

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 781**

51 Int. Cl.:

**C11C 3/00** (2006.01)

**C11C 3/12** (2006.01)

**C10G 3/00** (2006.01)

**C01B 3/22** (2006.01)

**C10G 45/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2013 PCT/PL2013/000147**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14081321**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2013 E 13814256 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2922935**

54 Título: **Un método de obtención de hidrocarburos parafínicos a partir de grasa natural**

30 Prioridad:

**26.11.2012 PL 40177212**

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

**27.12.2018**

73 Titular/es:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSLOWEJ (100.0%)  
Ul. Rydygiera 8  
01-793 Warszawa, PL**

72 Inventor/es:

**OSAWARU, OSAZUWA;  
KIJENSKI, JACEK;  
SMIGIERA, EWA;  
ZGUDKA, ANNA;  
MIGDAL, ANTONI;  
NEMTUSIAK, MONIKA;  
KAWALEC, ANDRZEJ y  
RASINSKA, IWONA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 694 781 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Un método de obtención de hidrocarburos parafínicos a partir de grasa natural

- 5 La invención presentada se refiere a un método de obtención de hidrocarburos parafínicos a partir de grasa natural, específicamente, a partir de aceites vegetales, grasa animal o aceites de algas residuales.

El alto coste implicado en la explotación y el procesamiento de combustibles fósiles, sus recursos que están agotándose y las reservas globales limitadas de crudo han provocado un mayor interés por los recursos renovables. De la manera más común, los combustibles obtenidos a partir de recursos renovables son etanol de maíz y azúcar, así como aceites vegetales usados como combustibles diésel. En el área de los combustibles diésel obtenidos a partir de fuentes renovables, hay dos subáreas: el *biodiésel* (ésteres metílicos de ácidos grasos), descritos por ejemplo en: D. Srivivas, J.K. Satyarthi, Catal. Surv. Asia, 2011, 15,145, E.F. Romalho *et al.*, J. Therm. Anal. Calorim., 2011, 106, 825, C.L. Bianchi *et al.*, Catal. Lett., 2010, 134, 179 y *diésel verde*, es decir, combustibles diésel verdes (parafinas obtenidas a partir de los ácidos grasos presentes en aceites vegetales y grasa animal) que se conoce, por ejemplo, por la patente estadounidense 8.119.847. Los ésteres metílicos, principalmente aquellos de ácidos carboxílicos C<sub>14</sub> a C<sub>22</sub> lineales, pueden usarse como combustible directamente o mezclarse con combustibles diésel del refinado de crudo. El uso de ésteres metílicos de ácidos grasos como combustibles diésel requiere modificaciones costosas de los motores diésel y de los inyectores. El uso de biodiésel aumenta los costes operativos, debido a su baja lubricidad, y las condiciones meteorológicas en invierno limitan significativamente su aplicabilidad.

Teniendo en cuenta las limitaciones mencionadas anteriormente en el uso de biodiésel, están buscándose combustibles alternativos. Existe potencial para preparar diésel verde (biocombustibles de II y III generación) a partir de materias primas renovables convirtiendo ácidos grasos de triglicéridos y/o ácidos grasos libres procedentes de grasa natural, especialmente aceites vegetales, grasa animal o aceites de algas residuales, para obtener hidrocarburos saturados alifáticos lineales (parafinas). El diésel verde tiene un alto índice de cetano, que es necesario para mantener el buen rendimiento de los motores diésel (patente estadounidense 8.119.847) y puede usarse como combustible independiente o mezclarse con diésel a partir de crudo, al tiempo que su uso no requiere en realidad ninguna modificación del motor y puede procesarse en refinerías existentes adaptadas para el refinado de crudo.

Recientemente, se han considerado diversos tipos de materiales residuales como fuente de materias primas para preparar otros productos de mayor valor. Los aceites vegetales, la grasa animal y diversas clases de grasa comestible residual forman parte del residuo clasificado en el Catálogo de Residuos (Polish Journal of Laws Dz.U n.º 112 de 2001, punto 1206), principalmente, en el Grupo 2. Tal residuo tiene que desecharse de manera apropiada para no crear ningún peligro medioambiental. Las algas con un alto contenido en lípidos serán especialmente valiosas (el contenido en aceite en ciertas especies es de hasta más del 80% de la biomasa algal seca), por lo que constituirán una materia prima para biocombustibles de tercera generación. El uso de algas como plantas energéticas tiene un potencial enorme, porque se adaptan rápidamente a las condiciones de crecimiento, pueden hacerse crecer tanto en agua dulce como en agua marina, y también porque no se requiere tierra para su producción. Además, debido al hecho de que dos terceras partes de la superficie terrestre está cubierta con agua, algas, será una fuente renovable con un potencial enorme para las necesidades de energía globales.

Una mayor participación de los biocomponentes en el mercado para combustibles líquidos y biocombustibles líquidos para su uso en el transporte es un elemento importante de desarrollo sostenible, conduciendo a una seguridad energética mejorada diversificando las fuentes de suministro de combustible y reduciendo la dependencia de las importaciones de petróleo al tiempo que, además, tiene un impacto positivo sobre el entorno natural a través de una gestión de residuos apropiada. Según las previsiones, se observará un crecimiento dinámico del mercado para hidrocarburos sintéticos obtenidos a partir de biomasa, ya que constituirán un sustituto para el petróleo en el futuro.

Dos métodos de obtención de parafinas a partir de ácidos grasos se describen predominantemente en la bibliografía: *hidrodesoxigenación*, HDO ( $R-COOH + 3H_2 \rightarrow R-CH_3 + 2H_2O$ ) y *descarboxilación* ( $R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$ ), por ejemplo en J-G. Na *et al.*, Catal. Today, 2012, 185, 313. En la HDG, se elimina oxígeno en forma de agua de ácidos grasos (hidrogenolisis). En el proceso de HDO se usan catalizadores de hidrorrefinado típicos, tales como Ni/Mo o Co/Mo. El método de HDO garantiza la producción de hidrocarburos puros, que son completamente compatibles con los combustibles convencionales, aunque consume mucha energía, porque requiere la aplicación de una corriente de hidrógeno a alta presión; sería indispensable minimizar el uso de hidrógeno si se comercializase el proceso. Por tanto, el proceso de descarboxilación de ácidos grasos, con eliminación de CO<sub>2</sub> de la molécula, es una alternativa perfecta a la HDO, aunque los hidrocarburos obtenidos son de un átomo de carbono menos que en la molécula. A diferencia de la HDO, en el proceso de descarboxilación no se produce agua; esto tiene un efecto favorable, entre otros, sobre la actividad del catalizador. Por otro lado, ambos métodos se llevan a cabo en sistemas discontinuos a presiones elevadas.

65

La patente estadounidense 8.119.847 presenta una invención basa en un procesamiento de una sola etapa de aceites vegetales y grasa animal para dar parafinas mediante HDO en presencia de metales activos y sus mezclas (Ni, Co, Mo, W, Ni/Mo, Co/Mo), soportados sobre grafito u óxidos de aluminio y silicio, así como zeolitas (ZSM-5, ZSM-11, zeolita Y, mordenita, bata). El proceso se llevó a cabo en un autoclave a temperaturas en el intervalo de 250-450°C y presiones de hidrógeno en el intervalo de 3,4-17,2 MPa. Se obtuvieron parafinas, con alta selectividad, en las que la razón de átomos de carbono con número impar con respecto a par en la cadena hidrocarbonada era de 2:1.

M. Snare *et al.*, Fuel, 2008, 87, 933 notificaron un método para obtener hidrocarburos a partir de aceites vegetales y grasa animal sobre Pd/C a temperaturas en el intervalo de 300-360°C y a presiones de hidrógeno en el intervalo de 1,5-2,7 MPa. Además de hidrocarburos, se encontró una cantidad significativa de ácidos carboxílicos sin reaccionar en el producto.

J-G. Na *et al.*, Catal. Today, 2012, 185, 313 notificaron un método innovador para obtener parafinas en una reacción de descarboxilación de aceite de microalgas de agua dulce. El aceite de algas que contenía un 36% de triglicéridos se sometió inicialmente a una prepirólisis (600°C, 1 h) para obtener un producto para la descarboxilación que contenía ácidos grasos libres C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>, hidrocarburos y compuestos que contenían heteroátomos puros de nitrógeno o azufre. Los ácidos volátiles, aldehídos, cetonas y compuestos de furano obtenidos durante el proceso de pirólisis se separaron de la corriente que iba dirigida al proceso de descarboxilación. El proceso de descarboxilación se llevó a cabo: en un autoclave en un intervalo de temperatura de 350-400°C en presencia de hidrotalcitas. Se obtuvieron principalmente alcanos C<sub>15</sub> y C<sub>17</sub> y también ácidos carboxílicos parcialmente sin reaccionar. El contenido en fracción de diésel era del 35% tras la primera etapa (pirólisis) y del 83,8% tras la descarboxilación. Otros documentos de patente, tales como WO2009/004180, US2007/0135669 o FR2917424, dan a conocer un proceso que comprende al menos dos etapas para obtener parafinas a partir de aceite, con una primera etapa en presencia de un catalizador metálico y una etapa posterior en presencia de un catalizador de óxido de metal.

Se encontró que pueden obtenerse hidrocarburos alifáticos saturados sintéticos (parafinas) con alta eficiencia a partir de grasa natural y/o grasa residual, llevando a cabo el proceso según el método de la invención en condiciones de presión atmosférica de manera continua en presencia de catalizadores heterogéneos.

En el método de la invención para obtener hidrocarburos parafínicos a partir de grasa natural y/o grasa residual, en un sistema de flujo acoplado, a presión atmosférica, a una temperatura elevada, en presencia de un gas inerte, en presencia de catalizadores heterogéneos, se lleva a cabo un proceso de doble etapa, mediante el cual grasa residual sin procesar, o cualquier otra grasa natural, se transforma térmicamente en condiciones definidas estrictamente (se forma la fracción 1) en la primera etapa, y entonces se trata el producto obtenido en la primera etapa, con el fin de hidrogenar su contenido en olefina, con hidrógeno o con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono obtenida en la descomposición selectiva de metanol (se forma la fracción 2).

La fracción obtenida en la etapa I mediante el método de la invención (fracción 1) puede no usarse directamente como biocomponente de combustibles o como biocombustible, porque sus hidrocarburos tienen un alto grado de insaturación, por tanto, requiere tratamiento adicional mediante la hidrogenación de sus olefinas (fracción 2).

Las condiciones termodinámicas del proceso de hidrogenación de la fracción 1, llevado a cabo con el uso de metanol como donador de hidrógeno, son mucho más suaves, en comparación con la reducción directa con el uso de hidrógeno. Se encontró que la presencia de monóxido de carbono tiene un efecto favorable sobre la hidrogenación de compuestos insaturados a presión atmosférica, especialmente en reacciones en las que no se produce la hidrogenación de compuestos con una longitud de cadena de carbonos de más de C<sub>20</sub>.

En el método de la invención para obtener hidrocarburos parafínicos a partir de grasa natural, específicamente a partir de aceites vegetales, grasa animal o aceites de algas residuales, el proceso se realiza en dos etapas, en un sistema de tipo flujo acoplado, en condiciones de presión atmosférica, en presencia de catalizadores heterogéneos tras su activación térmica, preferiblemente a una temperatura de 450°C en una corriente de aire durante 1 hora, de modo que en la etapa I la grasa y/o grasa residual se calienta a una temperatura de 100-500°C, en presencia de un gas inerte, en presencia de un catalizador en forma de un óxido de metal sobre un soporte de óxido o en forma de una mezcla de al menos dos óxidos de metal sobre un soporte de óxido, tras lo cual se trata el producto obtenido en la etapa I, en presencia de un gas inerte, a una temperatura de 100-500°C, en presencia de un catalizador metálico sobre un soporte de óxido, con gas de hidrógeno o con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, obtenida mediante la descomposición selectiva de metanol.

Preferiblemente, el catalizador usado en la etapa I es CoO, NiO, FeO, MoO<sub>3</sub>, y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, el aluminosilicato halloysita.

Preferiblemente, el catalizador usado en la etapa I es una mezcla de óxidos de metal, preferiblemente dos o tres óxidos de metal, seleccionados del grupo que comprende CoO, NiO, FeO, MoO<sub>3</sub>, y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, el aluminosilicato halloysita.

La etapa I del proceso se lleva a cabo preferiblemente a una carga de catalizador de 0,5-20 h<sup>-1</sup>.

Preferiblemente, el gas inerte usado en la etapa I es argón o nitrógeno.

- 5 Preferiblemente, en la etapa II del proceso, que se realiza con el uso de gas de hidrógeno, el catalizador usado es Pd, Ru, Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe, y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>.

- 10 Preferiblemente, en la etapa II del proceso, que se realiza con el uso de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, el catalizador usado es Pd, Ru, Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe, lo más preferiblemente Zr, y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>.

La etapa II del proceso se lleva a cabo preferiblemente a una carga de catalizador de 0,5-20 h<sup>-1</sup>.

- 15 Preferiblemente, el gas inerte usado en la etapa II es argón o nitrógeno.

Preferiblemente, la descomposición selectiva de metanol se lleva a cabo sometiendo el metanol anhidro a una reacción de reducción en un sistema de tipo flujo acoplado, en condiciones de presión atmosférica, a una temperatura de 80-350°C, en presencia de un gas inerte, a través de un catalizador heterogéneo en forma de un óxido de metal sobre un soporte de óxido.

- 20 Preferiblemente, el catalizador usado para la descomposición selectiva de metanol es CoO, NiO, CuO, ZnO, FeO, MoO<sub>3</sub>, mientras que el soporte de óxido es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, el aluminosilicato halloysita.

- 25 Preferiblemente, el gas inerte usado en la descomposición de metanol es argón.

Preferiblemente, la descomposición de metanol se lleva a cabo a una carga de catalizador de 0,5-20 h<sup>-1</sup>.

- 30 Preferiblemente, el catalizador de descomposición de metanol se activa a una temperatura de 450°C en una corriente de aire durante 1 hora.

Preferiblemente, la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono de la descomposición de metanol se usa para reducir el catalizador de reacción, en la etapa II del proceso, de su forma de partida a una forma metálica. Se encontró que la presencia de monóxido de carbono impide la aglomeración de la fase activa del catalizador durante su reducción.

- 35 En el proceso llevado a cabo según el método de la invención, la materia prima de partida puede ser cualquier clase de grasa natural, incluyendo aceites vegetales residuales y grasa animal residual del procesamiento de alimentos así como aceites de algas que contienen triglicéridos y/o ácidos grasos libres C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, cuyas fuentes pueden incluir aceites de colza, palma, coco, girasol, soja, linaza, maíz, o cacahuete, grasa animal, grasa de aves, grasa marina, grasas prehidrolizadas, es decir, grasa fundida, aceites de diversas especies de algas, o combinaciones de dos o más grasas.

- 45 En el proceso llevado a cabo según el método de la invención, una mezcla de hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, principalmente C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (fracción 1), se obtiene en la etapa I, mientras que en la etapa II (etapa de hidrogenación) tiene lugar la hidrogenación de las olefinas contenidas en la fracción 1, como resultado se forma una mezcla de hidrocarburos sintéticos que está enriquecida con hidrocarburos saturados (fracción 2), principalmente C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> y contiene la fracción C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub> particularmente deseable. La mezcla obtenida de hidrocarburos parafínicos (fracción 2 sin olefinas) puede usarse como combustible independiente o como componente de combustibles líquidos, principalmente diésel, convirtiéndose por tanto en una fuente de combustible alternativa. En la etapa I del proceso llevado a cabo mediante el método de la invención, se forman principalmente productos como resultado de la descarboxilación que implica los ácidos grasos y/o triglicéridos contenidos en la materia prima de partida. Otros mecanismos probables de la formación de la fracción 1 incluyen hidrodeseoxigenación formándose hidrógeno *in situ* así como craqueo catalítico.

- 55 En el caso de una cantidad insuficiente de parafinas obtenidas en la fracción 2, la etapa II puede repetirse sometiendo a reflujo la fracción 2 al reactor en la etapa II del proceso, enriqueciendo de ese modo la fracción de hidrocarburos adicionalmente en hidrocarburos saturados.

- 60 El diésel verde formado en el proceso de la invención (fracción 2 sin olefinas) tiene las propiedades requeridas para que se use como combustibles diésel o para su mezclado con productos petroquímicos, por ejemplo aquellos con menores índices de cetano. El índice de cetano puede controlarse seleccionando el catalizador heterogéneo y las condiciones de proceso apropiados. El diésel verde tiene la lubricidad, viscosidad y densidad deseables, y es útil en los motores diésel actualmente en uso.

El método de la invención se ilustra en los ejemplos. Una manera factible de llevar a cabo se ilustra en los ejemplos VIII-X, mientras que los ejemplos XI-XV ilustran una combinación de las dos etapas del proceso llevado a cabo mediante el método de la invención.

## 5 Etapa 1

### Ejemplo

#### I.

10 El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo, tal como se muestra en la figura, figura 1 (etapa I). Inicialmente, el catalizador se activó térmicamente bajo nitrógeno a una temperatura de 450°C durante 1 hora, entonces se redujo la temperatura hasta 100°C y empezó a alimentarse la materia prima, calentada hasta 60°C (3 ml/h). La temperatura de proceso se elevó gradualmente hasta 500°C y los productos se sometieron a un análisis cromatográfico.

15 El catalizador usado fue 5%NiO+10%MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> en la cantidad de 1 g obtenido de una única disolución de precursores. La materia prima usada fue grasa fundida de categoría III (una grasa animal residual hidrolizada, cuya composición se facilita en % en peso en la tabla I - muestra I). La composición de la grasa fundida depende de la época del año.

Se usó la muestra II en los ejemplos que siguen.

Tabla 1. Composición de la materia prima

Grasa fundida de categoría III			
Composición*	Nombre sistemático (nombre tradicional)	Contenido [% en peso]	
		Muestra I	Muestra II
C14:0	Ácido tetradecanoico (ácido mirístico)	2,4	1,7
C16:0	Ácido hexadecanoico (ácido palmítico)	15,8	21,8
C16:1	Ácido 9-hexadecenoico (ácido palmitoleico)	5,4	5,5
C17:0	Ácido heptadecanoico (ácido margárico)	0,8	1,1
C18:0	Ácido octadecanoico (ácido esteárico)	13,4	13,9
C18:1	Ácido 9-octadecenoico (ácido oleico)	34,5	40,6
C18:2	Ácido (Z, Z)-9,12-octadecadienoico (ácido linoleico)	9	10,3
C18:3	Ácido (Z, Z, Z)-9,12,15-octadecatrienoico (ácido linolénico)	0,7	0
alcoholes	metanol	5,4	0
	glicerina	2,5	0
otros	ésteres, amidas, otros	10,1	5,1

25 \*El primer número indica el número de átomos de carbono en una molécula, mientras que el segundo el número de dobles enlaces.

Las composiciones de la materia prima [% en peso] y la fracción 1 [% en peso] se facilitan en la tabla 2.

30 Tabla 2.

Contenido [% en peso]; catalizador 5%NiO+10%MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>				
Composición	Antes de la reacción	Porcentaje en la materia prima	Tras la reacción [500°C] Fracción 1	Porcentaje en el producto
C14:0	2,4	82	-	2,7
C16:0	15,8		1,3	
C16:1	5,4		-	
C17:0	0,8		-	
C18:0	13,4		-	
C18:1	34,5		1,4	
C18:2	9		-	
C18:3	0,7		-	
metanol	5,4	5,4	-	0
glicerina	2,5	2,5	-	0
Hidrocarburos saturados C <sub>6</sub> -C <sub>18</sub> (incluyendo C <sub>12</sub> -C <sub>17</sub> )	-	-	38,3 (26,6)	93,5 (60,8)
Hidrocarburos insaturados C <sub>6</sub> -C <sub>18</sub> (incluyendo C <sub>12</sub> -C <sub>17</sub> )	-	-	55,2 (34,2)	
otros	10,1	10,1	3,8 (incluyendo otros alcoholes 2,4)	3,8

**Ejemplo II.**

El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo I. El catalizador usado fue 10%NiO+10%MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> en la cantidad de 1 g obtenido de una única disolución de precursores, y la materia prima fue grasa fundida de categoría III, cuya composición en % en peso se facilita en la tabla 1 - muestra II).

Las composiciones de la materia prima [% en peso] y la fracción 1 [% en peso] se facilitan en la tabla 3.

Tabla 3.

<b>Contenido [% en peso]; catalizador 10%NiO+10%MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub></b>				
<b>Composición</b>	<b>Antes de la reacción</b>	<b>Porcentaje en la materia prima</b>	<b>Tras la reacción [500°C] Fracción 1</b>	<b>Porcentaje en el producto</b>
C14:0	1,7	94,9	-	2,2
C16:0	21,8		0,3	
C16:1	5,5		-	
C17:0	1,1		-	
C18:0	13,9		0,8	
C18:1	40,6		1,1	
C18:2	10,3		-	
<i>Hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	29,4 (26,5)	72,8 (55,4)
<i>Hidrocarburos insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	43,4 (28,9)	
otros	5,1	5,1	25 (principalmente derivados de benceno)	25

**Ejemplo III.**

El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo I. El catalizador usado fue 10%NiO/SiO<sub>2</sub> en la cantidad de 1 g y la materia prima fue grasa fundida de categoría III, cuya composición en % en peso se facilita en la tabla 1 - muestra I).

Las composiciones de la materia prima [% en peso] y la fracción 1 [% en peso] se facilitan en la tabla 4.

Tabla 4.

<b>Contenido [% en peso]; catalizador 10% NiO/SiO<sub>2</sub></b>				
<b>Composición</b>	<b>Antes de la reacción</b>	<b>Porcentaje en la materia prima</b>	<b>Tras la reacción [500°C] Fracción 1</b>	<b>Porcentaje en el producto</b>
C14:0	2,4	82	1,6	14,1
C16:0	15,8		5,3	
C16:1	5,4		0,7	
C17:0	0,8		-	
C18:0	13,4		1,8	
C18:1	34,5		4,7	
C18:2	9		-	
C18:3	0,7		-	
metanol	5,4	5,4	-	0
glicerina	2,5	2,5	-	0
<i>Hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	33,8 (23,6)	77,2 (45,4)
<i>Hidrocarburos insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	43,4 (21,8)	
otros	10,1	10,1	8,7 (incluyendo 1,4 cetonas C <sub>17</sub> , 2,9 ácidos C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub> )	8,7

**Ejemplo IV.**

El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo I, a una temperatura de 400°C. El catalizador usado fue 5%MoO<sub>3</sub>/5%CoO/SiO<sub>2</sub> en la cantidad de 1 g obtenido mediante impregnación, y la materia prima fue grasa fundida de categoría III, cuya composición en % en peso se facilita en la tabla 1 - muestra II).

Las composiciones de la materia prima [% en peso] y la fracción 1 [% en peso] se facilitan en la tabla 5.

Tabla 5.

Contenido [% en peso]; catalizador 5%MoO <sub>3</sub> /5%CoO/SiO <sub>2</sub>				
Composición	Antes de la reacción	Porcentaje en la materia prima	Tras la reacción [400°C] Fracción 1	Porcentaje en el producto
C14:0	1,7	94,9	-	3,2
C16:0	21,8		1,5	
C16:1	5,5		-	
C17:0	1,1		-	
C18:0	13,9		1,7	
C18:1	40,6		-	
C18:2	18,3		-	
<i>Hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	49,3 (43,1)	87,3 (74,4)
<i>Hidrocarburos insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	28 (31,3)	
otros	5,1	5,1	9,5 (incluyendo 3 cetonas, 1,6 ésteres)	9,5

**Ejemplo V.**

- 5 El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo I, a una temperatura de proceso de 400°C. El catalizador usado fue 5%MoO<sub>3</sub>/10%CoO/SiO<sub>2</sub> en la cantidad de 1 g obtenido mediante impregnación, y la materia prima fue grasa fundida de categoría III, cuya composición en % en peso se facilita en la tabla 1 - muestra II.

Las composiciones de la materia prima [% en peso] y la fracción 1 [% en peso] se facilitan en la tabla 6.

10

Tabla 6.

Contenido [% en peso]; catalizador 5%MoO <sub>3</sub> /10%CoO/SiO <sub>2</sub>				
Composición	Antes de la reacción	Porcentaje en la materia prima	Tras la reacción [400°C] Fracción 1	Porcentaje en el producto
C14:0	1,7	94,9	-	0
C16:0	21,8		-	
C16:1	5,5		-	
C17:0	1,1		-	
C18:0	13,9		-	
C18:1	40,6		-	
C18:2	18,3		-	
<i>Hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	53,1 (41,1)	93,5 (68,6)
<i>Hidrocarburos insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	40,4 (27,5)	
otros	5,1	5,1	6,5 (incluyendo 5,2 cetonas)	6,5

**Ejemplo VI.**

- 15 El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo I a una temperatura de 440°C. El catalizador usado fue 5%MoO<sub>3</sub>/10%CoO/SiO<sub>2</sub> obtenido mediante impregnación, en la cantidad de 6 g, y la materia prima fue grasa fundida de categoría III, cuya composición en % en peso se facilita en la tabla 1 - muestra II). Las composiciones de la materia prima [% en peso] y la fracción 1 [% en peso] se facilitan en la tabla 7.

20

Tabla 7.

Contenido [% en peso]; catalizador 5%MoO <sub>3</sub> /10%CoO/SiO <sub>2</sub>				
Composición	Antes de la reacción	Porcentaje en la materia prima	Tras la reacción [440°C] Fracción 1	Porcentaje en el producto
C14:0	1,7	94,9	-	3,3
C16:0	21,8		2,4	
C16:1	5,5		-	
C17:0	1,1		-	

C18:0	13,9		0,9	
C18:1	40,6		-	
C18:2	18,3		-	
<i>Hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	43,1 (34,8)	86,8 (65)
<i>Hidrocarburos insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	43,7 (30,2)	
otros	5,1	5,1	9,9 (incluyendo 6,1 cetonas. 1,5 aldehídos)	9,9

**Ejemplo VII.**

5 El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo I, a una temperatura de 400°C. El catalizador usado fue 5%CoO/5%MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> en la cantidad de 1 g obtenido mediante impregnación seca, y la materia prima fue grasa fundida de categoría III, cuya composición en % en peso se facilita en la tabla 1 - muestra II).

Las composiciones de la materia prima [% en peso] y la fracción 1 [% en peso] se facilitan en la tabla 8.

10 Tabla 8.

<b>Contenido [% en peso]; catalizador 5%CoO/5%MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub></b>				
<b>Composición</b>	<b>Antes de la reacción</b>	<b>Porcentaje en la materia prima</b>	<b>Tras la reacción [400°C] Fracción 1</b>	<b>Porcentaje en el producto</b>
C14:0	1,7	94,9	-	3
C16:0	21,8		1,1	
C16:1	5,5		-	
C17:0	1,1		-	
C18:0	13,9		-	
C18:1	40,6		1,9	
C18:2	18,3		-	
<i>Hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	49,2 (42,0)	87,4 (73,1)
<i>Hidrocarburos insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	-	-	38,2 (31,1)	
otros	5,1	5,1	9,6 (incluyendo 3,5 cetonas, 0,7 ésteres)	9,6

**Etapas 2 (hidrogenación de las olefinas contenidas en la fracción 1 de la etapa 1 a la Fracción 2)**

15 El proceso de reducción de las olefinas contenidas en la fracción 1 de la etapa 1 se ilustra en los ejemplos.

**Ejemplo VIII.**

20 El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico acoplado, de tipo flujo, compuesto por un sistema de descomposición de metanol y un sistema de hidrogenación de la fracción 1, tal como se muestra en la figura, figura 1 (etapa II). El catalizador usado para la descomposición de metanol fue CoO/SiO<sub>2</sub> en la cantidad de 0,5 g, y el catalizador en la etapa II fue PdCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la cantidad de 0,5 g. Los catalizadores en ambos reactores (la descomposición de metanol y la etapa II) se activaron inicialmente de manera térmica en una corriente de aire a una temperatura de 450°C durante 1 hora, entonces se redujo la temperatura en el reactor de descomposición de metanol hasta 100°C, se cambió la corriente de gas portador a argón, y entonces se alimentó metanol anhidro. La carga de catalizador fue de 10 h<sup>-1</sup>. Los productos de descomposición del metanol se hicieron pasar directamente al reactor de la etapa II para ponerse en contacto con el catalizador de la etapa II, reduciendo la fase activa en el plazo de una hora para dar el metal (Pd), en el plazo de 1 hora, a una temperatura de 450°C. La temperatura en el lecho catalítico en la etapa II se redujo entonces hasta 100°C y se alimentó la materia prima (fracción 1) del ejemplo VI. La carga de catalizador fue de 1,5 h<sup>-1</sup>. La temperatura en la etapa II se elevó gradualmente hasta 300°C y los productos se analizaron mediante análisis cromatográfico.

30 Las composiciones de la fracción 1 [% en peso] y la fracción 2 [% en peso] se facilitan en la tabla 9.

Tabla 9.

Composición	Fracción 1 del ejemplo VI [440°C]	Fracción 2 [300°C]
C14:0	-	-
C16:0	2,4	0,9
C16:1	-	-
C17:0	-	-
C18:0	0,9	-
C18:1	-	-
C18:2	-	-
C18:3	-	-
<i>Hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	43,1 (34,8)	79 (60,5)
<i>Hidrocarburos insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	43,7 (30,2)	7,5 (3,6)
otros	9,9	12,6 (incluyendo ésteres)

**Ejemplo IX**

- 5 El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo VIII, a una temperatura de 400°C. El catalizador usado para la etapa II fue H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la cantidad de 0,5 g, y el producto del ejemplo VI se usó como fracción 1.

Las composiciones de la fracción 1 [% en peso] y la fracción 2 [% en peso] se facilitan en la tabla 10.

10 Tabla 10.

Composición	Fracción 1 del ejemplo VI [440°C]	Fracción 2 [400°C]
C14:0	-	-
C16:0	2,4	-
C16:1	-	-
C17:0	-	-
C18:0	0,9	-
C18:1	-	-
C18:2	-	-
C18:3	-	-
<i>Hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	43,1 (34,8)	76,7 (57)
<i>Hidrocarburos insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>)</i>	43,7 (30,2)	8,6 (5,4)
otros	9,9	14,7 (incluyendo ésteres)

**Ejemplo X**

- 15 El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo de una sola etapa, compuesto de un reactor de vidrio, tal como se muestra en la figura, figura 2 (etapa II). El catalizador fue PdCl<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usado en la cantidad de 0,5 g y el proceso se llevó a cabo usando hidrógeno comprimido. Al principio, el catalizador se activó térmicamente en una corriente de aire a una temperatura de 450°C durante 1 hora, entonces se redujo la fase activa durante 1 hora para dar el metal (Pd), a una temperatura de 450°C, usando un hidrógeno comprimido alimentado directamente al reactor de la etapa II. La temperatura en el lecho catalítico se redujo entonces hasta 100°C y se alimentó la materia prima (fracción 1 del ejemplo VI). La carga de catalizador fue de 1,5 h<sup>-1</sup>. La temperatura en la etapa II se elevó gradualmente hasta 300°C y los productos se analizaron mediante análisis cromatográfico.
- 20

Las composiciones de la fracción 1 [% en peso] y la fracción 2 [% en peso] se facilitan en la tabla 11.

25

Tabla 11.

Composición	Fracción 1 del ejemplo VI [440°C]	Fracción 2 [300°C]
C14:0	-	-
C16:0	2,4	0,3
C16:1	-	-
C17:0	-	-
C18:0	0,9	-
C18:1	-	-
C18:2	-	-
C18:3	-	-
Hidrocarburos saturados C <sub>6</sub> -C <sub>17</sub> (incluyendo C <sub>12</sub> -C <sub>17</sub> )	43,1 (34,8)	79,5 (59,0)
Hidrocarburos insaturados C <sub>6</sub> -C <sub>17</sub> (incluyendo C <sub>12</sub> -C <sub>17</sub> )	43,7 (30,2)	5,8 (3,4)
otros	9,9	14,4 (incluyendo ésteres)

### Etapa I y etapa II combinadas

- 5 Un proceso de doble etapa de las etapas I y II se ilustra en los ejemplos.

#### Ejemplo XI

10 El proceso se llevó a cabo en un sistema catalítico de tipo flujo mostrado en la figura, figura 1 (etapas I y II). Al principio, los catalizadores de ambas etapas se activaron inicialmente de manera térmica (I - 5%MoO<sub>3</sub>/10%CoO/SiO<sub>2</sub> en la cantidad de 9 g, II - 10%ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la cantidad de 4 g), obtenidos mediante impregnación en una corriente de argón a una temperatura de 450°C durante 1 hora, entonces la etapa II catalizador se redujo desde su forma original a su forma metálica usando hidrógeno de la descomposición de metanol anhidro (350°C, catalizador 10%CoO/SiO<sub>2</sub>) a una temperatura de 450°C durante 1 hora, que se alimentó a una velocidad de 0,9 ml/h. La temperatura en los reactores de la etapa I y la etapa II se redujo hasta 100°C y la materia prima se alimentó precalentando hasta una temperatura de 60°C a la velocidad de 10 ml/h. La materia prima fue grasa fundida de categoría III, muestra II. La temperatura en ambas etapas se elevó gradualmente hasta 440°C (etapa I) y 300°C (etapa II), respectivamente, y tras alcanzar un estado estable (aproximadamente 1 h) se recogió el producto principal (fracción 2).

20 En la fracción 2 (a una conversión del 99%), solo se obtuvieron hidrocarburos saturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>) en la cantidad del 85% (80%), respectivamente, y ésteres en la cantidad del 15%.

#### Ejemplo XII

25 El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo XI, la temperatura usada en la etapa II fue de 400°C. La materia prima usada fue un aceite de colza refinado residual de la siguiente composición: C16:0 (10%), C18:0 (1,1%), C18:1 (46%), C18:2 (13%), C18:3 (4,5%), otros (25,4%). El catalizador en la etapa II fue 10%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la fracción 2 (a una conversión del 100%) se obtuvieron los siguientes hidrocarburos: saturados C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>) el 85% (66%) respectivamente, insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>) el 7,2% (6%) respectivamente, y otros productos - 7,8% (principalmente ésteres y alcoholes).

#### Ejemplo XIII

35 El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo XI, la temperatura en la etapa II fue de 500°C. La materia prima usada fue grasa animal residual (manteca de cerdo) de la siguiente composición: C14:0 (3%), C16:0 (30%), C18:0 (15%), C18:1 (45%), C18:2 (5%), otros (2%). El catalizador en la etapa II fue 10%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la fracción 2 (a una conversión del 100%) se obtuvieron los siguientes hidrocarburos: saturados C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>) el 80% (63%) respectivamente, insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>) el 8% (3%) respectivamente, y otros productos - 12% (principalmente ésteres y alcoholes).

#### Ejemplo XIV

45 El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo XI. La materia prima usada fue una mezcla de ácido palmítico C16:0 y ácido esteárico C18:0 como modelo de composición de un aceite de algas tras pirólisis (*Clorella sp.*) a una razón molar de C16:0 a C18:0 de 1:0,7, respectivamente. El catalizador en la etapa II fue 10%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la fracción 2, se obtuvieron hidrocarburos saturados C<sub>15</sub> y C<sub>17</sub> con un rendimiento del 75%.

**Ejemplo XV**

5 El proceso se llevó a cabo como en el ejemplo XI. El catalizador usado en la etapa II fue 10%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La materia prima usada fue una grasa de aves hidrolizada residual de la siguiente composición: C14:0 (1%), C16:0 (24%), C16:1 (6%), C18:0 (8%), C18:1 (29%), C18:2 (22%), otros (10%). El catalizador usado en la etapa II fue 10%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la fracción 2 (a una conversión del 100%) se obtuvieron los siguientes hidrocarburos: saturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>) el 85% (65%) respectivamente, insaturados C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (incluyendo C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>) el 5% (2%) respectivamente, y otros productos - 10% (principalmente ésteres)

10

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de obtención de hidrocarburos parafínicos a partir de grasa natural, específicamente a partir de aceites vegetales, grasa animal o aceites de algas residuales, en el que el proceso se realiza en dos etapas, en un sistema de tipo flujo acoplado, en condiciones de presión atmosférica, en presencia de catalizadores heterogéneos, tras su activación térmica, preferiblemente a una temperatura de 450°C en una corriente de aire durante 1 hora, de modo que en la etapa I la grasa y/o grasa residual se calienta a un intervalo de temperatura de 100-500°C, en presencia de un gas inerte, en presencia de un catalizador en forma de un óxido de metal sobre un soporte de óxido o en forma de una mezcla de al menos dos óxidos de metal sobre un soporte de óxido, tras lo cual se trata el producto obtenido en la etapa I, en presencia de un gas inerte, a un intervalo de temperatura de 100-500°C, en presencia de un catalizador metálico sobre un soporte de óxido, con gas de hidrógeno o con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, obtenido mediante la descomposición selectiva de metanol.
- 2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el catalizador usado en la etapa I es CoO, NiO, FeO, MoO<sub>3</sub>, y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, el aluminosilicato halloysita.
- 3.- Un método según la reivindicación 1, en el que el catalizador usado en la etapa I es una mezcla de óxidos de metal, preferiblemente dos o tres óxidos de metal, seleccionados del grupo que comprende CoO, NiO, FeO, MoO<sub>3</sub>, y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, el aluminosilicato halloysita.
- 4.- Un método según la reivindicación 1, en el que la etapa I se realiza a una carga de catalizador de 0,5- 20 h<sup>-1</sup>.
- 5.- Un método según la reivindicación 1, en el que en la etapa I se usa argón o nitrógeno como gas inerte.
- 6.- Un método según la reivindicación 1, en el que en la etapa II, que se realiza con el uso de gas de hidrógeno, el catalizador usado es Pd, Ru, Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe, y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>.
- 7.- Un método según la reivindicación 1, en el que en la etapa II, que se realiza con el uso de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, el catalizador usado es Pd, Ru, Pt, Rh, Co/Mo, Ni/Mo, Mo, W, Fe, lo más preferiblemente Zr, y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>.
- 8.- Un método según la reivindicación 1, en el que la etapa II se realiza a una carga de catalizador de 0,5- 20 h<sup>-1</sup>.
- 9.- Un método según la reivindicación 1, en el que en la etapa II se usa argón o nitrógeno como gas inerte.
- 10.- Un método según la reivindicación 1, en el que la descomposición selectiva de metanol se efectúa sometiendo el metanol anhidro a una reacción de reducción en un sistema de tipo flujo acoplado, en condiciones de presión atmosférica, a un intervalo de temperatura de 80-350°C, en presencia de un gas inerte, en presencia de un catalizador heterogéneo en forma de un óxido de metal sobre un soporte de óxido.
- 11.- Un método según la reivindicación 1 o 10, en el que el catalizador usado para la descomposición selectiva de metanol es CoO, NiO, CuO, ZnO, FeO, MoO<sub>3</sub> y el soporte de óxido usado es SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, el aluminosilicato halloysita.
- 12.- Un método según la reivindicación 1 o 10, en el que argón se usa como gas inerte para la descomposición de metanol.
- 13.- Un método según la reivindicación 1 o 10, en el que descomposición de metanol se realiza a una carga de catalizador de 0,5-20 h<sup>-1</sup>.
- 14.- Un método según la reivindicación 1 o 10 u 11, en el que el catalizador para la descomposición de metanol se activa a una temperatura de 450°C en una corriente de aire durante 1 hora.
- 15.- A método, según la reivindicación 1, en el que la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono de la descomposición de metanol se usa para reducir el catalizador de reacción de su forma original a una forma metálica en la etapa II.

Figura 1

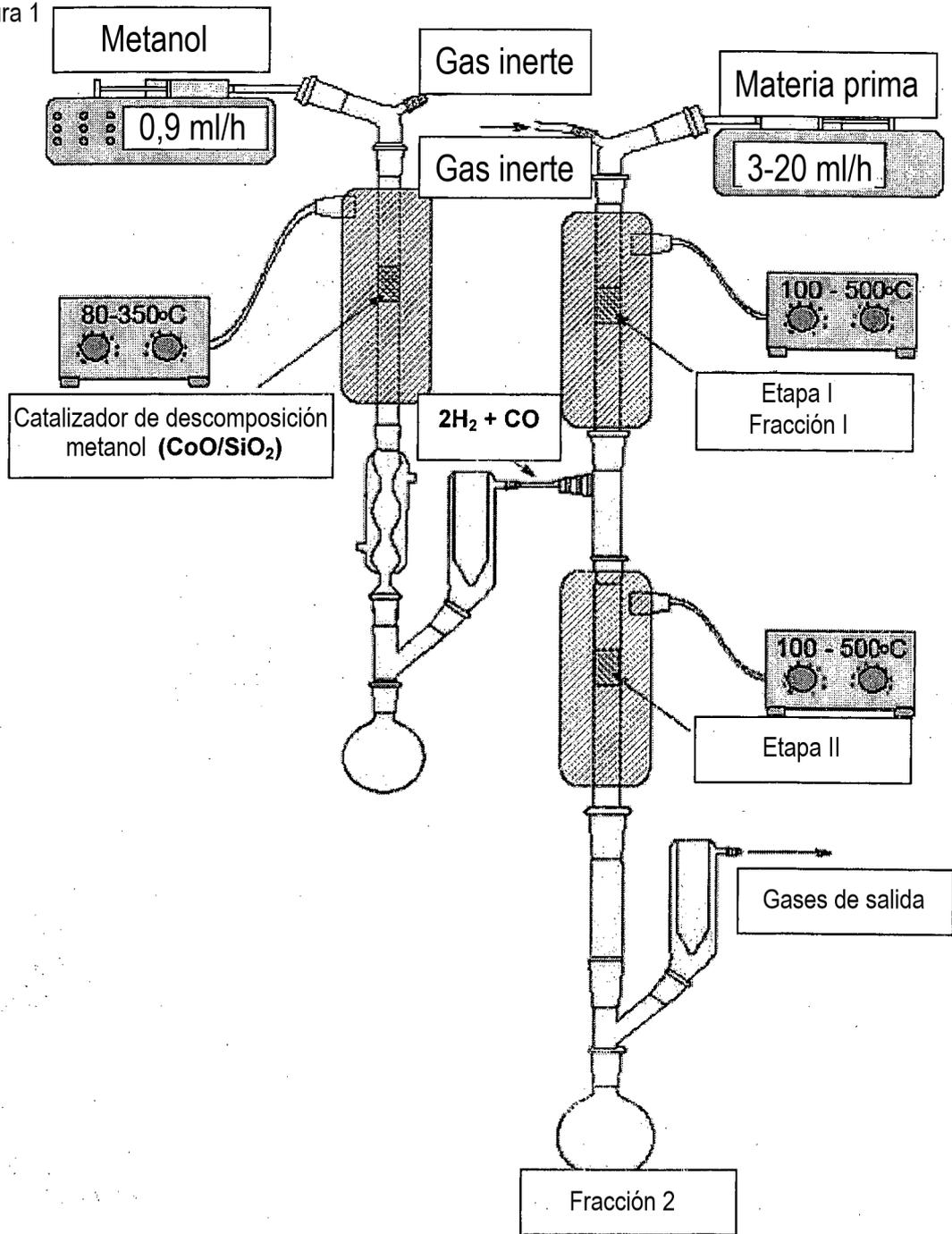


Fig. 1. Un sistema para obtener hidrocarburos parafínicos a partir de grasa natural usando hidrógeno de la descomposición de metanol (en condiciones de presión atmosférica)

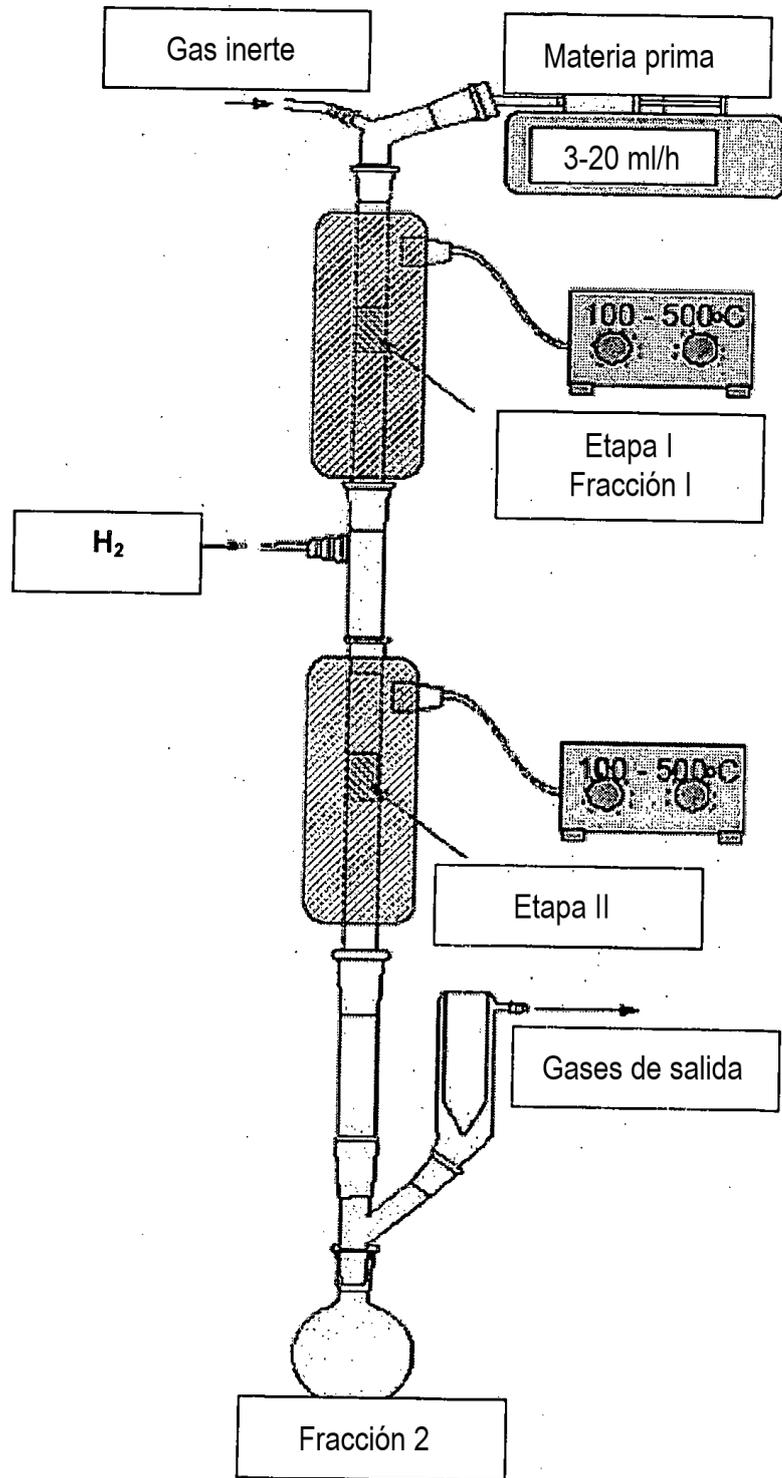


Fig. 2. Un sistema para obtener hidrocarburos parafínicos a partir de grasa natural usando gas de hidrógeno (en condiciones de presión atmosférica)