

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 707**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2015** E **15202871 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019** EP **3187569**

54 Título: **Composición de combustible diésel renovable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KIISKI, ULLA;
MYLLYOJA, JUKKA;
LINDBLAD, MARINA;
IKONEN, ELIAS y
SELÄNTAUS, MAARIA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 737 707 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

Composición de combustible diésel renovable

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de los mejoradores de la lubricidad, en particular, mejoradores de la lubricidad para combustibles diésel obtenidos de fuentes renovables, a métodos para preparar combustibles diésel que tienen una lubricidad mejorada y a usos de un mejorador de la lubricidad obtenible a partir de ácido levulínico.

10

Técnica antecedente

La producción de hidrocarburos utilizados como combustible o componentes de petróleo pesado y productos químicos a partir de biomasa son de interés creciente, ya que se producen a partir de una fuente sostenible de compuestos orgánicos.

15

El ácido levulínico es una de las muchas moléculas de plataforma que pueden obtenerse a partir de biomasa. Puede producirse a partir de pentosas y hexosas de material lignocelulósico (véase la figura 1) a un coste relativamente bajo. Algunas de las ventajas e inconvenientes de usar ácido levulínico como molécula de plataforma se refieren al hecho de que se considera una molécula reactiva debido a su funcionalidad ceto y ácida.

20

Los inconvenientes de usar ácido levulínico como componente combustible se han intentado resolver preparando derivados, tales como ésteres, o por conversión térmica o catalítica de ácido levulínico. Estos productos derivados del ácido levulínico se han propuesto como componentes de combustibles y productos químicos.

25

Los ésteres del ácido levulínico se han sugerido como componentes del combustible y, en particular, se han sugerido los ésteres metílicos y etílicos utilizados en el combustible diésel. La gamma-valerolactona (GVL), que puede obtenerse por reducción de ácido levulínico, se ha propuesto para un componente de combustible también. La reducción adicional de la GVL a 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) proporciona un producto que podría mezclarse con gasolina de hasta el 60 %. Los valeratos de alquilo producidos a partir de ácido levulínico también se han sugerido como biocombustibles.

30

El documento WO 2015/144994 describe métodos para la conversión térmica de cetoácidos. Se describe que dicha conversión térmica aumenta el peso molecular de los cetoácidos para permitir la separación de compuestos adecuados para su uso como combustible o componentes de petróleo pesado o productos químicos, o como precursores de dichos productos.

35

El documento WO 2015/144993 describe un método similar para la conversión catalítica de cetoácidos. Se describe que un catalizador de doble función suprime las posibles reacciones de coquización de los intermedios de reacción y, simultáneamente, cataliza múltiples tipos de reacciones de acoplamiento de C-C que permiten la producción de compuestos de mayor peso molecular con un buen rendimiento.

40

Sin embargo, los dos métodos de la técnica anterior citados anteriormente no describen cómo mejorar la lubricidad del combustible diésel, en particular diésel parafínico, tal como diésel renovable o diésel con un contenido ultrabajo de azufre (ULSD).

45

En particular, el diésel parafínico y el ULSD tiene un contenido mínimo de azufre. El hidrot ratamiento de la fracción diésel elimina el azufre, que proporciona una lubricidad natural. La eliminación de la lubricidad natural debe compensarse mediante la adición de un aditivo de lubricidad para cumplir las especificaciones.

50

El documento WO 2002/002720 A2 desvela una clase de ácidos alqueni lsuccínicos esterificados como aditivos de lubricidad.

El documento US 2004/0049971 A1 desvela un aditivo de lubricidad que contiene ácidos monocarboxílicos y policíclicos, que puede obtenerse a partir de árboles resinosos.

55

El documento US 2013/144090 A1 desvela la conversión de alcoholes de azúcar derivados de biomasa e hidrógeno directamente en una mezcla de compuestos oxigenados e hidrocarburos a través de una reacción de hidrocondensación. Esta mezcla de compuestos oxigenados e hidrocarburos, en una etapa adicional de hidrod esoxigenación, produce un producto destilable.

60

Sumario de la invención

La presente invención se realizó en vista de la técnica anterior descrita anteriormente y el objetivo de la presente invención es proporcionar mejoradores de la lubricidad adicionales en forma de métodos para preparar combustible diésel que tenga una lubricidad mejorada así como nuevos usos de fracciones de ácido levulínico mejoradas, en

65

particular, las fracciones de ácido levulínico derivadas de fuentes renovables.

Para resolver el problema, la presente invención proporciona un método para preparar un combustible diésel que tiene una lubricidad mejorada, comprendiendo el método las etapas de: **a)** proporcionar en un reactor una materia prima que comprende ácido levulínico; **b)** someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento de C-C, en las que la o las reacciones de acoplamiento de C-C se realizan calentando la materia prima a una temperatura de 200 - 500 °C, en ausencia de un catalizador, y en las que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en la fase líquida y/o gaseosa; **c)** someter el producto de acoplamiento de C-C de la etapa **b)** a una etapa de hidrodesoxigenación; **d)** separar una fracción de buena lubricidad del producto de la etapa **c)** que tiene un punto de ebullición entre 180-360 °C; **e)** mezclar el producto de **d)** con una composición de hidrocarburo diésel, comprendiendo el hidrocarburo diésel fósil o diésel renovable. El método puede involucrar la siguiente etapa adicional **f)** no se realizan reacciones de isomerización adicionales al producto mezclado en la etapa **e)** y no se realiza ninguna isomerización a la fracción de buena lubricidad en la etapa **d)**.

Es decir, los inventores de la presente invención en un primer aspecto de la invención descubrieron que tanto el tratamiento térmico como el tratamiento catalítico del ácido levulínico, o una materia prima que comprende ácido levulínico, en ausencia de un catalizador, aumentan el peso molecular del ácido levulínico a través de reacciones de acoplamiento de C-C. Sorprendentemente se descubrió que la fracción particular tenía una buena lubricación cuando se somete a hidrotatamiento, tal como con hidrodesoxigenación, pero no se isomerizó. Esto fue inesperado por varias razones. En primer lugar, ya que las fracciones obtenidas del ácido levulínico no contienen azufre, que mejora la lubricidad, así como cualquier azufre presente habría sido eliminado durante las condiciones de hidrotatamiento, es decir, en condiciones de hidrodesoxigenación. En segundo lugar, cuando se isomeriza solo la fracción de buena lubricidad o se mezcla la fracción de buena lubricidad con una composición de hidrocarburo diésel y luego se isomeriza la mezcla, se observó que la lubricidad disminuyó.

También se descubrió que si en la etapa **b)**, la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se realizan en ausencia de un catalizador, se obtuvo como otra fracción de lubricidad mejorada significativamente. La fracción de buena lubricidad se puede obtener del producto del tratamiento térmico a través de etapas de reacción adicionales. Este producto de buena lubricidad tiene tanto una buena lubricidad como un índice de cetano aceptable que permite grandes proporciones de mezcla con hidrocarburos diésel. La buena lubricidad del producto es diferente para el ácido levulínico mejorado térmicamente, mientras que un procedimiento similar, cuando el ácido levulínico se mejora catalíticamente, no se obtiene un producto con una buena lubricación como el producto mejorado térmicamente. La realización de las reacciones de acoplamiento de C-C en ausencia de un catalizador también tiene la ventaja de que los costes de procesamiento son más bajos que otros métodos en la técnica que emplean catalizadores.

La composición de hidrocarburos del diésel que comprende diésel fósil o diésel renovable de la etapa **e)** anterior puede comprender al menos 60 % en peso de hidrocarburos seleccionados de una o ambas de n-parafinas o iso-parafinas de ebullición dentro del intervalo de 180-360 °C.

La composición del combustible diésel puede comprender al menos 5 % en volumen, por ejemplo 10 % en volumen, de la fracción de buena lubricidad y una porción importante de la composición de hidrocarburos.

La composición de hidrocarburos del diésel puede ser diésel parafínico. La composición de hidrocarburos del diésel puede ser diésel renovable. La composición de hidrocarburos del diésel puede ser diésel fósil.

La composición de hidrocarburos del diésel puede ser diésel bajo en azufre, con un contenido de azufre inferior al 0,1 % en peso, por ejemplo, con menos del 0,05 % en peso o menos del 0,001 % en peso.

La composición de hidrocarburos del diésel puede ser una mezcla de diésel renovable y diésel fósil.

En el presente documento se desvela el uso de al menos 5 % en peso, por ejemplo, 10 % en peso, basado en la composición total de una fracción de buena lubricidad para mejorar la lubricidad de una porción principal de un combustible que tiene un contenido de azufre de menos de 0,2 % en peso, por ejemplo, menos del 0,1 % en peso, en el que la fracción de buena lubricidad se puede obtener mediante un método que comprende las etapas de: **a)** proporcionar en un reactor una materia prima que comprende ácido levulínico; **b)** someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento de C-C, en las que la o las reacciones de acoplamiento de C-C se realizan calentando la materia prima a una temperatura de 200 - 500 °C, en presencia o en ausencia de un catalizador, y en las que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en la fase líquida y/o gaseosa; **c)** someter el producto de acoplamiento de C-C de la etapa **b)** a una etapa de hidrodesoxigenación; **d)** separar una fracción de buena lubricidad del producto de la etapa **c)** que tiene un punto de ebullición entre 180-360 °C.

El uso puede implicar que en la etapa **b)**, la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en ausencia de un catalizador.

El combustible puede ser un combustible diésel. El combustible diésel puede comprender una porción mayoritaria de hidrocarburos seleccionados de una o ambas de n-parafinas o iso-parafinas de ebullición dentro del intervalo de 150-

400 °C.

El combustible no puede contener aditivos lubricantes adicionales.

5 Breve descripción de los dibujos

La [Figura 1](#) muestra un esquema que ilustra la conversión de material lignocelulósico en ácido levulínico.

Descripción de realizaciones

10 Al describir las realizaciones de la invención, se recurrirá a la terminología específica por razones de claridad. Sin embargo, la invención no pretende limitarse a los términos específicos así seleccionados y se entiende que cada término específico incluye todos los equivalentes técnicos que operan de manera similar para lograr un propósito similar.

15 Los inventores han descubierto que tanto el tratamiento catalítico como el térmico del ácido levulínico, o una materia prima que comprende ácido levulínico, a una temperatura superior a 200 °C con o sin ningún catalizador añadido, aumentan el peso molecular del ácido levulínico a través de reacciones de acoplamiento de C-C para producir una mezcla de producto oligomerizado. De este producto se puede obtener una fracción de buena lubricidad a través de etapas de reacción adicionales que implican fraccionamiento e hidrot ratamiento, tal como hidrodeseoxigenación. Este producto de buena lubricidad tiene una buena lubricidad, es decir, un valor de lubricidad baja medida en los ejemplos, así como un índice de cetano aceptable que permite grandes proporciones de mezcla con hidrocarburos diésel. Preferentemente, se lleva a cabo un tratamiento térmico del ácido levulínico en ausencia de un catalizador. Esto se debe a que la lubricidad del producto se ha mejorado para el ácido levulínico mejorado térmicamente, mientras que un procedimiento similar, en el que el ácido levulínico se mejora catalíticamente no da un producto con una buena lubricación como la del producto mejorado térmicamente (véase la tabla 1 del ejemplo 3). La realización de las reacciones de acoplamiento de C-C en ausencia de un catalizador también tiene la ventaja de que los costes de procesamiento son más bajos que otros métodos en la técnica que emplean catalizadores.

30 En consecuencia, en el presente documento se proporciona un método para preparar un combustible diésel con lubricidad mejorada, comprendiendo el método las etapas de: **a)** proporcionar en un reactor una materia prima que comprende ácido levulínico; **b)** someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento de C-C, en las que la o las reacciones de acoplamiento de C-C se realizan calentando la materia prima a una temperatura de 200 - 500 °C, en ausencia de un catalizador, y en las que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en la fase líquida y/o gaseosa; **c)** someter el producto de acoplamiento de C-C de la etapa **b)** a una etapa de hidrot ratamiento, por ejemplo, una etapa de hidrodeseoxigenación; **d)** separar una fracción de buena lubricidad del producto de la etapa **c)** que tiene un punto de ebullición entre 180-360 °C; **e)** mezclar el producto de **d)** con una composición de hidrocarburos diésel que comprende diésel fósil o diésel renovable **f)** no se realizan más reacciones de isomerización con el producto mezclado en la etapa **e)** y no se realiza isomerización con la fracción de buena lubricidad de la etapa **d)**.

45 La materia prima puede comprender como componente principal ácido levulínico, por ejemplo, en algunas realizaciones, al menos el 30 %, tal como al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, al menos el 95 % o el 100 % de la materia prima comprende ácido levulínico. Es preferente que la materia prima sea ácido levulínico al 100 %. La materia prima puede obtenerse a partir del procesamiento de material lignocelulósico y dicho material procesado puede usarse directamente, o purificarse en grados variables antes de usar como materia prima en el método de la presente invención. La materia prima puede comprender una mezcla de ácido levulínico en combinación con angelica lactonas, tal como al menos el 10 % de ácido levulínico y al menos el 10 % de angelica lactonas. La materia prima también puede contener derivados, tales como furfural, alcohol furfúrico y/o hidroximetilfurfural.

50 La materia prima puede contener agua, por ejemplo, la materia prima puede tener un contenido de agua de 15 % en peso o menos. El contenido de agua debe ser lo más bajo posible, por ejemplo, un contenido de agua del 10 % en peso o menos, tal como el 5 % en peso o menos, o el 1 % en peso o menos, tal como sin agua presente. En algunas realizaciones, no se añade agua externa durante la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C, aunque se produce agua interna en algunas de las reacciones de condensación.

55 Se puede añadir agua externa en una cantidad de 0,1 % en peso a 10 % en peso a la materia prima y/o durante las reacciones, como, por ejemplo, vapor.

60 En algunas realizaciones, la materia prima se alimenta en un reactor sencillo o un reactor de lecho único, por ejemplo un reactor CSTR, un reactor de lecho de goteo o un reactor continuo. El reactor debe poder presurizarse y adaptarse a la materia prima. El reactor debe tener medios, tal como una o más entradas y/o salidas, por ejemplo, para permitir la adición/retirada de materia prima. También deben haber presentes medios para controlar la presión y la temperatura.

65

El peso molecular del levulínico se incrementa a través de una o más reacciones de acoplamiento de C-C. Muchas reacciones de acoplamiento de C-C se conocen en la técnica y el experto en la materia podría identificar tales reacciones de acoplamiento de C-C basándose en las condiciones de reacción proporcionadas. Las reacciones de acoplamiento de C-C pueden ser reacciones de cetonización o reacciones que se desarrollan a través de un intermedio enol o enolato. En algunas realizaciones, las reacciones de acoplamiento de C-C se seleccionan de la lista, que comprende: reacciones y condensaciones de tipo aldol, cetonzaciones, reacciones en las que el acoplamiento de C-C implica un alqueno, así como otras reacciones de oligomerización. Las reacciones de acoplamiento de C-C pueden proceder con dos moléculas idénticas o pueden ser una reacción cruzada entre dos moléculas diferentes.

Un número de catalizadores cataliza las reacciones anteriores y los catalizadores pueden ser seleccionados por el experto a partir de catalizadores conocidos en la técnica, por ejemplo, un catalizador ácido, véase, por ejemplo, el ejemplo 2. En el documento WO 2015/144993 se puede encontrar más información sobre la selección del catalizador.

La reacción o reacciones de acoplamiento de C-C pueden proceder en ausencia de un sistema catalítico. Se descubrió que someter la materia prima de la presente invención a reacciones de acoplamiento de C-C en ausencia de un catalizador y a temperaturas superiores a 200 °C aumentará el peso molecular del ácido levulínico. La realización de las reacciones de acoplamiento de C-C en ausencia de un catalizador también tiene la ventaja de que los costes de procesamiento son más bajos que otros métodos en la técnica que emplean catalizadores. También es importante que el tratamiento térmico pueda controlarse para dar los productos deseados con un rendimiento útil sin dar como resultado demasiadas reacciones de polimerización incontrolables a productos no adecuados como, por ejemplo, componentes de combustible líquido. Aunque el ácido levulínico de la materia prima en sí misma puede considerarse que cataliza una serie de reacciones de acoplamiento de C-C, incluyendo la reacción aldólica/condensación a través de la autocatálisis, la materia prima en el presente contexto no se considera el sistema catalítico. En el contexto de la presente invención, se considera que la ausencia de un sistema catalítico está en ausencia de un sistema catalítico distinto del ácido levulínico, tal como la ausencia de un sistema catalítico en la fase sólida.

Los inventores descubrieron que el tratamiento térmico de una materia prima que comprende ácido levulínico a temperaturas entre 200 y 500 °C en ausencia de un catalizador aumenta el peso molecular de los cetoácidos para permitir la separación de compuestos adecuados para su posterior procesamiento en una fracción de buena lubricidad. Esta propiedad de lubricidad mejorada para un combustible diésel no es una que se hubiera observado, porque la medición de la lubricidad es generalmente algo que se hace para una composición de combustible final, que normalmente implicaría una etapa de isomerización y/o una etapa de mezcla con, por ejemplo, diésel parafínico. La realización de las reacciones de acoplamiento de C-C en ausencia de un catalizador también tiene la ventaja de que los costes de procesamiento son más bajos que otros métodos en la técnica que emplean catalizadores.

Con referencia al ácido levulínico (p.e. = 245-246 °C a 1 bar), se descubrió que un intervalo de temperatura adecuado para la conversión en dímero y producto oligómero podría efectuarse alrededor del punto de ebullición del ácido levulínico. Por ejemplo, la materia prima de ácido levulínico se puede calentar a una temperatura de 205 - 400 °C, tal como una temperatura de 245 - 350 °C.

La reacción se llevará a cabo adecuadamente durante un tiempo suficiente para convertir la materia prima en productos de acoplamiento de C-C. En algunas realizaciones, la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevará a cabo durante un tiempo de reacción suficiente para convertir el 40 % en peso de la materia prima en productos de acoplamiento de C-C. El tiempo de reacción puede variar dependiendo del tipo de reactor utilizado, tal como entre 30 minutos y 240 minutos, por ejemplo, durante 30-150 minutos. Por ejemplo, el tiempo de reacción puede ser entre 30 minutos y 240 minutos calculado después de que la temperatura haya alcanzado al menos 200 °C, tal como al menos 250 °C.

En algunas realizaciones, la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo predominantemente en la fase líquida, en oposición a la fase gaseosa, lo que significa que la reacción tiene lugar, al menos predominantemente, en la fase líquida. En algunas realizaciones, la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se realizan completamente en la fase líquida.

La reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se puede realizar en un reactor de flujo continuo. La realización de las reacciones en un reactor de flujo continuo permite el control de la temperatura, la presión y el caudal de la materia prima, y hace posible calentar la materia prima por encima de su temperatura de punto de ebullición, así como proporcionar corrientes recicladas.

Cuando la materia prima se calienta alrededor del punto de ebullición en un reactor cerrado, la presión aumentará debido a la presión de vapor de la materia prima. A medida que las reacciones térmicas de acoplamiento de C-C continúan y generan CO₂ y vapor de agua, la presión aumentará aún más.

En algunas realizaciones, la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se realizan a una presión de entre 10 y

100 bares, tal como una presión de entre 10 - 50 bares.

5 El reactor también puede ser presurizado por los productos de las reacciones de condensación sellando el reactor, calentando la materia prima, permitiendo así que el reactor se vuelva presurizado por generación de CO₂ y vapor de agua a partir de las reacciones de la materia prima.

Adicionalmente, la presión también puede controlarse, ventilando el exceso de gases si la presión es demasiado alta. Esto permite controlar la presión, por ejemplo manteniendo la presión entre 15 y 30 bares.

10 Los productos de la reacción de acoplamiento de C-C obtenidos se someten adicionalmente a una etapa de hidrot ratamiento, tal como, o incluyendo, una etapa de hidrodeseoxigenación (HDO) para eliminar el oxígeno, que, en algunas realizaciones, producen material completamente desoxigenado. Las condiciones de hidrodeseoxigenación generalmente se conocen en la técnica y una etapa de hidrodeseoxigenación puede implicar la presencia de un catalizador de hidrodeseoxigenación (HDO), que puede ser un metal de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador de la HDO seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, o cualquier combinación de estos. La etapa de hidrodeseoxigenación se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 100-500 °C y a una presión de 10-150 bares en presencia de hidrógeno, por ejemplo, el H₂/aceite podría ser de 1000-10000 (nl/l) y una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de 0,1-5 h⁻¹. Los ejemplos 1 y 2 describen una temperatura de 310 °C, presión de 80 bares, H₂/aceite de 2000 (nl/l) y una WHSV de 0,3 h⁻¹. Por ejemplo, las condiciones podrían ser una temperatura de 250-400 °C, presión de 40-120 bares, H₂/aceite de 1000-4000 (nl/l) y una WHSV de 0,1-1 h⁻¹.

25 El producto obtenido de la etapa de hidrodeseoxigenación se separa, por ejemplo por fraccionamiento por destilación. Una fracción de buena lubricidad está presente en la fracción de ebullición de 180-360 °C. Puede ser, por ejemplo, una fracción de ebullición entre 180-340 °C, tal como entre 180-320 °C, por ejemplo entre 200-320 °C.

Preferentemente, no se realizan más reacciones de isomerización a la fracción de buena lubricidad sola o en mezcla con una composición de hidrocarburos diésel.

30 La fracción de buena lubricidad que se puede obtener por el método descrito anteriormente se puede mezclar con una composición de hidrocarburos diésel. Una composición de hidrocarburos diésel puede ser, por ejemplo, un aceite combustible destilado medio que hierva de aproximadamente 150 °C a 400 °C.

35 El hidrocarburo diésel puede comprender al menos 60 % en peso de hidrocarburos (por ejemplo, más de 70 % en peso, más de 80 % en peso, más de 90 % en peso, más de 95 % en peso, tal como más de 99 % en peso) seleccionado de una o ambas de n-parafinas o iso-parafinas de ebullición dentro del intervalo de 150-400 °C, tal como 180-360 °C, tal como 180-320 °C.

40 La composición de hidrocarburos del diésel puede ser diésel parafínico. El diésel sintético parafínico generalmente tiene un contenido muy bajo de azufre y aromáticos, y contiene hidrocarburos seleccionados de una o ambas n-parafinas o iso-parafinas. Dicho diésel sintético parafínico se puede obtener de la biomasa y se considerará un diésel renovable.

45 La composición de hidrocarburos diésel puede ser diésel fósil, que también puede llamarse petróleo diésel o petrodiesel. Se produce a partir de la destilación fraccionada de productos de refinación de petróleo crudo para obtener una fracción de diésel entre 150-400 °C.

50 La composición de hidrocarburos del diésel puede ser diésel bajo en azufre, tales como diésel ultrabajo en azufre (ULSD), con un contenido de azufre inferior al 0,2 % en peso, por ejemplo, con menos de 0,1 % en peso, menos de 0,05 % en peso, tal como un ULSD que tiene menos de 0,005 % en peso o menos de 0,001 % en peso. En el contexto de la presente invención, el diésel de bajo contenido de azufre y ULSD se utiliza para un diésel que tiene un bajo contenido de azufre, independientemente de si es o no un diésel renovable o fósil. La composición de hidrocarburos diésel puede ser una mezcla de diésel renovable y diésel fósil.

55 La composición de combustible diésel obtenida a partir del método puede comprender tanto una fracción de buena lubricidad como una composición de hidrocarburos (por ejemplo, diésel). El contenido de la fracción de buena lubricidad puede ser de al menos 5 % en volumen, por ejemplo al menos 10 % en volumen, tales como 20 % en volumen, 30 % en volumen, 40 % en volumen o hasta 50 % en volumen de la composición del combustible diésel. La composición de hidrocarburos (por ejemplo, la composición de diésel mezclada con la fracción de buena lubricidad) puede ser la porción principal de la composición de combustible diésel. Cuando la fracción de buena lubricidad se obtiene de una fuente renovable, además tiene la ventaja de que aumenta el contenido renovable del combustible al que se añade y, por esta razón, es atractivo usarlo también en proporciones de mezcla más grandes, sin preocuparse de que el contenido de renovable se reduzca en el combustible. La combinación de la fracción de buena lubricidad obtenida de una fuente renovable con un diésel renovable proporciona un combustible obtenido de una fuente renovable con propiedades de lubricidad aceptables, sin la adición de otros aditivos de lubricidad.

Dependiendo de los valores de la huella desgaste HFRR obtenidos en la fracción de buena lubricidad, y la huella de desgaste de la composición de hidrocarburos diésel con la que se mezcla, la adición de, por ejemplo, 10 % en volumen de la fracción de buena lubricidad puede no ser suficiente por sí sola para llevar la mezcla de combustible resultante dentro de la huella de desgaste requerida de una norma adecuada (por ejemplo, EN590). Sin embargo, la adición del producto de buena lubricidad proporciona una reducción de la huella de desgaste y, en consecuencia, proporciona una mejor lubricidad de la mezcla de combustible, lo que reducirá la necesidad de añadir más potenciadores de lubricidad, reduciendo de este modo el uso general de potenciadores de lubricidad.

La fracción de buena lubricidad de la presente invención es particularmente adecuada junto con un diésel renovable o un diésel parafínico porque además de las características de mejora de la lubricidad, también tiene una densidad más alta que un combustible base diésel renovable, y la adición de la fracción de buena lubricidad mejoran la lubricidad al igual que mejoran la densidad medida de la mezcla de combustible (véase la tabla 3 del ejemplo 3).

En el presente documento también se desvela el uso de al menos 5 % en peso, tal como al menos 10 % en peso basado en la composición total de una fracción de buena lubricidad para mejorar la lubricidad de una porción principal de un combustible que tiene un contenido de azufre de menos de 0,2 % en peso, tal como menos de 0,1 % en peso, por ejemplo, menos de 0,05 % en peso, donde la fracción de buena lubricidad se puede obtener por el método descrito en el presente documento, es decir, un método que comprende las etapas de: a) proporcionar en un reactor una materia prima que comprende ácido levulínico; b) someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento de C-C, en las que la o las reacciones de acoplamiento de C-C se realizan calentando la materia prima a una temperatura de 200 - 500 °C, en presencia o en ausencia de un catalizador, y en las que la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en la fase líquida y/o gaseosa; c) someter el producto de acoplamiento de C-C de la etapa b) a una etapa de hidrodesoxigenación; d) separar, por ejemplo por destilación, una fracción de buena lubricidad del producto de la etapa c) que tiene un punto de ebullición entre 180-360 °C.

El uso puede implicar que en la etapa b), la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se llevan a cabo en ausencia de un catalizador.

El uso puede implicar una fracción de buena lubricidad en la etapa c) que tiene un punto de ebullición entre 180-360 °C. Puede ser, por ejemplo, una fracción de ebullición entre 180-340 °C, tal como entre 180-320 °C, por ejemplo entre 200-320 °C.

La fracción de buena lubricidad se puede usar sola o en combinación con otro aditivo de lubricidad. El contenido de la fracción de buena lubricidad en la composición total puede ser de al menos 5 % en peso, tal como, por ejemplo, al menos 10 % en peso, tal como al menos 20 % en peso, al menos 30 % en peso, por ejemplo entre 10 y 49 % en peso, entre 20 y 40 % en peso o entre 20 y 25 % en peso. La fracción de buena lubricidad también se puede usar sola, como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, en la que no se añaden aditivos de lubricidad adicionales, por ejemplo, cuando no se añade un aditivo de lubricidad que tiene un valor de HFRR igual o inferior a la fracción de alta lubricidad, o cuando no se añade un aditivo de lubricidad que tiene un valor de HFRR superior al 10 % o al 20 % más bajo que el valor de HFRR del combustible al que se está añadiendo.

El combustible puede ser un combustible diésel. El combustible diésel puede ser, por ejemplo, diésel fósil, tal como diésel fósil que tiene un intervalo de punto de ebullición de 150-400 °C. El combustible diésel también puede ser un diésel parafínico, por ejemplo un diésel parafínico renovable. El diésel parafínico puede ser aceite vegetal hidrotratado (HVO), diésel de Fischer-Tropsch (FT) o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el combustible diésel puede comprender una porción principal de hidrocarburos seleccionados de una o ambas n-parafinas o isoparafinas de ebullición dentro del intervalo de 150-400 °C, tal como 180-360 °C, tal como 180-320 °C.

Al describir las realizaciones de la presente invención, las combinaciones y permutaciones de todas las posibles realizaciones no se han descrito explícitamente. No obstante, el mero hecho de que ciertas medidas se citen en reivindicaciones dependientes mutuamente diferentes o se describa en diferentes realizaciones no indica que una combinación de estas medidas no se pueda utilizar para obtener ventajas. La presente invención contempla todas las combinaciones y permutaciones posibles de las realizaciones descritas.

Los inventores pretenden que los términos "que comprende", "comprenden" y "comprende" en el presente documento sean opcionalmente sustituibles por los términos "que consiste en", "consisten en" y "consiste en", respectivamente, en cada caso.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Mejrador de la lubricidad del tratamiento térmico

El ácido levulínico (LA) derivado de la biomasa se trató térmicamente sin ningún catalizador. La conversión térmica del LA se realizó en un reactor de tubo continuo. La conversión del tratamiento térmico se realizó a 250-335 °C y usando un tiempo de residencia de 0,5 horas a 1,2 horas. La duración total del recorrido fue de aproximadamente 30 días, de la cual se obtuvieron varias muestras en diferentes condiciones.

Una de estas muestras se preparó a una temperatura de 300 °C, una presión de 20 bares y un tiempo de residencia de aproximadamente 1 hora.

5 Esta muestra se hidrotrató con NiMo sulfurado sobre soporte de alúmina a una temperatura de aproximadamente 310 °C, una presión de 80 bares, H₂/aceite de aproximadamente 2000 (nl/l) y una WHSV de 0,3 h⁻¹.

10 El producto hidrotratado se fraccionó por destilación con el fin de obtener un mejorador de la lubricidad que tiene un intervalo de destilación de 180-360 °C. El intervalo estrecho de 180-360 °C cae dentro de un intervalo de destilado medio.

Ejemplo 2 - Mejorador de la lubricidad del tratamiento catalítico

15 El ácido levulínico (LA) derivado de la biomasa se trató catalíticamente utilizando una resina de intercambio iónico de ácido (Amberlyst CH43, 0,7 % de Pd) como catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 130 °C y una WHSV de aproximadamente 0,2 h⁻¹.

El producto obtenido se hidrotrató después a una temperatura de aproximadamente 310 °C, una presión de 80 bares, H₂/aceite de aproximadamente 2000 (nl/l) y una WHSV de 0,3 h⁻¹.

20 El producto hidrotratado se fraccionó por destilación con el fin de obtener un mejorador de la lubricidad que tiene un intervalo de destilación de 180-360 °C. El intervalo estrecho de 180-360 °C cae dentro de un intervalo de destilado medio.

Ejemplo 3 - Mediciones de la lubricidad

25 La lubricidad adecuada es una necesidad para un combustible diésel, ya que las bombas de inyección de combustible de los motores diésel están lubricadas por el combustible.

30 La lubricidad puede expresarse como el valor de la HFRR (plataforma de osciladores de alta frecuencia) y puede medirse de acuerdo con el método EN ISO 12156-1, siendo mejor un valor más bajo de HFRR.

La norma europea de combustible diésel EN 590 tiene un requisito para la lubricidad expresada como un valor de HFRR de una huella de desgaste máxima de 460 µm según el método EN ISO 12156-1.

35 Los requisitos conforme a la norma EN590 para los siguientes parámetros son:

<u>HFRR:</u>	Máximo 460 µm
<u>Densidad:</u>	Máximo 845 kg/m ³ Mínimo 820 kg/m ³ Mínimo 800 kg/m ³ (requisito relacionado con el clima: climas árticos o de invierno severo)
<u>Índice de cetano:</u>	al menos 51

Además, prEN15940 proporciona una propuesta estándar para diésel parafínico, clasificándolo según el índice de cetano:

40	<u>Clase A:</u>	al menos 70
	<u>Clase B:</u>	al menos 51

A continuación se muestran los resultados de las pruebas de lubricidad junto con los valores calculados para la densidad y el índice de cetano de las mezclas.

45 **Tabla 1:** Valores de HFRR medidos, densidades e índices de cetano de combustibles base sin adiciones y mejoradores de la lubricidad.

Combustible	HFRR (µm)	Densidad (kg/m ³)	Índice de cetano
Producto de lubricación del ej. 1 (L1)	219	890	27
Producto de lubricidad del ej. 2 (L2)	496	854	47
Diésel fósil (F1)	653	818	49,1
Diésel renovable (F2)	580	779	79,6

Tabla 2: Valores de HFRR medidos y densidades e índices de cetano calculados de mezclas de producto procesado térmicamente (L1) y diésel fósil (F1) (*valores medidos).

L1 (% vol)	F1 (% vol)	HFRR (µm)	Densidad (calc.) (kg/m ³)	Índice de cetano (calc.)
0	100	653	818*	49,1*
10	90	570	825	46,9
25	75	510	836	43,6
50	50	393	854	38,1
100	0	219	890*	27*

Tabla 3: Valores de HFRR medidos y densidades e índices de cetano calculados de mezclas de producto procesado térmicamente (L1) y diésel renovable (F2) (*valores medidos).

L1 (% vol)	F2 (% vol)	HFRR (µm)	Densidad (calc.) (kg/m ³)	Í. de cetano (calc)
0	100	580	779*	79,6*
10	90	543	790	74,3
25	75	527	807	66,5
50	50	341	835	53,3
100	0	219	890*	27*

Se puede ver en la tabla 1 que el producto procesado térmicamente (L1) mejora significativamente la lubricidad cuando se mezcla con combustibles diésel fósiles (F1) o renovables (F2), reduciendo así o evitando completamente la necesidad de más mejoradores de la lubricidad. Como se muestra en la tabla 3 anterior, se pueden obtener valores HFRR de 460 µm dependiendo de la proporción de mezcla, por ejemplo, una proporción de mezcla por encima de 25 % en volumen, tal como por encima de 30 % en volumen o por encima de 35 % en volumen. Esto permite ahorrar en costes adicionales de aditivación de lubricidad. Además, el mejorador de la lubricidad de acuerdo con la presente invención se puede preparar a partir de ácido levulínico obtenido de una fuente renovable, por lo tanto, el mejorador de la lubricidad se considerará un biocomponente para fines reglamentarios y de especificación.

Adicionalmente, la mezcla 50:50 del producto procesado térmicamente (L1) con el diésel renovable (F2) en realidad produce un diésel renovable que cumple la especificación EN590 con respecto al HFRR y el índice de cetano sin otros aditivos y donde se obtiene toda la mezcla de combustible de Una fuente renovable. Adicionalmente, los requisitos de densidad según la norma EN590 ya se pueden cumplir con un 25 % de producto procesado térmicamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un combustible diésel con lubricidad mejorada, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 a) proporcionar en un reactor una materia prima que comprende ácido levulínico;
b) someter la materia prima a una o más reacciones de acoplamiento de C-C, en donde la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se realiza calentando la materia prima a una temperatura de 200 - 500 °C en ausencia de un catalizador, y en donde la reacción o reacciones de acoplamiento de C-C se realiza en la fase de líquido y/o de gas;
- 10 c) someter el producto de acoplamiento de C-C de la etapa b) a una etapa de hidrodeshidrogenación;
d) separar una fracción de buena lubricidad del producto de la etapa c) que tiene un punto de ebullición entre 180-360 °C;
e) mezclar la fracción de buena lubricidad de d) con una composición de hidrocarburos diésel, comprendiendo la composición de hidrocarburos diésel diésel fósil o diésel renovable;
- 15 f) no se realizan más reacciones de isomerización al producto mezclado en la etapa e) y no se realiza isomerización a la fracción de buena lubricidad en la etapa d).
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende al menos el 10 % en volumen de la fracción de buena lubricidad y una porción principal de la composición de hidrocarburos.
- 20 3. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la composición de hidrocarburos diésel es diésel parafínico.
4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de hidrocarburos diésel es diésel renovable.
- 25 5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de hidrocarburos diésel es diésel fósil.
- 30 6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición de hidrocarburos diésel es diésel con un contenido bajo de azufre, con un contenido de azufre inferior al 0,1 % en peso, preferentemente inferior al 0,05 % en peso, más preferentemente inferior al 0,001 % en peso.
- 35 7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición del hidrocarburo diésel es una mezcla de diésel renovable y diésel fósil.

Figura 1. Conversión de material lignocelulósico en ácido levulínico

