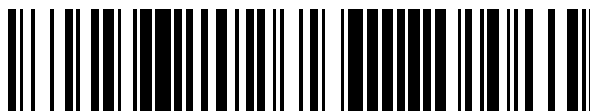


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 717**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)
C10G 45/58 (2006.01)
C10G 45/06 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
C10G 45/10 (2006.01)
C10G 45/12 (2006.01)
C10M 109/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2006 PCT/FI2006/050548**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2007 WO07068795**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2006 E 06820127 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 1963461**

54 Título: **Proceso para la producción de un componente de hidrocarburo**

30 Prioridad:

12.12.2005 FI 20055666
12.12.2005 US 749036 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MYLLYOJA, JUKKA;
JAKKULA, JUHA;
AALTO, PEKKA;
KOIVUSALMI, EIJA;
MOILANEN, JUHA y
SELIN, JOHAN-FREDRIK

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 676 717 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

Proceso para la producción de un componente de hidrocarburo

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un proceso para la producción de un componente de hidrocarburo y, particularmente, a un proceso para la producción de un componente de hidrocarburo saturado ramificado de alta calidad de origen biológico a usar como un nuevo tipo de aceite de base. El proceso que comprende etapas de cetonización, hidroxigenación e isomerización utiliza como carga de alimentación materia prima de origen biológico finalmente derivada de aceites vegetales, grasas animales, ceras naturales y carbohidratos. También se pueden usar como carga de alimentación los materiales sintéticos correspondientes y combinaciones de los mismos.

15 **Estado de la técnica**

Los aceites de base se usan comúnmente para la producción de lubricantes, tales como aceites lubricantes de automóviles, lubricantes industriales y grasas lubricantes. Estos también se usan como aceites de proceso, aceites blancos y aceites de trabajo de metales. Los lubricantes acabados consisten en dos componentes generales, aceite de base lubricante y aditivos. El aceite de base lubricante es el principal constituyente en estos lubricantes acabados y contribuye significativamente a las propiedades del lubricante acabado. En general, algunos aceites de base lubricantes se usan para fabricar una amplia diversidad de lubricantes acabados mediante la variación de las mezclas de aceites de base lubricantes individuales y aditivos individuales.

Los aceites de base, según la clasificación del Instituto Americano del Petróleo ("American Petroleum Institute", API, en inglés), del Grupo III o IV se usan en lubricantes de alta calidad. La clasificación de aceites de base del API se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de aceites de base del API

| Grupo | Hidrocarburos saturados, % en peso (ASTM D 2007) | Azufre, % en peso (ASTM D 1552/D 2622/D 3120/D4294/D 4927) | Índice de viscosidad (VI, en inglés) (ASTM D 2270) |
|-------|---|--|--|
| I | < 90 y/o | > 0,03 | $80 \leq VI < 120$ |
| II | ≥ 90 | $\leq 0,03$ | $80 \leq VI < 120$ |
| III | ≥ 90 | $\leq 0,03$ | ≥ 120 |
| IV | Todas las polialfaolefinas (PAO) | | |
| V | Todos los demás aceites de base que no pertenecen a los Grupos I-IV | | |

Los aceites del Grupo III son aceites de base con índices de viscosidad muy altos (VHVI) producidos mediante métodos modernos a partir de aceite crudo mediante hidrocrackeo, seguido de isomerización de las parafinas lineales cerosas para dar parafinas ramificadas. Los aceites del Grupo III también incluyen aceites de base producidos a partir de parafinas de cera de parafina bruta a partir de aceites minerales y a partir de ceras obtenidas mediante la síntesis de Fischer-Tropsch (ceras GTL) a partir de, por ejemplo, carbón o gas natural usando las correspondientes técnicas de isomerización. Los aceites del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO) sintéticas. La ATIEL, Asociación Técnica de la Industria Europea de Lubricantes (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants o Technical Association of the European Lubricants Industry), también usa una clasificación similar, comprendiendo también dicha clasificación el Grupo VI: las poliinternaolefinas (PIO). Además de la clasificación oficial, también se usa comúnmente el Grupo II+ en este campo, comprendiendo este grupo aceites de base saturados y no sulfurados que tienen índices de viscosidad de más de 110, pero por debajo de 120. En estas clasificaciones, los hidrocarburos saturados incluyen compuestos parafínicos y nafténicos, pero no compuestos aromáticos.

También se encuentra disponible una definición para las bases lubricantes según la API 1509 tal como: "una base lubricante es un componente de lubricante que es producido por un fabricante individual con las mismas especificaciones (independientemente de la fuente de alimentación o la ubicación del fabricante); que cumple la misma especificación del fabricante; y que se identifica mediante una única fórmula, número de identificación de producto o ambos. Las bases lubricantes pueden fabricarse usando diversos procesos diferentes". El aceite de base es la base lubricante o la mezcla de bases lubricantes usadas en el aceite con licencia API. Los tipos de bases lubricantes conocidas son 1) aceite mineral (parafínico, nafténico, aromático), 2) sintético (polialfaolefinas, compuestos aromáticos alquilados, diésteres, ésteres de polioli, polialquilen glicoles, ésteres de fosfato, siliconas) y 3) aceite vegetal.

Especialmente, la industria del automóvil, desde hace mucho tiempo, ha requerido lubricantes y, por tanto, aceites de base con propiedades técnicas mejoradas. Cada vez más, las especificaciones para los lubricantes acabados

requieren productos con excelentes propiedades a temperatura baja, alta estabilidad a la oxidación y baja volatilidad. En general, los aceites de base lubricantes son aceites de base que tienen una viscosidad cinemática de aproximadamente 3 cSt o mayor a 100 °C (KV100); un punto de vertido (PP) de aproximadamente -12 °C o menor; y un índice de viscosidad (VI) de aproximadamente 120 o mayor. Además de los puntos de vertido bajos, también se necesita la fluidez a baja temperatura de los aceites de motor de múltiples grados para garantizar que, en clima frío, el motor arranque fácilmente. La fluidez a baja temperatura se demuestra como la viscosidad aparente en los ensayos de simulador de arranque en frío (CCS) entre -5 y -40 °C de temperatura. Los aceites de base lubricantes que tienen una KV100 de aproximadamente 4 cSt deberían tener, normalmente, una viscosidad de CCS a -30 °C (CCS-30) inferior a 1800 cP y los aceites que tienen una KV100 de aproximadamente 5 cSt deberían tener un CCS-30 inferior a 2700 cP. Cuanto más bajo sea el valor, mejor. En general, los aceites de base lubricantes deberían tener una volatilidad Noack no mayor que los aceites neutros ligeros convencionales actuales del Grupo I o Grupo II. En la actualidad, solo una pequeña fracción de los aceites de base fabricados hoy en día se puede usar en formulaciones para satisfacer las últimas y más exigentes especificaciones de lubricantes.

Ya no es posible producir lubricantes que cumplan con las especificaciones de los fabricantes de vehículos más exigentes, a partir de aceites minerales convencionales. Normalmente, los aceites minerales contienen a menudo concentraciones demasiado altas de compuestos aromáticos, de azufre y de nitrógeno y, además, estos también tienen una volatilidad alta y un índice de viscosidad moderado, es decir, una dependencia de la viscosidad-temperatura. Asimismo, la respuesta de los aceites minerales a los aditivos antioxidantes a menudo es baja. Los aceites de base sintéticos y los denominados semisintéticos desempeñan un papel cada vez más importante, especialmente en los lubricantes de automóviles, tales como los aceites de motores y engranajes. Puede observarse un desarrollo similar en los lubricantes industriales. La vida de servicio de los lubricantes es deseablemente tan larga como sea posible, evitando de este modo los cambios de aceite frecuentes por parte del usuario y, además, permitiendo unos intervalos de mantenimiento prolongados de los vehículos, por ejemplo, en el transporte comercial. En la década pasada, los intervalos de cambio de aceite del motor en los vehículos de pasajeros han aumentado cinco veces, siendo a lo sumo 50.000 km. En cuanto a los vehículos pesados, los intervalos de cambio de aceite del motor ya están en la actualidad en el nivel de 100.000 km.

La producción de lubricantes está influenciada por un "Enfoque del Ciclo de Vida" (LCA, en inglés) cada vez más común en relación con los factores medioambientales, de salud y de seguridad del producto. Lo que se pretende con el LCA son una vida de servicio prolongada del producto y ventajas mínimas en los entornos asociados a la producción, el uso, la manipulación y la disposición del producto. Los intervalos de cambio de aceite más largos de los aceites de base de alta calidad dan como resultado una disminución en el consumo de materias primas basadas en aceites crudos minerales no renovables y menores cantidades de productos de aceites residuales peligrosos.

Además de las demandas de tecnología de motores y producción de aceites de base, también los estrictos requisitos medioambientales dirigen a la industria a desarrollar aceites de base más sofisticados. Se requieren combustibles y aceites de base libres de azufre para ganar un efecto pleno de las tecnologías anticontaminación nuevas y eficaces en vehículos modernos y para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y partículas volátiles, así como para lograr una reducción directa del dióxido de azufre en los gases de salida. La Unión Europea ha decidido que estos combustibles estarán disponibles en el mercado a partir de 2005 y estos deben ser la única forma en venta a partir de 2009. Los aceites de base minerales convencionales contienen compuestos aromáticos, de azufre y nitrógeno y, normalmente, también compuestos volátiles. Estos son menos adecuados para los motores nuevos y, por tanto, también medioambientalmente menos perjudiciales que los aceites de base libres de compuestos aromáticos y azufre más nuevos.

Actualmente, el uso de aceites reciclados y materiales primas renovables en la producción de lubricantes es frecuentemente un objeto de interés. Resulta deseable el uso de materias primas renovables de origen biológico en lugar de materias primas fósiles no renovables para producir componentes de hidrocarburo, debido a que las materias primas fósiles son agotables y su efecto sobre el medio ambiente es perjudicial. Los problemas asociados a los aceites reciclados incluyen etapas de reprocesamiento y purificación complicadas para obtener aceites de base con alta calidad. Adicionalmente, el desarrollo de un sistema logístico de reciclaje extenso y funcional es caro.

Por el momento, solo los ésteres se usan en lubricantes de origen renovable y biológico. El uso de dichos ésteres está limitado a algunas aplicaciones especiales, tales como aceites para lubricantes de compresores de refrigeración, aceites biohidráulicos y aceites de trabajo de metales. En los lubricantes normales industriales y de automóviles, estos se usan principalmente en escala aditiva. El alto precio también limita el uso de los ésteres. Además, los ésteres usados en las formulaciones de aceites de motores no son intercambiables con otros ésteres sin realizar nuevos ensayos de motor, incluso en los casos en los que la composición química del éster sustituyente es, en principio, similar. En su lugar, los aceites de base que consisten en una estructura de hidrocarburo puro son parcialmente intercambiables entre sí. Existen también algunos problemas técnicos asociados a los ésteres. Como compuestos polares, los ésteres experimentan una tendencia de hinchamiento de sello mayor que los hidrocarburos puros. Esto ha creado muchos problemas en relación con los elastómeros en las aplicaciones hidráulicas. Además, los aceites de base de éster se hidrolizan más fácilmente produciendo ácidos, que, a su vez, causan corrosión en los sistemas de lubricación. Adicionalmente, una desventaja aún mayor de los ésteres es que los aditivos desarrollados para aceites de base de hidrocarburos no polares no son eficaces para los aceites de base de éster.

Las cetonas se usan comúnmente como agentes antiespumantes, agentes desmoldeantes y en mezclas con parafinas como recubrimientos de metal, así como componentes de tintas de impresión. En la técnica se conocen procesos para la producción de cetonas, en los que los grupos funcionales de las moléculas de alimentación reaccionan entre sí formando una cetona. El número de carbonos de la cetona formada se reduce en uno en comparación con la suma de los números de carbonos de las moléculas de alimentación reaccionadas. Los metales u óxidos de metales alcalinotérreos se usan como catalizadores. El documento EP 591297 describe un método para la producción de una cetona a partir de ácidos grasos mediante reacción de pirólisis usando un catalizador de óxido de magnesio. El documento EP 0457665 desvela un método para la producción de cetonas a partir de triglicéridos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, sales de ácidos grasos y anhídridos de ácidos grasos usando un catalizador de bauxita que contiene óxido de hierro.

Las cetonas pueden reducirse hasta dar parafinas usando la reducción de Wolff-Kishner. La reacción implica la conversión de una cetona en la correspondiente hidrazona (H_2NNH_2) y la descomposición de este producto intermedio en presencia de una base a aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$ para producir el derivado de alquilo reducido y nitrógeno. La cetona se calienta normalmente con hidrato de hidrazina e hidróxido de sodio a $100 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. Como disolvente se usa dietileno glicol o sulfóxido de dimetilo. Como alternativa, la reducción directa del grupo carbonilo para dar un grupo metilo puede llevarse a cabo con una reacción de reducción de Clemmensen catalizada mediante ácido clorhídrico y zinc de amalgama. También se conoce un método para la reducción de cetonas mediante hidrogenación catalítica con paladio sobre catalizador de carbono a $50 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, con una presión de hidrógeno de entre $0,1$ y $0,5\text{ MPa}$. Con metales no nobles, tales como níquel, debe usarse una temperatura superior de casi $200\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de hidrógeno de 30 MPa , tal como se desvela en *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 13, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1983, *Hydrierung* p. 140.

El documento FI 100248 presenta un proceso con dos etapas en el que el destilado medio se produce a partir de aceite vegetal mediante hidrogenación de los ácidos carboxílicos o triglicéridos de dicho aceite vegetal para producir parafinas normales lineales, seguido de la isomerización de dichas n-parafinas para dar parafinas ramificadas. La hidrogenación se realizó a una temperatura que variaba de 330 a $450\text{ }^\circ\text{C}$, con una presión superior a 3 MPa , y una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV, en inglés) que era de $0,5$ a 5 l/h . La etapa de isomerización se llevó a cabo entre 200 y $500\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, con presión elevada, y una LHSV que era de $0,1$ a 10 l/h .

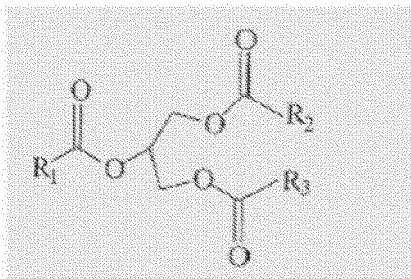
El documento EP 774451 desvela un proceso para la isomerización de ácidos grasos o alquil ésteres de ácidos grasos. La isomerización de alquil ésteres de ácidos grasos o ácidos grasos insaturados se realiza usando arcilla u otro catalizador catiónico. Además del producto principal, también se obtienen dímeros de carga de alimentación. Después de la destilación, se obtienen como producto alquil ésteres de ácidos grasos o ácidos grasos ramificados insaturados.

El documento GB 1 524 781 desvela un proceso para la producción de hidrocarburos a partir de aceite vegetal. En este proceso, la alimentación de aceite vegetal se piroliza en tres zonas en presencia de un catalizador a una temperatura de $300 - 700\text{ }^\circ\text{C}$. En el proceso, se obtienen hidrocarburos del gas, la gasolina y el diésel. Estos se separan y purifican.

El documento WO 02/064710 A2 desvela procesos para la producción de aceites de base basados en Fischer-Tropsch.

Los materiales de partida que se originan a partir de fuentes biológicas contienen altas cantidades de oxígeno. En el procesamiento, el oxígeno se convierte en agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Además, los materiales de partida de origen biológico a menudo contienen nitrógeno, azufre y fósforo, conocidos como venenos de catalizador e inhibidores de catalizadores de metales nobles. Estos causan la reducción de la vida de servicio del catalizador y hacen necesaria la regeneración frecuente de los catalizadores. Los catalizadores de metales nobles se usan en los procesos de isomerización. Estos son muy caros y altamente sensibles a los venenos de catalizador.

La unidad estructural básica típica de aceites vegetales y de pescado y grasas animales es un triglicérido. El triglicérido es un éster de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos que tienen la estructura siguiente:



en la que R₁, R₂ y R₃ representan cadenas de hidrocarburo C4-C26. La longitud de la cadena de hidrocarburo es principalmente de 18 carbonos (C18). Los ácidos grasos C18 se unen normalmente al grupo hidroxilo medio de glicerol. Los números de carbonos típicos de los ácidos grasos unidos a los otros dos grupos hidroxilo son iguales, estando generalmente entre los números de carbonos C14 y C22.

5 Antes del procesamiento, los materiales de partida de origen biológico comúnmente se tratan previamente con métodos conocidos adecuados, tales como térmicamente, mecánicamente, por ejemplo, por medio de fuerza de cizalla, químicamente, por ejemplo, con ácidos o bases, o físicamente con radiación, destilación, enfriamiento o filtración. El fin de los tratamientos previos químicos y físicos es retirar las impurezas que interfieren en los procesos o envenenan los catalizadores y reducir las reacciones secundarias no deseadas.

15 La materia prima biológica tratada previamente a menudo también se procesa previamente usando un método conocido, tal como hidrólisis, transesterificación, reducción o saponificación. Los ácidos grasos pueden producirse a partir de triglicéridos mediante tratamiento de pirólisis térmica. En una reacción de hidrólisis, los aceites y las grasas reaccionan con el agua produciendo ácidos grasos libres y glicerol como producto. Se conocen tres procesos principales para la producción industrial de ácidos grasos: la división en vapor de los triglicéridos con alta presión, hidrólisis básica e hidrólisis enzimática. En el proceso de división en vapor, la hidrólisis de triglicéridos usando vapor se lleva a cabo a temperaturas entre 100 y 300 °C, con una presión de 1 - 10 MPa, siendo las condiciones preferibles de 250 a 260 °C y de 4 a 5,5 MPa. Los óxidos de metales, tales como óxido de zinc, pueden añadirse como catalizador para acelerar la reacción. Una temperatura y una presión altas contribuyen a la disolución de las grasas en el agua.

25 Los ésteres de ácidos grasos, tales como triglicéridos, pueden transesterificarse con un alcohol para obtener alquil ésteres de ácidos grasos. En la reacción de transesterificación, se descompone la estructura de triglicérido, produciendo el ácido carboxílico un éster con el alcohol, mientras que se libera el resto glicerol del triglicérido. Normalmente, el metanol se usa como alcohol, pero también pueden usarse otros alcoholes C1-C11. Los hidróxidos de sodio y de potasio disueltos en exceso en metanol se usan como catalizadores. Las condiciones típicas para la transesterificación son tal como sigue: temperatura de entre 60 y 70 °C, presión de entre 0,1 y 2 MPa. La esterificación de los ácidos carboxílicos libres con alcohol requiere una temperatura y una presión superiores (por ejemplo, 240 °C y 9 MPa) o condiciones ácidas. Por este motivo, debería retirarse cualquier ácido graso libre presente en la alimentación de transesterificación. Como alternativa, estos pueden esterificarse por separado, por ejemplo, usando un catalizador de ácido sulfúrico, ya sea antes o después de la transesterificación.

35 Los grupos ácidos de ácidos grasos pueden reducirse directamente hasta dar alcoholes con hidruro de litio y aluminio, quedando de este modo los enlaces dobles en los alcoholes, o de una manera usada a escala industrial mediante hidrogenación de los alquil ésteres de ácidos grasos producidos mediante transesterificación hasta dar alcoholes saturados. En la reacción de hidrogenación, el resto alcohol usado para la transesterificación se libera y puede reciclarse. Los alquil ésteres de ácidos grasos se reducen con catalizadores de metales, normalmente con cromita de cobre con una presión de hidrógeno de entre 25 y 30 MPa, a 210 °C. El alcohol C1-C3 liberado en la reacción se separa del alcohol graso más pesado. También pueden usarse catalizadores de cromo, hierro o, preferentemente, níquel activado con rodio a una temperatura de entre 200 y 230 °C y con una presión de hidrógeno de 25 MPa. Se obtienen alcoholes insaturados en caso de que se use un catalizador de cobre-zinc.

45 Los aldehídos grasos pueden producirse a partir de alcoholes grasos mediante la retirada de hidrógeno en una reacción de deshidrogenación. La reacción es opuesta a la reacción de hidrogenación de alcoholes y, por tanto, endotérmica. En la reacción de deshidrogenación, se usan los catalizadores de hidrogenación correspondientes, pero la temperatura es superior y, por tanto, son posibles las reacciones secundarias, tales como craqueado, isomerización, ciclación y polimerización. Los catalizadores de cromita de cobre con soporte se usan normalmente para la producción de aldehídos a partir de alcoholes. En la deshidrogenación en fase gaseosa, se usan normalmente una temperatura de entre 250 y 400 °C y una presión de entre 0,1 y 0,5 MPa. Asimismo, generalmente se sabe que los aldehídos correspondientes pueden producirse a partir de alcoholes usando alúmina, sílice-alúmina, óxido de hafnio y óxido de circonio como catalizador. Los productos del proceso se controlan mediante cambios en la temperatura del proceso. A bajas temperaturas, se obtienen éteres, las altas temperaturas dan aldehídos, mientras que las olefinas se obtienen normalmente a 300 - 350 °C.

55 Los aceites, las grasas y los ácidos grasos libres pueden saponificarse en soluciones acuosas mediante la reacción con hidróxidos de metales, tales como hidróxidos de metales alcalinos, produciendo sales de metales de ácidos grasos y glicerol. Además del hidróxido de sodio, también puede usarse, por ejemplo, óxido de potasio u óxido de zinc. En este caso, el jabón formado tiene una solubilidad deficiente en agua y se aísla fácilmente del glicerol, que es soluble en agua. En un proceso de saponificación tradicional, la hidrólisis básica de triglicéridos se realiza a aproximadamente 100 °C, con presión normal.

65 No se ha desvelado el uso de materiales de partida que contengan heteroátomos de origen biológico en un proceso para la producción de aceites de base saturados de alta calidad, ni tampoco existe ningún informe sobre el uso de materiales intermedios tratados, opcionalmente, térmicamente y/o químicamente y/o físicamente y/o mecánicamente que contengan hidrocarburos de origen biológico en un proceso para la producción de aceites de base saturados de

alta calidad.

5 Sobre la base de la enseñanza anterior, puede observarse que existe la necesidad obvia de un proceso alternativo para la producción de componentes de hidrocarburos saturados ramificados a partir de materiales de partida de origen biológico. También existe la necesidad de aceites de base saturados no polares que cumplan con los requisitos de calidad de los aceites de base de alta calidad, siendo dichos aceites de base preferentemente de origen biológico y teniendo más efectos preferibles sobre el medio ambiente y para los usuarios finales que los aceites de base minerales tradicionales.

10 **Objetivo de la invención**

Un objetivo de la invención es un proceso para la producción de un componente de hidrocarburo.

15 Un objetivo adicional de la invención es un proceso para la producción de un componente de hidrocarburo usando materiales de partida de origen biológico.

Otro objetivo de la invención es un proceso para la producción de un tipo nuevo de aceite de base.

20 Aún otro objetivo descrito en el presente documento es un proceso para la producción de un componente de diésel.

Adicionalmente, otro objetivo descrito en el presente documento es un proceso para la producción de un componente de gasolina.

25 Otro objetivo descrito en el presente documento es un proceso para la producción de componente de diésel y aceite de base saturado a partir de materiales de partida de origen biológico, principalmente no conteniendo dichos productos heteroátomos.

Un objeto de la invención es, asimismo, un aceite de base que cumpla con los requisitos del Grupo III del API.

30 Los rasgos característicos del proceso y los aceites de base de la invención se presentan en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción general de la invención

35 El proceso de la invención para la producción de un componente de hidrocarburo y, particularmente, un aceite de base de hidrocarburo saturado de alta calidad de origen biológico comprende una etapa de cetonización, una etapa de hidrodeshidrogenación y una etapa de isomerización. La etapa de isomerización se refiere, en este caso, tanto a la isomerización de los ácidos carboxílicos y los alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, particularmente, los ácidos grasos y los alquil ésteres de ácidos grasos insaturados, como también a la isomerización de parafinas. La isomerización de ácidos grasos y alquil ésteres de ácidos grasos se realiza antes de la etapa de cetonización, mientras que la isomerización de parafinas se lleva a cabo después de las etapas de cetonización y HDO.

45 Los ácidos carboxílicos y sus derivados o combinaciones de los mismos, preferentemente, los ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos, los alcoholes grasos, los aldehídos grasos, los anhídridos de ácidos grasos, o las sales de metales de ácidos grasos de origen biológico, se usan como carga de alimentación del proceso. Dichos materiales de partida de origen biológico pueden tratarse previamente, si es necesario, y/o procesarse previamente usando métodos conocidos.

50 En este caso, el aceite de base saturado comprende hidrocarburos saturados. El término "hidrocarburos saturados" se refiere a compuestos parafínicos y nafténicos, pero no compuestos aromáticos. Los compuestos parafínicos pueden ser ramificados o lineales. Los compuestos nafténicos son hidrocarburos saturados cíclicos o cicloparafinas, normalmente derivados de ciclopentano o ciclohexano. Un compuesto nafténico puede comprender una estructura de anillo individual (mononafteno) o dos estructuras de anillo aisladas (dinafteno aislado) o dos estructuras de anillo condensado (dinafteno condensado) o tres o más estructuras de anillo condensado (polinaftenos o naftenos policíclicos).

60 En este caso, la cetonización se refiere a la reacción de cetonización de ácidos carboxílicos y los derivados de los mismos, particularmente, los ácidos grasos, los correspondientes ésteres, alcoholes, aldehídos, anhídridos, y las sales de metales. En la reacción, los grupos funcionales de la carga de alimentación reaccionan entre sí produciendo cetonas. La reacción de cetonización de dos ácidos carboxílicos procede a través de un producto intermedio de anhídrido para dar una cetona, liberándose agua y dióxido de carbono en la reacción. En la reacción de cetonización pirolítica de anhídridos y sales de metales, se libera dióxido de carbono. En cuanto a los alcoholes y ésteres, la reacción de cetonización procede a través de aldehídos para dar un éster de Tischenko y, adicionalmente, cetonas, en cuanto a los aldehídos, a través de ésteres de Tischenko hasta dar cetonas. En estas dos últimas reacciones, se libera monóxido de carbono e hidrógeno.

Los ácidos grasos se refieren, en este caso, a los ácidos carboxílicos de origen biológico, que tienen números de carbonos superiores a C1.

5 Los ésteres de ácidos grasos se refieren, en este caso, a los triglicéridos, los alquil ésteres de ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos con alcoholes grasos y las ceras naturales, siendo todos de origen biológico.

En este contexto, el término poliol se refiere a alcoholes que tienen dos o más grupos hidroxilo.

10 En este caso, la hidrodeshidrogenación (HDO) se refiere a la retirada de oxígeno de un compuesto por medio de hidrógeno. El agua se libera en la reacción y los enlaces dobles simultáneamente olefínicos se hidrogenan y se retira cualquier compuesto de azufre y nitrógeno. Las reacciones de la etapa de HDO son exotérmicas. Después de la etapa de HDO, la estructura del material de partida se ha vuelto parafínica.

15 En este contexto, la isomerización se refiere tanto a la isomerización de ácidos carboxílicos y alquil ésteres de los mismos como a la hidroisomerización.

20 La isomerización de alquil ésteres de ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos insaturados, particularmente, ácidos grasos o alquil ésteres de ácidos grasos, se refiere, en este caso, a su conversión en compuestos ramificados sin alterar su número de carbonos,

La hidroisomerización se refiere, en este caso, a la isomerización de parafinas lineales para dar parafinas ramificadas.

25 En este contexto, el intervalo de número de carbonos se refiere a la diferencia de los números de carbonos de las moléculas más grandes y más pequeñas, más uno, en el producto final. En este contexto, las presiones son presiones manométricas relativas a la presión atmosférica normal.

La Clasificación del Sistema Periódico de los Elementos es la clasificación de la IUPAC.

30 Figuras

La Figura 1 muestra esquemáticamente una realización preferible de la invención para un proceso en el que se lleva a cabo la cetonización antes de la hidrodeshidrogenación y la isomerización.

35 La Figura 2 muestra esquemáticamente otra realización preferible de la invención para un proceso en el que se isomerizan ácidos grasos antes de las etapas de cetonización e hidrodeshidrogenación.

En la Figura 1, al menos uno de los siguientes materiales de partida se introduce en el tanque de alimentación 30, ya sea como componentes separados o como mezclas: ácidos grasos 4, ésteres de ácidos grasos 9, aldehídos 5, alcoholes 6 o anhídridos ácidos 7, y la alimentación de ácido dicarboxílico 3 o los polioles 13 se introducen como carga de alimentación adicional opcional. Parte de la fracción de producto recirculada más ligera (por ejemplo, 102) u otra corriente de hidrocarburo 201 puede añadirse al tanque de alimentación 30 como diluyente. La corriente de diluyente 202 comprende la corriente recirculada 102 o la corriente de hidrocarburo 201 o una mezcla de las mismas. Desde el tanque de alimentación 30, la corriente de alimentación 31 y la corriente de hidrógeno 105 se hacen pasar a un reactor 40 de hidrogenación previa opcional, seguido del paso de la corriente 41 hidrogenada previamente al reactor 50 de cetonización, opcionalmente, también de la recepción del diluyente 202. Desde el reactor 50 de cetonización, el producto 51 de cetona y la corriente de hidrógeno 105 se hacen pasar hasta el reactor 60 de hidrodeshidrogenación, opcionalmente, recibiendo también el diluyente 202. El producto 61 parafínico se hace pasar desde el reactor 60 de hidrodeshidrogenación hasta la extracción 70 en la que se retiran las impurezas no deseadas. Posteriormente, la corriente de producto 71 parafínico y la corriente de hidrógeno 105 se hacen pasar al reactor 80 de hidroisomerización, que recibe también, opcionalmente, cargas de alimentación parafínicas adicionales, tales como cera de para fina bruta y ceras de Fischer-Tropsch o ceras producidas mediante la gasificación de biomateriales (biomateriales a líquidos, BTL en inglés) 8, y el diluyente 202. Después de la hidroisomerización 80, las parafinas 81 ramificadas pueden someterse a un hidroacabado 90 opcional usando una corriente de hidrógeno 105, seguido del paso del producto como la corriente 91 hasta una unidad 100 de destilación y separación. Las parafinas 82 ramificadas pueden hacerse pasar, opcionalmente, desde el reactor 80 de hidroisomerización hasta el desparafinado 110 en el que las parafinas lineales se retiran con disolventes o catalíticamente de una manera conocida. Las parafinas lineales separadas pueden recircularse como corriente 111 hasta el reactor 80 de hidroisomerización para las parafinas, mientras que las parafinas ramificadas se hacen pasar como la corriente 112 hasta el reactor 90 de hidroacabado. En la unidad 110 de destilación y/o separación, los componentes de producto ebullicionan a intervalos de temperaturas diferentes y/o para aplicaciones especiales; se separan los gases 104, la gasolina 101, el diésel 102 y el aceite de base 103.

En la Figura 2, los ácidos grasos libres insaturados 3 y la alimentación de alquil ésteres de ácidos grasos 21 se introducen en el tanque de alimentación 30 como componentes separados o como mezclas. Parte de la fracción de producto más ligera a recircular (por ejemplo, 102) u otro hidrocarburo 201 puede hacerse pasar, opcionalmente, al tanque de alimentación 30 como diluyente. La corriente de diluyente 202 comprende la corriente recirculada 102 o la

corriente de hidrocarburo 201 o una mezcla de las mismas. Desde el tanque de alimentación 30, la corriente de carga de alimentación 31 que contiene ácidos grasos y/o alquil ésteres de ácidos grasos se hace pasar hasta el reactor 40 de isomerización para la ramificación de los componentes. Después de la isomerización, pero antes de la cetonzación, puede realizarse una hidrogenación previa opcional en la que los componentes de alquil éster de ácidos grasos y/o los ácidos grasos ramificados se hacen pasar como la corriente 41 al reactor 50 de hidrogenación previa de enlaces dobles, que recibe también la corriente de hidrógeno 6 y el diluyente 202 opcional. Posteriormente, la carga de alimentación 51 de alquil ésteres de ácidos grasos y/o los ácidos grasos ramificados completamente saturados se introduce en el reactor 60 de cetonzación, que recibe también la alimentación 5 de ácido dicarboxílico y el diluyente 202 opcional. Después de la cetonzación 60, el producto 61 de cetona y la corriente de hidrógeno 6 se hacen pasar al reactor 70 de hidrodeseoxigenación, que también recibe, opcionalmente, el diluyente 202. Después de la hidrodeseoxigenación 70, la corriente de producto 71 parafínico ramificado y la corriente de hidrógeno 6 pueden hacerse pasar, opcionalmente, al hidroacabado 80. Desde el reactor 80 de hidroacabado, el producto parafínico ramificado obtenido se hace pasar como la corriente 81 hasta una unidad 90 de destilación y separación en la que los componentes de producto ebullicionan a intervalos de temperaturas diferentes y/o para aplicaciones especiales; se separan el gas 100, el diésel 102 y el aceite de base 103.

Descripción detallada de la invención

Actualmente, se ha descubierto, sorprendentemente, que los componentes de hidrocarburos saturados ramificados, adecuados como aceites de base de alta calidad, que no contienen heteroátomos, pueden obtenerse mediante el proceso de la invención. La alimentación seleccionada entre ácidos carboxílicos y/o derivados de los mismos, preferentemente, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aldehídos grasos, anhídridos de ácidos grasos, y sales de metal de ácidos grasos de origen biológico o sintético, o combinaciones de los mismos, pueden usarse en el proceso. En el proceso de la invención, se utilizan reacciones de cetonzación, hidrogenación e isomerización. Los componentes de hidrocarburos saturados ramificados se obtienen como el producto.

En la reacción de cetonzación, la longitud de la cadena de hidrocarburo de la carga de alimentación aumenta hasta tal punto que solo quedan enlaces de carbono-carbono en la estructura básica de la molécula. Tal cetona no es adecuada como aceite de base. El oxígeno presente en el grupo cetona puede retirarse y las propiedades a baja temperatura se deben mejorar, por ejemplo, haciendo ramificaciones cortas a la estructura molecular.

En el proceso descrito en el presente documento, la carga de alimentación se somete a cetonzación, hidrodeseoxigenación e isomerización. En el caso de ácidos carboxílicos insaturados y/o ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, se usan preferentemente ácidos grasos y/o alquil ésteres de ácidos grasos como carga de alimentación, la isomerización puede realizarse antes de la cetonzación seguida de hidrodeseoxigenación, de lo contrario, la isomerización se lleva a cabo después de las etapas de cetonzación e hidrodeseoxigenación.

La alimentación seleccionada entre el grupo que consiste en ácidos carboxílicos y derivados de los mismos, preferentemente, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aldehídos grasos, anhídridos de ácidos grasos, o sales de metales de ácidos grasos, de origen biológico, o combinaciones de los mismos, se cetoniza en el proceso. De esta manera se aumenta la longitud de la cadena de hidrocarburo de la carga de alimentación y esta alcanza, preferentemente, el número de carbonos del aceite de base. En la etapa de cetonzación, también se pueden utilizar cargas de alimentación que son diferentes de aquellas basadas en ácidos grasos. Tales componentes son, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos o polioles. Estas cargas de alimentación se cetonizan en todos los grupos funcionales, aumentando de este modo la masa molecular del producto, en comparación con las cetonas formadas a partir de solo dos ácidos grasos. En este caso, se forma una molécula de policetona, tratándose dicha policetona de manera similar como monocetonas. Si es necesario, el material de partida biológico puede someterse a una o más etapas de tratamiento previo o purificación de la técnica anterior para la preparación de la carga de alimentación antes de la reacción de cetonzación.

En la etapa de hidrodeseoxigenación del proceso de la invención, la cetona se trata con hidrógeno para dar parafinas. El oxígeno presente en la cetona se libera como agua y también se hidrogenan cualquier compuesto que contenga oxígeno, nitrógeno y azufre hasta dar parafinas. Además, se hidrogenan los enlaces olefínicos. Después de la hidrodeseoxigenación, los hidrocarburos ligeros se retiran como gases.

El componente de hidrocarburo obtenido a partir de la etapa de hidrodeseoxigenación puede someterse a hidroisomerización dando cadenas de hidrocarburos ramificados. Después de la etapa de hidroisomerización, puede mejorarse la estabilidad de oxidación del producto usando un tratamiento de acabado opcional. Además, puede realizarse un desparafinado opcional antes de o después del acabado.

En caso de que se usen ácidos carboxílicos insaturados o ésteres, tales como ácidos grasos y/o alquil ésteres de ácidos grasos como carga de alimentación, la isomerización puede llevarse a cabo antes de la cetonzación, seguida, después, de la cetonzación del producto isomerizado, y la etapa de HDO se realiza como la última etapa del proceso. En dicha isomerización, se forman ramificaciones en la estructura del compuesto, dando de este modo una mezcla de componentes isomerizados. Los dímeros, y en menor medida los trímeros, de los componentes de carga de alimentación se obtienen como subproductos.

Las etapas del proceso de la invención se llevan a cabo en el orden de cetonización, hidrodeshidrogenación y, como última etapa, isomerización.

5 El proceso también puede usarse para el procesamiento de mezclas de alimentaciones que se originan a partir de materiales de partida biológicos y cargas de alimentación sintéticas, en cuyo caso pueden usarse cargas de alimentación sintéticas adicionales o cargas de alimentación producidas con otros procesos.

10 También pueden usarse cargas de alimentación sintéticas puras, pero entonces los productos no se basan en recursos naturales renovables. En el procesamiento, además de las parafinas de origen biológico, tales como las parafinas obtenidas en el proceso de la invención o las parafinas de BTL producidas en los procesos de gasificación de biomaterial, también pueden usarse como cargas de alimentación adicionales en la hidroisomerización las ceras de Fischer-Tropsch y/o las ceras de parafina bruta obtenidas a partir de aceite crudo mediante el desparafinado con disolvente. De los procesos de síntesis, el proceso oxo y la síntesis de Fischer-Tropsch son etapas en procesos conocidos para la producción de productos líquidos a partir de materiales de partida que contienen carbono e hidrógeno, tal como a partir de carbón o gas natural.

Carga de alimentación

20 Los componentes de alimentación se producen usando cualquier método conocido, a partir de materiales de partida de origen biológico, tales como materiales derivados de plantas, animales y peces, seleccionados entre el grupo que consiste en aceites vegetales, ceras vegetales, grasas vegetales, aceites animales, grasas animales, ceras animales, aceites de pescado, grasas de pescado, ceras de pescado. También se contemplan los materiales de partida correspondientes derivados de algas e insectos, así como los materiales de partida derivados de aldehídos y cetonas preparados a partir de carbohidratos.

25 Puesto que en el procesamiento de ácidos grasos la vida de servicio del catalizador es normalmente corta, pueden usarse, opcionalmente, ésteres y alcoholes como cargas de alimentación, lo que causa menos formación de coque en el catalizador.

30 Los materiales de partida de origen biológico se seleccionan entre el grupo que consiste en:

- a) grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- 35 b) ácidos grasos libres o ácidos grasos obtenidos mediante reacciones de hidrólisis, transesterificación ácido o pirólisis de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- c) ésteres obtenidos mediante transesterificación de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- 40 d) alquil ésteres de ácidos grasos obtenidos mediante esterificación de alcoholes con ácidos grasos de origen vegetal, animal o de pescado, y
- e) sales de metales de ácidos grasos obtenidas mediante saponificación de ácidos grasos libres, grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- 45 f) alcoholes y aldehídos obtenidos como productos de reducción e hidrogenolisis de ácidos grasos libres, o ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- g) alcoholes grasos obtenidos mediante hidrólisis, transesterificación y pirólisis de ceras de origen biológico, y
- h) anhídridos de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- 50 i) grasas y aceites de grado alimenticio residuales y reciclados, y grasas, aceites y ceras obtenidos mediante manipulación genética, y
- j) mezclas de dichos materiales de partida.

55 Las sales de metales son sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, preferentemente sales de Ca, Zn, Mg, Al o Na. Las ceras naturales son ácidos grasos esterificados con alcoholes que tienen cadenas de hidrocarburo largas. El número de carbonos de las cadenas de ácido graso e hidrocarburo de alcohol es, normalmente, de C12 a C38.

60 El material de partida de origen biológico también puede ser distinto de triglicérido, éster, ácido graso, alcohol o aldehído, o una mezcla de los dichos materiales de partida, si la longitud de la cadena de hidrocarburo del material de partida biológico es adecuada o puede procesarse para que sea adecuada al nivel requerido para aplicaciones de diésel y aceite de base.

65 Si es necesario, el material de partida de origen biológico puede tratarse previamente o purificarse mediante métodos conocidos adecuados, tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, este puede destilarse hasta dar fracciones que tengan distribuciones o intervalos de números de carbonos o intervalos de ebullición más estrechos. Además, las impurezas perjudiciales para las propiedades de la carga de alimentación o el producto final pueden

retirarse mediante filtración a través de adyuvantes de filtración adecuados.

Además de los tipos de compuestos descritos anteriormente, también los compuestos total o parcialmente sintéticos, así como las mezclas de los tipos de compuestos descritos anteriormente con los compuestos sintéticos, son también cargas de alimentación adecuadas.

Los ejemplos de materiales de partida biológicos adecuados incluyen aceites de pescado, tales como aceite de arenque báltico, aceite de salmón, aceite de arenque, aceite de atún, aceite de anchoa, aceite de sardina y aceite de caballa; aceites vegetales, tales como aceite de nabina, aceite de colza, aceite de cáñola, aceite de pino, aceite de semillas de girasol, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de semilla de algodón, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de semilla de jatrofa, aceite de palmiste y aceite de coco; y, asimismo, también son adecuadas las grasas animales, tales como la manteca de cerdo, el sebo, y también las grasas y aceites de grado alimenticio residuales y reciclados, así como las grasas, ceras y aceites producidos mediante manipulación genética. Además de las grasas y aceites, los materiales de partida adecuados de origen biológico incluyen ceras animales, tales como cera de abeja, cera china (cera de insecto), cera de laca y lanolina (cera de lana), así como ceras vegetales, tales como cera de palma de carnauba, cera de palma de ouricouri, cera de semilla de jojoba, cera de candelilla, cera de esparto, cera japonesa, y aceite de salvado de arroz.

En la etapa de cetonización del proceso de la invención, también pueden usarse, opcionalmente, como cargas de alimentación los ácidos carboxílicos libres o ésteres de los mismos. Estos ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos lineales o ramificados pueden producirse mediante procesos petroquímicos o procesos oxo. Los ácidos monocarboxílicos adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos propiónicos, butíricos, isobutíricos, 2-metil butanoicos, 2-etil butanoicos, valéricos, isovaléricos, caproicos, heptanoicos, caprílicos, pelargónicos, isononanoicos, caprínicos, láuricos, mirísticos, miristoleicos, palmíticos, palmitoleicos, esteáricos, oleicos, elaidicos, linólicos, linoleicos, araquidónicos, behénicos y lignínicos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen, por ejemplo, los siguientes: ácidos oxálicos, malónicos, succínicos, glutáricos, adípicos, pimélicos, subéricos, azelaicos y sebásicos.

En el caso en el que se cetonicen alcoholes en el proceso de la invención, también pueden usarse dioles y/o polioles como carga de alimentación, además de alcoholes grasos. Los dioles adecuados incluyen, por ejemplo, dioles derivados de ácidos dicarboxílicos, dímeros de alcoholes grasos y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (NPG). Los ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados incluyen glicerol, 2-etil-2-hidroximetil-propano-1,3-diol (TMP), 2-metil-2-hidroximetil-propano-1,3-diol (TME), 2-butil-2-etil-propanodiol (BEPD) y 2,2-bis-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (PET). Preferentemente, los alcoholes que contienen carbonos terciarios no se usan cuando la estabilidad térmica del aceite de base a producir tiene que ser buena.

Las cargas de alimentación usadas en la isomerización de ácidos carboxílicos insaturados o alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, particularmente, en la isomerización de ésteres de ácidos grasos o ácidos grasos insaturados, contienen al menos el 20 %, preferentemente al menos el 50 % y, particularmente, preferentemente al menos el 80 % en peso de los compuestos que tienen enlaces dobles. La carga de alimentación también puede ser una mezcla de ácidos carboxílicos insaturados y alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados. Normalmente, el número de enlaces insaturados en los compuestos de la carga de alimentación es de 1 a 3. Preferentemente, la carga de alimentación comprende al menos el 40 % en peso de los ésteres de ácidos grasos o ácidos grasos monoinsaturados, más preferentemente al menos el 70 % en peso. La carga de alimentación también puede comprender ésteres de ácidos grasos o ácidos grasos poliinsaturados. La presencia de un enlace insaturado en la molécula provoca la formación de un catión como producto intermedio, facilitando de este modo la reacción de isomerización esquelética.

El hidrocarburo puede añadirse, opcionalmente, como diluyente a la carga de alimentación y/o en diversas etapas del proceso, tal diluyente puede ser, por ejemplo, hidrocarburo de la clase diésel de destilado medio. Los intervalos de ebullición de los hidrocarburos de la clase diésel son entre 150 y 400 °C, normalmente entre 180 y 360 °C.

Proceso

En el proceso según la invención, la carga de alimentación se somete a cetonización, hidroxigenación e isomerización.

Etapa de isomerización de ésteres y/o ácidos carboxílicos insaturados

La isomerización puede llevarse a cabo antes de la etapa de cetonización, en caso de que la carga de alimentación comprenda ácidos carboxílicos insaturados y/o alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, preferentemente ácidos grasos insaturados y/o alquil ésteres de ácidos grasos insaturados. Los materiales catalíticos ácidos se usan como catalizadores. Preferentemente, los catalizadores de isomerización son fosfatos de aluminio, fosfatos de sílice-aluminio y zeolitas, siendo preferentemente el catalizador una zeolita del tipo pentasil o mordenita. La temperatura de reacción varía de 150 a 350 °C, preferentemente de 200 a 290 °C, siendo la presión de reacción de entre 0 y 5 MPa, preferentemente entre 0,1 y 2 MPa. La presión se usa para evitar que los componentes más ligeros se

evaporen. Se puede añadir agua o un alcohol inferior a la carga de alimentación para suprimir la formación de anhídrido ácido debido a la deshidratación o desalcoholación. Resulta preferible añadir agua cuando la carga de alimentación comprende ácidos grasos insaturados y alcohol o cuando la carga de alimentación comprende ésteres de ácidos grasos insaturados. Normalmente, la cantidad de agua o alcohol inferior añadidos es el 0 - 8 % y preferentemente el 1-3 % en peso basado en la mezcla de reacción total. El alcohol inferior es alcohol C1 - C5 y los alcoholes preferibles son metanol, etanol y propanol, con una mayor preferencia dada a aquellos que tienen el mismo grupo alquilo que el del éster de ácido graso de partida a isomerizar. El exceso de agua (más del 10 %) debería evitarse con el fin de evitar la formación de estólididos. La etapa de isomerización esquelética también puede llevarse a cabo en ausencia de agua o alcohol inferior. En caso de que la reacción se realice como una reacción discontinua, la cantidad del catalizador varía del 0,01 al 30 % en peso de la mezcla de reacción total, preferentemente del 0,5 al 10 %, en peso. En el reactor discontinuo, el tiempo de reacción es inferior a 16 horas, preferentemente inferior a 8 horas, particular y preferentemente inferior a 4 horas. En caso de que se use un reactor de lecho fijo, la velocidad espacial horaria del líquido (WHSV) de la alimentación es de 0,1 - 100 l/h, en la que la cantidad de la alimentación se expresa en gramos por hora por gramos del catalizador.

Etapa de hidrogenación previa

El producto isomerizado obtenido anteriormente o la carga de alimentación no isomerizada pueden someterse a una etapa de hidrogenación previa antes de la de cetonización para reducir las reacciones secundarias causadas por los enlaces dobles. La hidrogenación previa se realiza como un proceso separado en condiciones suaves. La hidrogenación previa se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación previa, a una temperatura de entre 50 y 400 °C, con una presión de hidrógeno que varía de 0,1 a 20 MPa, siendo la WHSV del caudal de alimentación de entre 0,1 y 10 l/h, comprendiendo las condiciones preferentemente temperaturas de entre 100 y 300 °C, variando las presiones de hidrógeno de 1 a 15 MPa, siendo la WHSV de 0,5 a 5 l/h, comprendiendo las condiciones particularmente preferibles temperaturas de entre 150 y 280 °C, variando las presiones de 2 a 10 MPa, siendo la WHSV de 1 a 3 l/h. El catalizador de hidrogenación previa puede contener metales del Grupo VIII y/o VIA del sistema periódico de los elementos. El catalizador de hidrogenación previa es preferentemente un catalizador de Pt, Ni, Ru, Rh, NiMo o CoMo con soporte, siendo el soporte carbono activado, alúmina y/o sílice.

El producto opcionalmente hidrogenado previamente a partir de la isomerización de ácidos grasos y/o alquil ésteres de ácidos grasos o la carga de alimentación opcionalmente hidrogenada previamente se hace pasar a la etapa de cetonización produciendo como producto una cetona con una longitud de cadena de hidrocarburo aumentada. La cetona obtenida se hidrogena en la etapa de HDO para dar hidrocarburos saturados.

Etapa de cetonización

En la etapa de cetonización, la presión varía de 0 a 10 MPa, preferentemente de 0,1 a 5 MPa, particular y preferentemente de 0,1 a 1 MPa, mientras que la temperatura varía entre 100 y 500 °C, preferentemente entre 100 y 400 °C, particular y preferentemente entre 300 y 400 °C, siendo la WHSV del caudal de alimentación de entre 0,1 y 10 l/h, preferentemente de 0,3 a 5 l/h, particular y preferentemente de 0,3 a 3 l/h. En la etapa de cetonización, se usan catalizadores de óxidos de metales y los metales incluyen metales de Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi o de tierras raras. Estos óxidos de metales pueden estar en un soporte, siendo los soportes típicos laterita, bauxita, dióxido de titanio, sílice y/u óxido de aluminio. El metal es preferentemente molibdeno, manganeso, magnesio, hierro y/o cadmio, siendo el soporte sílice y/o alúmina. Particular y preferentemente el metal es molibdeno, manganeso y/o magnesio como óxido en un catalizador sin soporte. No se necesitan catalizadores especiales para la cetonización de sales de metales de ácidos grasos (jabones), puesto que el metal presente en el jabón promueve la reacción de cetonización.

Hidrodeshidrogenación

En la etapa de HDO de la invención, la cetona y el gas de nitrógeno se hacen reaccionar con una presión que varía entre 0,1 y 20 MPa, preferentemente entre 1 y 15 MPa, particular y preferentemente de 2 a 10 MPa, siendo la temperatura de 100 a 500 °C, preferentemente de 150 a 400 °C, particular y preferentemente de 200 a 350 °C, variando la WHSV del caudal de 0,1 a 10 l/h, preferentemente de WHSV 1 a 5 l/h y particular y preferentemente de WHSV 1 a 3 l/h. En la etapa de HDO, los catalizadores especiales que contienen un metal del Grupo VIII y/o VIA del sistema periódico de los elementos pueden usarse sobre un soporte. El catalizador de HDO es preferentemente un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo con soporte, siendo el soporte carbono activado, alúmina y/o sílice.

En una realización preferible, el producto de reacción obtenido después de la etapa de HDO se purifica, por ejemplo, mediante extracción con vapor o con un gas adecuado, tal como un hidrocarburo, nitrógeno o hidrógeno ligero. Resulta preferible, para el proceso, la retirada de impurezas y agua tan eficaz como sea posible antes de la etapa de hidroisomerización y/o la etapa de acabado.

En caso de que la carga de alimentación ya esté sometida a la isomerización de ácidos grasos y/o alquil ésteres de ácidos grasos, solo se realizan las etapas de acabado y separación opcionales después de las etapas de purificación opcional y de HDO.

Etapa de isomerización como hidroisomerización

En caso de que no se lleve a cabo la isomerización de ácidos carboxílicos y/o alquil ésteres de ácidos carboxílicos, se lleva a cabo una etapa de hidroisomerización después de las etapas de cetonzación, HDO y purificación
 5 opcional. En este caso, el producto hidrogenado obtenido a partir de la cetonzación, seguida de hidrodeseoxigenación, y la alimentación adicional parafínica opcional se hacen pasar al reactor de hidroisomerización para reaccionar con el gas de hidrógeno en presencia de un catalizador de isomerización. En la etapa de hidroisomerización, la presión varía de 0 a 20 MPa, preferentemente de 1 a 15 MPa y particular y preferentemente de 4 a 10 MPa. La temperatura varía entre 100 y 500 °C, preferentemente entre 200 y 400 °C y particularmente
 10 entre 250 y 370 °C. La WHSV del caudal es entre 0,1 y 10 l/h, preferentemente entre 1 y 5 l/h y particular y preferentemente entre 1 y 3 l/h. En la etapa de hidroisomerización, pueden usarse catalizadores de isomerización especiales que contengan tamices moleculares y metales del Grupo VIII del sistema periódico de los elementos, por ejemplo, Ni, Pt y Pd. La alúmina y la sílice pueden usarse como soportes.

15 Etapa de desparafinado

Después de las etapas de cetonzación, HDO e hidroisomerización de la carga de alimentación, puede realizarse un desparafinado opcional, ya sea catalíticamente o como un desparafinado basado en disolvente. También puede
 20 llevarse a cabo un desparafinado opcional después de las etapas de isomerización, cetonzación y HDO de la carga de alimentación de alquil ésteres de ácidos grasos y/o ácidos grasos insaturados.

En el desparafinado catalítico, el gas de hidrógeno y el componente hidrogenado, así como la alimentación adicional parafínica opcional, se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de desparafinado. Los catalizadores de
 25 zeolita que comprenden metales del Grupo VIII del sistema periódico de los elementos, tales como Ni, Pt o Pd, se usan como catalizadores de desparafinado. En la etapa de desparafinado, la presión varía de 0,1 a 20 MPa, siendo la temperatura entre 100 y 500 °C.

En el desparafinado basado en disolvente, las ceras parafínicas lineales se separan mediante la disolución del aceite
 30 (producto de hidrocarburo) en una mezcla de disolventes, por ejemplo, cetona de metiletilo y tolueno. En el proceso, el disolvente y la alimentación se hacen pasar de manera a contracorriente y se mezclan de este modo. La mezcla de aceite y disolvente se introduce en una unidad de enfriamiento. El enfriamiento da como resultado la cristalización de las ceras parafínicas lineales, mientras que las parafinas ramificadas permanecen como líquidos oleosos. La temperatura usada depende de las propiedades dianas a baja temperatura del producto, disminuyendo el punto de
 35 vertido del producto final a medida que disminuye la temperatura en el desparafinado. Los cristales de cera se filtran de la mezcla, se recogen para el procesamiento adicional, y el disolvente se separa mediante evaporación del aceite de base. El desparafinado basado en disolvente también es adecuado para los alquil ésteres de ácidos grasos y/o los ácidos grasos después de la isomerización y la hidrogenación previa de los enlaces dobles. Los ácidos grasos lineales y/o los alquil ésteres de ácidos grasos lineales se separan de este modo de la mezcla de compuestos no
 40 cristalizables y ramificados mediante disolución de la alimentación, por ejemplo, en hexano y enfriamiento, tal como se ha descrito anteriormente.

Etapa de acabado

Opcionalmente, puede acabarse el producto obtenido anteriormente y desparafinado opcionalmente para la retirada
 45 de cualquier enlace doble o compuesto aromático. En el hidroacabado, el acabado se realiza usando hidrógeno en presencia de un catalizador, variando la presión de 1 a 20 MPa, preferentemente de 2 a 15 MPa y particular y preferentemente de 3 a 10 MPa, y la temperatura varía entre 50 y 500 °C, preferentemente entre 200 y 400 °C y particular y preferentemente entre 200 y 300 °C. En el hidroacabado, pueden usarse los catalizadores especiales que contienen metales del Grupo VIII del sistema periódico de los elementos y un soporte. El catalizador de
 50 hidroacabado es preferentemente un catalizador de Pd, Pt o Ni con soporte, siendo el soporte alúmina y/o sílice. El acabado también puede lograrse mediante la retirada de componentes polares usando materiales de adsorción, tales como arcilla o tamices moleculares.

Después del acabado opcional, el producto se hace pasar a una unidad de destilación y/o separación en la que los
 55 componentes del producto que ebullicionan sobre diferentes intervalos de temperatura y/o los componentes del producto destinados a diferentes aplicaciones se separan entre sí.

Si se desea, el componente de hidrocarburo obtenido como producto, o cualquier hidrocarburo adecuado, puede
 60 usarse como diluyente en diversas etapas del proceso de la invención, tales como en las etapas de cetonzación, HDO y/o isomerización, para el aumento de la conversión y/o selectividad y/o para el control de la naturaleza exotérmica de las reacciones.

En las etapas de hidrogenación previa, HDO, hidroisomerización e hidroacabado se usa preferentemente un reactor
 65 de lecho fijo, por ejemplo, el reactor de lecho percolador de la técnica anterior.

Producto

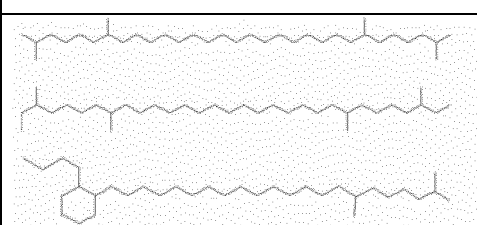
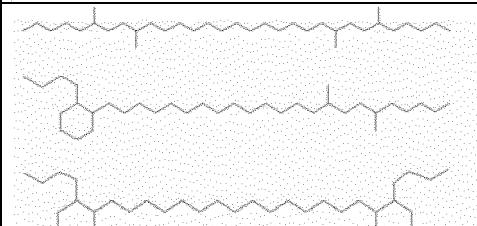
El proceso según la invención produce un componente de hidrocarburo parafínico y ramificado de alta calidad adecuado como aceite de base o componente de aceite de base. El producto de aceite de base tiene excelentes propiedades de viscosidad y baja temperatura. El proceso según la invención también produce, normalmente, como subproducto, un producto de hidrocarburo parafínico y ramificado adecuado para la piscina de combustible diésel. El componente de diésel contiene, normalmente, algunas ramificaciones secundarias de carbono-carbono cortas, lo que da como resultado un punto turbio y un punto de obstrucción del filtro en frío excepcionalmente bajos, teniendo aun así un buen número de cetanos. Además, un componente de hidrocarburo adecuado para su uso como disolvente, gasolina y/o un componente de gasolina se obtiene como un subproducto. Todos los productos son preferentemente de origen biológico.

Un componente de hidrocarburo ramificado, saturado y parafínico es el producto principal en el proceso según la invención, particularmente cuando las etapas de cetonización e hidrodeshidrogenación se llevan a cabo antes de la isomerización. Un componente de hidrocarburo ramificado, saturado y parafínico que contiene altas cantidades de cicloparafinas se obtiene cuando los ácidos (grasos) carboxílicos se isomerizan antes de las etapas de cetonización e hidrodeshidrogenación.

Las cargas de alimentación, que se derivan preferentemente de materiales de partida biológicos, tienen un efecto sustancial sobre el intervalo de destilación y la composición del producto. Por ejemplo, las cargas de alimentación que consisten en ácidos grasos pueden fraccionarse mediante destilación para dar fracciones más estrechas para adaptarse para diversas aplicaciones. En cuanto a las cargas de alimentación que tienen cadenas de hidrocarburo de C16, C18, C20 y C22, los números de carbonos típicos de los productos son, respectivamente, C31, C35, C39 y C43. Se obtienen fracciones de producto estrechas, puesto que el intervalo de destilación del producto depende principalmente de la longitud de la cadena de hidrocarburo de la carga de alimentación. Los aceites de base con intervalos de destilación estrechos obtenidos según la invención tienen volatilidades extremadamente bajas, en comparación con los productos correspondientes de la técnica anterior.

El intervalo de número de carbonos del aceite de base de la invención es extremadamente estrecho, normalmente de no más de 5 carbonos de amplitud. Las estructuras y los intervalos de números de carbonos (C31-C35) más típicos de los aceites de base 1 y 2 producidos mediante el proceso de la invención (4-6 cSt/100 °C) se presentan en la Tabla 2. El número de carbonos depende del número de carbonos de la carga de alimentación. Los números de carbonos más típicos se muestran en negrita.

Tabla 2. Números de carbonos y estructuras de los aceites de base descritos en el presente documento

| Aceite de base | Número de carbonos %, mediante FIMS | Estructura |
|----------------|--|--|
| 1 | C31/C33/C35 aproximadamente el 90 % de componente acrílico aproximadamente el 10 % de mononaftenos |  |
| 2 | C31/C33/C35 aproximadamente el 25 % de componente acrílico aproximadamente el 50 % de mononaftenos aproximadamente el 25 % de dinaftenos |  |

Los aceites de base de origen biológico mostrados en la Tabla 2 se producen tal como sigue:

1. La fracción de ácido esteárico se cetoniza, hidrodeshidrogena e hidroisomeriza.
2. El ácido graso insaturado se isomeriza, cetoniza e hidrodeshidrogena.

Mediante el uso de cargas de alimentación con diferentes cadenas de hidrocarburo, pueden aumentarse las masas moleculares de los productos para alcanzar los intervalos de viscosidad requeridos para diferentes aplicaciones por medio de la reacción de cetonización. Con el proceso de la invención, los productos de hidrocarburo más ligeros,

tales como los disolventes, la gasolina y los combustibles diésel pueden producirse a partir de cargas de alimentación de cadenas de hidrocarburo más cortas.

Los hidrocarburos saturados se clasifican según los átomos de carbono e hidrógeno mediante el método de espectrometría de masas por campo de ionización (FIMS en inglés), tal como sigue:

| | | |
|---|----------------|---------------|
| 1 | $C(n).H(2n+2)$ | parafinas |
| 2 | $C(n).H(2n)$ | mononaftenos |
| 3 | $C(n).H(2n-2)$ | dinaftenos |
| 4 | $C(n).H(2n-4)$ | trinaftenos |
| 5 | $C(n).H(2n-6)$ | tetranaftenos |
| 6 | $C(n).H(2n-8)$ | pentanaftenos |

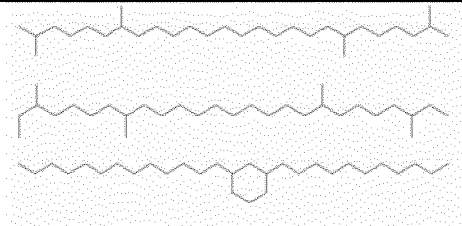
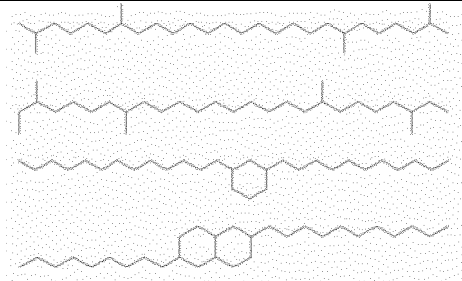
En las Tablas 2 y 3, los porcentajes (% , mediante FIMS) se refieren a los grupos de compuestos determinados según dicho método.

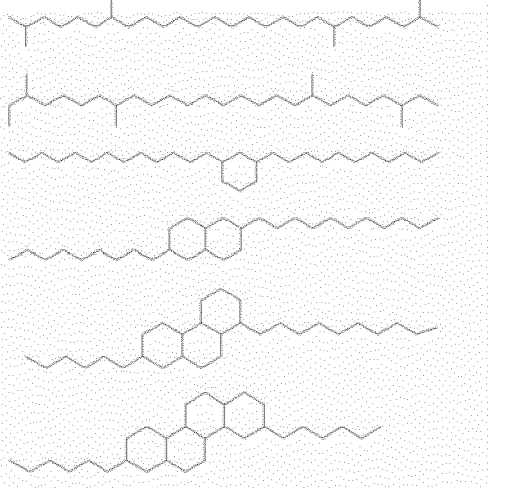
En la Tabla 3, se presentan intervalos de números de carbonos típicos (C25-C35) y composiciones de aceites de base de aceite sintético (GTL) y mineral (VHVI) y cera de parafina bruta, que pertenecen a la misma clase de viscosidad de aproximadamente 4 - 6 cSt medida a 100 °C. Las estructuras de naftenos son ejemplos de diferentes tipos de compuesto. Los números de carbonos promedios se muestran en negrita.

Los productos mostrados en la Tabla 3 se producen tal como sigue:

1. La GTL es una fracción cerosa de Fischer-Tropsch hidroisomerizada derivada de gas natural
2. La cera de parafina bruta es una fracción de cera de parafina bruta hidroisomerizada derivada de aceite crudo
3. El VHVI es un aceite de base hidrocraqueado e hidroisomerizado derivado de aceite crudo

Tabla 3

| Números de carbonos y estructuras típicas esperadas de los aceites de base sintéticos y los aceites de base derivados de aceite crudo | | |
|---|--|--|
| Aceite de base | Número de carbonos %, mediante FIMS | Estructura |
| 1 GTL | C25 - C35, C29 aproximadamente el 90 % de componente acrílico aproximadamente el 10 % de mononaftenos |  |
| 2 CERA DE PARAFINA BRUTA | C25 - C35, C28 aproximadamente el 70 % de componente acrílico aproximadamente el 25 % de mononaftenos aproximadamente el 5 % de dinaftenos condensados |  |

| | | |
|----------------------|--|--|
| <p>3</p> <p>VHVI</p> | <p>C25 - C35, C29</p> <p>aproximadamente el 40 % de componente acrílico</p> <p>aproximadamente el 35 % de mononaftenos</p> <p>aproximadamente el 15 % de dinaftenos condensados</p> <p>aproximadamente el 5 % de trinaftenos condensados</p> <p>aproximadamente el 2-5 % de tetra/pentanaftenos condensados</p> |  |
|----------------------|--|--|

Con respecto al número de carbonos y a la estructura molecular, los aceites de base de la invención difieren de los productos de la técnica anterior, tal como puede observarse claramente a partir de la Tabla 2, Fila 1, y Tabla 3. En caso de que la isomerización se base en los enlaces dobles de la estructura de ácido graso C18 (estructura 2 en la Tabla 1), la estructura del producto de hidrocarburo ramificado y saturado obtenido usando el proceso descrito en el presente documento es diferente de la obtenida, por ejemplo, cuando se hidroisomerizan parafinas C25-C35 en ceras de parafina bruta y de GTL. En el presente caso, las ramificaciones están principalmente en el medio de la cadena de hidrocarburo larga, debido a las posiciones de insaturación olefínica ω_9 comunes responsables de la ramificación. En las ceras de parafina bruta y de GTL (estructuras 1 y 2 en la Tabla 3), las ramificaciones están principalmente cerca de los extremos de la cadena principal de hidrocarburo. Normalmente, existen ramificaciones de alquilo que tienen los números de carbonos 1 - 4 dentro de la cadena de hidrocarburo del producto. Con respecto al sitio de ramificación, los componentes ramificados son mezclas de diferentes isómeros. Las ramificaciones más en el medio de la cadena de hidrocarburo reducen el punto de vertido considerablemente más que aquellas en los extremos de la cadena.

Además de la ubicación de las ramificaciones, el número de ramificaciones también afecta al punto de vertido. El punto de vertido se reduce al aumentar el número de ramificaciones, pero al mismo tiempo también se reduce el índice de viscosidad. Se sabe que se logra una correlación óptima entre el índice de viscosidad y el punto de vertido con solo unas pocas ramificaciones presentes en la cadena principal de hidrocarburo. En el proceso descrito en el presente documento en el que la isomerización se basa en los enlaces dobles de la estructura de ácido graso C18, el número de ramificaciones está limitado por el número de enlaces dobles en la carga de alimentación y, por tanto, el aceite de base puede no ramificarse demasiado para hacer que el VI se reduzca cerca del límite inferior. De manera similar, la reducción del punto de vertido está limitada por el número de enlaces dobles en la carga de alimentación.

En caso de que la isomerización se base en la hidroisomerización, tal como de la cera C31/C33/C35 de cetona hidrodesoxigenada (estructura 1 en la Tabla 1), la estructura del producto de hidrocarburo saturado ramificado obtenido usando el proceso según la invención se parece a la obtenida hidroisomerizando parafinas C25-C35 en cera de SW y GTL. En ambos casos presentes, la longitud de la cadena de hidrocarburo es, sin embargo, más alta, normalmente de C31 a C35 y más estrecha que aquellas de aceites de base técnicamente conocidos. Debido a la cadena principal de hidrocarburo relativamente larga y al nivel controlado de la ramificación, las propiedades de viscosidad y en frío de los productos descritos en el presente documento son muy buenas: la viscosidad cinemática (KV100) es de aproximadamente 5 cSt y el VI de por encima de 150, incluso aunque el punto de vertido se disminuya a aproximadamente -20 °C.

Los naftenos del producto final de la invención son mononaftenos y dinaftenos no condensados. En los productos de cera de parafina bruta y de VHVI de la técnica anterior, los dinaftenos se condensan principalmente. El VI de los naftenos condensados es más deficiente que el de los naftenos no condensados. Además, se sabe que los anillos de nafteno no condensados son deseables como componentes de base, puesto que su VI es razonablemente alto, pero el punto de vertido es bajo. En los productos de VHVI de la técnica anterior (estructura 3 en la Tabla 3), además de los mononaftenos, existen naftenos policíclicos con 3 - 5 anillos, normalmente, no presentes en el producto de la invención. Estos se forman como resultado del craqueo y la hidrogenación de los naftenos y compuestos aromáticos de la alimentación basada en aceite crudo mineral.

Además del punto de vertido y el índice de viscosidad, la relación de las isoparafinas y los naftenos de 1-2 anillos con los naftenos de 3-6 anillos parece desempeñar un papel importante en el craqueo en frío. Si está presente una cantidad demasiado alta de naftenos multianillo, estos dan valores de CCS-30 superiores puesto que están

ES 2 676 717 T3

presentes como un líquido extremadamente viscoso. Asimismo, si las parafinas normales están presentes después de la hidroisomerización, estas dan valores de CCS-30 altos mediante cristalización y, por tanto, inhiben el flujo de líquido.

5 El aceite de base de origen biológico descrito en el presente documento comprende un producto producido a partir de materiales de partida de origen biológico. El aceite de base comprende hidrocarburos ramificados que tienen un número de carbonos de al menos C18. Dicho producto contiene no más del 20 %, preferentemente no más del 10 % y particular y preferentemente no más del 5 %, en peso, y a lo sumo de no más del 1 % en peso de parafinas lineales, y al menos el 90 %, preferentemente al menos el 95 % y particular y preferentemente al menos el 97 %, en peso, y a lo sumo del 99 % en peso de hidrocarburos saturados.

15 Los aceites de base de la invención comprenden mononaftenos y dinaftenos, pero no naftenos policíclicos, estando los dinaftenos de los mismos no condensados. Basándose en el análisis de FIMS, el producto de la invención contiene el 5-20 %, particular y preferentemente el 5 - 15 % y a lo sumo el 5 - 10 % de mononaftenos; y menos del 1,0 %, preferentemente menos del 0,5 % y particular y preferentemente menos del 0,1 % de naftenos policíclicos, medido mediante FIMS.

20 En cuanto a los aceites de base de la invención, que tienen una viscosidad cinemática KV100 de 4 - 7 mm²/s, el índice de viscosidad es al menos 115 y preferentemente al menos 120, particular y preferentemente al menos 150 y a lo sumo de al menos 160 (ASTM D 2270) y el punto de vertido inferior a -9 °C, preferentemente inferior a -12 °C y particular y preferentemente inferior a -15 °C (ASTM D 97 / 5950).

25 La viscosidad dinámica a baja temperatura, CCS-30, para el aceite de base es de no más de 29,797*(KV100)^{2,7848} cP, preferentemente de no más de 34,066*(KV100)^{2,3967} cP; la CCS-35 es de no más de 36,108*(KV100)^{3,069} cP, preferentemente de no más de 50,501*(KV100)^{2,4918} cP medida mediante el método ASTM D 5293; siendo el punto de vertido no superior a -9 °C, preferentemente no superior a -12 °C y particular y preferentemente no superior a -15 °C (ASTM D 97 / 5950).

30 En cuanto al aceite de base de la invención, la volatilidad del producto, que tiene una KV100 de 3 cSt a 8 cSt, es de no más del 2271,2*(KV100)^{-3,5373} % en peso, tal como se determina mediante el método de DIN 51581-2 (método matemático de Noack basado en la destilación de GC de ASTM D 2887).

35 La amplitud del intervalo de número de carbonos de los aceites de base descritos en el presente documento es no superior a 9 carbonos, preferentemente no superior a 7 carbonos, particular y preferentemente no superior a 5 carbonos y a lo sumo de 3 carbonos (FIMS). Más de aproximadamente el 50 %, preferentemente más del 75 % y particular y preferentemente más del 90 % en peso del aceite de base contiene hidrocarburos que pertenecen a este intervalo estrecho de número de carbonos.

40 El intervalo de destilación de los aceites de base de la invención es de no más de 100 °C, particular y preferentemente de no más de 70 °C y a lo sumo de no más de 50 °C (determinado mediante el método de ASTM D 2887, puntos de destilación D10 y D90).

45 El contenido de azufre de dicho aceite de base de la invención es inferior a 300 ppm, preferentemente inferior a 50 ppm y particular y preferentemente inferior a 1 ppm, (ASTM D 3120).

El contenido de nitrógeno de los aceites de base descritos en el presente documento es inferior a 100 ppm, preferentemente inferior a 10 ppm y particular y preferentemente inferior a 1 ppm, (ASTM D 4629).

50 Los aceites de base de la invención, basados en materiales de partida biológicos, contienen isótopo de carbono, ¹⁴C, lo que puede considerarse como una indicación del uso de materias primas renovables. El contenido (proporción) típico de isótopo ¹⁴C del contenido de carbono total en el producto, que es completamente de origen biológico, es de al menos el 100 %. El contenido de isótopo de carbono, ¹⁴C, se determina sobre la base del contenido de carbono radiactivo (isótopo de carbono, ¹⁴C) en la atmósfera en 1950 (ASTM D 6866). El contenido de isótopo ¹⁴C del aceite de base según la invención es inferior en los casos en que se usan otros componentes además de los componentes biológicos en el procesamiento del producto, siendo dicha proporción, sin embargo, superior al 50 %, preferentemente superior al 90 %, particular y preferentemente superior al 99 %. De esta manera, incluso las cantidades pequeñas de aceite de base de origen biológico pueden detectarse en otros tipos de aceites de base de hidrocarburo.

60 El número de cetanos del producto de diésel obtenido con el proceso descrito en el presente documento es superior a 40, preferentemente superior a 55 y particular y preferentemente superior a 70. Este contiene más del 60 %, preferentemente más del 99 % en volumen, de parafinas, y menos del 30 %, preferentemente menos del 1 % en volumen, de compuestos aromáticos, basándose en el método de IP-391. El producto comprende menos del 40 %, preferentemente menos del 10 %, en peso, de n-parafinas lineales. El punto turbio del componente de diésel es inferior a 0 °C, preferentemente inferior a -15 °C y particularmente inferior a 30 °C. Normalmente, el producto de diésel obtenido es totalmente de origen biológico. En el producto descrito en el presente documento, existen

ramificaciones formadas por los enlaces de carbono-carbono, dando como resultado esta estructura un punto turbio muy bajo.

Ventajas de la invención

5 El proceso descrito en el presente documento permite, particularmente, el uso de materiales de partida renovables de origen biológico, que contienen heteroátomos, para la producción de aceites de base, pero también componentes de diésel y gasolina. Además del aceite crudo tradicional, se proporciona una fuente de materia prima completamente nueva para los aceites de base parafínicos ramificados de alta calidad. También pueden reducirse
10 las emisiones de dióxido de carbono que contribuyen al efecto invernadero mediante el uso de fuentes de materias primas renovables en lugar de las no renovables.

Según el proceso descrito en el presente documento, se obtiene el aceite de base que contiene solo carbono y nitrógeno, siendo la estabilidad de dicho aceite de base, en condiciones húmedas, superior a la de los ésteres u
15 otros aceites de base que contienen heteroátomos. Un componente de hidrocarburo parafínico no se descompone tan fácilmente como los ésteres que forman ácidos corrosivos. Un componente de hidrocarburo no polar y completamente saturado libre de azufre se obtiene usando el proceso descrito en el presente documento mediante la retirada de oxígeno de las cetonas y los heteroátomos de cualquier impureza de la carga de alimentación en la etapa de HDO. En la etapa de isomerización, se ramifica la cadena de carbono, mejorando de este modo las
20 propiedades a baja temperatura, es decir, el punto de vertido se reduce, la fluidez a baja temperatura se potencia y la filtrabilidad a bajas temperaturas se mejora. La cera sólida se convierte en un hidrocarburo oleoso que tiene un índice de viscosidad (dependencia de la viscosidad-temperatura) muy adecuado para los aceites de base de nivel superior sin limitaciones de mezcla y, adicionalmente, es compatible con aditivos de lubricantes.

25 Con el proceso descrito en el presente documento, puede producirse un aceite de base saturado de alta calidad que tenga un punto de vertido bajo, siendo dicho aceite de base también muy útil a condiciones de temperatura baja. El producto está normalmente libre de azufre, siendo el índice de viscosidad del mismo preferentemente de al menos 120, y, por tanto, usándose este también adecuadamente en aplicaciones de aceites de base del Grupo III.

30 La composición, las propiedades y el intervalo de ebullición del producto también están muy influenciados por el material de partida de origen biológico. El material de partida puede destilarse hasta dar fracciones, según los números de carbonos. Por consiguiente, el aceite de base parafínico ramificado, que tiene intervalos de ebullición estrechos y propiedades físicas diferentes, puede procesarse a partir de estas fracciones. Los intervalos típicos de número de carbonos de los componentes del producto son tal como sigue: gas C1-C4, gasolina C5-C10, diésel C11-
35 C26, y el aceite de base que tiene un número de carbonos de al menos C18. El intervalo de destilación del aceite de base producido a partir de una carga de alimentación que tiene un único número de carbonos es el más estrecho.

Un intervalo de destilación estrecho indica que el producto no contiene fracciones ligeras iniciales, es decir, moléculas considerablemente más ligeras que el promedio, lo que puede verse como una volatilidad disminuida del
40 producto, dando como resultado una reducción de las emisiones y del uso de lubricantes en aplicaciones prácticas. La "cola" compuesta de los componentes más pesados, es decir, moléculas considerablemente más pesadas que el promedio, también falta en el producto. Esto da como resultado excelentes propiedades a temperatura baja del producto.

45 En cuanto a los aceites de base de la invención, el número de carbonos y el intervalo de destilación están regidos por la composición de la carga de alimentación. En cuanto a los aceites de base de la técnica anterior, el intervalo de destilación se ajusta mediante la destilación del producto hasta obtener una fracción que tenga la viscosidad cinemática deseada. Resulta preferible que los lubricantes tengan aceites de base con una distribución de número de carbonos estrecha y, por tanto, un intervalo de destilación estrecho, de manera que los aceites lubricantes
50 contengan moléculas de tamaños similares que se comporten de manera similar en diferentes condiciones.

El aceite de base según la invención tiene un índice de viscosidad alto, lo que conduce a una necesidad significativamente menor de un Mejorador de Índice de Viscosidad (VII) de alto precio o, en otros términos, un Modificador de Viscosidad (VM). Se sabe comúnmente que el VII es un aditivo que causa la mayor cantidad de depósitos en los motores de los vehículos. Además, la reducción de las cantidades de VII da como resultado ahorros
55 de costes significativos.

También, debido a que el aceite de base es no es tóxico, no contiene compuestos de azufre, nitrógeno o aromáticos normalmente presentes en los productos basados en aceite mineral convencionales, este puede usarse de manera
60 más segura en aplicaciones en las que el usuario final está expuesto al aceite o a la pulverización de aceite.

Asimismo, la respuesta del aceite base según la invención es extremadamente alta para antioxidantes y depresores del punto de vertido y, por tanto, el tiempo de vida de los aceites lubricantes es más largo y estos pueden usarse en un entorno más frío que los lubricantes basados en los aceites de base convencionales.

65 Aunque el producto de hidrocarburo ramificado saturado se produce a partir de ácidos grasos naturales saturados e

insaturados, este no contiene oxígeno y, por tanto, su estabilidad hidrolítica es mucho más alta que la de los aceites de base de éster sintéticos. Debido a la falta de enlaces de éster, también se minimiza la formación de productos de degradación ácida. Además, la estabilidad de oxidación del aceite de base saturado es superior a la del aceite de base de éster que contiene unidades estructurales de ácido graso insaturado.

5 En comparación con los ésteres, el aceite de base de la invención es más compatible con los aceites de base convencionales derivados de aceite crudo, los aceites de base obtenidos a partir del proceso de Fischer-Tropsch, y con los aceites de base de hidrocarburo, así como con aditivos de lubricantes. Asimismo, este es compatible con los elastómeros y, por tanto, puede usarse en motores de vehículos modernos sin modificaciones.

10 Una ventaja adicional del aceite de base según la invención es que este cumple con las especificaciones de aceite de base del Grupo III del API. Por lo tanto, este puede usarse en formulaciones de aceite de motor como otros aceites de base del Grupo III, según las mismas reglas de intercambio, sin necesidad de realizar nuevos ensayos de motor.

15 El aceite de base de la invención se basa preferentemente en recursos naturales renovables. Los materiales de partida del proceso de la invención están disponibles en todo el mundo y, asimismo, la utilización del proceso no está limitada por las inversiones iniciales significativas, al contrario de, por ejemplo, la tecnología de GTL.

20 Los productos del proceso de la invención son neutros en dióxido de carbono con respecto al uso y la disposición de los mismos, es decir, estos no aumentarán la carga de dióxido de carbono de la atmósfera, al contrario de los productos derivados de materiales de partida fósiles.

25 Las ventajas adicionales se refieren al componente de combustible diésel de origen biológico, que tiene excelentes propiedades a baja temperatura y número de cetanos, en comparación con aquellas de las soluciones de la técnica anterior, en las que se usan componentes basados en metil ésteres de ácidos grasos. Los problemas asociados a las propiedades a baja temperatura se han evitado mediante la isomerización de las n-parafinas cerosas derivadas de ácidos grasos hasta dar isoparafinas.

30 El componente de combustible diésel destilado medio obtenido es un componente de hidrocarburo de alta calidad de origen biológico particularmente adecuado como componente para el combustible diésel, como disolvente isoparafínico y como aceite para lámparas, siendo el número de cetanos del mismo incluso superior a 70, siendo el punto turbio tan bajo como inferior a -30 °C. Se puede esperar que se reduzcan las incrustaciones del motor en comparación con los combustibles de origen biológico ya conocidos en la técnica, conteniendo dichos combustibles componentes de éster de combustión incompleta. Asimismo, la densidad de la composición es inferior. La composición no requiere ningún cambio de la tecnología o logística del automóvil. También se puede mencionar como ventaja el mayor contenido de energía del componente biológico por unidad de volumen, en comparación con los productos basados en ésteres.

40 Con la etapa de hidrogenación previa opcional pueden reducirse las reacciones secundarias de los enlaces dobles de las cadenas de hidrocarburo. Las reacciones secundarias, tales como la polimerización, la formación de anillos y la aromatización, provocan la formación de coque en el catalizador, reduciendo de este modo su vida de servicio. La formación de anillos y la polimerización también cambian las propiedades de viscosidad de los componentes de hidrocarburo. Asimismo, dicha hidrogenación previa da como resultado rendimientos mejorados del producto de aceite de base final.

50 Además del alargamiento de la cadena de hidrocarburo, también se puede retirar el oxígeno de la carga de alimentación como dióxido de carbono con la reacción de cetonización, lo que resulta favorable para el proceso para minimizar el consumo de hidrógeno. Con la isomerización, pueden mejorarse las propiedades a baja temperatura del producto sin interferir en las propiedades de viscosidad.

55 Por consiguiente, la alta presión parcial de hidrógeno puede mantenerse a lo largo de todo el proceso y se mantienen bajos los niveles de impurezas. El contenido de monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua puede reducirse hasta tal punto que la extracción ligera en la etapa de MDO o en un recipiente de separación de líquido/gas separado sea suficiente para retirar las impurezas residuales antes de la isomerización.

Las ventajas también incluyen la protección del catalizador de isomerización, evitando de este modo la desactivación del mismo.

60 Las propiedades de los componentes de hidrocarburo producidos con el proceso según la invención son excelentes y, asimismo, los intervalos de destilación de los productos producidos a partir de ácidos grasos con un número específico de carbonos son considerablemente más estrechos que aquellos de los aceites de base de VHVI. Los productos son muy aptos como aceites de base sin limitaciones de mezcla y, adicionalmente, los productos también son compatibles con los aditivos de lubricantes.

65

Ejemplos

A continuación, se ilustra la invención por medio de los siguientes ejemplos sin desear limitar al alcance de la invención de este modo. Las propiedades de los componentes de hidrocarburo preparados en los ejemplos se presentan en la Tabla 4. Similarmente, las propiedades de algunos de los aceites de base de la técnica anterior se muestran en la Tabla 5. Sin embargo, resulta evidente que la invención no está limitada a las realizaciones descritas en los ejemplos.

Ejemplo 1

Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de una fracción de ácido esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$)

Una mezcla de aceites vegetales (aceites de linaza, de soja, de nabina) se trató previamente mediante hidrólisis y destilación para obtener fracciones de ácidos grasos según los números de carbonos. La fracción de ácido C18 obtenida de este modo se usó como alimentación, diluyéndose la fracción con combustible diésel parafínico de origen biológico. El contenido de ácido C18 de la carga de alimentación obtenida de este modo fue del 31 %, en peso. Los enlaces dobles de la carga de alimentación se hidrogenaron previamente de manera selectiva y el ácido esteárico se cetonzó de manera continua a presión atmosférica, en un reactor tubular usando un catalizador de MnO_2 . La temperatura del reactor fue de 370 °C, siendo la WHSV de la alimentación total de 3 l/h. El 22 % en peso de 18-pentatriacontanona, o estearona, se obtuvo en un diluyente como producto de cetonzación.

En la etapa siguiente, la mezcla de estearona/diluyente obtenida anteriormente se hidroxigenó en un reactor Parr de alta presión usando un catalizador de $NiMo/Al_2O_3$ seco y activado, para dar parafinas lineales. La cetona se hidrogenó a 330 °C, con una presión de 5 MPa, mezclando a 300 rpm hasta que no se detectó ningún pico de cetona en el espectro de FTIR. El 71 % en peso de parafina C35 lineal se obtuvo a partir del ácido esteárico.

La cera de parafina obtenida anteriormente se isomerizó en un reactor Parr para dar una parafina ramificada de la clase de aceite de base usando un tamiz molecular de Pt reducido/catalizador de Al_2O_3 . La mezcla calentada previamente de la parafina/del diluyente se isomerizó con una presión de hidrógeno de 3 MPa y a 340 °C hasta que se obtuvo un punto de vertido de -6 °C. Finalmente, se destilaron las fracciones ligeras a partir del producto a presión reducida, seguido del acabado del producto parafínico mediante filtración a través de kieselguhr. Los componentes de hidrocarburo pueden producirse de manera similar a partir de otros ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos.

Ejemplo 2

Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de ácidos grasos derivados de aceite de palma

Se hidrolizó el aceite de palma. Los ácidos grasos derivados de aceite de palma se usaron como carga de alimentación después de la hidrogenación previa selectiva de los enlaces dobles de dichos ácidos grasos. Después de la hidrogenación, la composición de ácido graso fue tal como sigue: 1 % de C14, 44 % de C16, 54 % de C18 y 1 % de C20, siendo todos los porcentajes en peso. Los ácidos grasos se cetonzaron como en el Ejemplo 1. Después de la cetonzación, se retiró por filtración el disolvente, produciendo un producto con la siguiente composición: 10,4 % de cetona $C_{15}COC_{15}$, 42,1 % de cetona $C_{15}COC_{17}$ y 43,6 % de cetona $C_{17}COC_{17}$, en peso.

La mezcla de cetona obtenida a partir de la etapa de cetonzación se hidroxigenó en un reactor Parr usando un catalizador de $NiMo/Al_2O_3$ seco y activado para dar parafinas lineales. La hidroxigenación se llevó a cabo con una presión de 3,3 MPa, a 330 °C, mezclando a 300 rpm. La parafina lineal con la composición: 41,8 % de cadena C33, 2,1 % de cadena C34 y 43,8 % de cadena C35 en peso, se obtuvo a partir de aceite de palma.

La cera de parafina lineal obtenida en la etapa de HDO se isomerizó en un reactor Parr para dar las parafinas ramificadas de la clase de aceite de base usando un tamiz molecular de Pt reducido/catalizador de Al_2O_3 , la isomerización se realizó a 340 °C, con una presión de hidrógeno de 3 MPa hasta que el punto de vertido del producto fue inferior a -15 °C. Finalmente, las fracciones ligeras se retiraron por filtración a presión reducida.

El aceite de palma también contiene ácidos grasos C16 y C18, teniendo, por tanto, el componente de hidrocarburo un intervalo de destilación más amplio y una viscosidad cinemática inferior, en comparación con el producto del Ejemplo 1. Los componentes de hidrocarburo también pueden producirse, de manera similar, a partir de aceites vegetales y de pescado y grasas animales.

Ejemplo 3

Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de metil ésteres de ácidos grasos derivados de grasas animales

La grasa animal purificada se transesterificó en condiciones básicas con metanol a 70 °C, con una presión de

0,1 MPa, en presencia de un catalizador de metóxido de sodio en dos etapas, produciendo de este modo metil ésteres de ácidos grasos. La mezcla de reacción se purificó mediante lavado con ácido y agua y se secó la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos. La composición de ácidos grasos de la mezcla de metil ésteres derivados de grasa animal fue tal como sigue: C14:0 2 %, C16:0 23 %, C16:1 3 %, C18:0 13 %, C18:1 40 %, C18:2 11 %, C18:3 1 % en peso.

La mezcla de metil ésteres de ácidos grasos obtenida anteriormente se usó como carga de alimentación del proceso, diluida con diésel parafínico de origen biológico. El contenido de metil éster de ácido graso de la carga de alimentación fue del 30 % en peso, cetonzándose la carga de alimentación en una reacción tubular, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Tanto las cetonas saturadas como insaturadas se obtuvieron como producto. Sus números de carbonos fueron tal como sigue: 10 % de cetonas C21-C28, 3 % de cetona C29, 10 % de cetona C31, 33 % de cetona C33 y 20 % en peso de cetona C35.

La mezcla de cetona se hidroxigenó en primer lugar en un reactor Parr, tal como se ha descrito en el Ejemplo 2, seguido de isomerización según el Ejemplo 2. Los componentes de hidrocarburo también pueden producirse, de manera similar, a partir de metil ésteres derivados de aceites vegetales y de pescado. La vida de servicio del catalizador de cetonzación puede prolongarse mediante el uso de metil ésteres menos corrosivos en lugar de ácidos grasos.

20 **Ejemplo 4**

Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de estearatos de metal

Un estearato de metal $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Mg}$ se cetonzó a presión atmosférica en un reactor Parr a 340 °C y con una velocidad de mezclado de 300 rpm. La estearona, o cetona C35, obtenida como producto se hidroxigenó y se isomerizó, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. El producto obtenido de este modo corresponde al producto del Ejemplo 1. Los componentes de hidrocarburo también pueden producirse, de manera similar, a partir de otras sales de metal de ácidos grasos derivados de aceites vegetales, grasas animales y aceites de pescado, así como a partir de sales de metal de ácidos grasos obtenidos mediante saponificación de aceites vegetales y de pescado o de grasas animales. No se necesita ningún catalizador especial para la cetonzación en caso de que se usen sales de metal.

35 **Ejemplo 5**

Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de ácidos carboxílicos de aceite de pino

(El producto analizado en la Tabla 4 se encuentra no se encuentra en la especificación de producto de la reivindicación 1)

Los ácidos grasos de aceite de pino destilados se isomerizaron en un reactor Parr a alta presión con zeolita tipo modernita. Los ácidos grasos de aceite de pino, el 5 % en peso del catalizador y el 3 % en peso de agua, calculados de la mezcla de reacción total, se colocaron en un reactor y se retiró el aire del autoclave con purga de nitrógeno. La mezcla se agitó con 300 rpm. El reactor se calentó hasta 280 °C y se mantuvo con atmósfera de nitrógeno de 1,8 MPa durante 6 horas. Después del enfriamiento, la mezcla de reacción obtenida se extrajo del autoclave y la zeolita se retiró por filtración. El filtrado se destiló a presión reducida para producir ácidos monoméricos.

Los ácidos monoméricos obtenidos de este modo se colocaron en un autoclave y los enlaces dobles se hidrogenaron a 150 °C con un catalizador que contiene el 5 % en peso de Pd sobre carbono en atmósfera de hidrógeno de 2 MPa hasta que se completó la reacción. La cantidad de catalizador fue del 2 % en peso de ácido monomérico. Después, la mezcla de reacción se enfrió y el catalizador se retiró por filtración.

Los ácidos grasos de cadena ramificada crudos obtenidos se sometieron a un procedimiento de fraccionamiento con disolvente convencional para producir ácidos grasos isomerizados. Se añadió aproximadamente 2 veces la cantidad en peso de hexano a los ácidos grasos de cadena ramificada crudos. Después de que esta mezcla se enfriase hasta -15 °C, se retiraron por filtración los cristales resultantes de ácidos grasos no isomerizados. Después, el hexano se retiró por filtración del filtrado para producir ácidos grasos isomerizados purificados.

El ácido isoesteárico se diluyó con un diésel parafínico de origen biológico en una relación del 30/70 %, en peso. La mezcla obtenida de este modo se cetonzó de manera continua a presión atmosférica en un reactor tubular usando un catalizador de MnO_2 . La temperatura del reactor fue de 370 °C, siendo la WHSV de 1,7. Como producto se obtuvo una mezcla de cetonas isomerizadas.

La mezcla de cetonas isomerizadas se hidrogenó en una etapa de HDO en un reactor Parr, tal como en el Ejemplo 2. Los disolventes se destilaron del producto final a presión reducida. Posteriormente, el producto se sometió a desparafinado con disolvente para retirar las parafinas lineales y, finalmente, el producto parafínico se acabó mediante el filtrado a través de kieselguhr. Como producto final se obtuvieron parafinas principalmente ramificadas.

Los componentes de hidrocarburo también pueden producirse, de manera similar, a partir de otros ácidos grasos isomerizados o a partir de metil ésteres isomerizados de ácidos grasos de origen vegetal, animal o de pescado.

Ejemplo 6

5 Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de ácidos dicarboxílicos y ácidos grasos de aceite de pino

(El producto analizado en la Tabla 4 se encuentra no se encuentra en la especificación de producto de la reivindicación 1)

10 La mezcla destilada de ácidos grasos de aceite de pino se isomerizó y se hidrogenó previamente, tal como se ha descrito en el Ejemplo 5. La fracción de ácido isoesteárico obtenida de este modo y el ácido dicarboxílico C6 (ácido adípico) se mezclaron en una relación molar de 1:3 y la mezcla se cetonzó a presión atmosférica en un reactor Parr usando un catalizador de MgO a 340 °C, con una velocidad de mezclado de 300 rpm.

15 La mezcla de cetona se hidrogenó en la etapa de HDO en un reactor Parr, tal como en el Ejemplo 1, y las fracciones ligeras se separaron mediante destilación del producto final a presión reducida. En comparación con los otros Ejemplos, se obtuvieron como producto parafinas ramificadas que tenían cadenas más largas. Los componentes de hidrocarburo también pueden producirse, de manera similar, a partir de ácidos grasos o metil ésteres de ácidos grasos de origen vegetal, animal o de pescado y ácidos dicarboxílicos. Cualquiera de los ácidos grasos o, como alternativa, la cera obtenida después de la cetonzación y la hidrodesoxigenación pueden someterse a isomerización.

Tabla 4

| Propiedades de los productos producidos en los Ejemplos 1-6 | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| Análisis | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Método |
| KV100 (mm ² /s) | 5,2 | 4,3 | 5,8 | 6,5 | 16,4 | ASTM D445 |
| KV40 (mm ² /s) | 23,0 | 18,3 | 27,7 | 34,0 | 150,5 | ASTM D445 |
| VI, 0 | 164 | 153 | 159 | 148 | 115 | ASTM D2270 |
| Punto de vertido (°C) | -6 | -21 | -18 | -12 | -12 | ASTM D5950 |
| Destilación de GC (°C) | | | | | | ASTM D2887 |
| 10 % | 419 | 375 | | 455 | | |
| 50 % | 475 | 457 | | 481 | | |
| 90 % | 486 | 474 | | 497 | | |
| Volatilidad de Noack de GC, % en peso | 5,8 | 12,5 | | 4,2 | | DIN 51581-2 |
| Distribución molecular, % en peso | | | | | | |
| n-Parafinas | <1 | | | <1 | | GC |
| i-Parafinas | 88 | | | 31 | | FTMS |
| Mononaftenos | 12 | | | 49 | | FIMS |
| Dinaftenos | 0 | | | 20 | | FIMS |
| Otros naftenos | 0 | | | 0 | | FIMS |
| Azufre, ppm | <1 | | | 1 | | ASTM D3120/D4294 |
| Nitrógeno, ppm | <1 | | | <1 | | ASTM D4629 |

Tabla 5

| Propiedades de los aceites de base de la técnica anterior. | | | | | |
|--|-------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------------|
| Análisis | API GpIII, HC-CDW | API GpIII, HC-CDW | API GpIII, TI | API GpIV, PAO | Método |
| KV100 (cSt) | 4,29 | 6,00 | 4,0 | 5,7 | ASTM D445 |
| KV40 (cSt) | 20,0 | 33,1 | 16,8 | 30 | ASTM D445 |
| VI | 122 | 128 | 140 | 135 | ASTM D2270 |
| Punto de vertido (°C) | -18 | -12 | -21 | <-63 | ASTM D5950 |
| CCS a -30 °C (cP) | 1750 | 4100 | | 2300 | ASTM D5293 |
| CCS a -35 °C (cP) | 3100 | 7800 | 1560 | 3850 | ASTM D5293 |
| Destilación de GC (°C) | | | | | ASTM D2887 |
| 10 % | 395 | 412 | 394 | | |
| 50 % | 421 | 459 | 421 | | |
| 90 % | 456 | 513 | 459 | | |
| Noack de GC, % en peso | 13,3 | 5,8 | 12,5 | | DIN 51581-2 |
| Distribución molecular, % en peso | | | | | |
| Compuestos aromáticos | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | ASTM D2549 |
| Parafinas | 37,0 | 26,8 | 72,4 | 100 | FIMS |
| Mononaftenos | 37,3 | 39,3 | 23,9 | 0 | FIMS |
| Dinaftenos | 16,1 | 20,3 | 3,5 | 0 | FIMS |
| Otros naftenos | 9,8 | 13,6 | 0,2 | 0 | FIMS |
| Azufre, ppm | <0,2 | <0,2 | | <1 | ASTM D3120 / D4294 |
| Nitrógeno, ppm | <1 | <1 | | <1 | ASTM D4629 |

HC-CDW = aceite de base hidrocraqueado, catalíticamente desparafinado

5 Ejemplo 7

Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de ácidos grasos derivados de aceite de palma

- Se hidrolizó el aceite de palma. Los ácidos grasos derivados de aceite de palma se usaron como carga de alimentación después de la hidrogenación previa selectiva de los enlaces dobles de dichos ácidos grasos. Los ácidos grasos se vaporizaron con purga de nitrógeno en una unidad de vaporizador separada y se cetonzaron de manera continua a presión atmosférica, en un reactor tubular usando un MnO₂ como catalizador. La temperatura del reactor fue de 380 °C, siendo la WHSV de la alimentación de 1 l/h-1.
- 15 La mezcla de cetona C31, C33, C35 obtenida a partir de la etapa de cetonzación se hidrodeseoxigenó de manera continua en un reactor de lecho fijo tubular usando un catalizador de NiMo/Al₂O₃ seco y activado para dar parafinas lineales. La hidrodeseoxigenación se llevó a cabo a una presión de 4 MPa (40 bar), a 270 °C y con una WHSV de 1 l/h.
- 20 La cera de parafina lineal obtenida en la etapa de HDO se isomerizó de manera continua en un reactor de lecho fijo tubular usando un tamiz molecular de Pt reducido/catalizador de Al₂O₃ para dar parafinas ramificadas usando un tamiz molecular de Pt reducido/catalizador de Al₂O₃. La isomerización se realizó a 340 °C, con una presión de hidrógeno de 4 MPa hasta que el punto de vertido del producto fue inferior a -15 °C. Finalmente, las fracciones ligeras se destilaron a presión reducida y se separaron.
- 25 Los componentes de hidrocarburo también pueden producirse, de manera similar, a partir de aceites vegetales y de pescado y grasas animales.

Tabla 6

| Propiedades de los productos del Ejemplo 7. | | | | |
|---|--|---------------------------|------------------------------|----------------------|
| Método | Análisis | aceite de base >413 °C | aceite de base 356-413 °C | diésel 170-356 °C |
| ASTM D 4052 | Densidad a 15 °C, kg/m ³ | 821,8 | 810,1 | 775,3 |
| ASTM D 5950 | Punto de vertido, °C | -23 | -32 | |
| ASTM D 5771 | Punto turbio, °C | -6,8 | -24,7 | < -50 |
| EN 116 | Punto de obstrucción del filtro en frío, °C | | | < -45 |
| ENISO 2719 | PMcc de punto de inflamación, °C | | | 84,0 |
| | Número de cetanos de IQT | | | 73 |
| ASTM D 5293 | CCS-30, mPas | 1780 | | |
| | CCS-35, mPas | 2920 | 690 | |
| ASTM D 445 | kV40, cSt | 25,7 | 10,9 | 2,4 |
| ASTM D 445 | kV100, cSt | 5,4 | 2,9 | |
| ASTM D 2270 | VI | 153 | 126 | |
| ASTM D 2887 | 0,5 %, °C | | | 171 |
| | 10 %, °C | 431 | 355 | 199 |
| | 50 %, °C | 453 | 384 | 267 |
| | 90 %, °C | 497 | 415 | 339 |
| | 99,5 %, °C | | | 361 |
| DIN 51581-2 | Noack de GC | 4,4 | 33,1 | |
| FIMS | parafinas | 90,5 | | |
| | mononaftenos | 9,5 | | |
| | dinaftenos | 0 | | |
| | otros naftenos | 0 | | |
| EN12916 | % de compuestos monoaromáticos | | | 0,2 |
| | % de compuestos diaromáticos | | | < 0,1 |
| | % de compuestos triaromáticos | | | < 0,02 |
| ASTM D 3120 | S, mg/kg | 0 | 0 | 1,1 |
| ASTM D 4629 | N, mg/kg | 0 | 0 | < 1 |
| ENISO 12205 | Estabilidad de oxidación (g/m ³) máx | | | 1 |

Ejemplo 8

5 Determinación del origen biológico del componente de hidrocarburo

El componente de hidrocarburo de origen biológico se pesó en aceite base del Grupo III basado en aceite mineral y se mezcló completamente. En cuanto a la primera muestra, se pesaron 0,5014 g del componente de hidrocarburo de origen biológico y se añadió componente de aceite de base del Grupo III en una cantidad para obtener un peso total de 10,0000 g; en cuanto a la segunda muestra, se pesaron 1,0137 g del componente de hidrocarburo de origen biológico y se añadió componente de aceite de base del Grupo III en una cantidad para obtener un peso total de 10,0232 g. Los resultados medidos se resumen en la Tabla 7 siguiente. El contenido de carbono radiactivo (isótopo ¹⁴C) se expresa como "porcentaje de carbono moderno", basado en el contenido de carbono radiactivo de la atmósfera en 1950. Actualmente, el contenido de carbono radiactivo de la atmósfera es de aproximadamente el 107 %. El valor $\delta^{13}C$ muestra la relación de los isótopos de carbono, ¹³C/¹²C, estables. Por medio de este valor, puede corregirse el fraccionamiento isotópico encontrado en el proceso. Los resultados reales se presentan en la última columna.

Tabla 7

| Contenido de carbono radiactivo | | | |
|--|----------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Muestra | Contenido de ^{14}C , % | $\delta^{13}\text{C}$ | Proporción biológica, % |
| Aceite mineral | $0,1 \pm 0,07$ | -29,4 | 0 |
| Aceite biológico | $106,7 \pm 0,4$ | -28,9 | 100 |
| Aceite mineral + biológico, 5 % en peso | $5,0 \pm 0,3$ | -29,3 | $4,60 \pm 0,28$ |
| Aceite mineral + biológico, 10 % en peso | $10,8 \pm 0,3$ | -26,9 | $10,04 \pm 0,29$ |

Ejemplo 8**5 Distribución del número de carbonos**

La proporción de hidrocarburos en determinado intervalo de número de carbonos del producto de aceite de base depende de la destilación. En la Figura 3, se muestran las distribuciones del número de carbonos de VHVI (reducción a 413-520 °C) y de los aceites de base de la invención (reducción a 360 °C). La distribución del número de carbonos de los aceites de base según la invención es más estrecha que la de los aceites de base convencionales cuando la destilación se reduce, de manera similar, a > 413 °C, que corresponde a la parafina C26. Además de la estrecha distribución del número de carbonos, los aceites de base de la invención contienen también cantidades superiores de fracciones de ebullición superior, en comparación con el producto convencional del mismo intervalo de viscosidad (KV100 de aproximadamente 4 cSt), tal como se muestra en la Figura 3. Los componentes de ebullición inferior con números de carbono < C31 se deben al craqueado en la isomerización. Los compuestos de ebullición superior potencian el VI.

REIVINDICACIONES

1. Aceite de base que cumple con las especificaciones de aceites de base del Grupo III del API, que tiene ≥ 90 % en peso de hidrocarburos saturados, $\leq 0,03$ % en peso de azufre y un índice de viscosidad de ≥ 120 , **caracterizado** por que el aceite de base comprende hidrocarburos ramificados que tienen números de carbonos de al menos C18, además, contiene al menos el 90 % en peso de hidrocarburos saturados, consistiendo los hidrocarburos saturados en compuestos parafínicos y nafténicos, y contiene, basándose en el análisis de FIMS, mononaftenos de más del 5-20 % en peso y polinaftenos y dinaftenos condensados de más del 1 % en peso; y teniendo al menos el 50 % en peso de los hidrocarburos saturados una amplitud del intervalo de número de carbonos de no más de 3; y siendo el intervalo de destilación del aceite de base no superior a 100 °C, determinado mediante el método de ASTM D 2887, puntos de destilación D10 y D90, y por que el contenido de isótopo ^{14}C del contenido de carbono total en el aceite de base es de al menos el 50 %, sobre la base del contenido de carbono radiactivo en la atmósfera en el año 1950 según el ASTM D 6866.
2. El aceite de base según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el aceite de base comprende al menos el 95 % en peso de hidrocarburos saturados.
3. El aceite de base según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** por que el aceite de base comprende al menos el 97 % en peso de hidrocarburos saturados.
4. El aceite de base según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3 **caracterizado** por que el contenido de isótopo ^{14}C del contenido de carbono total en el aceite de base es de al menos el 90 %, preferentemente superior al 99 %, sobre la base del contenido de carbono radiactivo en la atmósfera en el año 1950 según el ASTM D 6866.
5. El aceite de base según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4 **caracterizado** por que el intervalo de destilación del aceite de base es no superior a 70 °C, preferentemente no superior a 50 °C determinado mediante el método de ASTM D 2887, puntos de destilación D10 y D90.
6. El aceite de base según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5 **caracterizado** por que los hidrocarburos saturados contienen mononaftenos del 5-15 % en peso, preferentemente del 5-10 % en peso.
7. Proceso para la producción de aceite de base según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** por que el proceso comprende etapas de cetonización, hidrodeshidrogenación e isomerización, usando una carga de alimentación de origen biológico seleccionada entre el grupo que consiste en grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
- ácidos grasos libres o ácidos grasos obtenidos mediante reacciones de hidrólisis, transesterificación de ácidos o pirólisis a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
 - ésteres obtenidos mediante transesterificación a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
 - alquil ésteres de ácidos grasos obtenidos mediante esterificación de alcoholes con ácidos grasos de origen vegetal, animal o de pescado, y
 - sales de metal de ácidos grasos obtenidas mediante saponificación de ácidos grasos libres, grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
 - alcoholes y aldehídos obtenidos como productos de reducción o hidrogenólisis de ácidos grasos libres, o ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
 - alcoholes grasos obtenidos mediante hidrólisis, transesterificación y pirólisis de ceras de origen biológico, y
 - anhídridos de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y
 - grasas y aceites de grado alimenticio residuales y reciclados, y grasas, aceites y ceras obtenidos mediante manipulación genética, y
 - mezclas de dichos materiales;
- y la cetonización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de óxido de metal, donde el catalizador de óxido de metal se selecciona entre óxidos de Na, Mg, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Cd, Sn, La, Pb, Bi, o un metal de tierras raras, con una presión de 0 a 10 MPa y a una temperatura que varía de 100 a 500 °C, y el producto de cetonización se hidrodeshidrogena en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación, conteniendo el catalizador de hidrodeshidrogenación metales de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo, y variando los soportes de carbono, alúmina y/o sílice bajo una presión de hidrógeno de 0,1 a 20 MPa, variando a una temperatura de 100 a 500 °C, y la etapa de isomerización se lleva a cabo después de la etapa de hidrodeshidrogenación, en presencia de un catalizador de isomerización, conteniendo el catalizador de isomerización un tamiz molecular de Pd, Pt o Ni en una presión de

hidrógeno que varía de 1 a 15 MPa a una temperatura que varía de 200 a 400 °C.

- 5 8. El proceso según la reivindicación 7, **caracterizado** por que se añade un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos a la carga de alimentación y/o como diluyente a las etapas del proceso.
9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 7 - 8, **caracterizado** por que la cetonización se realiza a una presión de 0,1 a 5 MPa a una temperatura que varía de 100 a 400 °C.
- 10 10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 7 - 9, **caracterizado** por que el catalizador de óxido de metal está sobre el soporte de laterita, bauxita, dióxido de titanio, sílice y/u óxido de aluminio, preferentemente los óxidos de molibdeno, manganeso, magnesio, hierro y/o cadmio sobre el soporte de sílice y/o de alúmina.
- 15 11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 7 - 10, caracterizado por que el metal en el óxido de metal es molibdeno, manganeso y/o magnesio sin soporte.
12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 7 - 12, **caracterizado** por que dicha hidrodeshidrogenación se realiza en una presión de hidrógeno que varía de 1 a 15 MPa a una temperatura que varía de 150 a 400 °C.
- 20 13. El proceso según la reivindicación 7, **caracterizado** por que el catalizador de la etapa de hidroisomerización contiene un soporte, siendo dicho soporte alúmina y/o sílice.
- 25 14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 7 - 13, **caracterizado** por que, como subproducto, se produce un componente de diésel o gasolina.

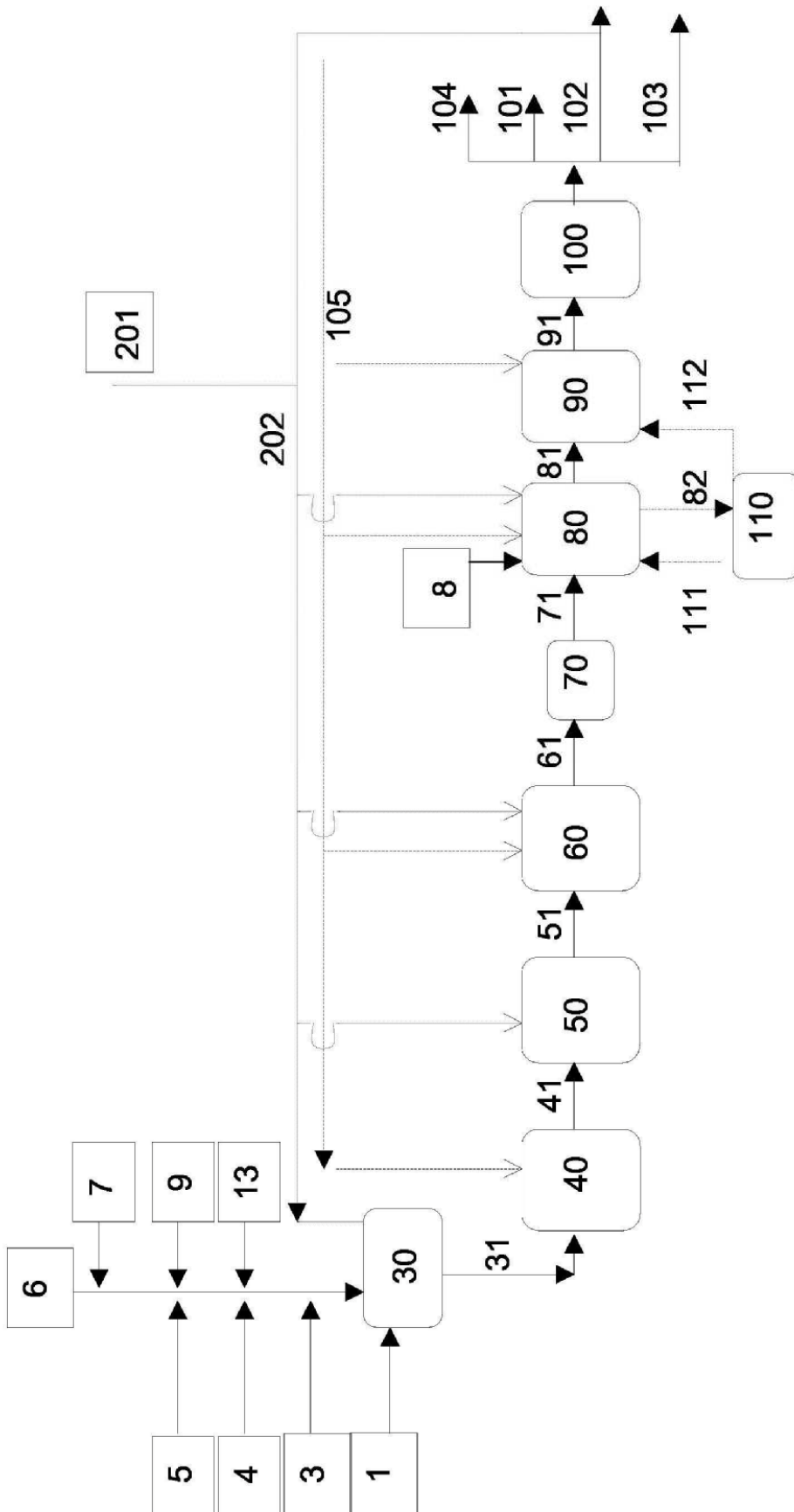


Fig. 1

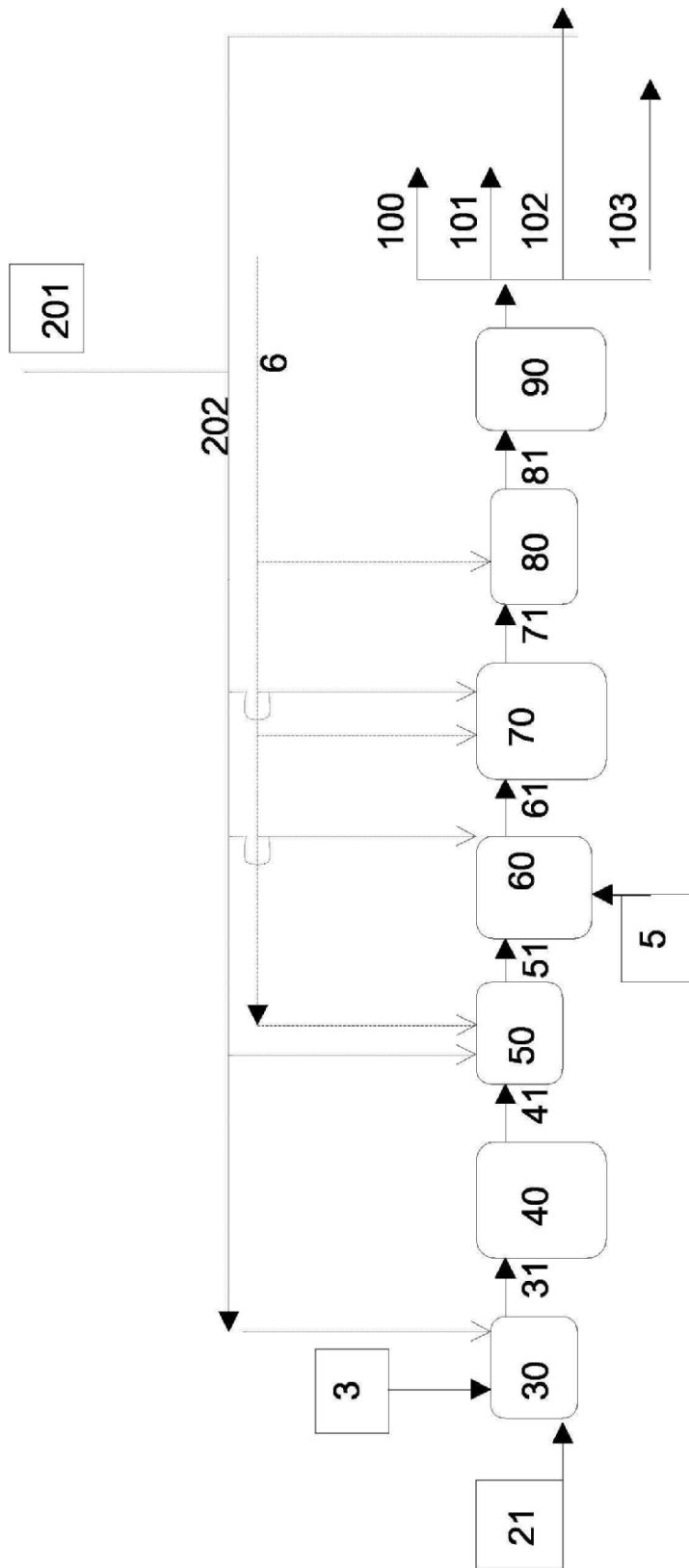


Fig. 2

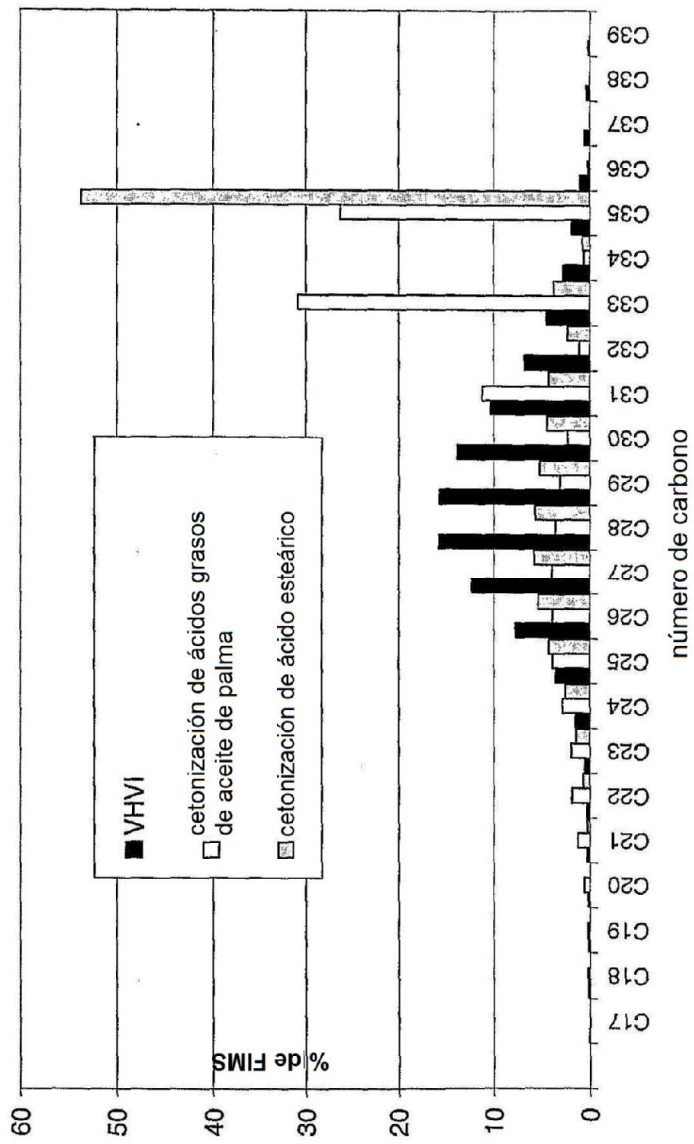


Fig. 3