y a presiones entre 10 y 150 bar y el catalizador de hidroacabado comprende un metal sobre un portador.
12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque se obtienen los hidrocarburos útiles como combustible diésel, gas, gasolina y combustible de aviación y como solventes.