

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 473**

51 Int. Cl.:

|                    |           |                   |           |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| <b>C10G 3/00</b>   | (2006.01) | <b>C07C 7/04</b>  | (2006.01) |
| <b>C07C 67/333</b> | (2006.01) | <b>C10G 45/60</b> | (2006.01) |
| <b>C11C 3/00</b>   | (2006.01) | <b>C10L 1/04</b>  | (2006.01) |
| <b>C11C 3/14</b>   | (2006.01) |                   |           |
| <b>C10L 1/02</b>   | (2006.01) |                   |           |
| <b>C07C 9/14</b>   | (2006.01) |                   |           |
| <b>C07C 9/22</b>   | (2006.01) |                   |           |
| <b>C07D 317/36</b> | (2006.01) |                   |           |
| <b>C07C 67/03</b>  | (2006.01) |                   |           |
| <b>C07C 1/207</b>  | (2006.01) |                   |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2014 PCT/IB2014/067310**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2015 WO15101909**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2014 E 14833287 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 3090035**

54 Título: **Procedimiento para la producción de compuestos olefinicos y un combustible hidrocarbonado o una fracción del mismo**

30 Prioridad:

**30.12.2013 IT MI20132221**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.02.2018**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini 1  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**BOSETTI, ALDO;  
LOMBARDINI, SERGIO FRANCAANTONIO y  
GIROTTI, GIANNI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 655 473 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 producción de compuestos olefinicos y un combustible hidrocarbonado o una fracción del mismo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos olefinicos y un combustible hidrocarbonado o una fracción del mismo, que comprende someter una mezcla de glicéridos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada insaturada a reacción de metátesis y, después de separar la mezcla olefinica obtenida, realizar un procedimiento de hidroxigenación y posteriormente de hidroisomerización, para así obtener el combustible hidrocarbonado o una fracción del mismo.

10 Este procedimiento ventajosamente permite obtener ambos compuestos olefinicos, que se pueden usar, por ejemplo, como productos intermedios para la producción de detergentes, aditivos, lubricantes y/o materiales o componentes plásticos que se pueden usar en el campo de la exploración y producción del petróleo, y también un combustible hidrocarbonado, o fracción del mismo, preferiblemente seleccionado de diésel, nafta, combustible de aviación o mezclas de los mismos.

15 Debido a una disminución de las reservas de combustibles de origen fósil y el impacto negativo en el entorno producido por emisiones antropogénicas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), las tecnologías dirigidas a la producción de combustibles partiendo de biomásas (llamados biocombustibles), que permitan con el tiempo la transición completa a fuentes de energía renovable, son cada vez más importantes.

20 Entre las nuevas fuentes de energía sostenibles, las biomásas pueden contribuir significativamente a lograr estos objetivos. Las biomásas son sustancias vegetales o animales biodegradables que derivan de la agricultura, silvicultura y todas las industrias relacionadas, que comprenden pesca, acuicultura y desperdicios y desechos que proceden de los mismos.

Al mismo tiempo, la necesidad de liberarse de las fuentes fósiles únicamente y de las obligaciones legislativas impuestas a las emisiones de origen antropogénico, también se deja sentir en la producción de productos químicos, indispensables para la vida diaria.

25 Por consiguiente, el uso de fuentes renovables tales como biomásas, que son económicas y sostenibles desde un punto de vista medioambiental, puede ofrecer una alternativa al uso de fuentes fósiles para la producción de productos químicos útiles en la vida diaria (productos bioquímicos, que se refiere a su producción partiendo de fuentes renovables).

30 Por lo tanto, está en marcha el desarrollo de la llamada "química verde", que implica una reestructuración de las cadenas de producción mediante el uso de fuentes renovables que derivan de biomásas naturales y tecnologías de transformación con bajas emisiones medioambientales, que conducen a la creación de las llamadas "biorrefinerías".

35 El procedimiento de la presente invención se puede realizar ventajosamente en una biorrefinería, integrando la producción de biocombustibles con la producción de productos intermedios útiles para la producción de detergentes, aditivos, lubricantes y/o materiales o componentes plásticos que se pueden usar en el campo de la exploración y producción de petróleo (productos bioquímicos), partiendo de la misma materia prima renovable, es decir, una mezcla de glicéridos, preferiblemente de origen vegetal o animal o de un origen microbiano.

En la presente invención, la producción integrada de biocombustibles y productos bioquímicos se obtiene mediante un procedimiento que comprende una reacción de metátesis seguida de la conversión de una parte de los productos de metátesis.

40 Actualmente, la producción de biocombustibles a partir de fuentes renovables, tales como aceites naturales, se lleva a cabo esencialmente a través de dos procedimientos principales:

I. transesterificación, principalmente con metanol, con la producción de FAME (ésteres metílicos de ácidos grasos), llamado normalmente biodiésel; o

45 II. por procedimientos catalíticos tales como el llamado "hidrotratamiento", con la producción de cortes parafínicos, principalmente diésel, pero también gasolina, en proporciones variables de acuerdo con los procedimientos usados.

En el primer caso, se obtiene un biocombustible, que, no obstante, tiene varios problemas (por ejemplo, rendimientos no satisfactorios a baja temperatura, en relación con la inestabilidad en el almacenamiento y distribución, etc.).

50 En el último caso, los aceites de partida se convierten en cortes de hidrocarburos con altas propiedades, por ejemplo, miscibilidad completa con cortes de refinería de fuentes fósiles, altas características para motores tales como propiedades en frío y alto índice de cetano, etc. Entre las numerosas tecnologías de hidrotratamiento disponibles se puede citar el procedimiento de Ecofining<sup>TM</sup> de ENI/UOP, como se describe, por ejemplo, en las solicitudes de patentes WO2008/058664, EP1728844, WO2009/039347, WO2009/039335, WO2009039333, WO2009/158268 y en la patente americana US7915460, todas en nombre de ENI S.p.A. y UOP 11c. El

producto principal de la tecnología de Ecofining es el llamado diésel verde y se puede obtener con rendimientos de hasta 88% con respecto al aceite de partida o fuente renovable. El procedimiento de Ecofining, partiendo de aceite natural, típicamente conduce a la formación (en peso) de 4-5% de propano, 1-8% de corte de nafta, 75-85% de corte de diésel con aproximadamente 1,5-3,8% de consumo de hidrógeno con respecto a 100 de la biomasa de partida.

5 El procedimiento de hidrotratamiento, en particular llamado Ecofining, es un procedimiento en dos etapas: la primera etapa consiste en una reacción de hidrogenación/desoxigenación (hidrodesoxigenación) que elimina todos los heteroátomos en las moléculas, mientras que la segunda etapa es una etapa de hidroisomerización/craqueo que permite producir un corte de diésel, que tiene las características deseadas. En la primera etapa, el sistema catalítico lleva a cabo no solo una desoxigenación de la materia prima (reducción de los ésteres a hidrocarburos), sino que también hidrogena todos los posibles dobles enlaces presentes en los ácidos grasos, cuyos ésteres forman el aceite de partida. Por consiguiente, cuanto más insaturada es la mezcla de partida de ácidos grasos, mayor será el consumo de hidrógeno específico del procedimiento de hidrotratamiento catalítico.

10 Por lo tanto, las posibles corrientes de alimentación para los procedimientos de hidrotratamiento catalítico compuestas de aceites completamente saturados, representan alimentaciones particularmente valiosas para dichos procedimientos y en particular para el procedimiento de Ecofining. Los aceites naturales que se pueden obtener a partir de cultivos, por ejemplo, son de hecho una mezcla de ácidos grasos en la que la cantidad de ácidos insaturados no es despreciable.

Más específicamente, sería deseable que estos procedimientos tuvieran una corriente de alimentación obtenida por la transformación selectiva únicamente de los componentes insaturados presentes en la fuente renovable de partida, en donde los componentes saturados inicialmente presentes se han dejado inalterados.

15 El documento US2010/0160506 describe un procedimiento que comprende someter una mezcla de glicéridos y etileno a metátesis seguido de hidroisomerización.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos olefínicos y un combustible hidrocarbonado o una fracción del mismo, como se define en la reivindicación 1.

25 En particular, el combustible hidrocarbonado o fracción del mismo, producido con el procedimiento de la invención, se selecciona de: diésel, nafta, combustible de aviación, o mezclas de los mismos.

30 La mezcla de olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> obtenida de la etapa (b) y/o los ésteres de metilo y/o etilo que tienen una cadena hidrocarbonada insaturada obtenida de la etapa (c) preferiblemente son productos intermedios que se pueden usar para la producción renovable (en donde "producción renovable" se refiere a producción partiendo de fuentes renovables, alternativas a las fuentes fósiles) de detergentes, aditivos, lubricantes y/o materiales o componentes plásticos, que se pueden usar en el campo de la exploración y producción de petróleo.

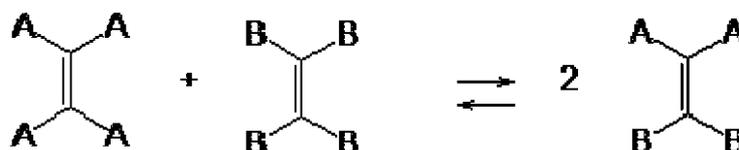
Los glicéridos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada insaturada usados en la mezcla de la etapa (a), son glicéridos, preferiblemente triglicéridos, de origen vegetal o animal o de un origen microbiano.

35 Como se indica en el documento US2009/0077865 párrafo [009], la expresión grasas y aceites renovables comprende glicéridos y ácidos grasos libres, en donde los glicéridos son principalmente triglicéridos, pero también pueden estar presentes monoglicéridos y diglicéridos.

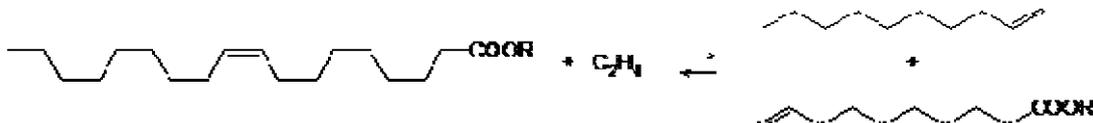
Dichos glicéridos de origen vegetal o animal o de un origen microbiano son preferiblemente glicéridos de ácidos grasos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> mono o poliinsaturada.

40 Los glicéridos usados en el procedimiento de la invención se seleccionan preferiblemente de: aceites vegetales, tales como aceite de girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, mostaza, cacahuete, ricino, coco y resina; aceites y/o grasas recicladas de la industria alimentaria; lípidos procedentes de cultivos de algas; aceites o grasas animales, tales como: manteca de cerdo, crema de manteca de cerdo, sebo, grasas lácteas; o mezclas de los mismos.

45 La reacción de metátesis llevada a cabo en la etapa a) consiste en una reordenación particular de los sustituyentes presentes en uno o más dobles enlaces. Si la reacción se atribuye a los dobles enlaces de una sola olefina, esto se conoce como homo-metátesis. Si, por otra parte, se atribuye a una mezcla de dos o más olefinas, esto se llama co-metátesis. Esta última tiene interés particular con respecto a la presente invención, y se puede esquematizar como sigue:



En el caso de aceites, la opción más favorable es su co-metátesis con una olefina corta (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>). Considerando, por simplicidad, solo la co-metátesis de ésteres de ácido oleico (en general el más abundante entre los compuestos insaturados presentes en aceites vegetales) con etileno, la reacción da una mezcla de ésteres de ácido 9-decen-1-oico y 1-deceno:



5

En la práctica, debido a la presencia en el aceite de partida de ésteres de otros ácidos insaturados tales como ácidos linoleico y linolénico, los productos obtenidos son ésteres de ácido 9-decen-1-oico y una mezcla de  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> y 1,4-pentadieno, además de la fracción saturada que se va a alimentar al procedimiento de hidrotratamiento. Si la reacción de co-metátesis se llevara a cabo con olefinas diferentes del etileno, la distribución de los productos obtenidos sería considerablemente diferente. Con 1-buteno, por ejemplo, habría una mezcla de ésteres de ácidos C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> insaturados, de olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>, terminales e internas, y olefinas que contienen de 5 a 9 átomos de carbono.

10

La olefina usada en el procedimiento de metátesis de la presente invención es una monoolefina C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, seleccionada de: etileno, propeno, 1-buteno, but-2-eno, 2-metil-propeno, o mezclas de las mismas.

15

La relación molar entre los dobles enlaces de la mezcla de glicéridos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada insaturada y los dobles enlaces de dicha al menos una olefina C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> usada en la etapa a), preferiblemente está en el intervalo de 1:0,1 a 1:20.

Además, las condiciones preferidas para llevar a cabo la etapa (a) son una temperatura en el intervalo de 20 a 120°C, durante un tiempo en el intervalo de 0,5 a 6 horas, preferiblemente de 20 a 80°C y de 0,5 a 3 horas.

20

La etapa (a) preferiblemente se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 1 a 30 bar, e incluso más preferiblemente la presión está en el intervalo de 1 a 15 bar.

La reacción de metátesis es catalizada por algunos metales de transición tales como, por ejemplo, rutenio, molibdeno, osmio, cromo, renio y tungsteno.

25

El catalizador de metátesis de la etapa (a) puede ser un complejo de carbeno de un metal de transición del grupo 8, en particular seleccionado de: rutenio, molibdeno, osmio, cromo, renio, tungsteno.

La catálisis de la etapa a) puede ser homogénea o heterogénea.

Los catalizadores de la metátesis que se pueden usar en la presente invención son, por ejemplo, los descritos en la solicitud de patente internacional en nombre de Elevance Renewable Science Inc. número de publicación WO2008/046106 y en la solicitud de patente internacional en nombre de Materia Inc. WO2008/08440. En particular, se pueden usar los catalizadores descritos en el documento WO2008/046106, de la página 15 párrafo [0061] a la página 35 párrafo [106], y los descritos en el documento WO2008/08440, de la página 20 párrafo [0068] a la página 39 párrafo [0020].

30

Otros catalizadores de metátesis que se pueden usar en la presente invención son, por ejemplo, los descritos en la solicitud de patente internacional WO2009/020667 en nombre de Elevance Renewable Science Inc., de la página 18 párrafo [0067] a la página 46 párrafo [0120].

35

Otras solicitudes de patente que describen reacciones de metátesis, de nuevo en nombre de la empresa Elevance Renewable Science Inc., son la solicitud de patente internacional WO2010/062958, que describe una reacción de metátesis seguida de una hidrogenación de cortes de hidrocarburos hasta C<sub>16</sub>, para obtener combustible de aviación, y la solicitud de patente WO2011/046872 que describe la hidrogenación del corte olefínico procedente de una reacción de metátesis para obtener biocombustibles tales como diésel, nafta y combustible de aviación.

40

La solicitud de patente americana US20120255222, de nuevo en nombre de Elevance Renewable Science Inc., reivindica la producción de aditivos para mejorar las propiedades de flujo en frío de combustibles por una etapa de metátesis. Estos aditivos se pueden añadir de hecho al diésel para mejorar sus propiedades.

En la presente invención, la etapa de separación (b) se puede llevar a cabo por destilación.

45

El procedimiento de hidrodesoxigenación de la etapa (d) preferiblemente se lleva a cabo con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrodesoxigenación; y/o el procedimiento de hidroisomerización de la fase (d) se lleva a cabo con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroisomerización.

Los procedimientos de hidrodesoxigenación e hidroisomerización realizados en la presente invención y los catalizadores de hidrodesoxigenación e hidroisomerización usados son, por ejemplo, los descritos en las solicitudes

de patentes WO2008/058664, EP1728844, WO2009/039347, WO2009/039335, WO2009039333, WO2009/158268 y en la solicitud de patente americana US2009/0077865, en donde todos estos documentos de patente son en el nombre de ENI S.p.A. y UOP 11c.

5 En particular, de acuerdo con lo que se describe en la solicitud de patente WO2008/058664 de la página 7, línea 24 a la página 9, línea 24, todos los catalizadores de hidrogenación conocidos en la técnica que comprenden al menos un metal seleccionado de los metales del grupo VIII o grupo VIB, adecuadamente soportados, se pueden usar como catalizadores de hidrodeseoxigenación. Los soportes adecuados son, por ejemplo, uno o más óxidos de metales, preferiblemente seleccionados de: alúmina, sílice, circonia, óxido de titanio o mezclas de los mismos. Los metales adecuados son preferiblemente Pd, Pt o Ni o parejas Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo o Co-W.

10 Algunos catalizadores de hidroisomerización que se pueden usar en la presente invención se ilustran de la página 13, línea 19 a la página 24, línea 21 del documento WO2008058664.

15 La reacción de transesterificación llevada a cabo en la etapa c) con un alcohol seleccionado de metanol, etanol o mezclas de los mismos, para así obtener una mezcla de ésteres de metilo y/o etilo y glicerol, se lleva a cabo de acuerdo con cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. En este caso, la posterior separación del glicerol y los ésteres saturados e insaturados, se lleva a cabo de acuerdo con cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, por destilación.

### Breve descripción de las figuras

20 Figura 1: los pasos del procedimiento de la invención según una realización preferida, se ilustran en un esquema de bloques (esquema 1): se lleva a cabo la etapa de metátesis, seguida de separación de las olefinas con menos de 18 átomos de carbono, hidrólisis de la fracción que comprende triglicéridos por la adición de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, separación de la glicerina producida y los ésteres insaturados y saturados formados, en donde solo la última fracción se inicia al procedimiento de Ecofining para la formación de diésel verde, combustible de aviación y nafta.

25 Figura 2: los pasos de otro procedimiento no según la invención se ilustran en un esquema de bloques (esquema 2): se lleva a cabo la etapa de metátesis, seguida de separación de las olefinas con menos de 18 átomos de carbono, procedimiento de Ecofining para la formación de diésel verde, nafta y combustible de aviación.

### Descripción detallada de las figuras

#### Figura 1

30 Como se indica en el esquema de la figura 1, en una realización preferida del procedimiento de la invención, la reacción de metátesis se puede llevar a cabo en la mezcla de triglicéridos que forma el aceite de partida con olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Las olefinas que tienen un número de átomos de carbono inferior a C<sub>18</sub> (es decir, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>), formadas después de la reacción de metátesis, que se pueden usar como productos intermedios para la producción de detergentes, aditivos, lubricantes y/o materiales o componentes plásticos que se pueden usar en el campo de la exploración y producción del petróleo, se separan fácilmente por destilación del resto de la mezcla de reacción que, después de separación, está compuesta todavía por triglicéridos de ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados que se forman como resultado de la reacción de metátesis. Estos últimos se caracterizan porque tienen una cadena hidrocarbonada insaturada que tiene una longitud que es menor que la longitud de partida. Se lleva a cabo después una reacción de transesterificación en estos triglicéridos, obteniéndose así ésteres insaturados de ácidos de cadena media (por ejemplo, C<sub>10</sub> si la metátesis se ha realizado con etileno o éster del ácido 9-decenoico, C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> si, por otra parte, la metátesis se ha realizado con 1-buteno, etc.) y ésteres de ácidos grasos saturados, principalmente C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>, inicialmente presente en el aceite y que han permanecido inalterados a través de la reacción de metátesis. De nuevo, la diferencia en los puntos de ebullición permite una separación fácil de los ésteres insaturados de los ésteres saturados. Estos últimos se envían al procedimiento de hidrotratamiento, o al procedimiento de Ecofining descrito antes como un procedimiento de dos etapas, en donde la primera etapa consiste en una reacción de hidrogenación/deseoxigenación (hidrodeseoxigenación), mientras que la segunda etapa es una etapa de hidroisomerización/craqueo.

El tratamiento de una composición de ésteres de metilo C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub> con respecto al tratamiento de lípidos o glicéridos (es decir, ésteres de glicerina) minimiza la formación indeseada de propano (principalmente derivado de la hidrogenación directa de la glicerina), obteniendo una distribución más estrecha de los productos con mayores ventajas de aplicación.

50 La salida de la sección de la metátesis se vuelve de hecho más rica en el componente C<sub>16</sub> saturado. No obstante, las características típicas de la segunda etapa de Ecofining (hidroisomerización, craqueo) ensancha la variedad de productos que conducen a la formación de combustible de aviación (predominante), nafta y diésel que tiene mejores rendimientos del motor.

#### Figura 2

- De forma análoga a lo que se ha descrito para la figura 1, en un procedimiento que no es según la invención, la reacción de metátesis se puede llevar a cabo en la mezcla de triglicéridos que forman el aceite de partida con olefinas  $C_2-C_6$ , preferiblemente  $C_2-C_4$ . Las olefinas que tienen un número de átomos de carbono inferior a  $C_{18}$  (es decir,  $C_6-C_{18}$ ), formadas después de la reacción de metátesis, que se pueden usar como compuestos intermedios para la producción de detergentes, aditivos, lubricantes y/o materiales o componentes plásticos que se pueden usar en el campo de la exploración y producción del petróleo, se separan fácilmente por destilación del resto de la mezcla de reacción que, después de separación, está compuesta todavía por triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados que se forman como resultado de la reacción de metátesis. Estos últimos se caracterizan porque tienen una cadena hidrocarbonada insaturada que tiene una longitud que es menor que la longitud de partida.
- Esta mezcla se puede enviar directamente al hidrocraqueo o al procedimiento de Ecofining descrito antes como un procedimiento de dos etapas, en donde la primera etapa consiste en una reacción de hidrogenación/desoxigenación (hidrodesoxigenación), mientras que la segunda etapa es una etapa de hidroisomerización/craqueo que, debido a la presencia de ácidos que tienen una cadena  $C_{10}-C_{13}$ , producen de nuevo no solo un corte de diésel sino también nafta y combustible de aviación.
- En vista de lo que se ha descrito antes, el procedimiento de la presente invención tiene las siguientes ventajas:
- un enriquecimiento completo de la biomasa renovable de partida, con una producción específica de los productos renovables para usar en el campo tanto de los productos intermedios como de la química fina, y también en refino;
  - menores costes (OPEX - gastos de explotación) en la sección de Ecofining, gracias a una reducción del consumo de hidrógeno debido a una disminución/ausencia de insaturaciones en la cadena de los ésteres enviados a dicho procedimiento;
  - mejora en la misma sección de hidrotreamiento (Ecofining) puesto que la materia prima ya esta previamente tratada y purificada en la sección de metátesis, con la consiguiente reducción en inversiones (CAPEX - gastos de capital) y OPEX;
  - menor producción de propano en la sección de Ecofining debido a la ausencia de derivados de glicerina en la materia prima;
  - maximización de la variedad de productos para usar en el campo de los biocombustibles puesto que son productos componentes útiles en el campo de la nafta, combustible de aviación y diésel.
- En lo sucesivo se proporcionan algunos ejemplos de realizaciones de la presente invención con fines ilustrativos, pero no limitantes.

### 30 Ejemplos

Ejemplo 1 (de acuerdo con el esquema de la figura 1)

- 1 tonelada de aceite de palma, que consiste en aproximadamente 49% de derivados mirísticos, palmíticos y esteáricos (componentes saturados) y 41% de ácido oleico, 10% de ácido linoleico, se envía a una sección de metátesis con etileno en exceso a una presión de 10 bar (consumo estequiométrico de 41 kg de etileno). La reacción se lleva a cabo a  $60^{\circ}C$  durante aproximadamente 1-1,5 horas en presencia de 100 ppm de catalizador de metátesis basado en rutenio. Después de separar el catalizador, la mezcla de reacción se destila de acuerdo con técnicas conocidas, para así separar aproximadamente 200 kg de 1-deceno y 32 kg de 1-hepteno. La mezcla inferior se envía a una sección de hidrólisis con metanol ( $60^{\circ}C$ , aproximadamente 2 horas de tiempo de permanencia, catalizador de NaOMe al 1% en MeOH) obteniéndose aproximadamente 108 kg de glicerina, 330 kg de éster de metilo del ácido 9-decenoico, y aproximadamente 470 kg de ésteres de metilo de ácido saturados  $C_{16}-C_{18}$  (85% de éster  $C_{16}$ ). Los 470 kg de ésteres saturados se separan por destilación y se envían a una sección de Ecofining, obteniéndose aproximadamente 375 kg de componentes adecuados para usar en el campo de los biocombustibles de tipo combustible de aviación, diésel y nafta. Los componentes 1-deceno, 1-hepteno y éster de metilo del ácido 9-decenoico se usan en el campo de la producción de productos bioquímicos (productos intermedios que se pueden usar para la producción de detergentes, aditivos, lubricantes y/o materiales o componentes plásticos que se pueden usar en el campo de la exploración y producción de aceite).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir compuestos olefinicos y un combustible hidrocarbonado o una fracción del mismo, que comprende:
  - 5 (a) someter a reacción de metátesis una mezcla de glicéridos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada insaturada, posiblemente mezclados con ácidos grasos libres, con al menos una monoolefina  $C_2-C_6$ , en presencia de un catalizador de metátesis, para así obtener una mezcla de glicéridos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada insaturada con una longitud menor que la inicial, y una mezcla de olefinas  $C_6-C_{18}$ ;
  - (b) separar la mezcla de olefinas  $C_6-C_{18}$  de la mezcla de glicéridos obtenida en la etapa (a);
  - 10 (c) someter la mezcla de glicéridos obtenida en la etapa (b) a una reacción de transesterificación con un alcohol seleccionado de metanol, etanol o sus mezclas, para así obtener una mezcla de ésteres de metilo y/o etilo y glicerol;
  - (c') separar el glicerol de la mezcla de ésteres de metilo y/o etilo, y después
  - (c'') separar los ésteres de metilo y/o etilo que tienen una cadena hidrocarbonada insaturada de los ésteres de metilo y/o etilo que tienen una cadena hidrocarbonada saturada,
  - 15 (d) someter los ésteres de metilo y/o etilo que tienen una cadena hidrocarbonada saturada obtenidos en la etapa (c'') a un procedimiento de hidroxigenación catalítica y después hidroisomerización catalítica, para así obtener el combustible hidrocarbonado o una fracción del mismo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el combustible hidrocarbonado se selecciona de: diésel, nafta, combustible de aviación, o mezclas de los mismos.
- 20 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de olefinas  $C_6-C_{18}$  obtenida de la etapa (b) y/o los ésteres de metilo y/o etilo que tienen una cadena hidrocarbonada insaturada obtenidos en la etapa (c'') son productos intermedios que se pueden usar para la preparación de detergentes, aditivos, lubricantes y/o materiales o componentes plásticos que se pueden usar en el campo de la exploración y producción de petróleo.
- 25 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los glicéridos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada insaturada usados en la mezcla de la etapa (a) son glicéridos, preferiblemente triglicéridos, de origen vegetal o animal o de origen microbiano.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde los glicéridos de origen vegetal o animal o de origen microbiano son glicéridos de ácidos grasos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada  $C_{12}-C_{24}$ , mono o poliinsaturada.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde los glicéridos se seleccionan de: aceites vegetales, tales como: girasol, colza, canola, palma, soja, cáñamo, oliva, linaza, mostaza, cacahuete, ricino, coco y resina; aceites y/o grasas recicladas de la industria alimentaria; lípidos procedentes de algas marinas; aceites o grasas animales, tales como: manteca de cerdo, crema de manteca de cerdo, sebo, grasas lácteas; o mezclas de los mismos.
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha al menos una monoolefina  $C_2-C_6$ , preferiblemente  $C_2-C_4$ , se selecciona de: etileno, propeno, 1-buteno, but-2-eno, 2-metil-propeno, o mezclas de las mismas.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (a) la relación molar entre los dobles enlaces de la mezcla de glicéridos que tienen al menos una cadena hidrocarbonada insaturada y los dobles enlaces de dicha al menos una olefina  $C_2-C_6$ , está comprendida entre 1:0,1 y 1:20.
- 40 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 120°C, durante un periodo de tiempo en el intervalo de 0,5 a 6 horas, preferiblemente de 20 a 80°C y de 0,5 a 3 horas.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (a) se lleva a cabo a una presión de entre 1 y 30 bar, preferiblemente comprendida entre 1 y 15 bar.
- 45 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de metátesis de la etapa (a) es un complejo de carbeno de un metal de transición del grupo 8, en particular seleccionado de: rutenio, molibdeno, osmio, cromo, renio, tungsteno.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (b) de separación se lleva a cabo por destilación.
- 50

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento de hidrogenación de la etapa (d) se lleva a cabo con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.
- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde el catalizador de hidrogenación comprende al menos un metal seleccionado de los metales del grupo VIII o del grupo VIB, preferiblemente Pd, Pt o Ni o parejas Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo o Co-W.
15. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde el catalizador de hidrogenación está soportado sobre al menos un óxido metálico, preferiblemente seleccionado de: aluminio, sílice, circonia, óxido de titanio o mezclas de los mismos.
- 10 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento de hidrogenación de la etapa (d) se lleva a cabo con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.
- 15 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en donde el catalizador de hidrogenación comprende al menos un metal del grupo VIII, preferiblemente seleccionado de: Pt, Pd, Ni y Co, posiblemente en mezcla con al menos un metal del grupo VIB, preferiblemente seleccionado de: Mo y W, y un soporte de tipo ácido.

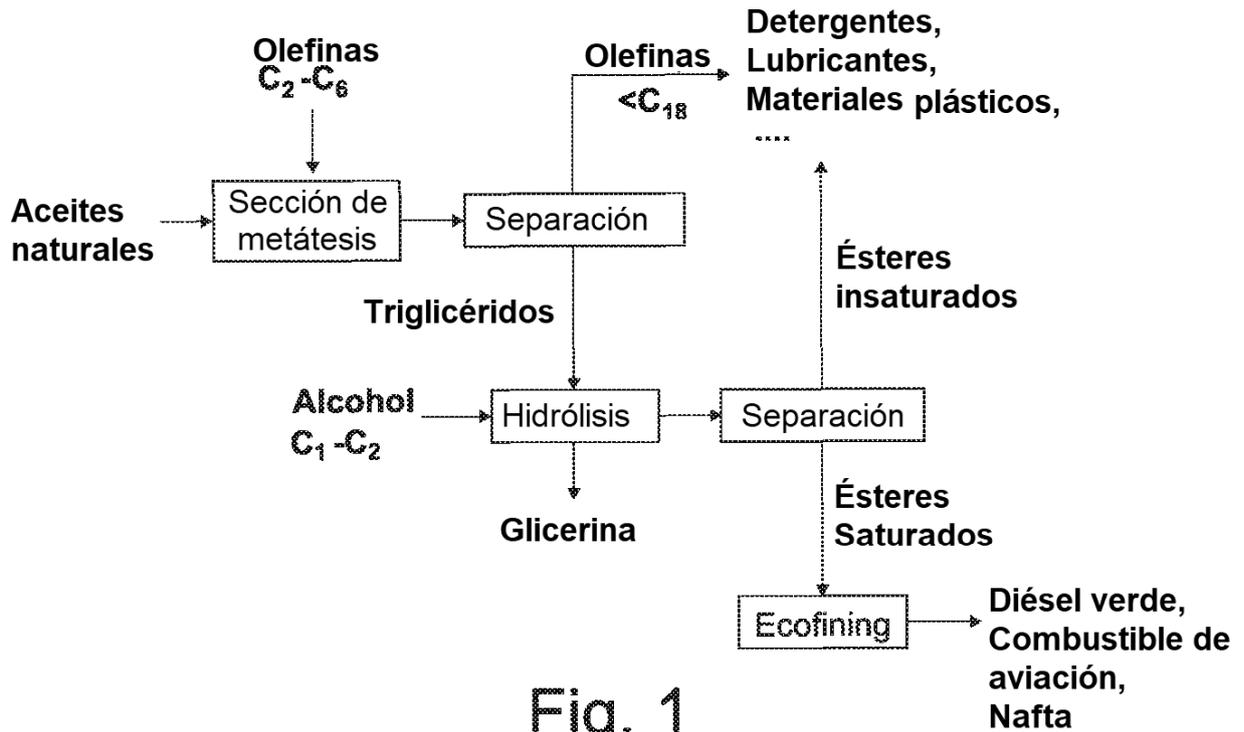


Fig. 1

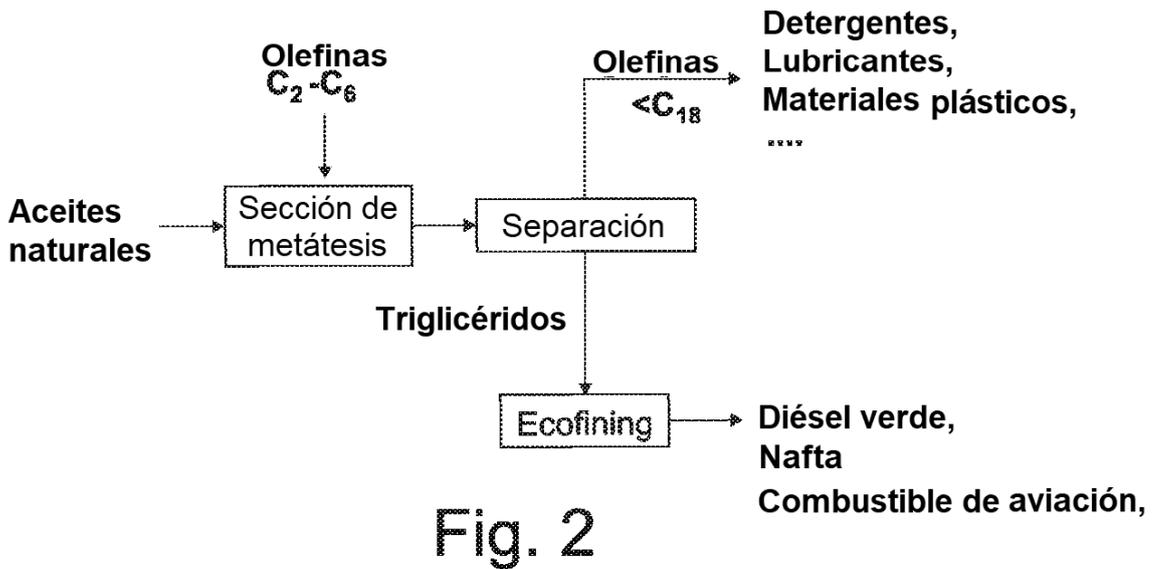


Fig. 2