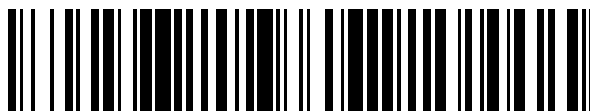


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 648**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C07C 45/48 (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01)

C10G 65/04 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

C10G 45/58 (2006.01)

B01J 23/883 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2014** **E 14190302 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018** **EP 3012310**

54 Título: **Método para la cetonzación de material biológico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KETTUNEN, MIKA;
MYLLYOJA, JUKKA PEKKA y
PIILOLA, RAMI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

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

ES 2 697 648 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

Método para la cetonización de material biológico

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir cetonas en un nuevo método catalítico.

10 Antecedentes en la técnica

10

La producción de hidrocarburos utilizados como componentes de combustible, aceite pesado y aceite base, así como productos químicos a partir de biomasa reviste un creciente interés ya que se producen a partir de una fuente de compuestos orgánicos sostenible.

15

Los aceites base encuentran uso para las tecnologías modernas de lubricación de motores. Un aceite base de alta calidad debe dar cabida a que los motores ofrezcan un rendimiento y una potencia de alto nivel sin comprometer el ahorro de combustible ni las normas medioambientales, y existe la necesidad de fuentes renovables en la producción de aceites base y lubricantes. Los aceites de biomasa contienen ácidos grasos libres y triglicéridos; sin embargo, las longitudes de la cadena de hidrocarburos en los ácidos grasos son demasiado cortas para que los aceites base tengan las calidades deseadas. La cetonización, al combinar dos ácidos grasos para formar una cetona de cadena larga, es una ruta de reacción apropiada para la formación de hidrocarburos de cadena larga adecuados que se pueden aplicar como componentes de aceite base. Las cetonas de cadena larga pueden hidrogenarse fácilmente para producir hidrocarburos de cadena lineal. Los hidrocarburos, a su vez, pueden ser isomerizados además para producir diversos componentes de aceite base.

25

La patente internacional WO 2013/113976 describe un método para la producción simultánea de componentes de combustible y componentes de aceite base a partir de materia prima renovable por reacción de una materia prima que comprende ácidos grasos libres y/o ésteres de ácidos grasos en una zona de reacción en presencia de un sistema catalítico dual. El sistema catalítico dual descrito en la publicación está configurado para realizar una reacción de cetonización y una reacción hidrotratamiento. El objetivo del método descrito es producir una mezcla de componentes de aceite base (cadenas de hidrocarburos >C24) y componentes de fueloil (cadenas de hidrocarburos C11-C23).

30

35

La patente internacional WO 2007/068795 describe tanto un componente de aceite base, producido a partir de material biológico, como un método para producir componentes de aceite base a partir de material biológico. El método descrito comprende una etapa de cetonización, seguida de una etapa de hidrodeshidrogenación y una etapa de isomerización. A través de este método, se hidrolizan y saturan todo el material biológico, los ácidos grasos y los triglicéridos, antes de someter la materia prima a la etapa de cetonización. Por otra parte, la etapa de cetonización debe realizarse en fase gaseosa. Este método requiere por tanto varias etapas adicionales y condiciones rigurosas.

40

45

La publicación WO 2013/113977 describe un método para aumentar la longitud de la cadena de hidrocarburos en los ácidos grasos sometiendo los ácidos grasos y/o los ésteres de ácidos grasos con una longitud de cadena de hidrocarburo por debajo de C23 a una etapa de cetonización en presencia de un catalizador de hidrotratamiento bajo presión de hidrógeno. El catalizador utilizado en la publicación es un catalizador de desulfuración típico, concretamente, un catalizador de NiMo soportado.

50

Sigue existiendo la necesidad de un método más robusto y más sencillo para producir componentes de aceite base a partir de material biológico. El método debe requerir solo unas pocas etapas y condiciones relativamente moderadas, debe ser fácil de controlar y producir un alto rendimiento para ser económica y tecnológicamente viable.

Sumario de la invención

55

La presente invención se realizó en vista de la técnica anterior descrita y el objetivo principal de la presente invención es proporcionar un método que sea sencillo, rentable y fácil para aumentar la longitud de la cadena de hidrocarburos de origen biológico por cetonización de ácidos grasos naturales, de modo que las cetonas sean adecuadas para su uso como componentes de aceite base o como material intermedio para componentes de aceite base. Las longitudes de la cadena de carbonos de los ácidos grasos naturales se encuentran en el intervalo de C12 a C24, lo cual es adecuado, p.ej., en combustibles diésel. Sin embargo, los componentes de aceite base tienen normalmente una longitud de cadena de carbonos de C24 a C48.

60

Otro objetivo es proporcionar un método que se pueda realizar en una materia prima de triglicéridos o una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres, así como en derivados de ácidos grasos, como ésteres de ácidos grasos, incluyendo mono, di y triglicéridos.

65

Otro objetivo más es proporcionar un método de cetonización que puede realizarse asimismo directamente sobre ácidos grasos insaturados, sin la necesidad de hidrogenar los enlaces dobles de los ácidos grasos naturales.

Asimismo, un objetivo de la invención es proporcionar un método de cetonización que puede realizarse sobre una materia prima líquida, sin la necesidad de gasificación de la materia prima, y que es fácil de controlar.

Estos objetivos se consiguen utilizando un catalizador de cetonización K_2O/TiO_2 .

Por consiguiente, la presente invención proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1.

Sorprendentemente, los autores de la presente invención han observado que la reacción de cetonización puede realizarse simplemente empleando el catalizador K_2O/TiO_2 y puede realizarse directamente en la materia prima de origen biológico que comprende triglicéridos o una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres, incluyendo ácidos grasos insaturados, así como derivados de ácidos grasos como ésteres, incluyendo mono, di y triglicéridos, y sin hidrogenación de los enlaces dobles que están presentes en productos de ácidos grasos naturales en diversas cantidades.

Es también sorprendente que el método de cetonización de la presente invención pueda realizarse introduciendo la materia prima en fase líquida sin necesidad introducir la fase gaseosa de la materia prima. Los ácidos grasos y especialmente los ésteres de ácidos grasos, como por ejemplo triglicéridos, tienen altos puntos de ebullición y la gasificación de los ácidos grasos, si fuera necesaria, requeriría gran cantidad de energía. Sin embargo, el método de cetonización de la presente invención no requiere gasificación y, por lo tanto, puede llevarse a cabo en un reactor más pequeño, en comparación con la cetonización en fase gaseosa. El método puede aplicarse también en una selección más amplia de material de materia prima que comprende sobre todo ácidos grasos insaturados en los triglicéridos, ya que la cetonización puede llevarse a cabo directamente sin prehidrogenación.

De acuerdo con la presente invención, la reacción de cetonización tiene lugar directamente sobre la materia prima. El grado de cetonización es muy alto y puede ser normalmente del 50 % o más, a veces 65 % o más, o 75 % o más, o incluso 90 % o más. Se conduce el producto de la reacción de cetonización a un primer separador líquido/gas, que separa el producto de cetonización en la corriente de producto líquido que comprende las cetonas del gas.

Todos estos factores contribuyen a que el método de la presente invención sea más sencillo y rentable.

Definiciones

Se entiende por "aceite base" productos del petróleo que pueden utilizarse como componentes lubricantes. Se entiende por "reacción de cetonización" la formación de una cetona a través de una reacción química de dos compuestos, en particular, por reacción entre los grupos acilo en dos ácidos grasos.

Se entiende por "materia prima" la materia prima de origen biológico; esto se explica con más detalle en la descripción detallada de la invención.

Se entiende normalmente por "hidrotratamiento" un método catalítico que elimina el oxígeno de los compuestos orgánicos de oxígeno (hidrodesoxigenación, HDO); azufre de compuestos orgánicos de azufre (hidrodesulfuración, HDS); nitrógeno de compuestos orgánicos de nitrógeno (hidrodesnitrogenación, HDN); y halógenos como el cloro de compuestos de cloruro orgánicos (deshidrocloración, HDCI), así como la saturación de enlaces dobles carbono-carbono bajo una presión de hidrógeno.

Se entiende por "hidrotratamiento parcial" una reacción de hidrotratamiento que elimina oxígeno, azufre, nitrógeno o halógenos solo parcialmente, quedando parte de los compuestos orgánicos.

Se entiende por "desoxigenación" la eliminación de oxígeno unido covalentemente de moléculas orgánicas.

Se entiende por "hidrocraqueo" la descomposición catalítica de materiales de hidrocarburos orgánicos bajo presión de hidrógeno.

Se entiende por "hidrogenación" la saturación de enlaces dobles carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

Se entiende por "isoparafina" un alcano que tiene una o más cadenas laterales.

Se entiende por "purificación de la materia prima" la eliminación de impurezas, como metales y fósforo.

El índice de viscosidad es una medida del aceite base que indica el grado en que cambia la viscosidad del aceite base con la temperatura. El valor superior significa un mejor aceite base que puede mantener su viscosidad mejor en un intervalo de temperatura más amplio. El aceite base de buena calidad tiene una viscosidad suficientemente baja para funcionar a temperaturas frías y sigue siendo suficientemente viscoso a altas temperaturas.

La invención proporciona también el uso de las cetonas que se pueden obtener a través del procedimiento de la presente invención como componentes de aceite base o como productos intermedios para la producción de componentes de aceite base, de acuerdo con la reivindicación 8.

5 Breve descripción de los dibujos.

Figura 1 presenta un esquema en el que se ilustra el método de la invención. En la Figura 1, la zona de reacción de cetonización se llama CETO. Las zonas a continuación son zonas opcionales para el tratamiento posterior llamadas HDO e ISOM, respectivamente.

10 Figura 2 presenta un esquema que ilustra el grado de conversión después de la cetonización de materias primas con un catalizador 100 % K_2O/TiO_2 .

15 Descripción detallada de la invención

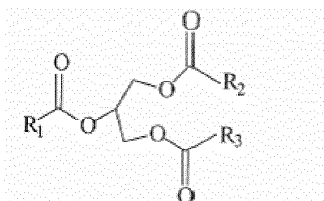
Al describir las realizaciones de la invención, se recurrirá a terminología específica para mayor claridad. Sin embargo, no se pretende que la invención quede limitada con los términos concretos así seleccionados y ha de entenderse que cada término concreto incluye todos los equivalentes técnicos que funcionan de manera similar para conseguir un fin similar. Asimismo, es posible combinar y mezclar las realizaciones descritas a continuación con otras realizaciones adecuadas.

Según el método de la invención, dicha reacción de cetonización se realiza introduciendo la materia prima en fase líquida. Una ventaja de ello es que el método de cetonización requiere un menor tamaño de reactor en comparación con la cetonización en fase gaseosa.

25 En una segunda realización, la materia prima de origen biológico, incluyendo los triglicéridos, comprende ácidos grasos insaturados y/o derivados de ácidos grasos, como ésteres.

30 Materia prima

La unidad estructural básica típica de los aceites vegetales y de pescado y las grasas animales es el triglicérido. El triglicérido es un éster de glicerol con tres moléculas de ácido graso que tienen la estructura general de fórmula 1 a continuación:



(1)

35 en donde R_1 , R_2 y R_3 representan cadenas de hidrocarburos de C4-C26. La longitud de la cadena de hidrocarburos es normalmente de 18 carbonos (C18). Los ácidos grasos de C18 (FA) están normalmente unidos al grupo hidroxilo central del glicerol. El número de carbonos típico de los ácidos grasos unidos a los otros dos grupos hidroxilo es par, generalmente un número de carbonos entre C14 y C22. Los ácidos grasos libres (FFA) pueden producirse a escala industrial por división de las grasas o hidrólisis de triglicéridos (TC), con la eliminación del glicerol. Los aceites vegetales comprenden también ácidos grasos libres.

45 La materia prima utilizada en la presente invención puede comprender ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos procedentes de fuentes renovables, como aceites vegetales, aceites de plantas, aceites de pescado, grasas animales, algas y aceites obtenidos de microbios nativos o OGM, como levaduras y mohos. En particular, los ésteres de ácidos grasos pueden comprender triglicéridos, como los de fórmula 1 y, en particular, los ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos pueden tener un alto grado de insaturación. Por ejemplo, la materia prima puede comprender aproximadamente 70 % de triglicéridos y aproximadamente 30 % de ácidos grasos libres, pero la cantidad de ácidos grasos libres puede ser de hasta 100 % en algunas realizaciones.

50 El método de la presente invención es perfectamente adecuado para una materia prima que contiene una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres, incluyendo ácidos grasos insaturados. Normalmente, la materia prima disponible en el mercado comprende ácidos grasos libres y/o triglicéridos. El método de la presente invención tiene la capacidad de utilizar estas materias primas disponibles en el mercado con buen rendimiento sin tratamiento previo en forma de prehidrogenación para saturar los ácidos grasos y sus ésteres. Esto simplifica la reacción de cetonización en comparación con los métodos de la técnica anterior.

Por ejemplo, los triglicéridos del aceite de palma comprenden aproximadamente 45 % en peso de ácidos grasos saturados, aproximadamente 42 % en peso de ácidos grasos monoinsaturados y aproximadamente 8 % en peso de ácidos grasos poliinsaturados. En una realización, la materia prima utilizada en la presente invención comprende aceite de palma o ácido graso de aceite de palma, en otra realización, la materia prima es una mezcla de ácido graso de aceite de palma de 20 a 40 % en peso y triglicéridos de aceite de palma de 60 a 80 % en peso. En otra realización más, la materia prima de la presente invención comprende aceite de palma y ácido esteárico, es decir, una mezcla de ácido esteárico de 20 a 40 % en peso y triglicéridos de aceite de palma de 60 a 80 % en peso.

La descomposición de triglicéridos y derivados de ácidos grasos forma más ácidos grasos libres u otros oxigenados que pueden experimentar además una reacción de cetonización y producir más componentes y moléculas de aceite base.

Es posible purificar la materia prima antes de introducirla en la unidad de procesamiento. Resulta ventajoso reducir el contenido de metal y fósforo de la materia prima utilizando los métodos de purificación comúnmente conocidos y disponibles, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, blanqueo, desodorización y desgomado.

De acuerdo con el método de la presente invención no son necesarios los pretratamientos, como saturación de los componentes insaturados o reacción o eliminación de los triglicéridos de los aceites biológicos, pero, naturalmente, pueden incluirse.

Tal como se ha señalado, la materia prima está en forma líquida cuando entra en la etapa de cetonización, es decir, en la zona de reacción en donde tiene lugar la cetonización. Por lo tanto, la vaporización por separado de los ácidos grasos no es necesaria y puede evitarse el uso de grandes cantidades de gas vehículo.

Cetonización catalítica

La reacción de cetonización catalítica se lleva a cabo introduciendo la materia prima que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos y, opcionalmente el reciclaje del producto, en una zona de reacción. En ella, se forman las cetonas a través de una reacción de cetonización entre dichos ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos, o sus productos de reacción o derivados, en particular entre ésteres. Se introduce la materia prima en la zona de reacción CETO (FIG. 1) y se somete a cetonización. Se aplica presión de gas.

Si se aplica presión de gas, se producirá la ruptura de los triglicéridos y la saturación de los enlaces dobles en los ácidos grasos insaturados y sus derivados; en la invención, la presión del gas puede oscilar entre 0,5 MPa y 5 MPa, p.ej., 1-3 MPa o, p.ej., 1,5-2 MPa.

La presión del gas puede conseguirse mediante hidrógeno o nitrógeno o cualquier otro gas adecuado.

La reacción cetonización aplicada en el método de la invención se lleva a cabo utilizando el catalizador K_2O/TiO_2 , que puede estar soportado, p.ej., sobre alúmina, sílice o carbono activo, como único catalizador.

De acuerdo con la presente invención, tiene lugar una reacción de cetonización directamente sobre la materia prima. El grado de cetonización es muy alto y puede ser normalmente de un 50 % o más, a veces de un 65 % o más, o de un 75 % o más, o incluso de un 90 % o más. Se conduce el producto de la reacción de cetonización a un separador líquido / gas, que separa del gas el producto de cetonización en la corriente de producto líquida que comprende las cetonas.

Durante la cetonización de ácidos grasos, se liberan y se eliminan de los productos de petróleo al menos gases H_2O , CO_2 y CO .

En una realización del método de la presente invención el catalizador K_2O/TiO_2 es el único catalizador que se aplica. Se trata de una realización particularmente rentable y, por lo tanto, a veces preferente.

En una realización, se realiza la reacción de cetonización a una temperatura que oscila entre 150 °C y 400 °C, como por ejemplo entre 200 °C y 375 °C, p.ej., entre 250 °C y 350 °C o entre 275 °C y 325 °C. En la invención, el caudal de alimentación de líquido VEHP es de 0,1 a 10 h^{-1} , como por ejemplo de 0,2 a 5 h^{-1} , p. ej., de 0,5 a 1 h^{-1} .

La reacción de cetonización de la presente invención proporciona cetonas que, en una realización del método de la invención, pueden tratarse además por desoxigenación y/o isomerización en una sola o etapa o varias etapas.

Etapas de Hidrodesoxigenación

En una realización de la invención, el método comprende además una etapa de hidrodesoxigenación (HDO), en la que se hidrodesoxigena la corriente de producto obtenida que comprende cetonas para obtener hidrocarburos y para eliminar cualquier traza de oxígeno. El producto de la etapa final de hidrodesoxigenación final es n-parafinas en el intervalo de diésel (C11-C23) y en el intervalo de aceite base (C24-C43). La etapa de HDO se

puede llevar a cabo de acuerdo con el método divulgado en la técnica anterior, por ejemplo, en la patente internacional WO 2007/068795.

Esta etapa de HDO se puede llevar a cabo bajo una presión parcial de gas hidrógeno que oscila entre 0,1 y 20 MPa, como por ejemplo entre 1 y 15 MPa, p.ej., entre 2 y 10 MPa. Los intervalos de temperatura son preferentemente de 100 a 500 °C, como por ejemplo de 150 a 400 °C, p.ej., de 200 a 350 °C. El caudal de alimentación del líquido, VEHP, se puede oscilar entre 0,1 y 10 h⁻¹, como por ejemplo entre 1 y 5 h⁻¹, p.ej., entre 1 y 3 h⁻¹. En esta etapa de HDO, se utilizan normalmente catalizadores que contienen un metal de hidrogenación sobre un soporte; el catalizador de HDO es, por ejemplo, un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo, NiW o CoMo soportado, siendo el soporte carbón activado, alúmina y/o sílice.

A veces, se purifica el producto obtenido tras la etapa de HDO, por ejemplo, depurándolo con vapor o con un gas adecuado, como por ejemplo hidrocarburos ligeros, nitrógeno o hidrógeno. Resulta ventajoso eliminar las impurezas (es decir, H₂S, NH₃, H₂O, CO₂, CO) lo más eficientemente posible antes de la etapa de isomerización y/o etapas de acabado.

Etapa de isomerización

Es posible incluir también una etapa de isomerización como post-tratamiento para mejorar las propiedades de flujo en frío. Mediante este tratamiento, se isomerizan conjuntamente los componentes diésel (C10-C23) y aceite base (C24-C43) de la etapa de hidrodeseoxigenación para dar isoparafinas. La hidroisomerización de parafinas de diésel es conocida y se realiza normalmente de acuerdo con el método de la técnica anterior, por ejemplo, patente internacional WO 2007/068795, utilizando catalizadores bifuncionales de metales nobles, como los catalizadores Pt-SAPO o Pt-ZSM, a una temperatura de reacción de 300-400 °C, una presión de 2-5 MPa y un caudal de alimentación de líquido de 0,5 a 2 h⁻¹ con hidrógeno. La isomerización de n-parafinas no necesita hidrógeno en sí, pero conviene que las olefinas formadas del craqueo (reacción secundaria) se hidrogenen rápidamente. En ausencia de una rápida saturación de olefinas, se observa la coquización del catalizador.

A partir de la reacción de cetonización, se forman cetonas de cadena lineal que dan lugar a parafinas de cadena lineal (alcanos) cuando se hidrodeseoxigenan en la etapa adicional. La isomerización proporciona después algunos alcanos ramificados y proporciona buenas propiedades del índice de viscosidad y de flujo en frío. La reacción de oligomerización de ácidos grasos insaturados seguida de hidrodeseoxigenación da lugar a parafinas altamente ramificadas, formándose incluso moléculas cíclicas, que no son igualmente buenas como los componentes de aceite base. Por otra parte, el procesamiento puede incluir otras etapas diversas, como etapas de destilación, p.ej., bajo atmósfera o al vacío, antes o después de la etapa de isomerización.

La etapa de hidrodeseoxigenación y las etapas de isomerización opcionales pueden llevarse a cabo en la misma zona de reacción que la reacción de cetonización o en zona (s) de reacción por separado a continuación de la zona de reacción de cetonización.

Por consiguiente, en una realización del método de la invención, se conduce la corriente de producto líquido de la reacción de cetonización separada en un primer separador a la zona de reacción de hidrodeseoxigenación, HDO (Figura 1) y, a continuación, se conduce la corriente de producto desde la zona de reacción de HDO a un segundo separador líquido/gas que separa de nuevo de una corriente de producto gaseoso el producto hidrodeseoxigenado en una corriente de producto líquido que comprende cetonas.

Puede conducirse de nuevo el producto líquido de la zona de reacción de HDO a la zona de reacción de isomerización, ISOM (Figura. 1) y conducirse la corriente de producto procedente de esa zona de reacción a un tercer separador líquido/gas que separa de nuevo el producto hidrodeseoxigenado en un líquido y una corriente de producto gaseoso.

Ejemplos

Los ejemplos demuestran que es posible obtener un grado muy alto de cetonización, normalmente 50 % o más.

Ejemplo 1

Se sometió a cetonización una mezcla de 70 % de aceite de palma (RPO PO) y 30 % de destilado de ácido graso de aceite de palma (PFAD) en presencia de catalizador K₂O/TiO₂. Se llevó a cabo la reacción utilizando una relación entre hidrógeno e hidrocarburo (H₂/HC) de 500 N l/l (litros normalizados por litro) y una velocidad espacial horaria en peso (VEHP) de 1,0 h⁻¹. La temperatura en la unidad CETO (Figura. 1) fue de 365 °C y la presión fue de 2 MPa.

Tras la cetonización, se condujo la corriente de producto a un separador líquido/gas en donde se separó la corriente de gas de la corriente de producto líquido que comprendía las cetonas; el 89 % fue producto de cetona y el 11 % fue producto de gas.

El contenido de cetonas con una longitud de cadena de hidrocarburos superior a 24 fue del 58,1 %.

La Tabla 1 presenta las condiciones del proceso y las características de las dos corrientes de producto.

Tabla 1. Condiciones de proceso y distribución del producto en el análisis de cetonización

CETONIZACION		Análisis de muestra líquida	Resto de masa total
Análisis		120323-120403	120323-120403
Materia prima		PO (70%) PFAD (30%)	PO (70%) PFAD (30%)
Temperatura	° C	366	366
Presión	bar	22	22
VEHP	h ⁻¹	1,0	1,0
H: HC	l/l	512	512
H ₂ O (de separación de líquidos)	%		2
GAS (rendimiento líquido - 100)	%		8,8
C ₄₋₁₀ (CG-AREA)	%	0,3	0,3
C ₁₁₋₂₃ (CG-AREA)	%	41,6	37,1
>C ₂₄ (CG-AREA)	%	58,1	51,7
Suma	%	100	100

- 5 El grado de conversión de los componentes en la materia prima, es decir, los ácidos grasos en el PFAD y los glicéridos en aceite de palma fue 90,5 % y 95 %, respectivamente.

Se repitió el experimento con otros lotes con la misma materia prima y en condiciones de reacción similares, dando como resultado una corriente de producto de cetona de 88-91 %.

- 10 En la Figura 2 se muestra el grado de conversión después de la cetonización de la materia prima con un catalizador de 100 % K₂O/TiO₂. Se ilustran tres componentes de la materia prima:

- Conversión de ácidos (PFAD) en %, que oscila entre 83,4 y 93,0 % en los experimentos;
- Conversión de glicéridos (aceite de palma) en %, que oscila entre 92,8 y 96,5 % en los experimentos; y
- Conversión de la alimentación en %, que oscila entre 90,0 y 95,0 % en los experimentos.

Ejemplo 2

- 20 Se sometió la corriente líquida de producto de cetona obtenida en el ejemplo 1 a hidrodeseoxigenación en presencia de un catalizador de NiMo. Se llevó a cabo la reacción utilizando una relación entre hidrógeno e hidrocarburo (H₂/HC) de 1000 N l/l y una velocidad espacial horaria en peso (VEHP) de 1,0 h⁻¹. La temperatura en la unidad de HDO (Figura 1) fue de 310 °C y la presión fue de 5mPa.

- 25 Después de la hidrodeseoxigenación, se condujo la corriente de producto a un separador líquido/gas, en donde se separó la corriente de gas junto con agua de la corriente de producto líquido que comprendía las parafinas derivadas de cetona (principalmente hidrocarburos C31, C33 y C35). El contenido de parafinas con una longitud de cadena de hidrocarburos promedio de 24 o más fue del 59 %, calculado a partir del material de partida y el 69 % calculado a partir de los hidrocarburos líquidos obtenidos.

- 30 La Tabla 2 presenta las condiciones del proceso y las características de la corriente de producto.

Tabla 2: Condiciones de proceso y distribución del producto en el análisis de hidrodeseoxigenación

HIDROGENACION		Análisis de muestra líquida	Resto de masa total
Análisis			
Materia prima		120323-120403	120323-120403
Temperatura	° C	311	311
Presión	bar	40	40
VEHP	h ⁻¹	1,1	1,1
H: HC	l/l	928	928
H ₂ O (de separación de líquidos)	%		3
GAS (rendimiento líquido - 100)	%		1
C ₄₋₁₀ (GC-AREA)	%	1	1
C ₁₁₋₂₃ (GC-AREA)	%	30	29
C ₂₄₋₃₆ (GC-AREA)	%	63	60

>C ₃₇ (GC-AREA)		6
Suma	%	100

6
100

Ejemplo 3

5 Se sometió la corriente líquida de producto de hidrocarburo ceroso obtenida en el ejemplo 2 además a isomerización en presencia de un catalizador de isomerización de cera. Se llevó a cabo la reacción utilizando una relación entre hidrógeno e hidrocarburo (H₂/HC) de 800 N l/l y una velocidad espacial horaria en peso (VEHP) de 1,0 h⁻¹. La temperatura en la unidad ISOM (Figura 1) fue 312 °C y la presión fue 5 MPa.

10 Después de la etapa de isomerización, se condujo la corriente de producto a un separador líquido/gas, en donde se separó la corriente de gas de la corriente de producto líquido que comprendía los componentes de aceite base. El contenido de aceite base que tiene una longitud de cadena de hidrocarburos promedio de 24 o más fue 47 %, calculado a partir del material de partida y 56 % calculado a partir de los hidrocarburos líquidos obtenidos.

Ejemplo 4

15 Además, se destiló el producto de hidrocarburo líquido isomerizado obtenido en el ejemplo 3 a presión atmosférica y un punto de corte de 280 °C seguido de destilación al vacío y un punto de corte de 380 °C. En la primera etapa de este tratamiento posterior, se separa el queroseno (18 %) y se conduce el 65 % de la materia prima original de la corriente de producto líquido a una zona de destilación al vacío. En esta zona se separa el diésel (19 %) y el 46 % de la materia prima original (material de partida) fue producto de aceite base derivado de la cetona.

20 Se analizaron los productos tal como se explica en la tabla 3. El índice de viscosidad del aceite base fue 158; lo cual indica que el aceite base es de excelente calidad.

Tabla 3. Componentes de aceite base en el producto líquido obtenido en el ejemplo 4

	Punto de turbidez	°C	-12
	Punto de vertido	°C	-23
	Viscosidad 40 ° C	mm ² / s	29,0
	Viscosidad 100 ° C	mm ² / s	6,0
	Índice de viscosidad(ASTMD2270)		158
	Volátiles CG-Noack	% p/p	7
	SP SimDist	°C	334
		5 °C	379
		10 °C	402
		30 °C	447
		50 °C	463
		70 °C	480
		90 °C	572
		95 °C	615
		EP	

25

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir cetonas, método que comprende las etapas de:

- 5 a) proporcionar una materia prima de origen biológico que comprende ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos que tienen una longitud de cadena promedio de 24 átomos de C o menos;
 b) someter la materia prima a una reacción de cetonización catalítica realizada bajo una presión de gas de 0,5 MPa a 5 MPa, en presencia de un catalizador K_2O/TiO_2 ;
 10 c) obtener de dicha reacción de cetonización una corriente de producto que comprende cetonas, cetonas que tienen una longitud de cadena de hidrocarburos promedio más larga que la longitud de cadena de hidrocarburos promedio en dicha materia prima,

en donde la materia prima está en forma líquida cuando entra en la etapa de cetonización y el caudal de alimentación líquida VEHP es de 0,1 a 10 h^{-1} , y

15 en donde la reacción de cetonización catalítica aplicada se lleva a cabo directamente en dicha materia prima utilizando dicho catalizador K_2O/TiO_2 como único catalizador presente durante la reacción de cetonización.

20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha materia prima es una materia prima de origen biológico que comprende triglicéridos o una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres, incluyendo ácidos grasos insaturados y derivados de ácido graso, y en donde la reacción de cetonización se realiza sin preceder hidrogenación de los enlaces dobles presentes en los ácidos grasos naturales.

25 3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** dicha materia prima de origen biológico comprende ácidos grasos insaturados y/o derivados de ácido graso, tales como ésteres.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha reacción de cetonización se realiza bajo una presión de gas de 1 a 3 MPa, p.ej., 1,5-2 MPa.

30 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** dicha presión de gas se consigue con hidrógeno o nitrógeno o cualquier otro gas adecuado.

6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho catalizador K_2O/TiO_2 está soportado sobre alúmina, sílice o carbono activo.

35 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha reacción de cetonización se realiza a una temperatura que oscila entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$, tal como entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $375\text{ }^\circ\text{C}$, p.ej., entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $350\text{ }^\circ\text{C}$ o entre $275\text{ }^\circ\text{C}$ y $325\text{ }^\circ\text{C}$; y/o el caudal de alimentación líquido VEHP es de 0,2 a 5 h^{-1} , p.ej., de 0,5 a 1 h^{-1} .

40 8. Un método para producir componentes de aceite base en donde el método comprende las etapas a), b) y c) de la reivindicación 1 y comprende además

45 d) una etapa de hidroxigenación en donde se hidroxigenan dichas cetonas obtenidas de dicha reacción de cetonización,

e) una etapa de isomerización opcional y

f) etapa(s) opcional(es) de post-tratamiento adicional.

50 9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** dicha etapa de hidroxigenación se lleva a cabo en presencia de catalizador Pd, Pt, Ni, NiMo, NiW o CoMo que está soportado opcionalmente, p.ej., sobre alúmina, sílice o carbono activo.

55 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** dicha etapa de isomerización opcional se lleva a cabo en presencia de un catalizador de metal Pd, Pt o Ni, p.ej., un catalizador Pt-SAPO o Pt-ZSM.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** dicha etapa de hidroxigenación y dicha etapa de isomerización opcional se llevan a cabo en zona(s) de reacción por separado a continuación de dicha zona de reacción de cetonización.

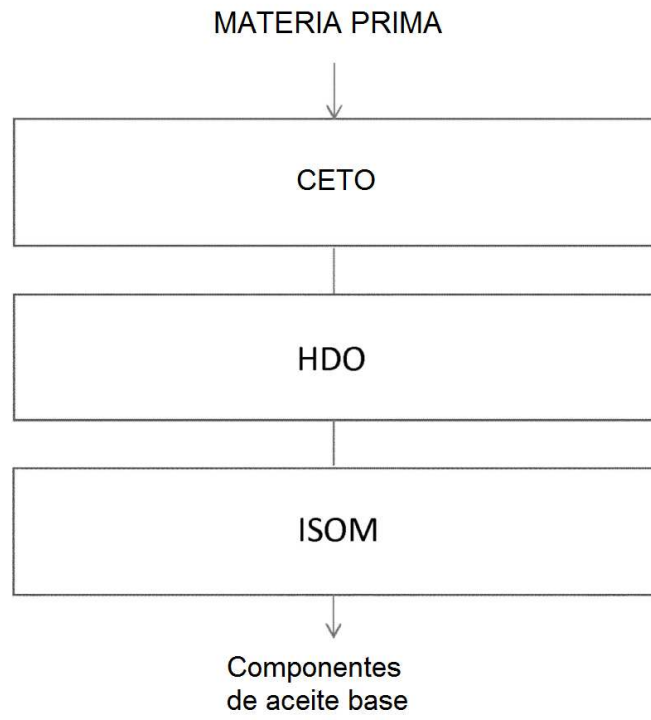


Figura 1

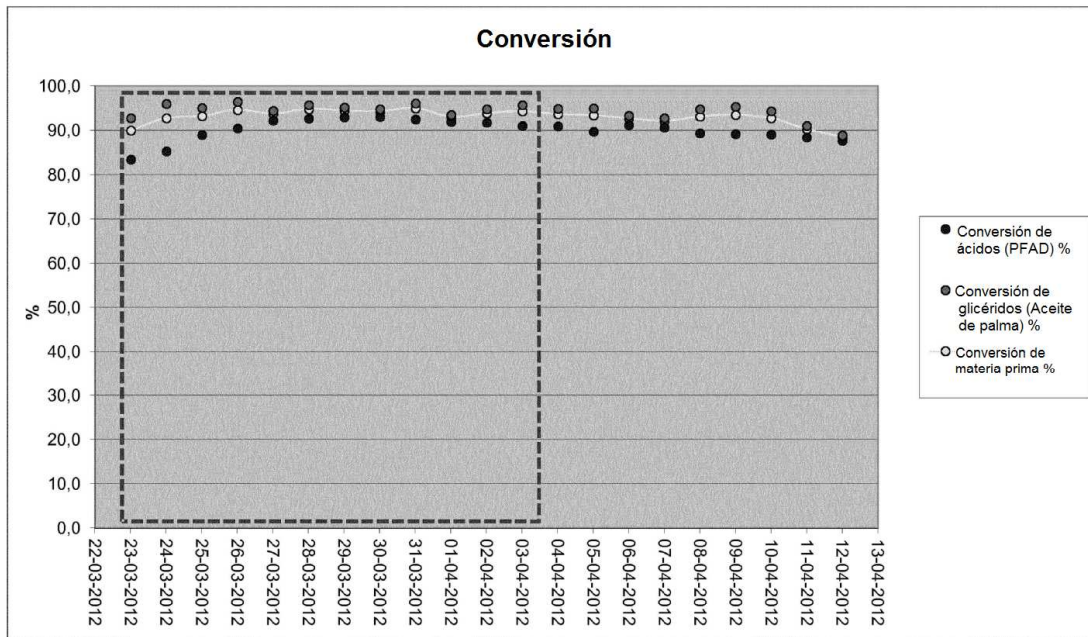


Figura 2 – Cetonización con catalizador 100 % KEC-25; conversión de materia prima. El área de puntos rojos representa los días que se combinaron para la alimentación del proceso de hidrogenación