

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 357**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2012 PCT/EP2012/070055**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053754**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2012 E 12774998 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2766456**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de hidrocarburos con longitudes de cadena medias**

30 Prioridad:

10.10.2011 DE 102011115377

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

08.08.2017

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**UNGER, CHRISTOPH;
MENNE, ANDREAS;
KRAFT, AXEL y
HEIL, VOLKER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 629 357 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

Procedimiento para la obtención de hidrocarburos con longitudes de cadena medias

5 La solicitud se refiere a un procedimiento para la obtención de hidrocarburos con longitudes de cadena medias, es decir, hidrocarburos con 8 a 16 átomos de carbono. En este procedimiento se emplean compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados como material de partida y se ponen en contacto con un catalizador poroso a base de carbono a temperatura elevada. Además, la solicitud se refiere al uso de la mezcla de hidrocarburos obtenida con este procedimiento o los hidrocarburos puros obtenidos con el mismo para la producción de combustible de aviación. Los hidrocarburos con longitudes de cadena medias por un lado son materias primas esenciales para la industria química, por otro lado también existe una necesidad de hidrocarburos en particular sin oxígeno con longitudes de cadena medias como constituyente importante de queroseno para la aplicación en la navegación aérea, por ejemplo como "Drop-in-Aviation-Fuel" (Combustible de Aviación de Equivalencia Tecnológica" y en este caso en particular en forma de bio-queroseno. El bio-queroseno se obtiene de acuerdo con el estado de la técnica por ejemplo mediante hidrogenación de aceites de base bio. Según el estado de la técnica además se sabe que mediante reacción de grasas, aceites o ácidos grasos en catalizadores porosos se pueden obtener hidrocarburos líquidos o, sin embargo, de forma específica se pueden generar hidrocarburos gaseosos.

20 Por ejemplo, los documentos DE 103 27 059 A1 y EP 1 724 325 A1 desvelan procedimientos en los que se ponen en contacto material de partida que contienen grasa a temperaturas elevadas en un reactor con un lecho fijo de carbón activado. En este caso se produce una descarboxilación de los ácidos grasos contenidos, de tal manera que se generan hidrocarburos líquidos. Para conseguir los hidrocarburos gaseosos se pueden modificar los parámetros del procedimiento y, dado el caso, también el tratamiento del material de partida, de tal manera que se produzca una degradación de los materiales de partida hasta dar hidrocarburos de cadena corta gaseosos. Pero no se describe una mayor formación de hidrocarburos con longitudes de cadena medias en los documentos mencionados.

30 Es cierto que con el procedimiento de Fischer-Tropsch se pueden preparar hidrocarburos con una longitud discrecional de cadena a partir de materiales de partida que contienen grasa; no obstante, en este procedimiento el material de partida en primer lugar se degrada hasta fracciones de C₁ a partir de las cuales después se tienen que reconstruir de nuevo hidrocarburos con diferente longitud de cadena. Por consiguiente, este procedimiento va a asociado a un considerable consumo de energía y además solo es razonable en cuanto a la rentabilidad a muy gran escala.

35 J. Fu *et al.* (ACS Catalysis 2011, 1 (3), pág. 227-231) describe la descarboxilación de ácido oleico y palmitina hasta dar hidrocarburos que son adecuados para carburantes. El procedimiento descrito allí se produce en presencia de catalizadores de carbón activado a temperaturas elevadas.

40 Es un objetivo de la presente invención superar las desventajas del estado de la técnica e indicar un procedimiento con el que se puedan transformar compuestos de hidrocarburo que contienen oxígeno o mezclas de compuestos de hidrocarburo que contienen oxígeno en hidrocarburos con longitudes de cadena medias. Otro objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento para la producción de mezclas de hidrocarburos que sea adecuado para la producción de bio-queroseno.

45 Al menos uno de estos objetivos se consigue mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Otras configuraciones y perfeccionamientos son objeto de reivindicaciones dependientes y además se desprenden también de la siguiente descripción.

50 Un procedimiento para la obtención de hidrocarburos puros con longitudes de cadena medias o mezclas de hidrocarburos con una mayor proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena medias comprende las siguientes etapas:

A) En primer lugar se facilita un material de partida que contiene al menos el 50 % en peso de compuestos de hidrocarburo que contienen oxígeno insaturados. Estos compuestos de hidrocarburos insaturados presentan al menos en parte unidades estructurales que satisfacen la siguiente especificación (estas unidades estructurales se denominan en lo sucesivo fragmentos de olefina, ya que son responsables al menos en parte del carácter insaturado de los compuestos de hidrocarburos). Los fragmentos de olefina son monoinsaturados y poseen la fórmula C₁-C_xH_{2x}-CH=CH-C_yH_{2y+1}. (Fórmula I) El átomo de carbono C₁ en este fragmento de olefina marca la transición a un heteroátomo. Por consiguiente, el átomo de carbono C₁ está saturado con al menos un heteroátomo sustituido o no sustituido y dado el caso también hidrógeno. Con frecuencia, al átomo de carbono C₁ estará unido un átomo de oxígeno que a su vez entonces está unido de nuevo a un átomo de carbono (tal como por ejemplo en un éster de ácido graso, por ejemplo un glicérido) o junto con el átomo de carbono C₁ es parte de un grupo carboxilato (tal como por ejemplo en un ácido graso). Los índices x e y en la fórmula mencionada son números enteros, siendo x mayor de 1 e y mayor de 0. En otras palabras, no se trata ni de un fragmento de olefina con un doble enlace terminal ni de un fragmento de olefina en el que el doble enlace siga directamente al átomo C₁. Además, los fragmentos de olefina están caracterizados porque presentan al menos 14 átomos de carbono, en particular de 16 a 22 átomos de carbono.

En particular en el caso de materiales de partida que contienen mezclas de distintos compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados, pero dado el caso también en caso de materiales de partida que contienen solo exactamente un compuesto de hidrocarburo que contiene oxígeno que es un di- o triglicérido estarán presentes varios fragmentos de olefina diferentes. En lo sucesivo, a este respecto el fragmento de olefina con la mayor proporción molar con k_1 % en moles se denominará el componente principal K_1 . Otros fragmentos de olefina se denominarán K_2 a K_x y poseen una proporción de k_2 a k_x % en moles. Para la determinación de la proporción elevada conseguida de acuerdo con la invención de hidrocarburos de longitud de cadena media en este sentido se registran solo los fragmentos de olefina que están presentes al menos en una proporción del 5 % en moles. Mediante esta medida se consigue que sea posible una determinación sencilla de la mayor proporción, ya que los fragmentos de olefina con una menor proporción ya solo ejercen un escaso efecto sobre el espectro de producto.

Aparte del material de partida se facilita también un catalizador poroso a base de carbono con una proporción de microporos que contribuye con al menos $800 \text{ m}^2/\text{g}$ a la superficie BET; en la etapa B) del procedimiento de acuerdo con la invención se pone en contacto el material de partida en ausencia de oxígeno a una presión de 20 a 20000 hPa y a una temperatura elevada en un material de conversión con el catalizador poroso. En este sentido se ha de considerar temperatura elevada en particular una temperatura de 200-800 °C, preferentemente 300-600 °C y en particular 350-550 °C. En tales condiciones se obtiene con el material de partida seleccionado una mezcla de productos en la que la proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena medias, es decir, en particular la proporción de al menos un hidrocarburo (dado el caso puro) con 8 a 16 átomos de carbono presenta una proporción elevada.

En una subetapa C) se recoge finalmente la mezcla de productos que contiene hidrocarburos y se suministra a un equipo de separación en el que se realiza la separación del producto.

Por una proporción elevada de hidrocarburos con longitudes de cadena medias se entiende de acuerdo con la invención que en el espectro de producto está aumentada al menos la proporción de uno de los componentes con 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 o 16 o más átomos de carbono. La mayoría de las veces está aumentada la proporción de al menos dos de estos dos componentes, con frecuencia también de tres o más de tres de estos componentes. En particular, el componente con $y+3$ átomos de carbono en el espectro de producto aparece reforzado (refiriéndose y a la fórmula del fragmento de olefina que se ha indicado anteriormente). Para el componente principal K_1 y los demás componentes $K_2 - K_x$ se establece para esto en cada caso el correspondiente componente con $y+3$ más tres átomos de carbono que, por consiguiente, sirve en cierto modo de "marcador". Una mayor proporción se puede detectar de acuerdo con la invención de dos modos diferentes, dándose preferencia a la primera alternativa que se explica a continuación a causa de la accesibilidad más sencilla a los datos necesarios.

De acuerdo con la primera alternativa se determina una mayor proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena medias del siguiente modo: en primer lugar se establecen para el componente principal K_1 y cualquier otro componente K_2 a K_x al que se deba recurrir dado el caso (con una proporción de más del 5 % en moles) los compuestos de producto β alifáticos que presentan todos $y+3$ átomos de carbono (es decir, para el componente principal los compuestos de producto β_1 , para el otro componente K_2 , los compuestos de producto β_2 , etc.). En este caso se trata de los compuestos marcadores que presentan una proporción particularmente elevada, registrándose como compuestos de producto β alifáticos aparte de los compuestos saturados no ramificados solo los compuestos de producto monoinsaturados de la mezcla de productos y también solo cuando su parte en peso en la mezcla de productos asciende a más del 10 %, con respecto al compuesto de producto no ramificado saturado (contenidos menores complican el procedimiento de determinación para la mayor proporción de forma innecesaria y tampoco contribuyen de forma significativa al resultado de este procedimiento de determinación, por tanto, de forma razonada se omiten. Por tanto, los compuestos de producto β_x alifáticos con $y+3$ átomos de carbono se corresponden con un hidrocarburo que resulta de manera formal rompiendo el enlace en posición β con respecto al doble enlace en el lado opuesto al extremo de la cadena (quedando incluidos también los compuestos de producto en los que se debe realizar de manera formal todavía una hidrogenación o isomerización del doble enlace). De acuerdo con la invención se ha constatado que los compuestos con una longitud de cadena de este tipo se forman con una particular intensidad cuando se usa el material de partida que se ha mencionado anteriormente. La formación formal mediante ruptura del enlace en posición β , no obstante, en este caso no se debe entender de manera limitante, sino que se recurre a la misma únicamente para definir los compuestos de producto β_x .

Además, para el componente principal K_1 y cualquier otro componente K_2-K_x al que se deba recurrir dado el caso se establecen también los correspondientes compuestos de producto δ que presentan todos $y-1$ átomos de carbono (es decir, para el componente principal los compuestos de producto δ_1 , para otros componentes dado el caso presentes, los compuestos de producto δ_2 , etc.). También en este sentido se establecen tal como anteriormente para los compuestos de producto β los compuestos de producto alifáticos saturados no ramificados así como los compuestos de producto alifáticos monoinsaturados no ramificados, siempre que su proporción molar ascienda a más del 10 % con respecto a los compuestos de producto alifáticos saturados. Los compuestos de producto δ se refieren a un componente de producto que se forma en un grado menos intenso o no de forma intensificada y representan, por tanto, un "anti-marcador". Se corresponden con la fracción que se forma cuando se produce en posición α con respecto al doble enlace en el lado del extremo de la cadena del fragmento de producto de forma formal una

separación del enlace. De acuerdo con la invención se ha observado que estos compuestos de producto δ en el material de partida que se ha descrito anteriormente se forma en un grado particularmente reducido (con respecto a los compuestos de producto β).

5 De acuerdo con la primera alternativa para la determinación de la mayor proporción se establecen entonces en una subetapa b) para todos los compuestos de producto β_x y δ_x establecidos de este modo sus proporciones molares $n_{\beta x}$ y $n_{\delta x}$ presentes en la mezcla de producto. En el caso de un material de partida en el que están presentes un componente principal y dos componentes adicionales se establecen por tanto para los compuestos de producto β_1 , β_2 y β_3 sus proporciones $n_{\beta 1}$, $n_{\beta 2}$ y $n_{\beta 3}$ de la mezcla de productos y para δ_1 , δ_2 y δ_3 , sus proporciones $n_{\delta 1}$, $n_{\delta 2}$ y $n_{\delta 3}$.

10 De acuerdo con la primera alternativa en una subetapa c) se calcula finalmente a partir de todos los compuestos de producto β_x la proporción promediada $\overline{n_{\beta}}$ y para los compuestos de producto δ_x , la proporción promedia $\overline{n_{\delta}}$, usándose la proporción promedia de acuerdo con la fórmula para calcular el promedio número de la masa molar de un polímero, en concreto $\overline{n} = \sum_{i=1}^x k_i * n_i$. Si están presentes un componente principal y dos componentes adicionales

15 por tanto para los tres compuestos de producto de marcador β , la proporción promediada $\overline{n_{\beta}}$ se hace dependiente de la proporción molar determinada en cada caso del componente principal y de los componentes adicionales en el material de partida y asimismo para el anti-marcador, es decir los compuestos de producto δ , la proporción promediada $\overline{n_{\delta}}$ de los tres compuestos de producto anti-marcador.

20 Una mayor proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena medias (es decir hidrocarburos con 8 a 16 átomos de carbono) está presente de acuerdo con la invención cuando se cumple que $\overline{n_{\beta}} > 1,15 * \overline{n_{\delta}}$, es decir, que la proporción media del marcador sea al menos el 15 % superior que la proporción media del anti-marcador. Preferentemente se cumple que $\overline{n_{\beta}} > 1,25 * \overline{n_{\delta}}$ y de forma particularmente preferente que $\overline{n_{\beta}} > 1,5 * \overline{n_{\delta}}$, por tanto la proporción media del marcador es al menos el 25 % o el 50 % mayor que la del anti-marcador.

25 De acuerdo con una segunda alternativa se puede detectar una mayor proporción de hidrocarburos con longitud de cadena media también del siguiente modo: como anteriormente en la primera alternativa, para un material de partido dado se establecen las proporciones promediadas $\overline{n_{\beta}}$ para los compuestos de producto β_x del componente principal y de todos los componentes secundarios dado el caso presentes. A continuación se hidrogena el material de partida mediante catalizador de hidrógeno/paladio de tal manera que se reduce la proporción de los dobles enlaces en el material de partida en al menos el 95 % (establecimiento mediante el índice de yodo). Este material se hace reaccionar de forma análoga al procedimiento de acuerdo con la invención en las mismas condiciones de reacción que el material de partida no hidrogenado hasta dar una mezcla de productos en los que entonces de nuevo para los mismos compuestos de productos β como se determinaron para el material de partida no hidrogenado) se establece

30 la proporción promediada $\overline{n_{\beta}^{\#}}$. Entonces se cumple que $\overline{n_{\beta}} > 1,15 * \overline{n_{\beta}^{\#}}$ (en el caso de material de partida no hidrogenado se forma al menos el 15 % del marcador más). Preferentemente se cumple que $\overline{n_{\beta}} > 1,25 * \overline{n_{\beta}^{\#}}$ y de forma particularmente preferente que $\overline{n_{\beta}} > 1,5 * \overline{n_{\beta}^{\#}}$ (es decir que se forma al menos el 25 % o el 50 % más del marcador).

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención ofrece por primera vez la posibilidad de obtener con la escisión de compuestos tales como grasas y aceites en un catalizador que contiene carbono poroso mediante selección dirigida de material de partida elevados rendimientos en hidrocarburos con longitudes de cadena medias, es decir, hidrocarburos de 8 a 16 átomos de carbono. Los procedimientos según el estado de la técnica están diseñados en esencia para escindir grasas y sustancias similares hasta dar hidrocarburos de cadena larga o conducen a

45 productos en los que se observa en mayor medida únicamente una escisión del grupo carboxilato de ácidos grasos. Los procedimientos según el estado de la técnica por tanto se centran en particular en obtener a partir de un material de partida compuestos de hidrocarburos puros al escindirse los heteroátomos de los materiales de partida. Una escisión de enlaces carbono-carbono con frecuencia tiene lugar solo en un alcance limitado o incluso es indeseada cuando no se tiene en cuenta que las condiciones de reacción también pueden ser tan drásticas que se formen de

50 forma intensificada solo fracciones con 1 a 4 átomos de carbono. Por el contrario, no se describe que después de la escisión por ejemplo del grupo carboxilato de un ácido graso se produzca en mayor alcance (solo) otra rotura de enlace y, por consiguiente, una mayor formación de hidrocarburos con longitudes de cadena medias.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se observó además que mediante el empleo dirigido de materiales de partida que contienen dobles enlaces se obtiene un espectro de producto en el que se pueden comprender en un mayor grado los hidrocarburos que se obtienen mediante la rotura de enlaces que son adyacentes a los dobles enlaces. En otras palabras, de acuerdo con la invención se observó que mediante el empleo de materiales de

5

partida que contienen dobles enlaces se obtienen productos más cortos que en el caso del empleo de compuestos correspondientes que en lugar de un doble enlace presentan un enlace sencillo, es decir, están saturados.

De acuerdo con la invención, finalmente ha resultado que en particular los fragmentos de olefina monoinsaturados son particularmente adecuados para conseguir el espectro deseado de productos. En el caso de compuestos poliinsaturados se puede observar con frecuencia que en las condiciones existentes en la subetapa B) tiene lugar una polimerización u otras reacciones químicas de los dobles enlaces, de tal manera que en el caso del craqueo de fragmentos de olefina poliinsaturados por norma general no se puede observar una mayor formación de hidrocarburos con longitudes de cadena medias.

10

15

El espectro de producto obtenido de acuerdo con la invención se puede caracterizar de forma particularmente buena mediante las fracciones que se obtienen formalmente mediante rotura del enlace que se encuentra en posición β_1 con respecto al doble enlace. A diferencia de esto, una rotura de enlace en posición α_2 (compárese con la Figura 1) es esencia menos significativa, de tal manera que el resto de hidrocarburo que queda (hacia el extremo de la cadena) es adecuado como anti-marcador. Ya que en el material de partida está presente con frecuencia una mezcla, de acuerdo con la invención se tiene que llevar a cabo un procedimiento matemáticamente complejo para poder determinar la proporción de estas fracciones.

20

25

Para la explicación se hace referencia a las Figuras 1A a 1M. La Figura 1A muestra ácido oleico como materia de partida y los enlaces en posición α_1 , α_2 , β_1 y β_2 con respecto al doble enlace. La Figura 1B muestra la misma molécula con numeración continua de la cadena de carbono. Con el craqueo catalítico según el estado de la técnica se esperaría en una mayor medida únicamente una rotura del compuesto en posición η (compárese con la Figura 1A), de tal manera que resulta un fragmento C17 (compárese con la Figura 1C). Por el contrario, en el procedimiento de acuerdo con la invención se observa otro espectro de producto; aquí aparte de un producto con 11 átomos de carbono que se obtiene formalmente mediante escisión del enlace β_1 se observa también una mayor formación de un producto con 10 átomos de carbono que resulta formalmente mediante escisión del enlace α_1 . La Figura 1D muestra los productos que se debe esperar que resultan con la escisión del enlace α_1 , α_2 , β_1 y β_2 en la Figura 1A. De los en cada caso dos productos esperados se puede observar en este caso en particular la formación del producto en cada caso de mayor longitud de cadena, en la Figura 1D, por consiguiente la mayor formación de productos C10 y C11. Las Figuras 1E a 1H muestran los correspondientes resultados con ácido erúxico como material de partida (Figura 1E) con la numeración de acuerdo con la Figura 1F y el producto principal que se debe esperar según el estado de la técnica con craqueo catalítico, la fracción C21 (Figura 1G) así como los productos que se deben esperar con la escisión β_1 , α_1 , α_2 y β_2 (Figura 1H). De acuerdo con la invención se forma en particular C11 y C10 (escisión β_1 y escisión α_1). La Figura 1I a 1M muestran finalmente de nuevo el ejemplo con ácido palmitoleico (Figura 1I con numeración Figura 1K), el producto primario que se debe esperar según el estado de la técnica con el craqueo (Figura 1L) y los productos de escisión que resultan por escisión del enlace α_1 , α_2 , β_1 y β_2 (Figura 1M). En este caso se forman en mayor medida los fragmentos C8 y C9 mayor escisión β_1 y α_1 .

30

35

40

45

50

55

Como materiales de partida se emplean de acuerdo con la invención hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos que contienen oxígeno. Como materiales de partida cabe mencionar en particular sustancias de partida biogénicas. Caben mencionar por ejemplo lípidos y compuestos de tipo grasa, entendiéndose por sustancias de partida que contienen lípidos y/o compuestos de tipo grasa que las sustancias de partida contienen lípidos y/o constituyentes esenciales de lípidos (tales como mono- y diglicéridos) o se componen de los mismos. Los materiales de partida contienen a este respecto de acuerdo con la invención al menos el 50 % en peso de compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados, pudiéndose establecer esta proporción por ejemplo mediante cromatografía de gases. Estos compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados contienen los fragmentos de olefina que se han definido anteriormente. Para determinar ahora la proporción del componente principal y la proporción de los componentes K_2 a K_x adicionales dado el caso relevante se lleva a cabo la determinación con éster de metilo de ácido graso ("FAME") conocida por la producción de biodiesel de acuerdo con la norma EN14214. En este sentido se pueden establecer entonces también para los materiales de partida que contienen aparte de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos también otros compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados los contenidos de los fragmentos de olefina de acuerdo con la invención.

60

65

Los compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados pueden ser compuestos no ramificados o ramificados. Con frecuencia existe una elevada proporción de compuestos ramificados, ya que la proporción de los triglicéridos con frecuencia será elevada. Además, también distintos fragmentos de olefina contenidos en los materiales de partida individuales pueden estar por completo no ramificados o pueden estar presentes, aparte de no ramificados, también ramificados (en el caso particular también es concebible emplear solo fragmentos de olefina ramificados). Una ramificación de este tipo de los fragmentos de olefina puede consistir en particular que esté presente exactamente una ramificación. Por ejemplo, puede estar presente una ramificación en forma de grupos metilo en el fragmento de olefina, estando presente esta ramificación en el subfragmento C_xH_{2x} o C_yH_{2y+1} .

De acuerdo con una forma de realización, los fragmentos de olefina de los compuestos de hidrocarburo que contienen oxígeno insaturados que se emplean como material de partida y se seleccionan de tal manera que los fragmentos de olefina contienen en esencia un constituyente C_nH_{2n+1} en el que n es al menos 5, en particular al menos 6 y de forma particularmente preferente al menos 7. En esencia en este sentido significa que al menos el 90 % en moles de los fragmentos de olefina están presentes en esta forma. Con materiales de partida en los que n es al menos 5, al menos 6 o al menos 7 se forman mediante la escisión β 1 fragmentos de hidrocarburo en los que la longitud de cadena asciende a 8, 9 o 10 átomos de carbono. Se forman por tanto al menos con la escisión β 1 hidrocarburos con longitudes de cadena media.

Para conseguir una elevada proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena medias, la proporción de los compuestos de hidrocarburo que contienen oxígeno insaturados en el material de partida debería ser particularmente alta. Ya que se debe partir de que se emplean con frecuencia materiales de partida que contienen una gran proporción de grasas y aceites, por ejemplo, una proporción de >75 % en peso de grasas y aceites, por ejemplo >90 % en peso de grasas y aceites, también la determinación con éster de metilo (que se usa como se ha explicado anteriormente en la producción de biodiesel) puede servir para caracterizar materiales de partida que son particularmente adecuados para la obtención de hidrocarburos con longitudes de cadena medias. Por tanto, de acuerdo con una forma de realización los ácidos grasos monoinsaturados contenidos en el material de partida con al menos 14 átomos de carbono en todos los ácidos grasos contenidos en el material de partida son al menos el 30 % en moles, particularmente al menos el 50 % en moles, por ejemplo al menos el 75 % en moles.

Por un catalizador poroso a base de carbono de acuerdo con la invención se entiende una sustancia cuya superficie posee poros accesibles para el material de partida que se va a convertir o para los compuestos contenidos en su interior y que están en disposición de escindir el material de partida o los compuestos contenidos en su interior o respaldar catalíticamente la escisión. Como catalizadores en ese sentido cabe mencionar en particular materiales que contienen carbono de poro fino (es decir, sustancias con poros con un diámetro menor o igual 20 μ m). De los mismos de acuerdo con la invención se prefieren sustancias que contienen mesoporos y/o microporos y/o submicroporos (de acuerdo con la definición de IUPAC, los mesoporos tienen un diámetro de poro de 2-50 nm, los microporos un diámetro de poro de 0,4-2 nm y los submicroporos un diámetro de poro de <0,4 nm). Además se consideran como catalizadores porosos en particular catalizadores que se componen en esencia de carbono y otros catalizadores a base de carbono. Por "a base de carbono" se entiende de acuerdo con la invención que (en relación con superficie y duración de la reacción) al menos el 90 % de la superficie catalíticamente activa durante la realización de la etapa B) se compone de carbono y/o de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Con frecuencia al menos el 99 % de la superficie catalíticamente activa y frecuentemente también toda la superficie catalíticamente activa se compondrá de carbono. Este criterio se cumple con catalizadores que se componen en esencia de carbono al igual que en catalizadores que se componen en esencia de sustancias inorgánicas por norma general cuando la duración de la etapa B) (y por tanto el tiempo de empleo del catalizador) asciende al menos a 30 minutos. Por "que se compone en esencia de" se entiende un catalizador que presenta al menos el 90 % en peso, en particular al menos el 95 % en peso de sustancias inorgánicas o carbono.

Por una puesta en contacto del material de partida en ausencia de oxígeno se puede entender de acuerdo con la invención también que aparte de los materiales de partida y dado el caso gas inerte por norma general no se suministran gases adicionales al reactor. En particular no se suministra al reactor en caso general medio de hidrogenación alguno, tal como se emplea por ejemplo, durante el hidrocraqueo. Independientemente de esto, durante la subetapa B), no obstante debido a la reacción del material de partida con el catalizador se puede producir un espectro de producto en el que están presentes compuestos que poseen ellos mismos a su vez un carácter reductor (por ejemplo monóxido de carbono). De acuerdo con una forma de realización de la invención, los fragmentos de olefina (de acuerdo con la Fórmula I) presentes en los compuestos de hidrocarburo que contienen oxígeno insaturados con al menos 14 átomos de carbono presentan una proporción de >75 % en moles de componentes K para los que se cumple que $x > 4$. La proporción de los componentes K se determina como se ha explicado anteriormente en este sentido. De acuerdo con esta forma de realización, por tanto, en el material de partida existe una mayor proporción de los dobles enlaces en las cadenas de hidrocarburos en los que entre el heteroátomo unido al átomo C_1 y el doble enlace están presentes al menos 6 átomos de carbono. En estos compuestos se puede definir entonces un "anti-marcador" adicional. En este sentido se trata de los compuestos de producto ϵ_x alifáticos que poseen $y+6$ átomos de carbono. También en ese caso se cumple igual que anteriormente que, como compuestos de producto ϵ_x alifáticos se registran en primer lugar los compuestos de producto saturados no ramificados y además todos los compuestos de producto alifáticos monoinsaturados como $y+6$ átomos de carbono cuya proporción molar asciende al menos al 10 % de la cantidad del compuesto de producto saturado con $y+6$ átomos de carbono. No obstante, estos compuestos de producto ϵ_x pueden servir solo en caso de materiales de partida con $x > 4$ como "anti-marcador" ya que con un menor x se produce una alteración mediante productos de escisión de la escisión en exclusiva en la posición η (compárese con la Figura 1A, 1E y 1I), es decir por el producto que se forma por la mera descarboxilación en el que todavía no se ha producido ninguna escisión de un enlace cerca del doble enlace. La determinación de los compuestos de producto ϵ_x a este respecto se realiza de acuerdo con la primera alternativa explicada en el presente documento para la determinación de una mayor proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena media.

De acuerdo con esta primera alternativa entonces dado el caso también el segundo “anti-marcador” puede servir para la caracterización de una mayor proporción de las longitudes de cadena medias. También para los compuestos de producto ε_x se puede determinar entonces como anteriormente (de acuerdo con la primera alternativa) la proporción n_{ε_x} del componente principal y de los componentes adicionales K_2 a K_x dado el caso presentes y también se puede establecer la proporción promedio $\overline{n_{\varepsilon}}$. Cuando se recurre a los compuestos de producto ε_x como anti-marcador entonces se cumple adicionalmente que $\overline{n_{\beta}} > \overline{n_{\varepsilon}}$ (por lo tanto, la proporción media de los componentes de marcador es mayor que la proporción media del segundo componente anti-marcador). En la mayoría de los casos se cumple además que $\overline{n_{\beta}} > 1,15 * \overline{n_{\varepsilon}}$ (es decir, la proporción del marcador es al menos el 15 % superior a la del segundo anti-marcador) y en la mayoría de los casos se cumple además que $\overline{n_{\beta}} > 1,25 * \overline{n_{\varepsilon}}$ y también con frecuencia que $\overline{n_{\beta}} > 1,5 * \overline{n_{\varepsilon}}$ (es decir, la proporción del marcador es al menos 25 % o 50 % superior a la del anti-marcador).

De acuerdo con una forma de realización alternativa se puede usar también un segundo marcador. De acuerdo con la invención se ha mostrado que no solo los compuestos de producto con $y+3$ átomos de carbono se forman en un mayor grado, sino que la mayoría de las veces también los compuestos de producto con $y+2$ átomos de carbono (aunque con frecuencia la proporción media de los compuestos de producto con $y+2$ átomos de carbono es menor que la de los compuestos de producto con $y+3$ átomos de carbono). Como se ha descrito anteriormente para el marcador en la primera alternativa para la determinación de la mayor proporción y los hidrocarburos con longitudes de cadena media, también para el segundo marcador los compuestos de producto γ_x alifáticos no ramificados y saturados o monoinsaturados con $y+2$ átomos de carbono (que a su vez se determinan como se ha definido anteriormente o que se registran o no se registran con respecto a los compuestos de producto insaturados) la proporción n_{γ_x} para el componente principal K_1 y los componentes adicionales K_2 a K_x presentes dado el caso en cada caso se determinan y a partir de esto se establece la proporción promediada $\overline{n_{\gamma}}$. Si se recurre también al segundo marcador, entonces se cumple adicionalmente que $\overline{n_{\gamma}} > \overline{n_{\delta}}$ y (siempre que la proporción de los componentes K con $x > 4$ en los fragmentos de olefina > 75 % en moles) también $\overline{n_{\gamma}} > \overline{n_{\varepsilon}}$. Por tanto, la proporción del segundo marcador es mayor que la del anti-marcador y del segundo anti-marcador. Además, en la mayoría de los casos se cumple además que $\overline{n_{\gamma}} > 1,15 * \overline{n_{\delta}}$, en particular $\overline{n_{\gamma}} > 1,25 * \overline{n_{\delta}}$ e independientemente de esto siempre que los componentes ε_x dado el caso se registran también $\overline{n_{\gamma}} > 1,15 * \overline{n_{\varepsilon}}$, en particular $\overline{n_{\gamma}} > 1,25 * \overline{n_{\varepsilon}}$. (Por tanto, la proporción del marcador en la mayoría de los casos es un 15 % o un 25 % mayor que la del anti-marcador e independientemente de esto no obstante la mayoría de las veces adicionalmente a esto también la proporción del segundo marcador es el 15 % o el 25 % superior que la del segundo anti-marcador). En la mayoría de los casos se cumple además que $\overline{n_{\gamma}} > 1,25 * \overline{n_{\delta}}$ y $\overline{n_{\gamma}} > 1,25 * \overline{n_{\varepsilon}}$.

De acuerdo con otra forma de realización se pueden registrar también los compuestos de producto κ_x y λ_x (de acuerdo con la primera alternativa anterior para la determinación de la mayor proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena medias), refiriéndose κ_x a los compuestos de producto con $y+1$ átomos de carbonos y λ_x a los compuestos de producto con exactamente y átomos de carbono. También este caso se registran a su vez solo los compuestos de producto alifáticos saturados no ramificados y dado el caso de acuerdo con la presente instrucción también los compuestos de producto alifáticos no ramificados monoinsaturados. También a partir de esto se puede establecer de nuevo la proporción promedia $\overline{n_{\kappa}}$ o $\overline{n_{\lambda}}$. También para estos compuestos de producto se cumple entonces que $\overline{n_{\kappa}} > \overline{n_{\delta}}$ y adicionalmente $\overline{n_{\lambda}} > \overline{n_{\delta}}$. En la mayoría de los casos, no obstante, la proporción $\overline{n_{\lambda}}$ es menor que $\overline{n_{\beta}}$ y con frecuencia adicionalmente también la proporción $\overline{n_{\kappa}} < \overline{n_{\lambda}}$. Con frecuencia se cumple de forma adicional independientemente de esto también que $\overline{n_{\kappa}} < \overline{n_{\beta}}$ y con frecuencia también que $\overline{n_{\kappa}} < \overline{n_{\lambda}}$. En otras palabras, con frecuencia se puede observar que la proporción de los compuestos de producto β es mayor que la de los compuestos de producto λ y además también la mayoría de las veces es mayor que la de los compuestos de producto κ y la de los compuestos de producto λ . Dependiendo del material de partida dado el caso no obstante también la proporción de los compuestos de producto κ , λ y/o γ puede ser mayor que la de los compuestos de producto β . Para la caracterización de la mezcla de productos y también de la mayor proporción de las longitudes de cadena medias no obstante ha resultado razonable seleccionar los compuestos del producto β como marcador, ya

que estos en la mayoría de los casos poseen la mayor proporción.

De acuerdo con otra forma de realización, el material de partida facilitado en la etapa A) se selecciona del grupo compuesto por grasas, aceites, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, talloil, monoglicéridos, diglicéridos, alcoholes y polioles así como mezclas de los anteriores materiales entre sí, así como la mezcla de los materiales mencionados con otras sustancias, estando presentes no obstante los materiales que se han mencionado anteriormente como componente principal (es decir con más del 50 % en peso). Los materiales de partida pueden contener además terpenos, tales como por ejemplo carotinoides o escualeno. Como materiales de partida son adecuados aquí en particular materiales de partida de base bio, preferentemente grasas y aceites de base bio que presenta la proporción requerida de fragmentos de olefina.

Por grasas y aceites se ha de entender a este respecto de acuerdo con la invención lo siguiente: productos sólidos, semisólidos o líquidos del cuerpo vegetal o animal que además la mayoría de las veces son más o menos viscosos, que químicamente se componen en esencia de mezclas de triglicéridos de ácidos grasos con al menos 14 átomos de carbono así como reducidas proporciones de otras sustancias. En esencia en este caso significa que al menos el 75 % en peso, pero con frecuencia al menos el 90 % en peso, por ejemplo, están presentes al menos el 95 % en peso. Aparte de los triglicéridos pueden estar presentes por ejemplo acilípidos (por ejemplo ésteres de esteroles) y componentes que no pueden formar sales. Además pueden estar presentes también constituyentes extraños (xenobióticos) tales como aceites minerales, plastificantes y/o biocidas, que a causa de su carácter lipófilo se acumulan en la grasa. Las grasas son sustancias sólidas o semisólidas hasta 20 °C los aceites son líquidos a estas temperaturas. Junto con los "compuestos similares a las grasas" (anteriormente lipoides), las grasas y los aceites se compilan en el grupo de los lípidos.

Por un ácido graso se entiende de acuerdo con la invención cualquier ácido carboxílico alifático, saturado o insaturado que en un caso particular también puede estar ramificado.

De acuerdo con una forma de realización, los materiales de partida que se facilitan en la etapa A) se pueden componer al menos en parte o por completo de sustancias de desecho, productos de acoplamiento industriales y/o de materias primas renovables. Como alternativa, los materiales de partida se pueden preparar también a partir de las sustancias que se han mencionado anteriormente. En muchos casos se usarán materiales de partida que se han preparado a partir de materias primas renovables o que son las propias materias primas renovables ya que en este caso se puede realizar un cultivo o selección dirigido de sustancias que presentan la proporción requerida de fragmentos de olefina.

De acuerdo con una forma de realización, por tanto, el material de partida puede estar seleccionado de algas, cianobacterias, bacterias y/u otras plantas con una elevada proporción de ácidos grasos monoinsaturados. Como alternativa, los materiales de partida también se pueden preparar a partir de algas, bacterias y/u otras plantas con una elevada proporción de ácidos grasos monoinsaturados.

Se puede conseguir una proporción particularmente alta de fragmentos de olefina que se corresponden con la anterior medida mediante cultivo de las plantas o el uso de variedades vegetales especiales; como alternativa no obstante se puede realizar también una modificación genética dirigida de algas, cianobacterias, bacterias u otras plantas. Entonces se puede conseguir no solo la proporción requerida de acuerdo con la invención del 50 % en peso de compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados, sino incluso una proporción de al menos el 75 % en peso, por ejemplo al menos el 90 % en peso o en un caso particular incluso al menos el 95 % en peso.

De acuerdo con una forma de realización, la proporción de uno, dos o tres ácidos seleccionados del grupo compuesto por ácido oleico, ácido palmitoleico, ácido erúrico con respecto a todos los ácidos grasos contenidos en el material de partida o ésteres de ácidos grasos asciende al menos al 50% en moles, en particular al menos el 75% en moles. Dado el caso, en los al menos 50% en moles, en particular al menos 75% en moles como alternativa o adicionalmente puede estar contenidos también uno o varios ácidos que forman ácido oleico, ácido palmitoleico, ácido erúrico durante el calentamiento, durante la etapa B) (por ejemplo ácido rinoleico).

Los ácidos grasos mencionados están contenidos en grandes cantidades también en determinados materiales de partida ya disponibles. Así, el aceite de girasol de alto contenido en oleico contiene una proporción muy alta de ácido oleico, determinadas variedades de colza, una proporción muy alta de ácido erúrico y adicionalmente ácido oleico (por ejemplo, la colza usada hasta comienzo de los años 70 que a causa de su elevada proporción en ácido erúrico apenas se pudo usar como alimento y alimento para animales) y cianobacterias una proporción muy alta de ácido palmitoleico y/o ácido graso correspondiente con 16 átomos de C que presenta un doble enlace cis en posición 7. Finalmente cabe mencionar también el aceite de cardo con alto contenido en oleico con una proporción de ácidos grasos monoinsaturados que se encuentra por encima de 70%.

De acuerdo con otra forma de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que previamente ya se han retirado sustancias valiosas del material de partida empleado en la etapa A). Por tanto, el material de partida entonces es un material preparado a partir de sustancias de desecho, productos de acoplamiento industriales y/o materias primas regenerables y no se emplea directamente. Como sustancias valiosas

se pueden separar a este respecto en particular ácidos grasos polinsaturados y/o sustancias acompañantes de grasa. Como ya se ha explicado anteriormente, la mayoría de los casos a partir de ácidos grasos poliinsaturados no se puede conseguir el espectro de producto deseado con una mayor proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena medias, ya que los mismos establecen reacciones secundarias indeseadas en la etapa B). Por lo tanto se puede separar, por ejemplo para la producción alimentaria de los materiales de partida. Una separación se puede realizar por ejemplo mediante el procedimiento descrito en el documento EP 2 072 102 B1. Este procedimiento es particularmente adecuado, no obstante, para la separación de sustancias acompañantes de grasa, es decir, sustancias que pueden aparecer en reducida concentración, pero que poseen un elevado valor del mercado en forma pura. Como representantes importantes de sustancias acompañantes de grasa cabe mencionar en particular tococromanos, carotinoides, esteroides, lecitina y glucosinolatos. Con respecto a definiciones adicionales de sustancias acompañantes de grasa y un posible procedimiento para su separación se hace referencia en su totalidad al documento EP 2 072 102 B1.

De acuerdo con otra forma de realización se pueden emplear como catalizadores porosos a base de carbono de acuerdo con la invención en particular catalizadores que están seleccionados del grupo compuesto por carbones activados, tamices moleculares de carbono, coques activados, nanotubos de carbono y mezclas de estas sustancias entre sí o mezclas de estas sustancias con sustancias inorgánicas, en particular, óxidos de aluminio, zeolitas, perovskitas, arcillas (clays- por ejemplo filosilicatos, por ejemplo, saponitas) y/o cloruro de cinc o incluso otros materiales porosos o no porosos. Los óxidos de aluminio, zeolita, perovskita y arcillas (clays) pueden tener origen natural y/o sintético. Todos los catalizadores anteriores tienen en común que poseen una gran superficie. En parte, en los catalizadores existen centros ácidos que pueden ser ventajosos para una escisión de enlaces.

En la etapa de proceso B) se puede controlar de forma particularmente buena cuándo se emplean carbones activados. En este sentido es posible tanto un ajuste de los tamaños de poro y distribución de poro como un dopado o impregnación específico de la superficie del catalizador para influir de forma dirigida en el procedimiento de craqueado. Los tamaños de poro se pueden ampliar por ejemplo mediante activación del carbón activado. Así, mediante métodos de activación físicos (por ejemplo, activación con vapor de agua) se pueden obtener poros que se obtienen mediante ensanchamiento de submicroporos y microporos muy pequeños. Mediante activación química se pueden obtener poros de tamaño incluso mayor (en particular una mayor proporción de mesoporos). Mediante activación química o física se degrada selectivamente una parte del carbono, por lo que se produce la estructura deseada de poros. Con la activación con gas (activación física) se activa dado el caso después de un proceso de coquización el material de partida de catalizador a 800-1000 °C en una atmósfera de vapor de agua y/o dióxido de carbono. A este respecto se clasifica una parte del carbono y se generan poros que forman una gran superficie interna. Con la activación química se usan por ejemplo ácido fosfórico, cloruro de cinc u otros materiales deshidratados. Además se pueden emplear también activados directos en los que a diferencia del carbón activado conformado, en cuyo caso un carbono provisto en primer lugar se mezcla en forma de polvo con un aglutinante, a lo cual siguen una conformación y dado el caso un secado, una carbonización y una activación, se obtienen granulados activados directamente a partir del soporte de carbono mediante trituración y activación en una etapa de carbonización dado el caso intercalada. Aquí se obtienen tamaños de poros medios que se encuentran entre los de carbonos activos activados química y físicamente.

Son particularmente adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención en particular catalizadores porosos con una elevada proporción en microporos (radios de 0,2 – 0,4 nm), es decir, una proporción de microporos que contribuye con al menos 800 m²/g a la superficie BET.

De acuerdo con una forma de realización se produce un dopado y/o impregnación del catalizador poroso con un segundo catalizador. En este sentido, por dopado se entiende que el segundo catalizador se añade al catalizador poroso durante su producción, de tal manera que en el catalizador poroso terminado existe una distribución homogénea del segundo catalizador. Frente a esto, durante la impregnación se produce un tratamiento del catalizador poroso ya terminado con un material que contiene el segundo catalizador o se compone del mismo, de tal manera que el segundo catalizador está presente solo sobre la superficie (también la superficie de poro) del catalizador poroso. Mediante un dopado y/o una impregnación se pueden incorporar, por tanto, de forma dirigida sustancias químicamente activas en el sistema de poros o la matriz del catalizador, que pueden modificar las reacciones químicas en el catalizador. Como sustancias de dopado o impregnación se pueden introducir en particular sustancias que actúan ellas mismas de nuevo catalíticamente; como alternativa se pueden introducir también sustancias que modifican las propiedades del catalizador poroso (por ejemplo, el valor de pH). En función del procedimiento usado se modifican a este respecto asimismo las propiedades físicas y de adsorción del catalizador poroso. Para retirar sustancias perjudiciales del material de partida, de acuerdo con una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden añadir al catalizador poroso de acuerdo con la invención segundos catalizadores que sirven para retirar estas sustancias perjudiciales o sustancias extrañas o para transformarlas en gases que se puedan separar. Por ejemplo, los catalizadores que contienen óxido de manganeso pueden transformar el azufre contenido en el material de partida. En relación con el procedimiento de preparación de catalizadores dopados de este modo con un segundo catalizador así como de los posibles segundos catalizadores se hace referencia al documento WO 2007/137856 A2 (que, no obstante, en lugar de "segundos catalizadores") hablan de sustancias de dopado. A este documento se hace referencia en su totalidad.

De acuerdo con una forma de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que se suministran las sustancias de partida en forma líquida al reactor de conversión. Esto tiene la ventaja de que no es necesario pasar con elevado consumo de energía el material de partida no convertido a la fase gas (o fase vapor). No obstante, esta variante requiere la mayoría de las veces presiones > 2000 hPa.

5 De acuerdo con una forma de realización alternativa, el material de partida en la fase vapor o gas se traspa-
sa al reactor de conversión. Por ejemplo, para esto es adecuado un aparato combinado de reacción y transición de fase
en el que se produce una evaporación del material de partida y/o una descomposición del material de partida en
10 productos evaporables y una evaporación del material de partida descompuesto. En el marco de la presente
solicitud, esto se denomina evaporador. En un evaporador de este tipo pueden tener lugar ya incluso las primeras
reacciones de craqueado, en particular cuando se emplean moléculas con grandes pesos moleculares. Por ejemplo,
en este sentido cabe mencionar triglicéridos; pero incluso con compuestos evaporables de forma no descompuestos
se pueden realizar ya los primeros procesos de craqueo. Por consiguiente de acuerdo con una forma de realización
15 el procedimiento se puede llevar a cabo de tal manera que la reacción de craqueo en sí no tenga lugar hasta en el
reactor de conversión y en el evaporador tengan lugar el menor número posibles de procesos de craqueo. Para esto,
el proceso de evaporación se puede llevar a cabo de tal manera que se pretrata el material de partida (por ejemplo
hasta saponificarse triglicéridos hasta dar ésteres de ácidos grasos simples) o al calentarse el material de partida tan
lentamente que ciertamente se produce justo una evaporación, pero todavía ninguna descomposición. Además se
20 puede seleccionar la temperatura de pared media del evaporador de tal manera que se corresponda con la
temperatura momentánea de evaporación o descomposición.

En otra forma de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de tal manera que
la puesta en contacto del material de partida con el catalizador poroso se produzca en presencia de agua y/o un
25 material que libere agua. Gracias a la adición de agua o materiales que liberan agua es posible una prolongación del
periodo de aplicación del catalizador. Por tanto, la adición de agua es razonable en particular en caso de
procedimientos que se vayan a llevar a cabo de manera continua. Preferentemente debería estar contenida al
menos tanta agua que con respecto a los materiales de partida 25 que se van a convertir esté presente al menos un
equivalente molar de agua (en forma libre o en forma de sustancias que liberan agua). De forma muy general, por
material que libera agua se entiende una sustancia o mezcla de sustancias que contiene agua unida que se puede
30 liberar o una sustancia o mezclas de sustancias que mediante una reacción química, por ejemplo, una reacción de
condensación, forma agua (por ejemplo glicerina).

La adición de agua se puede realizar en particular introduciendo una corriente de agua o vapor en el reactor de
conversión. En lugar de agua, en este caso se pueden usar también sustancias que contengan agua o sustancias
35 que escindan agua en las condiciones de reacción existentes en el reactor de conversión. El agua, la mezcla que
contiene agua o el material que libera agua se puede añadir también a las sustancias de partida. Con frecuencia ya
está contenida agua también en las sustancias de partida. Finalmente se puede añadir el agua o el material que
libera agua también a la corriente de gas inerte.

40 Como reactor de conversión se puede emplear un horno discrecional que se puede calentar de forma adecuada. La
conversión se puede realizar de forma continua o no continua. En este sentido, por funcionamiento continuo se debe
entender que el suministro de materiales de partida se realiza de forma continua. En particular, se pueden añadir los
materiales de partida en forma de gas o en forma de vapor. Como reactores de conversión se consideran por tanto
45 reactores de lecho fijo de cualquier tipo constructivo, lechos móviles, reactores de corriente de arrastre, reactores de
lecho fluidificado estacionarios y de circulación (inclusive mezcladores por chorro), generadores de parrilla giratoria,
hornos de cuba, hornos de niveles, hornos rotativos tubulares o reactores de bandeja.

El catalizador poroso puede estar dispuesto en el reactor de conversión de forma discrecional de tal manera que las
sustancias que se vayan a convertir puedan atravesar el catalizador o pasar por encima del mismo. El contacto de
50 los materiales de partida líquidos o en forma de vapor con el catalizador poroso se puede realizar de una forma
adecuada discrecional, por ejemplo mediante pulverización de material de partida líquido, frío o calentado o al
conducirse una corriente de gas con sustancias de partida gaseosas o en forma de vapor a través del lecho. En
algunos casos se podrá poner también una sustancia de partida sólida directamente sobre el catalizador calentado o
directamente en el reactor de conversión. El catalizador se puede añadir asimismo de forma continua o de forma
55 discontinua.

Para la inertización del espacio de reacción, el mismo previamente se debería haber lavado con un gas portador.
Como gas portador se considera en particular un gas inerte (tal como nitrógeno o dióxido de carbono), agua o vapor
de agua o una mezcla de CO/CO₂.

60 De acuerdo con otra forma de realización se lleva a cabo el procedimiento a una presión de al menos 20 hPa. Por
norma general, además una presión de 20.000 hPa es un límite superior razonable para la presión. Con frecuencia,
no obstante, el procedimiento se lleva a cabo a presiones reducidas de al menos 500 hPa o a presiones elevadas
hasta 3.000 hPa (refiriéndose reducidas/aumentadas a la presión normal de 1.013 hPa). En particular ha resultado
65 adecuada una selección de la presión que se encuentra entre 700 y 1.300 hPa, por ejemplo entre 800 y 1200 hPa.

De acuerdo con una forma de realización se ajusta el caudal másico inicial (es decir, la corriente hacia el material de partida pasada la parte vapor o gas) de acuerdo con al menos una, en particular de acuerdo con las tres relaciones siguientes:

- 5 - El caudal másico inicial por volumen vacío de espacio de reacción (es decir por volumen de la carga de catalizador que comprende sólido de catalizador, volumen de poro e intersticios de catalizador) es 1,5 a 9 g/(l * min), en particular de 2 a 8 g/(l * min), por ejemplo de 4 a 6 g/(l * min).
- El caudal másico inicial por masa de catalizador es de 2 a 30 mg/(l * min), en particular de 6 a 18 mg/(l * min), por ejemplo de 9 a 13,0 mg/(l * min).
- 10 - El caudal másico inicial por masa de catalizador [g] por superficie de catalizador [m²/g] (superficie de BET) es de 1 a 20 g/(min * m²), en particular 4-16 g/(min * m²), por ejemplo 8-12 g/(min * m²).

De acuerdo con una forma de realización, las temperaturas de reacción durante la etapa B) se encuentran en particular en 250-600°, por ejemplo 300-600 °C, de forma particularmente preferente entre 330 y 550 °C, por ejemplo, 350 °C y 500 °C, con frecuencia también 330-450 °C. Además, la temperatura en el reactor se seleccionada con frecuencia de tal manera que se encuentra como máximo 30 °C, en particular como máximo 15 °C por encima de la temperatura de evaporación existente momentáneamente para el material de partida a la presión operativa seleccionada. Por ello se consigue un elevado rendimiento de producto líquido y se evita una descomposición térmica adicional de los productos de craqueo secundario.

Para mantener lo más reducida lo posible una descomposición térmica con reacciones en la fase de gas se puede trabajar a presión normal o por debajo de presión normal. Para esto, la presión se reduce hasta que a temperaturas entre la temperatura de evaporación y 15 o por encima de 30 °C se observa todavía justo un craqueado primario y secundario (habiéndose de entender por el craqueado primario la descarboxilación). Con respecto a una temperatura de reactor que se encuentra 15 o 30 °C por encima de la temperatura de evaporación por tanto se define como temperatura de evaporación de acuerdo con la invención la temperatura a la que se evaporan al menos el 90% en peso de los ácidos grasos y glicéridos contenidos en el material de partida o pasa a la fase de gas con descomposición. Preferentemente, el procedimiento además se lleva a cabo de tal manera que al reactor llega la menor cantidad posible o nada de material de partida líquido o producto de descomposición líquido que se origina desde el material de partida.

De acuerdo con otra forma de realización antes o después de la etapa parcial C) se realiza una hidrogenación y/o isomerización de los hidrocarburos contenidos en la mezcla de producto. También por ello puede influirse de manera dirigida en el espectro de producto de modo que ya no se presenta más una mezcla de hidrocarburos saturados o insaturados o dado el caso también de ramificados y no ramificados en el espectro de producto sino solamente hidrocarburos saturados y/o una proporción mayor de hidrocarburos ramificados.

Una hidrogenación que se realiza simultáneamente con la etapa B) es posible de acuerdo con el estado de la técnica, aunque en el presente caso llevaría a un envenenamiento rápido de los catalizadores de hidrogenado. Por ello de acuerdo con la invención se lleva a cabo una hidrogenación, siempre que se desee, a continuación de la etapa B) o C). La hidrogenación se realiza en este caso en particular mediante una reacción con un donador de hidrógeno en el que se origina una forma deshidrogenada del donador de hidrocarburo (p.ej. naftaleno a partir de decalina o naftaleno a partir de tetrahidronaftaleno). El donador de hidrógeno puede añadirse en forma de gas o líquida, por ejemplo mediante inyección de decalina líquida en la mezcla de producto en forma de gas que se obtuvo según la etapa B) o C).

Otros donadores de hidrógeno adecuados son hidroindoles (p.ej. tetrahidroindol o dihidroindol, indano (que se deshidrogeniza hasta dar lugar a indeno) hidroquinolina o sistemas aromáticos con grupo etilo que se convierte para dar lugar a un grupo vinilo mediante la escisión de hidrógeno (p.ej. etilbenceno o etilnaftaleno).

En el caso individual puede emplearse también un donador de hidrógeno que reacciona fundamentalmente con compuestos insaturados de cadena corta (pero no compuestos insaturados de cadena larga) de manera que ya puede añadirse al material de partida en la etapa A) y entonces reacciona selectivamente con los productos del craqueo secundario (es decir los hidrocarburos de longitud de cadena media) de manera que se forman alcanos. En particular son adecuados los donadores de hidrógeno de este tipo para poder llevar a reacción enlaces dobles terminales. Tales enlaces dobles terminales pueden originarse en particular con escisiones $\alpha 1$ y $\alpha 2$ (compárese figura 1A, 1E y 1I).

De acuerdo con otra forma de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que se produce una regeneración del catalizador, en particular, después que se haya realizado la etapa B). En este caso, la regeneración del catalizador se puede realizar en el reactor usado para la etapa B) o un reactor externo. Durante la etapa B) se pueden producir deposiciones en las superficies internas y externas del catalizador. Cuando estas son evaporables, mediante un sencillo aumento de temperatura hasta por encima de la temperatura de evaporación, dado el caso respaldado por una disminución de presión y/o una corriente de gas portador se puede conseguir ya una regeneración del catalizador. Sin embargo, la mayoría de las veces las deposiciones en caso de las temperaturas técnicamente relevantes no son evaporables y están presentes por ejemplo en forma de carbono.

Los catalizadores que contienen carbono por tanto se tratan posteriormente de tal manera que mediante una reactivación consiguen de nuevo sus propiedades de catalizador. Una reactivación de este tipo de acuerdo con el estado de la técnica puede ser por ejemplo una nueva activación con vapor agua, dióxido de carbono y en casos particulares incluso con oxígeno. A este respecto se puede emplear adicionalmente un gas inerte (por ejemplo nitrógeno) como gas portador y de dilución. En función de las propiedades del catalizador que contiene carbono y según las condiciones de reactivación, en el catalizador regenerado se pueden conseguir, o incluso no, desviaciones del espectro de poros del catalizador reciente. En caso de una conducción errónea de la reacción se pueden producir también desviaciones indeseadas.

De acuerdo con otra forma de realización, el procedimiento se lleva a cabo de tal manera que en la etapa B) se emplea un catalizador al menos parcialmente regenerado. Para garantizar un funcionamiento continuo también con respecto al catalizador, la reacción se puede llevar a cabo de tal manera que la etapa B) transcurra en varios reactores que se pueden controlar individualmente, de los cuales al menos uno se conduce en el estado operativo "reacción" y al menos uno en el estado operativo "regeneración". Las formas operativas de reactores individuales entonces se cambian por turnos. Por ejemplo, con una cantidad de m reactores en el estado de conexión 1, el reactor 1 se puede calentar (o enfriar) a la temperatura de funcionamiento, al reactor 2 se puede conducir reactante evaporado fresco, en el reactor 3 puede tener lugar la reacción de conversión en sí y en el reactor 4 se puede realizar una separación de los productos formados y un suministro a un equipo de separación. En el reactor 5 y dado el caso otros reactores existentes necesarios para la regeneración se pueden desarrollar entonces las 1 a n etapas de regeneración. Después de la regeneración se puede añadir dado el caso catalizador fresco.

Mediante una conducción de este tipo del procedimiento se conduce el reactante fresco sobre el catalizador recién regenerado y, siempre que la etapa de reacción B) tenga lugar en varios reactores, la mezcla de reactante-producto que casi ha terminado de reaccionar sobre un catalizador que se encuentra justo antes de la regeneración. Pero como alternativa el procedimiento se puede llevar a cabo también de tal manera que se conduzca la mezcla de reactante-producto que casi ha terminado de reaccionar sobre el catalizador recién regenerado y el reactante fresco sobre el catalizador que se encuentra justo antes de la regeneración. Evidentemente también es posible retirar en la etapa intermedia corrientes parciales de los reactores individuales o alimentarlas a los mismos. Adicionalmente se puede realizar también en un reactor una descarga del catalizador de tal manera que tenga lugar una regeneración externa y se puede introducir catalizador regenerado o fresco en el reactor. En caso extremo, las etapas contiguas de reacción o regeneración también pueden coincidir de tal manera que toda la reacción se lleve a cabo en un primer reactor, y toda la regeneración en un segundo reactor.

El procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con una o varias de las formas de realización que se han descrito anteriormente en particular se puede usar para usar los hidrocarburos obtenidos de longitud de cadena media como combustible de aviación o para emplearlos para la producción de combustible de aviación. Los hidrocarburos de longitud de cadena media formados con el presente procedimiento son adecuados excelentemente para combustibles de aviación (que habitualmente poseen un punto de ebullición de 160-290 °C), en particular combustibles de aviación de acuerdo con la norma en vigor Jet-A1 no solo a causa de su punto de ebullición, sino también debido al hecho de que, cuando no se separan en el equipo de separación está contenida también siempre una cierta proporción de compuestos aromáticos en el espectro de producto formado. El bio-queroseno producido según el estado de la técnica de segunda generación en primer lugar no contiene compuestos aromáticos, ya que los mismos se hidrogenan durante el procedimiento de producción. Por tanto, para el queroseno los mismos se tienen que volver a añadir. Para la producción de este bio-queroseno de segunda generación se hidrogenan aceites vegetales, mientras que en el presente procedimiento con materiales de partida vegetales no tiene lugar ninguna hidrogenación, sino más bien un proceso de craqueo, de tal manera que se obtiene un espectro de producto completamente diferente. Además se puede seleccionar el material de partida de acuerdo con el presente procedimiento de tal manera que estén presentes sustancias que contienen azufre. El queroseno empleado a día de hoy habitualmente contiene una cierta proporción de azufre que sirve de lubricante (con frecuencia, la proporción de azufre asciende a 3000 ppm). Si ahora en el procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona material de partida que contiene azufre, el azufre se puede destilar conjuntamente por ejemplo en forma de aceites de mostaza y por tanto está presente automáticamente en el espectro de producto.

Resultan otros ejemplos de realización y perfeccionamientos ventajosos de la invención, a continuación, sin limitar la generalidad, a partir de los Ejemplos y las Figuras 2 a 4.

Ejemplo 1 – Uso de ácido oleico como el material de partida

Se ponen 316 g de ácido oleico distribuidos uniformemente a lo largo de 4 h con una temperatura de precalentamiento de 70 °C en un tubo de evaporador acodado a una temperatura de 425 °C. Los vapores producidos se conducen en una corriente dirigida hacia abajo sobre un catalizador de lecho fijo. Como catalizador de lecho fijo se emplean 80 g de un carbón activado en grano activado con vapor de agua a base de cáscaras de coco con una superficie específica de 1100 m²/g (de acuerdo con el método BET) y una densidad de aproximadamente 450 g/l (en este sentido, los poros medidos con BET según la evaluación de acuerdo con Horvath und Kawazoe-J. Chem. Eng. Japón, 16, 6(1983), 470-475 – ocupan la siguiente proporción de superficie: 0,2 a 0,3 nm (radio de poro) -1101,3 m²/g; 0,3 a 0,4 nm - 223,7 m²/g; 0,4 a 0,5 nm - 87,3 m²/g; 0,5 a 0,6 nm - 46,5 m²/g; 0,6 a 0,7 nm - 24,1 m²/g;

0,7 a 0,8 nm - 12,1 m²/g; 0,8 a 0,9 nm - 6,7 m²/g; 0,9 a 1,0 nm - 4,1 m²/g; 1,0 a 1,1 nm - 3,9 m²/g; mayor 1,1 nm y menor 0,2 nm no medido). El carbón activado en grano se dispuso en un reactor de acero a una temperatura de 450 °C. Además, con los vapores de ácido oleico se suministró 100 l/h de nitrógeno precalentado en un flujo en el mismo sentido al reactor de reacción (caudal másico inicial por volumen vacío de espacio de reacción: 5 g/(l * min)). Los gases de producto generados se suministran a un equipo de refrigeración y condensan. La Tabla 1 indica las fracciones de producto generales; la Tabla 2 muestra la composición de gas; la Tabla 3 y la Figura 2 indican los productos líquidos con las máximas concentraciones. En la Tabla 4 están indicadas las concentraciones de todos los hidrocarburos C7-C11, C14 y C17 saturados y monoinsaturados. En todos los casos (al igual que en la Figura 3 y 4) en cada caso se trata de los compuestos no ramificados.

5

10

Tabla 1:

Producto	Proporción [% en peso]
Producto líquido orgánico	58
Producto gaseoso	28
Aumento de masa carbón activado	8
Agua	6

Tabla 2:

Sustancia	Proporción en el gas de producto [% en moles]
metano	7,9
etano	3,6
etileno	1,7
propano	3,4
propileno	2,5
<i>n</i> -butano	3,0
<i>iso</i> -pentano	0,1
<i>n</i> -pentano	2,1
heptano	0,1
dióxido de carbono	21,1
monóxido de carbono	47,5
hidrógeno	7,0

15

Tabla 3:

Sustancia	Concentración en el producto líquido orgánico [g/l], establecida mediante cromatografía de gases (CG)
heptadecano	31,0
hexadecano	7,4
pentadecano	14,4
tetradecano	8,7
tridecano	8,5
dodecano	10,9
undecano	20,7
decano	17,2
nonano	18,7
octano	14,4
heptano	7,5
(<i>Z</i>)-7-hexadeceno	2,4
2 y 5-dodeceno	4,6
3 y 5-undeceno	5,8
1-metil-naftalena	2,3
naftalena	2,2
Dodecilbenceno	3,6
nonil-benceno	3,5

1-etil-2-metil-benceno	3,2
------------------------	-----

Tabla 4:

Sustancia	Concentración [% en masa] en el producto líquido orgánico, establecida con CG		Concentración [% en masa] en el producto líquido orgánico, establecida con CG
heptadecano	3,9	C17	6,5
heptadeceno	2,6		
tetradecano	1,1	C14	1,8
tetradeceno	0,7		
undecano	2,6	C11	5,2
undeceno	2,6		
decano	2,2	C10	3,7
deceno	1,5		
nonano	2,3	C9	3,3
noneno	1,0		
octano	1,8	C8	2,9
octeno	1,1		
heptano	0,9	C7	1,5
hepteno	0,6		
Todas las mediciones se establecieron mediante valores medios de 12 mediciones			

5 Resultó que con ácido oleico puro aparte del producto de descarboxilación puro heptadecano se forman en mayor medida undecano y undeceno (es decir, los compuestos de producto β con $\gamma+3 = 11$ átomos de carbono). Además se forma relativamente mucho decano y deceno (es decir compuesto de producto γ con $\gamma+2 = 10$ átomos de carbono). Además se observa también una mayor proporción de nonano, noneno así como octeno y octano (compuestos de producto κ y λ). Por el contrario, la proporción de heptano es relativamente reducida (compuestos de producto δ con $\gamma-1 = 7$ átomos de carbono). Además existe también una proporción relativamente reducida de tetradecano y tetradeceno (es decir, los compuestos de producto ϵ).

15 El Ejemplo 1 muestra que un compuesto de partida puro, es decir, un compuesto en el que está presente solo un componente principal K_1 en el 100 % como fragmento de olefina se forman en mayor medida componentes de producto con 11 y además también con 10 y 9 átomos de carbono, destacando con particular intensidad debido a la intensa formación de undecenos el componente C_{11} , en la Figura 2 para esto se han de agrupar las barras para undecano y undeceno y alcanza casi el valor para el producto de descarboxilación puro mediante escisión del enlace η , en concreto heptadecano.

20 Ejemplo 2 – Uso de aceite de girasol de alto contenido en oleico como material de partida

25 El Ejemplo 2 se llevó a cabo como el Ejemplo 1 con la diferencia de que en lugar de ácido oleico puro se usó aceite de girasol de alto contenido en oleico. El ácido oleico representa en este caso una proporción de más del 80 % en moles de presente ácido graso; también aquí solo el fragmento de olefina correspondiente al ácido oleico está presente como fragmento principal K_1 . Aquí no están presentes otros fragmentos de olefina con una proporción de al menos el 5 % en moles en la mezcla de los fragmentos de olefina. El rendimiento de producto líquido asciende al 62 % en peso.

30 Como ya en el Ejemplo 1, también aquí (compárese con la Figura 3), se muestra que la proporción de undecano y decano está claramente aumentada con respecto a la proporción de heptano y tetradecano. A causa del material de partida seleccionado se muestra también aquí un pico claramente mayor para nonano. En la Tabla 5 están indicadas las concentraciones establecidas mediante CG de los hidrocarburos C7-C11, C14 y C17 saturados y monoinsaturados.

Tabla 5:

Sustancia	Concentración [% en masa] en el producto líquido orgánico		Concentración [% en masa] en el producto líquido orgánico
heptadecano	6,6	C17	9,8
heptadeceno	3,2		
tetradecano	1,3	C14	1,8

Sustancia	Concentración [% en masa] en el producto líquido orgánico		Concentración [% en masa] en el producto líquido orgánico
tetradecano	0,2		
undecano	2,2	C11	3,3
undeceno	1,1		
decano	1,7	C10	2,2
deceno	0,5		
nonano	3,2	C9	3,8
noneno	0,6		
octano	1,5	C8	2,0
octeno	0,5		
heptano	0,7	C7	1,0
hepteno	0,3		
Todas las mediciones se establecieron mediante valores medios de 12 mediciones			

Ejemplo 3 – Uso de aceite de cardo de alto contenido en oleico como material de partida

5 El Ejemplo 3 se llevó a cabo como el Ejemplo 1 con la diferencia de que en lugar de aceite oleico puro se usó aceite de cardo de alto contenido en oleico y otro catalizador. El aceite de cardo de alto contenido en oleico presenta una proporción en ácido oleico en este caso de al menos el 70 % en peso. La proporción de ácidos grasos monoinsaturados asciende al 75 % en peso; también aquí está presente solo el fragmento de olefina correspondiente al ácido oleico como fragmento principal K₁. Aquí no están presentes otros fragmentos de olefina con una proporción de al menos el 5 % en moles en la mezcla de los fragmentos de olefina.

10 Como catalizador de lecho fijo se emplean 80 g de un carbón activado conformado activado con vapor de agua a base de carbón vegetal que presenta una superficie específica de 1250 m²/g (de acuerdo con el método BET), una densidad aparente compactada de 430 g/l (establecida basándose en la norma DIN EN ISO 787-11) y la superficie acumulativa específica de los microporos de acuerdo con Horvath y Kawazoe 1420 m²/g.

15 El rendimiento de producto líquido asciende a 58 % en peso.

20 Como ya en los Ejemplos 1 y 2 se muestra de nuevo (compárese con la Figura 4), que la proporción de undecano y decano está claramente aumentada con respecto a la proporción de heptano y tetradecano. A causa del material de partida seleccionado se muestra también aquí un pico claramente aumentado para nonano. En la Tabla 6 están indicadas las concentraciones establecidas con CG de los hidrocarburos saturados con 7 a 11 así como con 14 átomos de carbono. Las concentraciones de los hidrocarburos monoinsaturados correspondientes no se determinaron, pero en cualquier caso se encuentra respectivamente por debajo del 0,8 % en masa.

25 Tabla 6:

Sustancia	Concentración [% en masa] en el producto líquido orgánico	Sustancia	Concentración [% en masa] en el producto líquido orgánico
heptadecano	6,8	Decano	2,5
heptadeceno	1,4	Nonano	4,5
tetradecano	1,6	Octano	2,4
undecano	3,8	Heptano	1,4

Ejemplo 4 – Ejemplo comparativo

30 Se pusieron 300 g de grasa usada mixta distribuidos uniformemente a lo largo de 6 h en un tubo de evaporador acodado. La grasa usada contenía elevadas proporciones de ácido esteárico y ácido palmítico y proporciones no significativas de ácido oleico. Se usaron 65 g del catalizador del Ejemplo 1. Todas las demás condiciones de ensayo eran como en el Ejemplo 1. El rendimiento de fase líquida orgánica ascendió en este caso al 55 % en peso. La Figura 5 muestra el espectro del producto obtenido.

35 Se muestra que en este caso no se produce una mayor formación de undecano y decano. La proporción de tetradecano (es decir del “anti-marcador”) es aproximadamente igual que la del undecano.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de hidrocarburos puros del grupo de compuestos con 8 a 16 átomos de carbono, en particular del grupo de compuestos con 9 a 15 átomos de carbono, o de mezclas de hidrocarburos con una mayor proporción de hidrocarburos con longitudes de cadena medias que están seleccionados del grupo de compuestos con 8 a 16 átomos de carbono, en particular del grupo de compuestos con 9 a 15 átomos de carbono, que comprende las siguientes etapas:

A) facilitación de un material de partida que contiene al menos el 50 % en peso de compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados, conteniendo los compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno insaturados al menos en parte fragmentos de olefina monoinsaturados que están seleccionados de fragmentos con al menos 14 átomos de carbono, en particular con 16 a 22 átomos de carbono, que se corresponden con la Fórmula $-C_1-C_xH_{2x}-CH=CH-C_yH_{2y+1}$, en la que

- x e y son números enteros, siendo x mayor de 1 e y mayor de 0 y
- el átomo de carbono C_1 está saturado con heteroátomos sustituidos o no sustituidos y/o hidrógeno,

comprendiendo los fragmentos de olefina un componente principal K_1 con una proporción de k_1 % en moles y dado el caso otros componentes $K_2 - K_x$ con una proporción de $k_2 - k_x$ % en moles que asciende al menos al 5 % en moles, y

facilitación de un catalizador poroso a base de carbono con una proporción de microporos que contribuye con al menos $800 \text{ m}^2/\text{g}$ a la superficie BET;

B) puesta en contacto del material de partida en ausencia de oxígeno a una presión de 20 a 20 000 hPa y una temperatura de 200-800 °C, preferentemente de 300-600 °C, en particular de 350-550 °C, en un reactor de conversión con el catalizador poroso, produciéndose una mezcla de productos que contiene hidrocarburos que contiene una mayor proporción de compuestos de producto de hidrocarburos con longitudes de cadena medias, detectándose la mayor proporción

a) al establecerse para el componente principal K_1 y cualquier otro componente $K_2 - K_x$

- los compuestos de producto β_x alifáticos no ramificados y saturados o monoinsaturados con $y+3$ átomos de carbono,
- los compuestos de producto δ_x alifáticos no ramificados y saturados o monoinsaturados con $y-1$ átomos de carbono,

b) al establecerse para todos los compuestos de producto β_x y δ_x sus proporciones $n_{\beta x}$ y $n_{\delta x}$ presentes en la mezcla de productos,

c) al calcularse para los compuestos de producto β_x su proporción promedia $\overline{n_{\beta}}$ y para los compuestos de producto δ_x , su proporción promedia $\overline{n_{\delta}}$ de acuerdo con la fórmula $\overline{n} = \sum_{i=1}^x k_i * n_i$.

d) estando presente una mayor proporción de compuestos de producto de hidrocarburos con longitudes de cadena medias cuando se cumple que $\overline{n_{\beta}} > 1,15 * \overline{n_{\delta}}$ y preferentemente cuando se cumple que $\overline{n_{\beta}} > 1,1 * \overline{n_{\delta}}$;

C) recogida de la mezcla de productos que contiene hidrocarburos y suministro de la mezcla de productos a un equipo de separación en el que se realiza una separación de productos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, presentando los fragmentos de olefina una proporción mayor al 75 % en moles de componentes K para los que se cumple que $x > 4$, y adicionalmente en las etapas B)a), B)b) y B)c) para el componente principal K_1 y cualquier otro componente $K_2 - K_x$ con $x > 4$ se establecen también los compuestos de producto ϵ_x alifáticos no ramificados e insaturados o monoinsaturados con $y+6$ átomos de carbono, su proporción $n_{\epsilon x}$ y la proporción promedia $\overline{n_{\epsilon}}$ y adicionalmente se cumple que $\overline{n_{\beta}} > \overline{n_{\epsilon}}$, en particular $\overline{n_{\beta}} > 1,15 * \overline{n_{\epsilon}}$ o preferentemente $\overline{n_{\beta}} > 1,25 * \overline{n_{\epsilon}}$.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en las etapas B)a), B)b) y B)c) para el componente principal K_1 y cualquier otro componente $K_2 - K_x$ se establecen adicionalmente los compuestos de producto γ_x alifáticos no ramificados e insaturados o monoinsaturados con $y+2$ átomos de carbono, su proporción $n_{\gamma x}$ y la proporción promedia $\overline{n_{\gamma}}$ y adicionalmente se cumple que $\overline{n_{\gamma}} > \overline{n_{\delta}}$, y dado el caso $\overline{n_{\gamma}} > \overline{n_{\epsilon}}$ y

preferentemente $\overline{n_\gamma} > 1,25 * \overline{n_\delta}$ y dado el caso $\overline{n_\gamma} > 1,25 * \overline{n_\epsilon}$.

- 5 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de partida se selecciona del grupo compuesto por grasas, aceites, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, talloles, monoglicéridos, diglicéridos, alcoholes y polioles y mezclas de los mismos.
- 10 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de partida se compone o se produce al menos en parte a partir de sustancias de deshecho, productos de acoplamiento industriales y/o a partir de materias primas regenerables.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, obteniéndose el material de partida de algas, cianobacterias, bacterias y/o plantas con una elevada proporción de ácidos grasos monoinsaturados, estando las algas, las cianobacterias, las bacterias o las plantas genéticamente modificadas.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que, en relación con los ácidos grasos contenidos en el material de partida, la proporción de ácidos grasos monoinsaturados con al menos 14 átomos de carbono asciende al menos al 40 % en moles, en particular al menos al 50 % en moles, por ejemplo, al menos al 75 % en moles.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, en el que, en relación con los ácidos grasos contenidos en el material de partida, la proporción de ácido oleico, ácido palmitoleico y ácido erúcico o de mezclas de dos o tres de sus componentes asciende al menos al 50 % en moles, en particular al menos al 75 % en moles.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las tres reivindicaciones anteriores, en el que del material de partida antes de la etapa A) se separan sustancias valiosas, en particular ácidos grasos poliinsaturados y/o sustancias acompañantes de grasas.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador poroso se selecciona del grupo compuesto por carbones activados, tamices moleculares de carbono, coques activados, nanotubos de carbono, mezclas de los mismos o mezclas de estas sustancias con óxidos de aluminio, zeolitas, perovskitas y/o cloruro de cinc.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de partida antes de la puesta en contacto con el catalizador poroso se suministra a un equipo de evaporación.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa B) se lleva a cabo a una presión de 500 a 3000 hPa, en particular de 700 a 1300 hPa.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que antes o después de la separación de producto se realiza una hidrogenación y/o una isomerización de los hidrocarburos contenidos en la mezcla de productos.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que después de la etapa B) se realiza una regeneración del catalizador y/o el catalizador facilitado en la etapa A) es un catalizador regenerado al menos en parte.

FIG 1A

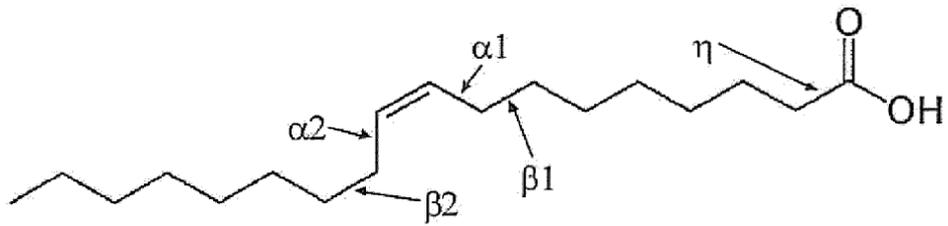


FIG 1B

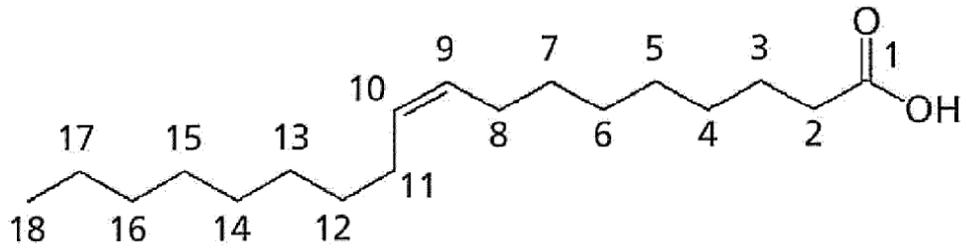


FIG 1C

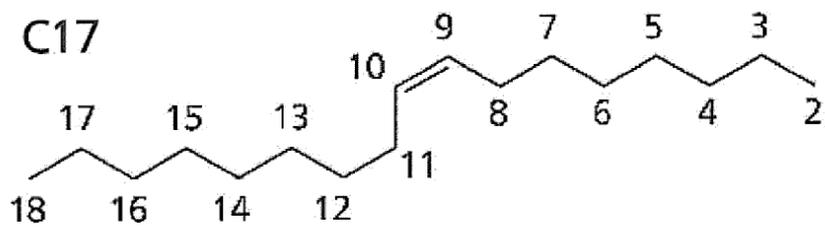


FIG 1D

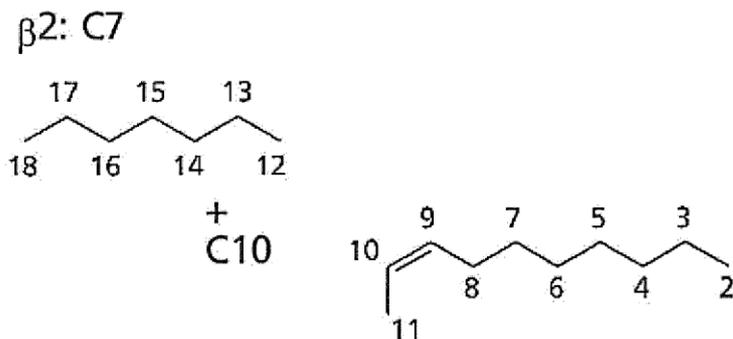
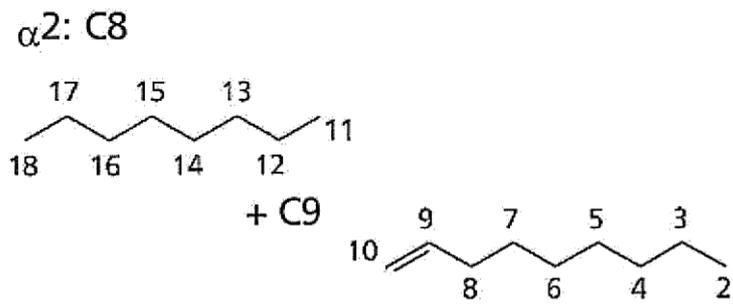
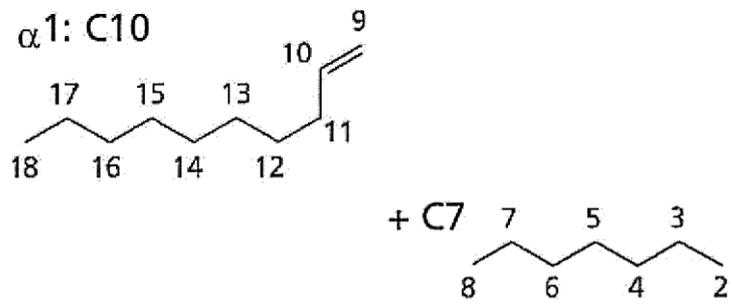
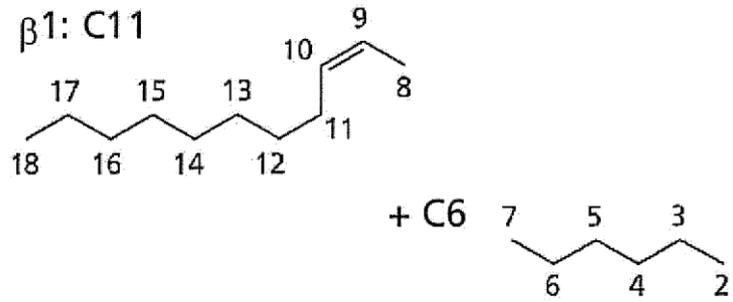


FIG 1E

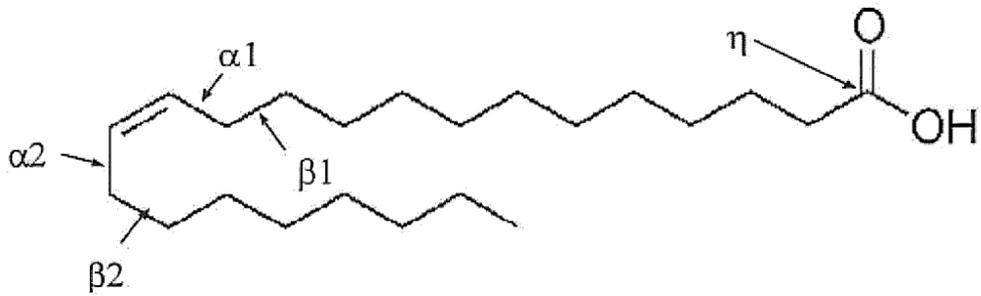


FIG 1F

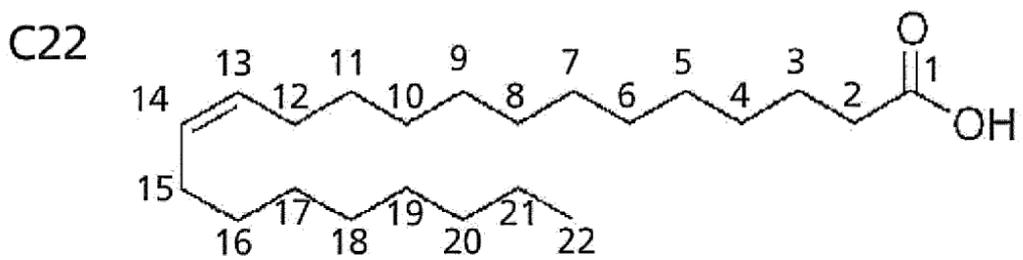


FIG 1G

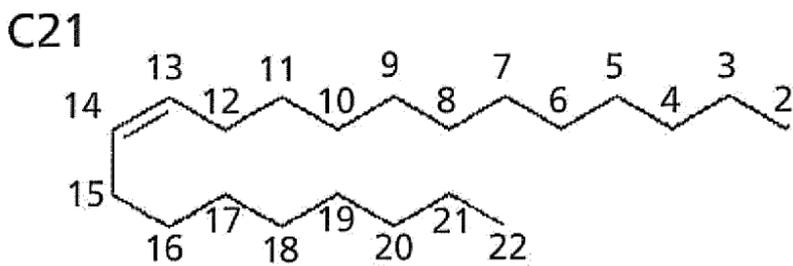


FIG 1H

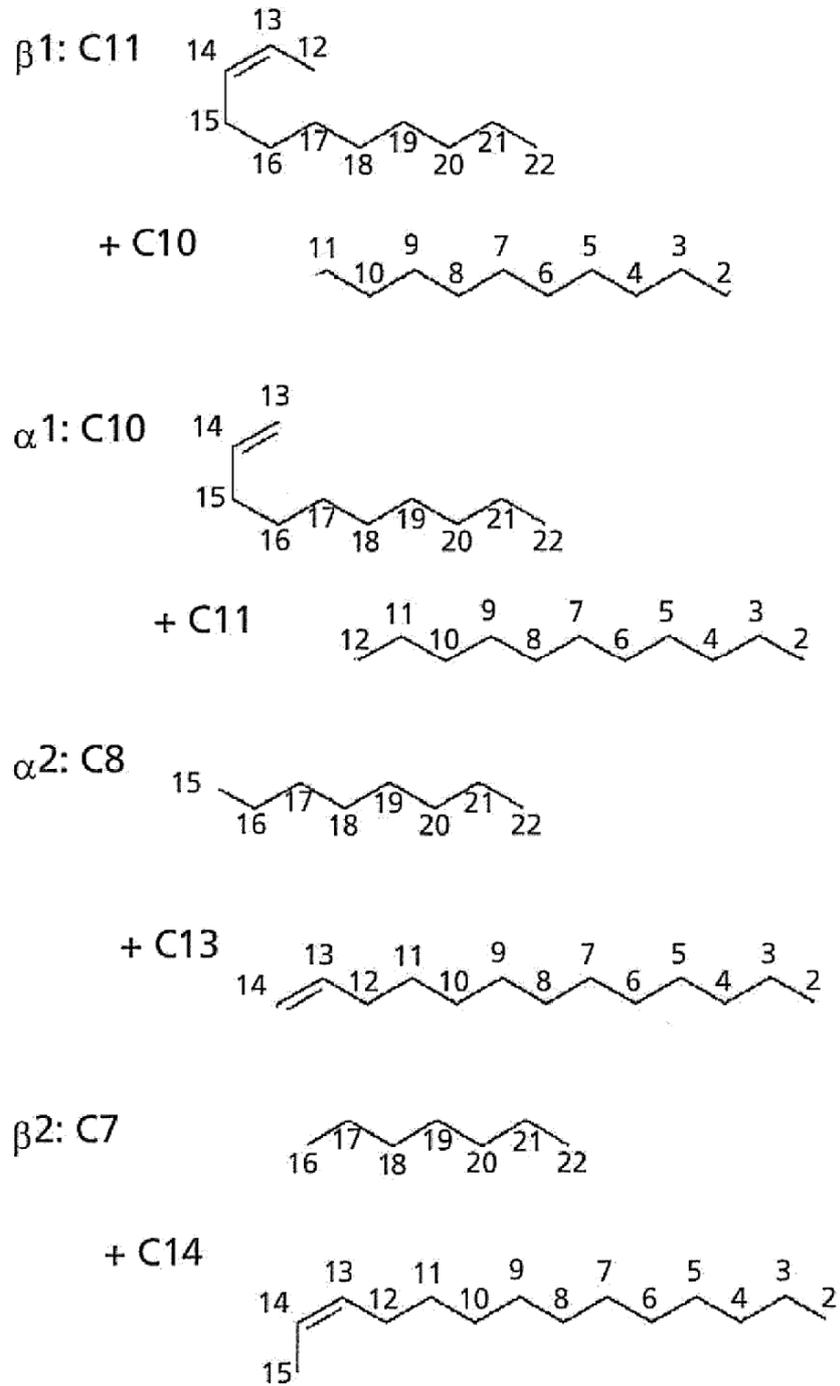


FIG 1I

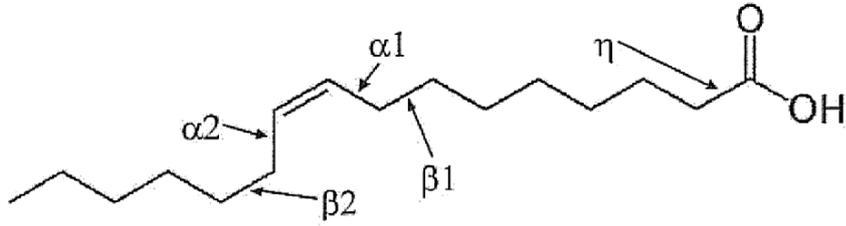


FIG 1K

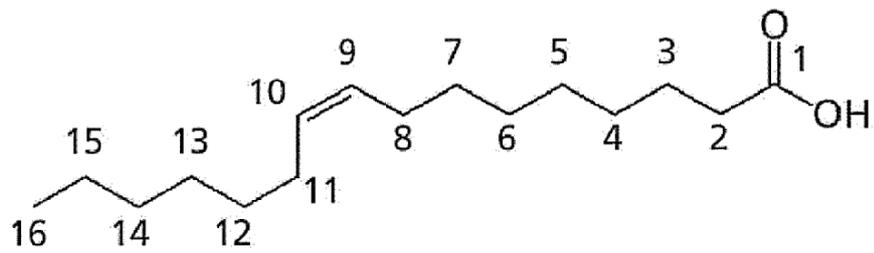


FIG 1L

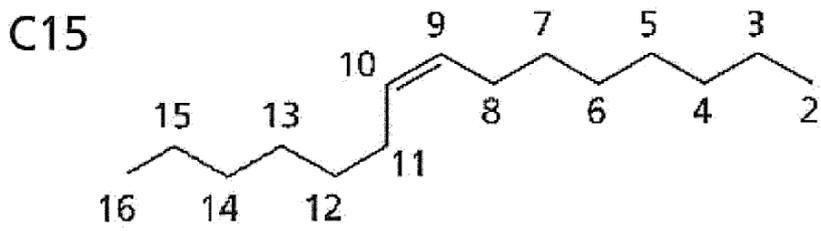
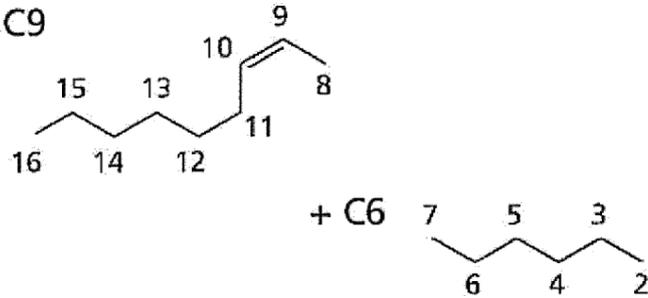
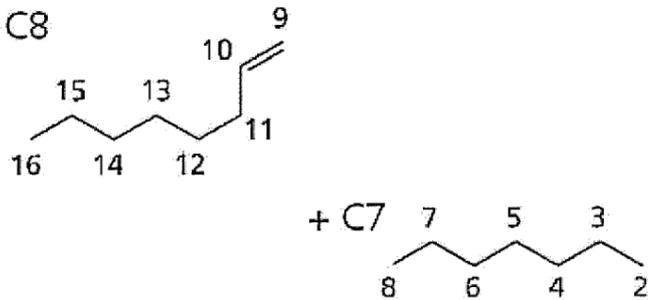


FIG 1M

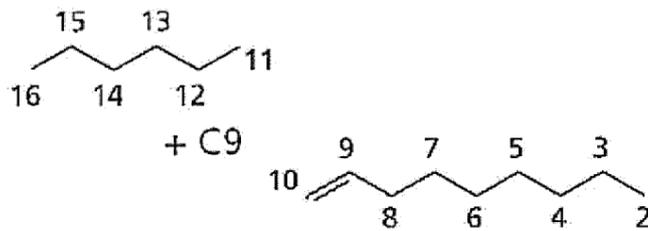
β 1: C9



α 1: C8



α 2: C6



β 2: C5

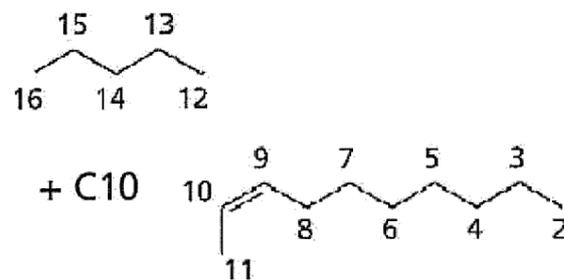


FIG 2

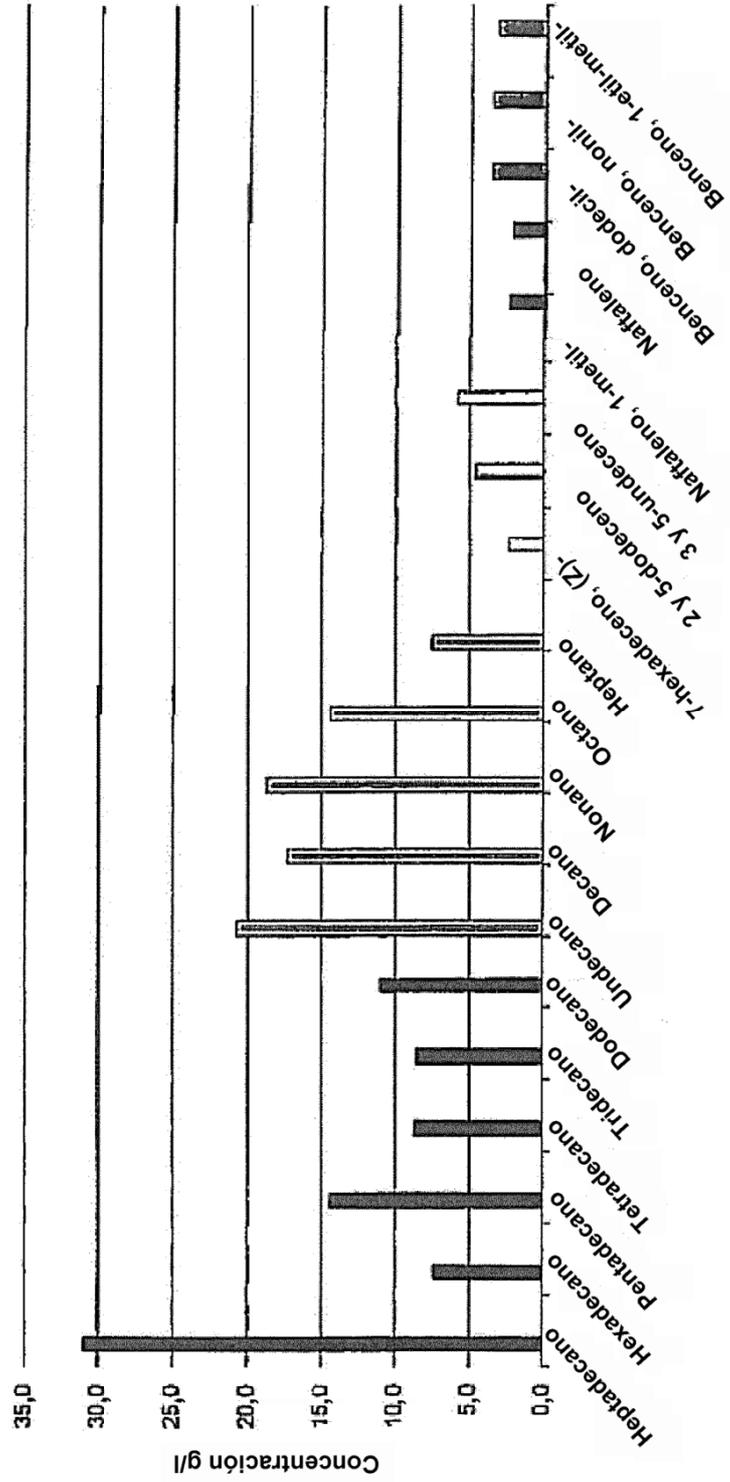


FIG 3

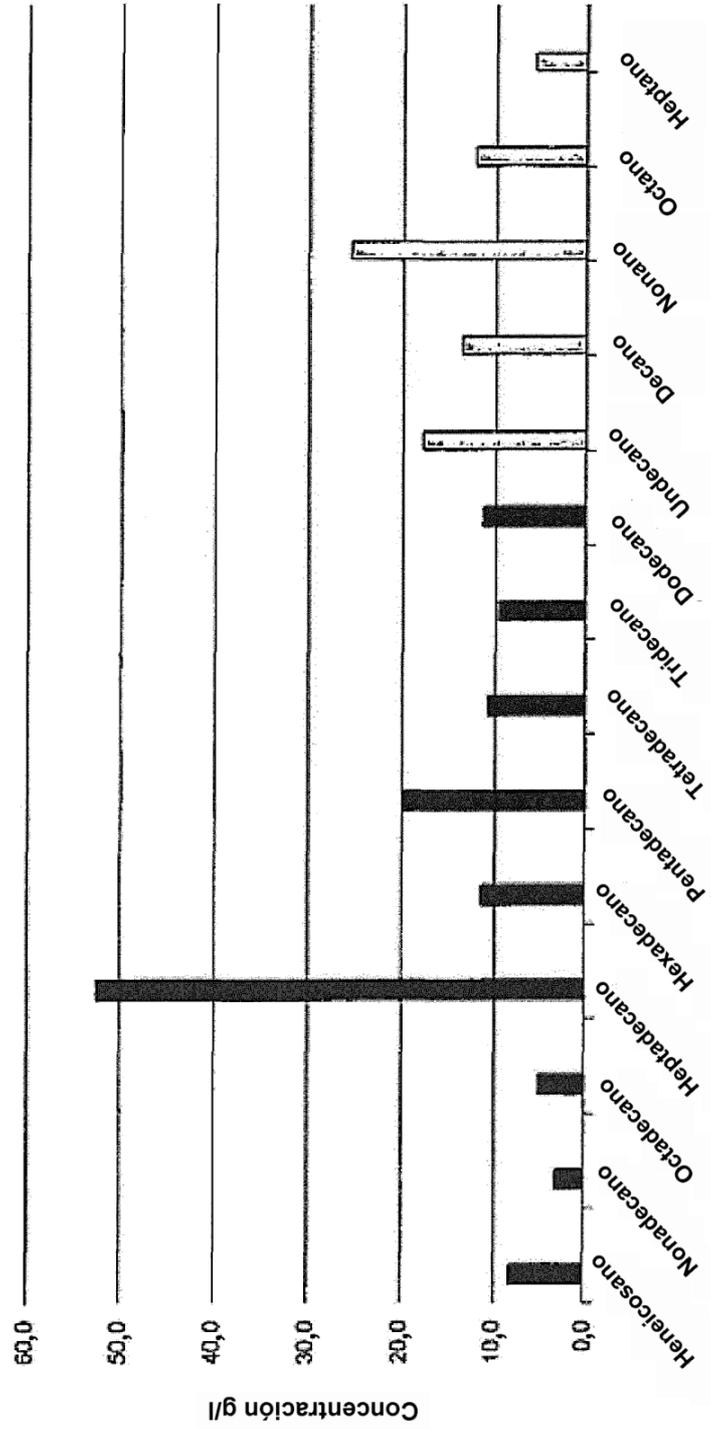


FIG 4

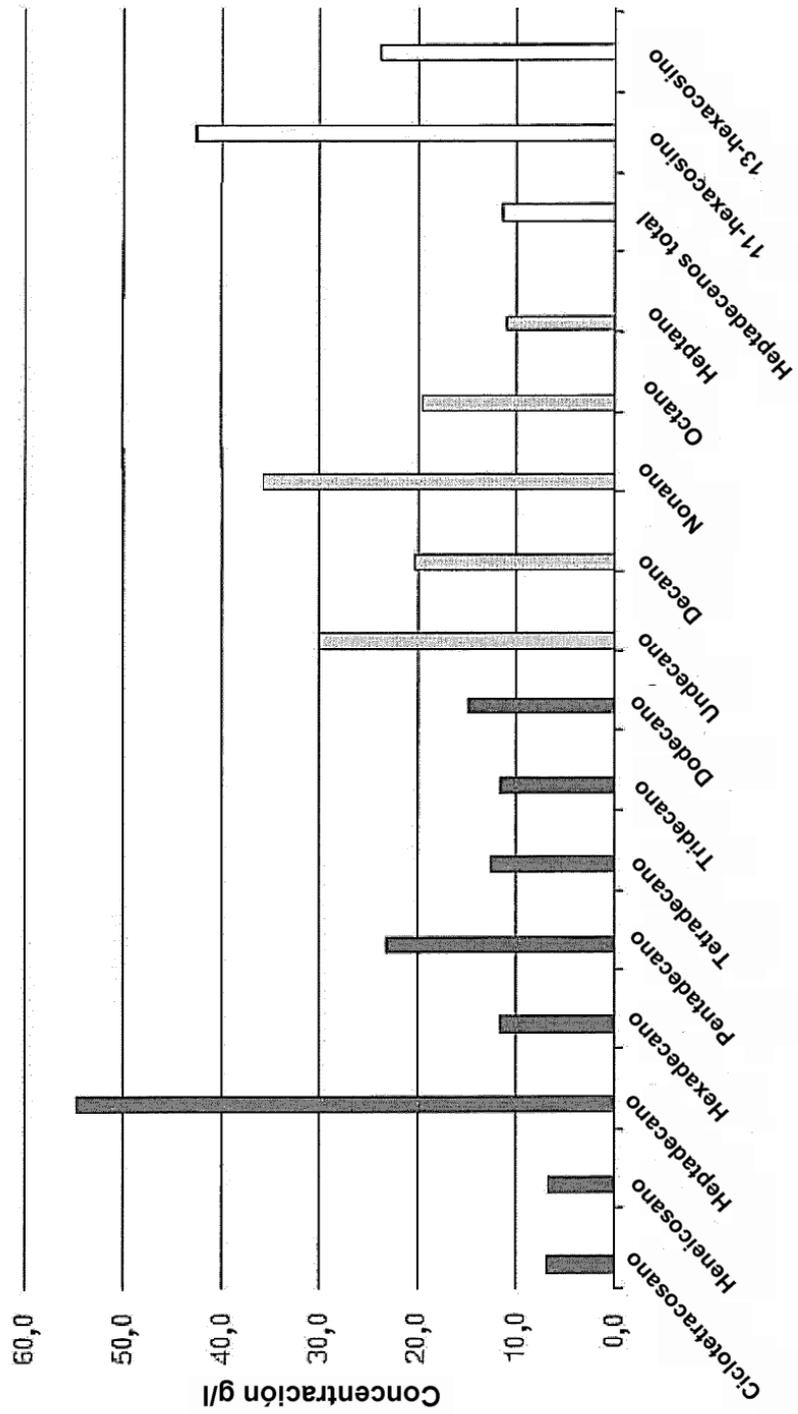


FIG 5

