

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 974**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

C10G 45/02 (2006.01)

C10G 50/00 (2006.01)

C10G 57/02 (2006.01)

C10G 69/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2006 PCT/FI2006/050553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2007 WO07068800**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2006 E 06820132 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 1960497**

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

30 Prioridad:

12.12.2005 FI 20055661
12.12.2005 US 749033 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.01.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOIVUSALMI, EIJA;
MYLLYOJA, JUKKA y
MATIKAINEN, JORMA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 800 974 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de un componente de hidrocarburo saturado

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un proceso basado en la oligomerización y desoxigenación para producir un componente de hidrocarburo, y particularmente para producir aceite base saturado de alta calidad. En el proceso se utiliza preferentemente materia prima de origen biológico, derivada eventualmente de aceites vegetales y de pescado, grasas animales, ceras naturales, carbohidratos y materiales sintéticos correspondientes y combinaciones de los mismos.

Técnica anterior

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

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

25

Tabla 1. Clasificación de aceites base del API

Grupo	Hidrocarburos saturados, % en peso (norma ASTM D2007)	Azufre, % en peso (norma ASTM D 1552/ D2622 D3120 /D4294/D 4927)	Índice de viscosidad (VI) (norma ASTM D 2270)
I	< 90 y/o	> 0,03	80 VI < 120
II	90	0,03	80 VI < 120
III	90	0,03	120
IV	Todas las polialfaolefinas (PAO)		
V	El resto de aceites base que no pertenecen a los Grupos I - IV		

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

40 Está también disponible una definición de materia prima base de acuerdo con la norma API 1509 como: "Una materia prima base es un componente de lubricante que está producido por un único fabricante con las mismas especificaciones (independiente de la fuente de materia prima o la localización del fabricante); que satisface la misma especificación del fabricante; y que se identifica por una única fórmula, número de identificación del producto, o ambos. Las materias primas base pueden fabricarse usando varios procesos diferentes. El aceite base es la materia
45 prima base o mezcla de materias primas base usadas en un aceite homologado por la API. Los tipos de materias primas base conocidos son 1) Aceite mineral (parafínico, nafténico, aromático), 2) Sintético (polialfaolefinas, aromáticos alquilados, diésteres, ésteres de poliol, polialquilenglicoles, ésteres fosfato, siliconas, y 3) Aceite vegetal.

Desde hace ya largo tiempo la industria, especialmente de automoción, ha requerido lubricantes y, por tanto aceites base con propiedades técnicas mejoradas. Cada vez más, las especificaciones de los lubricantes acabados requieren productos con excelentes propiedades a baja temperatura, alta estabilidad a la oxidación y volatilidad baja. Generalmente, los lubricantes de base oleosa son aceites base que tienen una viscosidad cinemática de aproximadamente 3 cSt o superior a 100 °C (KV100); punto de vertido (PP) de aproximadamente -12 °C o menos; y un índice de viscosidad (VI) de aproximadamente 120 o superior. Además de puntos de vertido bajos, se necesita también la fluidez a baja temperatura de los aceites de motor multigrado para garantizar que, en climas fríos, el motor arranque fácilmente. La fluidez a baja temperatura se demuestra como viscosidad aparente en pruebas de simulador de arranque en frío de -5 a -40 °C. Los lubricantes de base oleosa que tienen un valor de KV100 de aproximadamente 4 cSt deben tener normalmente una viscosidad CCS a -30 °C (CCS-30) menor de 1800 y los

aceites que tienen un valor de KV100 de aproximadamente 5 cSt deben tener una CCS-30 menor de 2700. Cuanto menor sea el valor, mejor. En general, los lubricantes de base oleosa deben tener una volatilidad Noack no mayor que las de los aceites ligeros neutros del Grupo I o el Grupo II convencionales. En la actualidad, solo una pequeña fracción de los aceites base fabricados hoy en día son capaces de cumplir estas especificaciones exigentes.

5 Ya no es posible producir lubricantes que cumplan con las especificaciones de los fabricantes de automóviles más exigentes a partir de aceites minerales convencionales. Normalmente, los aceites minerales contienen a menudo concentraciones demasiado altas de compuestos aromáticos, azufre, y compuestos nitrogenados y, además, tienen también una alta volatilidad y un modesto índice de viscosidad, es decir, una dependencia entre la temperatura y la viscosidad. Además, la respuesta de los aceites minerales a aditivos antioxidantes es a menudo baja. Los aceites base sintéticos y los denominados semisintéticos juegan un papel cada vez más importante, especialmente en los lubricantes de automoción, tales como en aceites de motores y de cajas de cambios. Se puede observar un desarrollo similar en los lubricantes industriales. La vida útil de los lubricantes es deseablemente lo más larga posible, evitando por tanto los cambios frecuentes de aceite por el usuario, y permitiendo además intervalos de mantenimiento prolongados de vehículos, por ejemplo, en transporte comercial. En la última década, los intervalos de cambio de aceite de motor para vehículos de pasajeros han aumentado cinco veces, siendo en el mejor de los casos de 50.000 km. Para vehículos pesados, los intervalos de cambio de aceite del motor están actualmente en el nivel de 100.000 km.

20 La producción de lubricantes se ve afectada por la cada vez más común "Estrategia del Ciclo de Vida" (LCA) que incluye factores ambientales, de salud y de seguridad del producto. Lo que se reivindica con la LCA son una vida útil prolongada del producto, e inconvenientes mínimos para el medio ambiente asociados con la producción, el uso, la manipulación y la eliminación del producto. Intervalos de cambio de aceite más largos de aceites base de alta calidad dan como resultado una disminución del consumo de materias primas basadas en aceites minerales brutos no renovables, y menores cantidades de productos oleosos residuales peligrosos.

30 Además de las demandas de producción de tecnología de motores y aceites base, también requisitos ambientales estrictos dirigen a la industria a desarrollar aceites base más sofisticados. Se requieren combustibles y aceites base exentos de azufre para conseguir un efecto completo de nuevas y eficaces tecnologías anticontaminación en vehículos modernos y para recortar emisiones de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y partículas volátiles, así como para conseguir una reducción directa de dióxido de azufre en gases de escape. La Unión Europea ha decidido que estos combustibles deben estar disponibles en el mercado desde 2005 y deben ser solo la única forma a la venta desde 2009. Los aceites base de aceites minerales convencionales contienen azufre, nitrógeno, compuestos aromáticos, y normalmente también compuestos volátiles. Son menos adecuados para los nuevos motores y, por tanto, ambientalmente también más perjudiciales que los aceites base exentos de azufre y de compuestos aromáticos más nuevos.

40 Hoy en día, el uso de aceites reciclados y materias primas renovables en la producción de lubricantes es, con frecuencia, un objeto de interés. Es deseable el uso de materias primas renovables de origen biológico en vez de materias primas fósiles no renovables para producir componentes de hidrocarburos, ya que las materias primas fósiles son agotables y su efecto sobre el medio ambiente es perjudicial. Los problemas asociados con aceites reciclados incluyen unas complicadas etapas de purificación y reprocesamiento para obtener aceites base de alta calidad. Adicionalmente, el desarrollo de un sistema logístico de funcionamiento y reciclado prolongado es caro.

45 Por el momento, solo se usan ésteres en lubricantes de origen renovable y biológico. El uso de ésteres está limitado a unas pocas aplicaciones especiales tales como aceites para lubricantes de compresores de refrigeración, aceites biohidráulicos y aceites para metalurgia. En lubricantes de automoción e industriales normales, se usan principalmente a escala de aditivo. El alto precio limita también el uso de ésteres. Además, los ésteres usados en las formulaciones de aceites para motor no son intercambiables con otros ésteres sin llevar a cabo nuevas pruebas de motores, incluso en casos donde la composición química del éster sustituyente sea en principio totalmente similar. En cambio, los aceites base que consisten en una estructura de hidrocarburo puro son parcialmente intercambiables entre sí. Existen también algunos problemas técnicos asociados con los ésteres. Como compuestos polares, los ésteres sufren una mayor tendencia al hinchamiento del sello que los hidrocarburos puros. Esto ha creado una serie de problemas relativos a los elastómeros en las aplicaciones hidráulicas. Además, los aceites base de ésteres se hidrolizan más fácilmente produciendo ácidos, que a su vez producen corrosión en los sistemas lubricantes. Adicionalmente, una desventaja de los ésteres incluso mayor es que los aditivos desarrollados para aceites base de hidrocarburos no polares no son eficaces para los aceites base de ésteres.

60 Son conocidos en la técnica los procesos en donde se reticularan triglicéridos de una manera controlada usando una sal metálica o iniciador de peróxido adecuados, que capturan fácilmente hidrógeno del enlace C-H, junto con cantidades adecuadas de oxígeno. Cierta reticulación también está producida por el oxígeno atmosférico sin calentamiento del producto, siendo la reacción, sin embargo, más lenta. Esta reticulación se basa en los enlaces oxígeno-oxígeno formados en las moléculas. Durante la reticulación de los triglicéridos, el grado de reticulación puede controlarse por medio del tiempo de procesamiento y la viscosidad cinemática. La viscosidad aumenta con la reticulación en función del tiempo, y disminuye a medida que el producto se descompone.

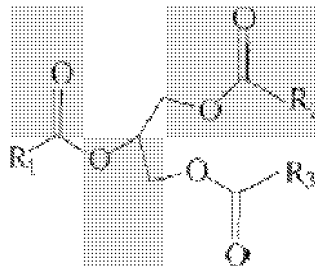
65

- También se conoce un proceso térmico discontinuo basado en reacciones de dobles enlaces para producir un aceite de soporte a partir de triglicéridos, introduciéndose dióxido de carbono en el reactor para prevenir la oxidación. En este caso, la reticulación se basa en los enlaces carbono-carbono que se forman en las moléculas. Los productos de descomposición de la reacción térmica se eliminan mediante arrastre con la corriente de dióxido de carbono gas, o como alternativa, usando el vacío. La reticulación es una reacción exotérmica y, por consiguiente, es necesario un calentamiento eficaz para proporcionar la reacción y un enfriamiento eficaz para prevenir el sobrecalentamiento del producto para mantener la temperatura entre 280 y 300 °C. Además, el recipiente de reacción debe enfriarse rápidamente tras alcanzar la viscosidad deseada, indicando el grado de reticulación.
- 5
- 10 En Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., vol. 7, Dimer acids, p. 768, se presenta un método para producir ácidos diméricos a partir de ácidos carboxílicos insaturados con una reacción radicalaria que utiliza un catalizador catiónico, siendo la temperatura de reacción 230 °C. Además del ácido dimérico acíclico, ramificado insaturado como el producto principal, también se forman monodímeros y dímeros bicíclicos.
- 15 Se pueden oligomerizar alcoholes insaturados de manera similar a ácidos carboxílicos insaturados usando calor y/o un catalizador para proporcionar dímeros de alcoholes. Un dímero de diol ramificado insaturado acíclico es el producto principal.
- 20 En Koster R.M. et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 134 (1998) 159 - 169, se describe la oligomerización de ácidos carboxílicos, ésteres metílicos de ácidos carboxílicos y alcoholes sintéticos y olefinas, que da como resultado los dímeros correspondientes.
- 25 Los productos de triglicérido reticulado, dímero del éster metílico del ácido carboxílico, dímero del ácido carboxílico, y dímeros de alcoholes grasos se pueden usar en aplicaciones lubricantes, pero, como los productos contienen heteroátomos, están dotados de debilidades correspondientes análogamente a los aceites base derivados de ésteres.
- 30 Son también conocidos los procesos en donde se elimina el oxígeno de un ácido carboxílico o éster. La descarboxilación de ácidos grasos da como resultado hidrocarburos con un átomo de carbono menos que la molécula original. La factibilidad de la descarboxilación varía mucho con el tipo de ácido carboxílico usado como material de partida. Los ácidos carboxílicos activados contienen sustituyentes atractores de electrones en la posición alfa o beta con respecto al dióxido de carbono pierden el grupo carboxílico espontáneamente a temperaturas algo elevadas. En este caso, el enlace RC-00011 está debilitado por el desplazamiento electrónico a lo largo de la cadena de carbono.
- 35 Con otros tipos de ácidos carboxílicos, la cadena de hidrocarburos provoca un aumento opuesto de la densidad electrónica en el carbono alfa y, por tanto, la escisión del dióxido de carbono es difícil. Un catalizador adecuado contribuye a la reacción. En Maier, W.F. et al., Chemische Berichte (1982), 115(2), 808-812, se producen hidrocarburos a partir de ácidos carboxílicos utilizando los catalizadores heterogéneos Ni/Al₂O₃ y Pd/SiO₂ a 180 °C en atmósfera de hidrógeno.
- 40 La descarboxilación e hidrodeseoxigenación combinada de los compuestos que contienen oxígeno se divulga en Laurent, E., Delmon, B.: Applied Catalysis, A: General (1994), 109(1), 77-96, y 97-115, en donde aceites de la pirólisis derivada de la biomasa se sometieron a hidrodeseoxigenación usando los catalizadores CoMo/y-Al₂O₃ y NiMo/y-A120₃ sulfurados a 260 - 300 °C, a una presión de hidrógeno de 7 MPa. Las reacciones de la etapa de hidrodeseoxigenación son muy exotérmicas, y requieren altas cantidades de hidrógeno.
- 45 El documento FI 100248 presenta un proceso con dos etapas en donde se produce destilado intermedio a partir de un aceite vegetal mediante hidrogenación de los ácidos carboxílicos o los triglicéridos del aceite vegetal para dar como resultado parafinas lineales normales, seguido por la isomerización de dichas n-parafinas para dar parafinas ramificadas. Las condiciones de este tratamiento con hidrógeno incluyen una temperatura entre 330 y 450 °C, una presión de 3 MPa, y una velocidad espacial líquida por hora (LHSV) de 0,5 - 5 1/h. En la etapa de isomerización se usó una temperatura comprendida entre 200 y 500 °C a una presión superior a la atmosférica y una LHSV de 0,1 - 10 1/h.
- 50 El documento EP 0 471 566 se refiere a un proceso para la polimerización de ácidos grasos insaturados, en donde el ácido graso se calienta a una temperatura elevada en presencia de un catalizador de polimerización, y el producto polimerizado se hidrogena a una temperatura de 180 °C usando un catalizador de paladio que tiene un soporte de carbono.
- 55 En los procesos de isomerización, se usan catalizadores de metales nobles que son muy caros y muy sensibles a los venenos de catalizador. Los materiales de partida procedentes de fuentes biológicas contienen altas cantidades de agua que dan como resultado oxígeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono a medida que se procesa el material de partida. Además, dichos materiales de partida de origen biológico a menudo contienen compuestos de nitrógeno, azufre y fósforo conocidos como venenos de catalizadores e inhibidores de catalizadores de metales nobles. Dan lugar a una disminución de la vida útil del catalizador, y requieren una regeneración frecuente de los
- 60
- 65

catalizadores salvo que se eliminan antes del proceso de isomerización.

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

5



en donde R1, R2 y R3 representan cadenas de hidrocarburos C4-C30. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos que tienen largas cadenas de hidrocarburos sin ramificar. Las longitudes de las cadenas de hidrocarburos son principalmente de 18 átomos de carbono (C18). Los ácidos grasos C18 se unen normalmente al grupo hidroxilo intermedio del glicerol. El número de átomos de carbono típico de los ácidos grasos unidos a los otros dos grupos hidroxilo son pares, estando los números comprendidos entre C14 y C22.

10

La composición de ácidos grasos del material de partida de origen biológico puede variar considerablemente entre materias primas de diferentes fuentes. Aunque pueden estar presentes varios enlaces dobles en los ácidos grasos, no están conjugados, pero al menos está entre ellos una unidad -C11₂- intermedia. Con respecto a la configuración, los dobles enlaces de ácidos grasos naturales están en forma *cis*, localizándose por tanto los átomos de hidrógeno en el mismo lado del doble enlace bastante rígido. A medida que aumenta el número de dobles enlaces, se localizan generalmente en el extremo libre de la cadena. Las longitudes de las cadenas de hidrocarburos y los números de dobles enlaces dependen de las diversas grasas vegetales o animales o ceras que sirven como fuente del ácido graso. Las grasas animales contienen normalmente más ácidos grasos saturados que ácidos grasos insaturados. Los ácidos grasos del aceite de pescado contienen altas cantidades de dobles enlaces, y la longitud promedio de las cadenas de hidrocarburos es mayor en comparación con los ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales. La composición del ácido graso juega un importante papel en la evaluación de las propiedades de resistencia a la oxidación, resistencia térmica, y baja temperatura de la materia prima sometida a oligomerización, y además, el tipo de productos de oligomerización.

15

20

25

Las ceras son principalmente ácidos carboxílicos esterificados con alcoholes que tienen cadenas largas. Además, las ceras contienen cantidades variables de parafinas (n-alcanos), cetonas, y dicetonas, alcoholes primarios y secundarios, aldehídos, alcanos ácidos (ácidos carboxílicos), y terpenos. El número de átomos de carbono de dichas cadenas de ácidos carboxílicos y alcoholes está normalmente comprendido entre C12 y C38.

30

Antes del procesamiento, los materiales de partida de origen biológico se pretratan comúnmente con cualquier método conocido adecuado tal como térmicamente, mecánicamente, por ejemplo, mediante fuerzas de cizalladura, químicamente, por ejemplo, con ácidos o bases, o físicamente con radiación, destilación, enfriamiento, o filtración. El objetivo de dichos pretratamientos químicos y físicos es eliminar las impurezas que interfieren con el proceso o envenenamiento de los catalizadores, y reducir las reacciones secundarias indeseadas.

35

En un tratamiento de hidrólisis, los aceites y las grasas reaccionan con agua dando como resultado ácidos grasos libre y glicerol como producto. Se conocen tres procesos principales para la producción industrial de ácidos grasos: división de triglicéridos con vapor a alta presión, hidrólisis básica e hidrólisis enzimática. En el proceso de división con vapor, la hidrólisis de triglicéridos usando vapor se lleva a cabo a temperaturas entre 100 y 300 °C, a una presión de 1 - 10 MPa, siendo las condiciones preferibles de 250 a 260 °C y de 4 a 5,5 MPa. Se pueden añadir óxidos metálicos como del tipo óxido de cinc como catalizador para acelerar la reacción. La alta temperatura y presión contribuyen a la disolución de las grasas en agua.

40

45

Se conocen en la técnica aceites base sintéticos parafínicos producidos mediante oligomerización, siendo los típicos PAO (polialfaolefinas) y PIO (poliolefinas internas). En la producción de lo anterior, se usan materiales de partida olefínicos a partir de aceite bruto, donde dichos materiales de partida no contienen heteroátomos. El desarrollo de los aceites base de tipo polialfaolefina se inició en los años 30 del siglo XX en EE:UU. y en Alemania donde se desarrollaron principalmente productos con propiedades de temperaturas bajas superiores adecuados para aeronaves. Los monómeros de 1-alqueno que se van a usar como materiales de partida para las PAO se producen normalmente a partir de etileno. Para las PAO comerciales, las alfa olefinas C8-C12 o las alfa olefinas C14-C18 se usan principalmente como materiales de partida. En la producción de PAO, el monómero se polimeriza térmicamente o usando catalizadores del tipo Ziegler o Friedel-Crafts, o usando catalizadores de zeolita para dar productos más pesados, seguido por destilación para obtener fracciones de producto deseadas, e hidrogenación para dar parafinas saturadas. Es posible producir productos de PAO que pertenezcan a diversas clases de viscosidad, teniendo los

50

55

representantes típicos viscosidades cinemáticas de 2, 4, 6 y 8 mm²/s a 100 °C (KV100). Además, se producen aceites base PA040 y PA0100 particularmente espesos que tienen valores de KV100 de 40 y 100 mm²/s, dichos aceites base se usan generalmente para la producción de lubricantes espesos, y como mejoradores del índice de viscosidad (VII). Los productos de PAO tienen altos índices de viscosidad y, al mismo tiempo, excelentes propiedades a baja temperatura, siendo los puntos de vertido tan bajos como -60 °C. Como los compuestos monoméricos más ligeros se eliminan mediante destilación, las volatilidades de los productos son bajas y los puntos de inflamación son altos. La resistencia a la oxidación es bastante modesta sin aditivos antioxidantes.

Las PIO se producen oligomerizando olefinas internas, cuyos dobles enlaces están estadísticamente distribuidos a lo largo de la longitud completa de la cadena de hidrocarburo.

Se pueden producir olefinas internas deshidrogenando n-parafinas derivadas de aceite bruto. Las estructuras moleculares de los productos producidas a partir de olefinas lineales C15-C16 internas difieren de las de la PAO. En comparación con PAO, las propiedades de PIO son peores; el índice de viscosidad es menor, el punto de vertido es peor, y la volatilidad es mayor. Considerando la calidad, las PIO se encuentran entre PAO y VHVI. La tecnología de producción de las PIO es similar a la de las PAO, con la excepción de un sistema catalítico más agresivo para la oligomerización de las olefinas internas menos reactivas. La solubilidad de los aditivos en PAO y PIO es bastante baja debido a la ausencia de polaridad. Los ésteres se usan a menudo en formulaciones para mejorar la solubilidad.

El uso de materiales de partida de origen biológico que contienen heteroátomos no se ha notificado hasta ahora o los intermedios se han tratados opcionalmente térmica y/o química y/o física y/o mecánicamente, en la producción de aceites base saturados de alta calidad.

Sobre la base de las enseñanzas anteriores, se puede observar que existe una evidente necesidad de un nuevo proceso alternativo para producir componentes de hidrocarburo preferentemente a partir de materiales de partida de origen biológico, y para evitar los problemas asociados con las soluciones de la técnica anterior o, al menos, reducirlos sustancialmente. Existe también una necesidad de aceites base saturados no polares que cumplan los requisitos de calidad para aceites base de alta calidad, siendo preferentemente dichos aceites base de origen biológico y teniendo efectos más preferibles sobre el medio ambiente y para los usuarios finales que los aceites base minerales tradicionales. Además, existe necesidad de un proceso basado en el uso de materias primas renovables, ahorrando así materias primas no renovables.

Objetivos de la invención

Un objetivo de la invención es un proceso para producir un componente de hidrocarburo saturado de acuerdo con la reivindicación 1.

Los rasgos característicos del proceso de la invención se presentan en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción general de la invención

El proceso de la invención comprende una etapa de oligomerización en donde las moléculas de las materias primas reaccionan entre sí, aumentando por tanto el número de átomos de carbono del componente obtenido y, además, una etapa de desoxigenación. Dicha desoxigenación se lleva a cabo como una reacción de hidrodeseoxigenación. Además, el proceso de la invención puede comprender también una etapa de isomerización opcional para isomerizar los productos más ligeros, y/o una etapa de acabado. La materia prima para el proceso es preferentemente de origen biológico.

En este contexto, oligomerización se refiere a reacciones de dimerización, trimerización y tetramerización, así como a reacciones de polimerización y reticulación.

La etapa de oligomerización del proceso de la invención se lleva a cabo para extender la cadena de hidrocarburo de los ácidos cíclicos insaturados y/o derivados de los mismos, tales como ésteres, anhídridos y alcoholes a partir de una unidad monomérica para proporcionar un dímero con dos unidades monoméricas, y para formar oligómeros superiores. En esta reacción de oligomerización, los dobles enlaces de los componentes reaccionan entre sí bajo la influencia del calor y/o un catalizador.

Los ácidos carboxílicos y derivados de los mismos incluyen también, en este punto, ácidos grasos y derivados de los mismos. El número de átomos de carbono de los ácidos carboxílicos y derivados de los mismos es al menos C4. Se usan preferentemente ácidos grasos de origen biológico y/o derivados de los mismos.

En este punto, desoxigenación se refiere a la eliminación del oxígeno tanto mediante reacción de hidrodeseoxigenación como mediante reacción de descarboxilación/descarbonilación. En la desoxigenación, la estructura del material de partida biológico se convertirá a una sustancia tanto a parafínica como olefínica, de acuerdo con las condiciones del catalizador y de la reacción utilizadas.

En este contexto, la hidrodeseoxigenación (1-1D0) se refiere a la eliminación de oxígeno mediante hidrógeno. El agua se libera en la reacción cuando se descomponen los grupos éster, alcohol, anhídrido o ácido carboxílico. Se eliminan todos los átomos de oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre.

- 5 En este punto, la descarboxilación se refiere a la eliminación de oxígeno como dióxido de carbono, y la descarbonilación se refiere a la eliminación del oxígeno como monóxido de carbono.

En este contexto, la isomerización se refiere a la hidroisomerización de los hidrocarburos lineales (parafinas) que da como resultado una estructura ramificada.

- 10 La expresión "hidrocarburo saturado", usada en la memoria descriptiva se refiere a compuestos parafínicos y nafténicos, pero no a aromáticos. Los compuestos parafínicos pueden ser tanto ramificados como lineales. Los compuestos nafténicos son hidrocarburos saturados cíclicos, es decir, cicloparafinas. Dicho hidrocarburo con una estructura cíclica se deriva normalmente de ciclopentano o ciclohexano. Un compuesto nafténico puede comprender una estructura de un único anillo (mononafteno) o dos estructuras de anillos aislados (dinafteno aislado), o dos estructuras de anillos condensados (dinafteno condensados), o tres o más estructuras de anillos condensados (naftenos o polinaftenos policíclicos).

Los aceites base saturados comprenden, en este punto, hidrocarburos saturados.

- 20 Los ácidos carboxílicos marcados, por ejemplo, C18:1 denotan una cadena C18 con un doble enlace.

En este contexto, las presiones son presiones manométricas relativas a la presión atmosférica normal.

- 25 La clasificación de la tabla periódica de los elementos es la clasificación de la IUPAC.

En este contexto, la anchura del intervalo del número de átomos de carbono se refiere a la diferencia entre el número de átomos de carbono de las moléculas más grandes y más pequeñas, más uno, en el producto final.

- 30 La invención se ilustra ahora con la figura 1 adjunta sin pretender limitar el alcance de la invención a la realización de dicha figura.

Figura

- 35 La Figura 1 muestra una realización preferible del proceso de acuerdo con la invención. Una o más materias primas seleccionadas entre el grupo que consiste en: la corriente 1 de materia prima de triglicéridos, la corriente 2 de materia prima de ácidos grasos, la corriente 3 de materia prima de ésteres de ácidos grasos con alcoholes que tienen cadenas cortas, la corriente 4 de anhídrido de ácido graso y la corriente 6 de alcohol graso, se introducen en el reactor de oligomerización 10 ya sea como componentes separados o bien como mezclas. Parte de la fracción de producto más ligera que se va a recircular (por ejemplo, 52), o la corriente de hidrocarburo 201, se puede introducir opcionalmente en reactor de oligomerización 10 como diluyente. La corriente de diluyente 202 comprende la corriente recirculada 52 o la corriente de hidrocarburo 201, o una mezcla de las mismas. El producto 11 que contiene componentes de la materia prima cuyos dobles enlaces han reaccionado, e hidrógeno como corriente 7 se hacen pasar desde el reactor de oligomerización 10 a un reactor de prehidrogenación 20 opcional recibiendo también opcionalmente una corriente de diluyente 202. El producto hidrogenado en los dobles enlaces procedente del reactor de prehidrogenación 20 se hace pasar como la corriente 21, y el hidrógeno se hace pasar opcionalmente como la corriente 7 a un reactor de desoxigenación 30 que recibe también opcionalmente un diluyente 202. Cuando se lleva a cabo la desoxigenación como una reacción de descarboxilación/descarbonilación, una mezcla de hidrógeno 7 y un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno se puede usar como la corriente de gas (no se muestra en la figura). El producto que contiene los hidrocarburos saturados procedente del reactor de desoxigenación 30 se hace pasar como la corriente 31 a una unidad 40 de destilación y/o separación para separar las diversas fracciones de producto, gas 44, gasolina 43, diésel 42 y aceite base 41. Las fracciones más ligeras de gasolina y diésel, respectivamente 43 y 42, se isomerizan opcionalmente en una unidad de hidroisomerización 50 en presencia de hidrógeno 7, dando por tanto como resultado corrientes de gasolina y diésel, respectivamente 51 y 52, que contienen hidrocarburos ramificados.

- 55 Cuando se oligomerizan particularmente los ácidos grasos 2 y/o los ésteres de ácidos grasos 3 y/o los alcoholes 6, la corriente de producto 12 puede retirarse del reactor de oligomerización 10 seguido por la separación de los componentes no oligomerizados, por ejemplo, mediante destilación 60. Los componentes ligeros no oligomerizados se recirculan posteriormente al reactor de oligomerización 10 como la corriente 61, y los componentes oligomerizados pueden hacerse pasar a prehidrogenación 20 como la corriente 62. En la recirculación, la corriente 63 procedente de la destilación 69 se puede hacer pasar a la filtración 80 a baja temperatura en donde los componentes saturados 81 se separan de los componentes 82 que tienen dobles enlaces que van a pasar a la oligomerización 10. Como alternativa, el destilado 61 puede hacerse pasar al reactor de post-oligomerización 70, en el que los ácidos carboxílicos 8 insaturados con moléculas más pequeñas, u olefinas 5 se pueden introducir para ramificar los componentes lineales insaturados no oligomerizados. Los componentes que contienen producto de la materia prima cuyos dobles enlaces han reaccionado se hace pasar desde el reactor de post-oligomerización 70

como la corriente 71 hasta un reactor de prehidrogenación 20 opcional.

Descripción detallada de la invención

5 Se ha descubierto ahora de manera sorprendente que con el proceso de la invención que comprende etapas de oligomerización y desoxigenación y una etapa de isomerización opcional, se pueden producir componentes de hidrocarburos de alta calidad y particularmente aceites base saturados a partir de ácidos carboxílicos insaturados que contienen heteroátomos, y a partir de sus derivados, particularmente a partir de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, los correspondientes anhídridos de ácidos grasos de origen biológico, y/o mezclas de los mismos. Los problemas de los procesos de la técnica anterior y los productos obtenidos de ellos pueden evitarse, o al menos reducirse sustancialmente mediante el proceso de la invención.

15 En el proceso de la invención, especialmente las reacciones de oligomerización de los materiales de origen biológico pueden utilizarse junto con la reacción de desoxigenación para producir aceites base saturados de una manera novedosa. Para la oligomerización de los ácidos carboxílicos insaturados y/o sus derivados, tales como ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, anhídridos de ácidos grasos, y/o mezclas de los mismos, los monómeros se convierten en dímeros con dos monómeros y en oligómeros superiores. Cuando se usan materiales de partida de origen biológico para la producción de aceites base, es necesario prolongar la longitud de la cadena de hidrocarburo para alcanzar en intervalo del número de átomos de carbono requerido en las aplicaciones del aceite base, dejando solo enlaces carbono-carbono en la estructura principal de la molécula. De acuerdo con la invención, esto se lleva a cabo permitiendo que los compuestos que tienen dobles enlaces reaccionen entre sí, produciendo por tanto los enlaces carbono-carbono deseados y, además, dando como resultado hidrocarburos con números de átomos de carbono en el intervalo de C18 a C550. En aplicaciones de aceites base, el intervalo de número de átomos de carbono es normalmente de C18 a C76, y particularmente, el intervalo del número de átomos de carbono de los aceites base espesos puede ser incluso de C150 a C550. En la reacción de oligomerización, por ejemplo, los dobles enlaces de las moléculas de triglicéridos reaccionan entre sí, formando así una red polimérica de triglicéridos. Con otras materias primas, se forman principalmente dímeros, trímeros, y tetrámeros. Cuando la materia prima contiene cadenas de hidrocarburos poliinsaturados, tras la oligomerización y la desoxigenación, se obtienen mayores cantidades de trímeros e hidrocarburos con estructura de anillo que con cadenas de hidrocarburos monoinsaturados.

25 En el proceso de la invención, la materia prima de origen biológico y/o sintético se oligomeriza y se desoxigena. La oligomerización de los componentes de materia prima insaturados se lleva a cabo preferentemente en primer lugar, seguido por desoxigenación para obtener parafinas saturadas sin heteroátomos. Como alternativa, la materia prima insaturada se somete en primer lugar a desoxigenación para eliminar heteroátomos, seguido por la oligomerización del producto olefínico obtenido, siendo la desoxigenación, sin embargo, llevada a cabo a continuación mediante una reacción de descarboxilación o descarbonilación, ya que la reacción de hidrodeseoxigenación es en este caso inadecuada.

40 Tras la desoxigenación, el proceso puede comprender también una isomerización opcional de los componentes más ligeros. Las parafinas lineales normales que tienen cadenas más cortas, que no pertenece a la clase de carbono de aceite base, y que se producen como subproductos del proceso, pueden isomerizarse para introducir ramificaciones en la cadena de hidrocarburo que mejoran las propiedades de fluidez en frío del producto. Estos productos isomerizados pueden usarse, por ejemplo, como gasolina o componentes diésel y, además, componentes que tienen 45 números de átomos de carbono de C18 a C24 pueden usarse también como componentes de aceite base ligeros.

50 El proceso puede comprender además una etapa de prehidrogenación opcional antes de la desoxigenación, una etapa de post oligomerización opcional tras la etapa de oligomerización real, etapas de purificación opcionales de los intermedios, etapas de recirculación de los productos, y una etapa de acabado. Las materias primas pueden someterse opcionalmente a una o más etapas de pretratamiento, por ejemplo, purificación.

Materia prima

55 En el proceso de la invención, el alimento comprende uno o más componentes seleccionados entre el grupo que consiste en triglicéridos, ácidos carboxílicos que tienen números de átomos de carbono de C4 a C38, ésteres de ácidos carboxílicos de C4 a C38 y alcoholes C1 - C11, anhídridos de ácidos carboxílicos C4-C38, y alcoholes C4-C38. La materia prima se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en triglicéridos, ácidos grasos que tienen números de átomos de carbono de C4 a C24, ésteres de ácidos grasos C12 a C24 y alcoholes C1-C3, anhídridos de ácidos grasos C12-C24, y alcoholes grasos C12-C24, y mezclas de los mismos. La materia prima se origina preferentemente a partir de materiales de partida de origen biológico, o mezclas de los mismos.

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

- 65 a) grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y
b) ácidos grasos libres, o ácidos grasos obtenidos mediante hidrólisis, transesterificación ácida o reacciones de

- pirólisis de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y
- 5 c) ésteres obtenidos mediante transesterificación a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y
- d) ésteres obtenidos mediante esterificación de los ácidos grasos libre de origen vegetal, animal y de pescado con alcoholes, y las mezclas de los mismos, y
- 10 e) alcoholes grasos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y
- f) grasas residuales y grasas y aceites recirculados de calidad alimentaria, y grasas, aceites y ceras obtenidos mediante ingeniería genética, y las mezclas de los mismos, y
- g) mezclas de dichos materiales de partida.
- 15 En este contexto, las plantas y animales incluyen también algas e insectos, respectivamente. El material de partida de origen biológico puede contener también ácidos carboxílicos libres y/o ésteres de ácidos carboxílicos, o productos de oligomerización de materiales de partida biológicos, sin interferir sustancialmente con el proceso. Las materias primas adecuadas son también todos los tipos de compuestos mencionados que se producen de forma total o parcialmente sintética.
- 20 Como el objetivo del proceso es la oligomerización de los componentes que tienen dobles enlaces, la materia prima contiene preferentemente al menos un 50 %, y más preferentemente al menos un 80 %, en peso, de compuestos insaturados y/o poliinsaturados. El compuesto insaturado es preferentemente un componente monoinsaturado, de forma particularmente preferentemente un componente C16:1 y/o C18:1 presente en la materia prima en
- 25 concentraciones por encima del 40 % y preferentemente por encima del 70 %, en peso.
- Los ejemplos de materiales de partida biológicos adecuados incluyen aceites de pescado tales como aceites de arenque báltico, aceite de salmón, aceite de arenque, aceite de atún, aceite de anchoas, aceite de sardinas, y aceite de caballa; aceites vegetales tales como aceite de colza, aceite de colza, aceite de canola, aceite de sebo, aceite de semilla de girasol, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de semilla de algodón, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de semillas de jatropha, aceite de nuez de palma, y aceite de coco; y además, Son adecuadas también las grasas animales tales como manteca de cerdo, sebo, y también grasas residuales y grasas y aceites recirculados de calidad alimentaria, así como grasas, ceras y aceites producidos mediante ingeniería genética. Además de grasas y aceites, los materiales de partida de
- 30 origen biológico adecuados incluyen ceras animales tales como cera de abejas, cera china (cera de insectos), cera de laca, y lanolina (cera de lana), así como ceras vegetales tales como cera de palma carnaúba, cera de palma ouricouri, aceite de semillas de jojoba, cera de candelilla, cera de esparto, cera de Japón, y aceite de salvado de arroz.
- 40 Se puede usar también el proceso para procesar mezclas de materias primas de origen biológico y materias primas sintéticas, usando materias primas adicionales producidas con otros procesos, o materias primas sintéticas, si fuera necesario, de forma adecuada para la etapa de proceso en cuestión. También son adecuadas materias primas sintéticas puras, pero en este caso, los productos no se basan en fuentes naturales renovables.
- 45 Si se desea, se pueden añadir también a la materia prima olefinas lineales y olefinas que tengan estructuras de anillos, preferentemente olefinas C2-C14, permitiendo así el aumento de la masa molecular con números de átomos de carbono más bajos que los ácidos carboxílicos C12-C24 típicos. Se pueden usar los componentes de la fracción de turpentina del aceite de resina tales como alfa pineno, y/o compuestos que tienen dobles enlaces derivados de azúcares, y/o compuestos insaturados producidos a partir de ácidos carboxílicos mediante metátesis, y/o
- 50 compuestos sintéticos tales como etileno o propileno como componentes olefinicos adicionales.
- En la oligomerización, también se pueden usar ácidos dicarboxílicos insaturados que tengan cadenas más cortas (<C12) de ácidos carboxílicos, alcoholes, y alquil ésteres como materias primas adicionales, permitiendo el aumento de la masa molecular con menos carbono que los ácidos carboxílicos C12-C24 típicos, o derivados de ácidos
- 55 carboxílicos. Los ácidos dicarboxílicos insaturados adecuados incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido itacónico, ácido 2-metilen glutárico, y ácido mucónico.
- En la reacción de post-oligomerización opcional de la invención, por ejemplo, las moléculas anteriores que tienen cadenas cortas pueden oligomerizarse en ácidos carboxílicos o alquil ésteres de un ácido carboxílico o triglicéridos u
- 60 otras moléculas con dobles enlaces. Los dobles enlaces de compuestos derivados de ácidos carboxílicos se localizan usualmente en la parte intermedia de la cadena de hidrocarburo. Las moléculas más pequeñas se hacen reaccionar con dobles enlaces para proporcionar estructuras lineales o en anillo localizadas en la parte intermedia de la cadena de hidrocarburo.
- 65 Puesto que la longitud de ciclo del catalizador es corta en los procesos con ácidos carboxílicos, la materia prima puede convertirse en primer lugar en ésteres o alcoholes, que son menos agresivos para el catalizador. Los

triglicéridos se pueden transesterificar con un alcohol para obtener alquil ésteres. Los triglicéridos se descomponen para formar un éster con el alcohol y el glicerol. Normalmente se usa metanol como el alcohol, pero también se pueden usar otros alcoholes C1-C11. Las condiciones típicas para la transesterificación son las siguientes: temperatura entre 60 y 70 °C, presión entre 0,1 y 2 MPa. Se utilizan cantidades en exceso de hidróxidos de sodio y potasio disueltas en metanol como catalizadores. La esterificación de los ácidos carboxílicos libres y alcohol requiere una mayor temperatura y presión (por ejemplo, 240 °C y 9 MPa), o condiciones ácidas.

Los ácidos carboxílicos pueden también reducirse de manera conocida a alcoholes grasos, tanto mediante reducción directa de los grupos ácidos a alcoholes con hidruro de aluminio litio, por tanto, los dobles enlaces siguen en los alcoholes, o mediante hidrogenación de los alquil ésteres de ácidos carboxílicos para dar alcoholes grasos insaturados utilizando un catalizador de cobre-cinc a una temperatura entre 200 y 230 °C, y a una presión de hidrógeno entre 20 y 30 MPa. En la reacción de hidrogenación, el alcohol usado para la esterificación del ácido carboxílico se libera y pueden recircularse a la esterificación de nuevo, mientras que los alcoholes grasos insaturados se hacen pasar a la oligomerización.

En diversas etapas de proceso, los hidrocarburos se pueden usar como diluyentes de la materia prima. El hidrocarburo puede ser, por ejemplo, de origen biológico y en ebullición en combustible diésel en un intervalo entre 150 y 400 °C, normalmente entre 180 y 360 °C.

El material de partida biológico que proporciona la materia prima se pretrata preferentemente por métodos conocidos por ejemplo, para eliminar impurezas. La reacción de hidrólisis de los triglicéridos puede utilizarse para producir ácidos carboxílicos que se van a usar como alimento en la etapa de oligomerización. Como alternativa, los triglicéridos pueden hidrolizarse tras la oligomerización. En la hidrólisis, se obtiene glicerol como subproducto y, por tanto, no se consume hidrógeno en la etapa HDO de hidrogenación del glicerol para dar como resultado gas propano. Por ejemplo, tanto la materia prima como el producto puede fraccionarse mediante destilación a fracciones más estrechas con respecto a los intervalos de ebullición o los números de átomos de carbono y, además, se pueden eliminar las impurezas de la materia prima o el producto final filtrando a través de adyuvantes de filtración adecuados.

El proceso

Etapas de oligomerización

De acuerdo con una realización preferente del proceso de la invención, la materia prima que comprende al menos un componente con dobles enlaces se selecciona entre el grupo de triglicéridos, ácidos carboxílicos, anhídridos ácidos y/o alcoholes grasos, y se oligomeriza. La materia prima contiene al menos un 50 % en peso de compuestos insaturados y/o poliinsaturados. Uno de los componentes de la materia prima se selecciona preferentemente como el material de partida principal de la etapa de oligomerización, y las condiciones de oligomerización se ajustan de acuerdo con la materia de partida principal. Otros materiales de materia prima pueden mezclarse con dichos materiales de partida principales siempre que no interfieran con el proceso o sean ventajosos para el procesamiento.

Las reacciones de oligomerización se catalizan mediante calor y un catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores de arcilla catiónicos, preferentemente catalizadores de zeolita, de forma particularmente preferible montmorillonita. Las reacciones de oligomerización de los ácidos carboxílicos pueden potenciarse mediante reactivos adicionales tales como agua. En la oligomerización de los ácidos carboxílicos, hasta el 10 %, preferentemente del 0,1 al 4 %, y de forma particularmente preferible del 1 al 2 %, en peso, de agua, se añade a la materia prima. No es preferible usar cantidades excesivas de agua, ya que en ese caso se forman estóldos no dimerizados con enlaces carbono-carbono como subproductos.

Los reactores de oligomerización adecuados incluyen reactores de lecho fijo y reactores de tanque de mezcla. En la reacción se pueden usar diluyentes para ajustar la oligomerización. La fracción diésel u otro hidrocarburo obtenido a partir del proceso es un diluyente adecuado que se puede recircular. La presión de la etapa de oligomerización está entre 0 y 10 MPa, estando la temperatura entre 100 y 500 °C, preferentemente entre 0 y 5 MPa, y entre 200 y 400 °C, respectivamente. Cuando la reacción se lleva a cabo como una reacción discontinua, la cantidad de catalizador es de 0,01 a 30 %, en peso de la mezcla de reacción total, preferentemente de 0,5 a 10 % en peso. Cuando se usa un reactor de lecho fijo, la cantidad de la materia prima, expresada como gramos por hora por gramo del catalizador, está comprendida entre 0,1 y 100 1/h.

En un reactor de tanque mixto, el tiempo de reacción es menor de 16 horas, preferentemente menor de 8, de forma particularmente preferible menor de 4 horas. Cuando se usa un tiempo de residencia corto, los componentes no oligomerizados más ligeros pueden separarse de los componentes más pesados ya oligomerizados por ejemplo, mediante destilación, seguido por recirculación de los componentes más ligeros a la oligomerización. Durante la recirculación, los componentes saturados no reactivos se pueden separar de los componentes que tienen dobles enlaces, por ejemplo, mediante filtración a temperatura baja. Los componentes saturados se hacen pasar a desoxigenación e isomerización opcional para ramificar las cadenas de hidrocarburos.

Etapa de prehidrogenación

La actividad de los catalizadores se pierde principalmente debido principalmente al coque formado sobre la superficie del catalizador, y por tanto, el producto de la etapa de oligomerización puede opcionalmente someterse a prehidrogenación en condiciones suaves para hidrogenar los dobles enlaces y, además, para reducir la formación de coque en la siguiente etapa de desoxigenación. La prehidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de prehidrogenación, a una temperatura entre 50 y 400 °C, bajo una presión de hidrógeno que varía de 0,1 a 20 MPa, siendo el caudal WHSV entre 0,1 y 10 1/h, preferentemente a una temperatura entre 150 y 250 °C, a una presión de hidrógeno comprendida de 1 a 10 MPa, siendo el caudal de 1 a 5 1/h. El catalizador de prehidrogenación contiene metales del Grupo VIII y/o VIA de la tabla periódica de los elementos. El catalizador de prehidrogenación es preferentemente un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportado, siendo el soporte tanto alúmina como sílice.

Etapa de desoxigenación

La desoxigenación puede llevarse a cabo alternativamente bien como hidrodeseoxigenación o bien como descarboxilación/descarbonilación que no es de acuerdo con la invención. La desoxigenación llevada a cabo como hidrodeseoxigenación (IIDO) es adecuada para todas las materias primas. En la etapa MO, el oxígeno y la corriente oligomerizada y opcionalmente prehidrogenada se hace pasar al lecho del catalizador MO que comprende uno o más lechos de catalizadores. En la etapa MO, la presión está entre 0 y 20 MPa, preferentemente entre 1 y 15 MPa, de forma particularmente preferente entre 3 y 10 MPa, siendo la temperatura de 200 a 500 °C, preferentemente de 200 a 400 °C, de forma particularmente preferente de 250 a 350 °C, el caudal WHSV es de 1 a 5 1/h, de forma particularmente preferible de WHSV de 1 a 3 1/h. En la etapa MO, se pueden usar catalizadores de hidrodeseoxigenación especiales que contienen un metal del Grupo VIII y/o VIA de la tabla periódica de los elementos, y un soporte. El catalizador MO es un catalizador PD, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportado, siendo el soporte tanto alúmina como sílice.

Cuando la materia prima contiene ácidos carboxílicos y/o ésteres de ácidos carboxílicos, la desoxigenación puede llevarse a cabo usando una reacción de descarboxilación/descarbonilación, que no es de acuerdo con la invención.

En la reacción de descarboxilación/descarbonilación, la materia prima y un diluyente opcional se introducen en el lecho del catalizador. La reacción tiene lugar en fase líquida, y puede llevarse a cabo a presión atmosférica. Sin embargo, es preferible usar presión de vapor de acuerdo con la temperatura de reacción de la mezcla de reacción. Dependiendo de la materia prima, la presión en la etapa de descarboxilación/descarbonilación está entre 0 y 20 MPa, preferentemente entre 0,1 y 20 MPa, la temperatura está entre 200 y 400 °C, preferentemente entre 250 y 350 °C, y el caudal WHSV es de 0,1 a 10 1/h, preferentemente de WHSV de 1 a 5 1/h. En la etapa de descarboxilación/descarbonilación se usa un catalizador especial. El catalizador contiene un metal del Grupo VIII y/o VIA de la tabla periódica de los elementos, tal como un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo soportado, siendo el soporte tanto alúmina como sílice y/o carbón activado. El catalizador de descarboxilación/descarbonilación es preferentemente Pd soportado sobre carbono cuando no se utiliza hidrógeno en el proceso, y NiMo sulfurado soportado sobre alúmina cuando se utiliza una mezcla de hidrógeno y un gas inerte tal como nitrógeno en el proceso. Ya no quedan grupos funcionales en el producto de la etapa de descarboxilación/descarbonilación y los productos solo contienen carbono e hidrógeno. El número de átomos de carbono se ha reducido en un carbono por grupo funcional eliminado.

Cuando la desoxigenación se lleva a cabo como descarboxilación/descarbonilación, la oligomerización se puede llevar a cabo antes de la desoxigenación y, por consiguiente, la materia prima de la etapa de oligomerización contiene ácidos carboxílicos insaturados y/o ésteres de ácidos carboxílicos. Cuando la oligomerización se lleva a cabo tras la etapa de descarboxilación/descarbonilación, la materia prima de la etapa de oligomerización contiene compuestos insaturados procedentes de la descarboxilación/descarbonilación que tienen el número de átomos de carbono reducido en un átomo de carbono por grupo funcional eliminado, en comparación con la materia prima.

En la etapa de desoxigenación, se pueden llevar a cabo IIDO y las reacciones de descarboxilación/descarbonilación descritas anteriormente de forma simultánea para dar como resultado dióxido de carbono o monóxido de carbono procedente de una parte de los grupos funcionales y una parte de los grupos funcionales se hidrodeseoxigenan.

Tras la etapa de desoxigenación, las fracciones ligeras se pueden hacer pasar con hidrógeno a una etapa de isomerización independiente. La presión de la etapa de isomerización es de 0,1 a 20 MPa, preferentemente de 5 a 10 MPa. La temperatura está comprendida entre 100 y 500 °C, preferentemente de 200 a 400 °C. En la etapa de isomerización, se pueden usar catalizadores de isomerización especiales que contienen un tamiz molecular y un metal del Grupo VIII de la tabla periódica de los elementos tales como Pd y Pt. Se pueden usar alúmina y/o sílice como soporte.

Tras las etapas de oligomerización y desoxigenación, la corriente de producto puede opcionalmente acabarse para eliminar los dobles enlaces y los compuestos aromáticos. Cuando se lleva a cabo la etapa de acabado usando hidrógeno en presencia de un catalizador, la etapa se denomina hidroacabado. En la etapa de hidroacabado, la presión es de 1 a 20 MPa, preferentemente de 5 a 15 MPa. La temperatura está comprendida entre 50 y 500 °C,

preferentemente de 100 a 400 °C. En la etapa de hidroacabado, se pueden usar catalizadores especiales que contienen un metal del Grupo VIII así como alúmina y/o sílice. el catalizador de hidroacabado es preferentemente catalizador de Pd, Pt, o Ni soportado, siendo el soporte tanto alúmina como sílice. Se puede también llevar a cabo el acabado sin hidrógeno, eliminando los componentes polares usando materiales de adsorción, por ejemplo, arcilla o un tamiz molecular.

Tras la oligomerización, la desoxigenación y la isomerización opcional y las etapas de acabado, el producto se fracciona, por ejemplo, mediante destilación. El número de átomos de carbono típico varía entre los componentes del producto del siguiente modo: gas C1-C4, gasolina C5-C10, diésel C11-C26, aceite base C18-C76.

Si se desea, el componente de hidrocarburo obtenido como el producto u otra corriente de hidrocarburo adecuada puede recircularse a diversas etapas de proceso tales como las etapas de oligomerización y desoxigenación para mejorar la conversión y/o la selectividad, o para controlar la naturaleza exotérmica de las reacciones.

En una realización de la invención, el producto ya oligomerizado puede oligomerizarse adicionalmente introduciendo un monómero adicional (reactor de tanque de mezcla) en el proceso, o mediante recirculación repetida del producto ya oligomerizado añadiendo a la vez el monómero (reactor continuo). De esta manera, se pueden proporcionar aceites base especialmente espesos que tienen número de átomos de carbono tan altos como C150-C550, siendo dichos aceites base espesos útiles en la producción de lubricantes espesos y como mejoradores del índice de viscosidad.

Producto

Se ha descubierto sorprendentemente que el componente de hidrocarburo no polar saturado de alta calidad, preferentemente de origen biológico, que tiene una excelente viscosidad y unas propiedades de baja temperatura, especialmente adecuado como aceites base, se obtuvo con el proceso de la invención. El producto está ramificado mediante enlaces carbono-carbono.

Se obtuvo también un componente de hidrocarburo preferentemente de origen biológico, adecuado como disolvente, gasolina o diésel, o componente del combustible diésel. El componente diésel del componente del aceite base C18-C24 se puede isomerizar para mejorar las propiedades a baja temperatura. El componente de gasolina puede isomerizarse para aumentar el número de octano. No existe necesidad de isomerización en el caso de usar olefinas con cadenas cortas o ácidos carboxílicos insaturados con cadenas cortas en la post-oligomerización del proceso para ramificar los dobles enlaces restantes.

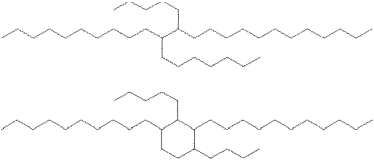
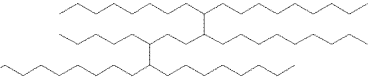
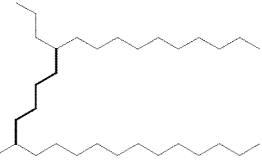
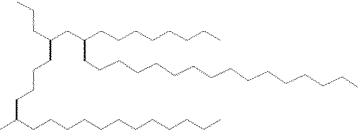
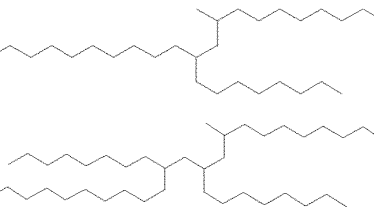
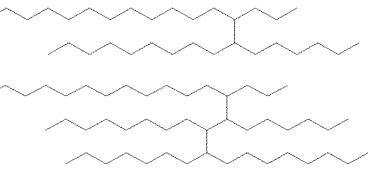
El número de átomos de carbono y el intervalo del número de átomos de carbono del aceite base dependen ambos del material de partida biológico de la materia prima y del proceso de producción. El intervalo convencional del número de átomos de carbono de las aplicaciones del aceite base de la técnica anterior es de C18 a C76, mientras que el intervalo del número de átomos de carbono de los aceites base particularmente espesos puede ser tan alto como de C150 a C550. Cuando se desea que la viscosidad cinemática KV100 esté comprendida entre 4 y 7 mm²/s, las parafinas ramificadas y/o cíclicas con un único número de átomos de carbono se obtienen normalmente de materias primas que contienen ácidos carboxílicos con idénticas longitudes de cadena utilizando el proceso de la invención, seguido por la oligomerización y las etapas IMO.

El intervalo del número de átomos de carbono del aceite base o componente del aceite base producido por la oligomerización y el proceso combinado de HDO-descarboxilación/descarbonilación es extremadamente estrecho, siendo el intervalo del número de átomos de carbono del producto de C30 a C32 para las materias primas que contienen normalmente componentes C16 y de C34 a C36 para las materias primas que contienen componentes C18, cuando se desea que el intervalo de viscosidad KV100 esté comprendida entre 4 y 7 mm²/s. Cuando se desea que la materia prima sea una mezcla de componentes C16 y C18, la anchura del intervalo del número de átomos de carbono del producto es normalmente de siete carbonos. El intervalo del número de átomos de carbono del aceite base de la invención puede estar también a un nivel muy alto, incluso tan alto como de C150 a C550 cuando se desean aceites base particularmente pesados como aumentadores de la viscosidad y se desea que mejore el índice de viscosidad.

En la Tabla 2 siguiente, se presentan los números de átomos de carbono y las estructuras típicas de los aceites base de origen biológico de acuerdo con la invención (1 y 2), y los aceites base sintéticos de la técnica anterior que tienen un KV100 de 4 a 6 mm²/s (3-5). Los números de átomos de carbono más típicos están en negrita. Con respecto a las estructuras moleculares, el aceite base o el componente de aceite base preparado de acuerdo con la invención difiere de los productos de la técnica anterior, como se muestra por la tabla.

En la Tabla 2, las estructuras de los naftalenos son ejemplos típicos de un grupo de compuestos. En los ejemplos estructurales, el número de átomos de carbono varía de los dímeros oligoméricos números 1 y 2 producidos a partir de C18 está entre C34 y C36 y entre C51 y C54, respectivamente, mientras que el número de átomos de carbono de aceites base de hidrocarburos sintéticos conocidos de la misma clase de viscosidad, tales como PAO, varía entre C32 y C48, y C30 y C48 para PIO.

Tabla 2.

Números de átomos de carbono y estructuras típicas de aceites base		
Aceite base	Número de átomos de carbono / %, FIMS	Estructura
1 Dímero oligomérico derivado de la materia prima C18	C34/C35/C36 componente acrílico < 50 % nafténico > 50 %	
2 Trímero oligomérico derivado de la materia prima C18	C51/C52/C53/C54	
3 PAO C16	C32 aproximadamente 60 % + C48 aproximadamente 40 %	
		
4 PAO C10	C30 aproximadamente 80 % + C40 aproximadamente 20 %	
5 PIO	C30-C48	

5 Los hidrocarburos saturados se clasifican de acuerdo con los átomos de carbono e hidrógeno mediante espectrometría de masas con ionización de campo (usando el FIMS)

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

En la Tabla 2, los porcentajes (% , por FIMS) se refiere a los grupos de compuestos determinados de acuerdo con dicho método.

10

Los componentes de aceites base de la Tabla 2 se producen del siguiente modo:

15

- 1. Dímero de ácido graso C18 oligomerizado e hidrogenado producido de acuerdo con la invención, producido a partir de aceite de resina
- 2. Trímero de ácido graso C18 oligomerizado e hidrogenado producido de acuerdo con la invención, producido a partir de aceite de resina

3. PAO C16 producido mediante oligomerización a partir de 1-hexadeceno usando un catalizador heterogéneo
4. PAO C10 producido mediante oligomerización a partir de 1-deceno usando un catalizador homogéneo
5. PIO producido mediante dimerización de la olefina C15-C16 interna.

5 Los dímeros y trímeros de la invención (estructuras 1 y 2 de la Tabla 2) se ramifican en los dobles enlaces de una cadena de hidrocarburo C18, teniendo de esta forma pares de átomos de carbono terciarios en átomos de carbono adyacentes en la estructura molecular. PIO es normalmente un dímero producido a partir de hidrocarburos más cortos de C15-C16, mientras que el producto de la invención es un dímero C16 y/o C18. Además, una cantidad significativa, incluso más de un 50 %, por FIMS, de mononaftenos está presente en el producto de la invención.

10 En el método de producción de las polialfaolefinas de la técnica anterior, la reacción normalmente tiene lugar con catalizadores de trifluoruro de boro en dobles enlaces al final de la cadena C10, dejando así un grupo metileno (-CH₂-) entre átomos de carbono terciarios (estructura 4 de la Tabla 2). Cuando se lleva a cabo la oligomerización usando un catalizador heterogéneo, los dobles enlaces se desplazan desde la posición alfa, mientras que de forma simultánea, se produce la isomerización esquelética, dejando por tanto de 1 a 10 grupos metileno entre átomos de carbono terciarios en la estructura típica del aceite base obtenido (estructura 3 de la Tabla 2, por ejemplo, 4 grupos metileno). Cuando se lleva a caso la oligomerización usando un catalizador homogéneo, la isomerización esquelética tiene lugar respectivamente en la etapa de hidrogenación tras la oligomerización y, por tanto, se forman ramificaciones laterales C1-C3 al lado de los dobles enlaces en las moléculas de estructura 4 que se muestran en la

15 Tabla 2. Existen principalmente ramificaciones alquilo en los aceites base PAO y PIO de la técnica anterior, mientras que los componentes nafténicos ramificados por estructuras del anillo están presentes en el producto de la invención, además de las ramificaciones alquilo.

20 El punto de vertido del aceite base de alta calidad obtenido con el proceso de la invención es en el mejor de los casos menor de -40 °C y, por consiguiente, el aceite base es muy adecuado para las exigentes condiciones a temperatura bajas. El índice de viscosidad del producto puede ser tan alto como 125, siendo por tanto el producto adecuado para aplicaciones de aceite base del Grupo III.

25 La masa molecular del producto puede ajustarse de acuerdo con los intervalos de los números de átomos de carbono necesarios para diferentes aplicaciones añadiendo ácidos carboxílicos insaturados u olefinas adecuadas para la materia prima. Los ácidos carboxílicos que tienen moléculas pequeñas, u olefinas reticulantes u oligomerizantes con los ácidos grasos de los triglicéridos forman ramificaciones cortas sobre la cadena de hidrocarburo principal del ácido graso. Cuando se usan otros compuestos cíclicos naturales tales como alfa pineno como componentes adicionales de la materia prima, se obtienen moléculas que tienen estructuras de anillo en la

30 cadena secundaria dentro de la cadena molecular. Uno o dos componentes adicionales se oligomerizan preferentemente en el producto. De acuerdo con la invención, los productos correspondientes hechos a medida con respecto a las longitudes de la cadena de hidrocarburo pueden también producirse a partir de otros ácidos carboxílicos y a partir de otros biocomponentes con cadenas cortas. Los componentes ramificados más ligeros del tratamiento IMO son muy adecuados como componentes del biodiésel.

35 El aceite base de origen biológico producido de acuerdo con la invención comprende un producto de hidrocarburo saturado ramificado. Dicho producto se produce a partir de un material de partida biológico, conteniendo dicho producto al menos un 90 %, preferentemente al menos un 95 %, de forma particularmente preferente al menos un 97 % y en el mejor de los casos al menos un 99 % en peso, de hidrocarburos saturados. Además, el producto

40 preparado de acuerdo con la invención contiene más de un 20 %, pero no superior a un 90 %; preferentemente más de 20 %, pero no superior a un 80 %; y de forma particularmente preferente más de un 20 %, pero no superior a 60 % de mononaftenos, basándose en el método FIMS, y menos de 3,0 %, preferentemente menos de 1,0 %, y de forma particularmente preferente menos de 0,1 % de naftenos policíclicos por FIMS. Además, el producto preparado de acuerdo con la invención contiene hasta un 20 %, preferentemente hasta 10 %, y de forma particularmente

45 preferente hasta un 5 %, y en el mejor de los casos hasta un 1 % en peso de parafinas lineales (GC).

50 Para los aceites base preparados de acuerdo con la invención, el índice de viscosidad es al menos 100 y preferentemente al menos 110, y de forma particularmente preferible al menos 128, como se determina por el método de la norma ASTM D2270.

55 El producto preparado de acuerdo con la invención está ramificado con enlaces carbono-carbono, dotando esta estructura al producto de un punto de vertido muy bajo no superior a 0 °C, preferentemente, no superior a -10 °C, y de forma particularmente preferente no superior a -35 °C (ASTM D 5950).

60 Para los aceites base, que tienen una viscosidad KV100 de 4-7 mtn²/s, la anchura del intervalo del número de átomos de carbono no superior a 9 carbonos, preferentemente no superior a 7 carbonos, y de forma particularmente preferente no superior a 3 carbonos (determinada por la espectrometría de masas de ionización de campo, FIMS). Más de aproximadamente el 50 %, preferentemente más del 75 % y de forma particularmente preferente más de 90 % en peso del aceite base contiene los hidrocarburos que pertenecen a esta distribución estrecha del número de

65 átomos de carbono.

El contenido de azufre de dicho aceite base preparado de acuerdo con la invención es menos de 300 ppm, preferentemente menos de 50 ppm, y de forma particularmente preferente menos de 1 ppm, (ASTM D 3120).

5 El contenido de nitrógeno de dicho aceite base preparado de acuerdo con la invención es menos de 100 ppm, preferentemente menos de 10 ppm, y de forma particularmente preferente menos de 1 ppm, (ASTM D 4629).

10 Los aceites base preparados de acuerdo con la invención contienen el isótopo carbono ^{14}C , que puede considerarse como una indicación del uso de las materias primas renovables. El contenido típico de isótopo ^{14}C del producto de origen completamente biológico es al menos del 100 %, determinado como el contenido de carbono radioactivo sobre la base del contenido de carbono radioactivo en la atmósfera en 1950 para un producto basado completamente de materias biológicas (ASTM D 6866). El contenido de isótopo ^{14}C del aceite base es menor cuando se usan otros componentes biológicos en el procesamiento del producto, siendo dicho contenido, sin embargo, más del 50 %, preferentemente más de 90 %, de forma particularmente preferente más del 99 %. De esta manera, pueden detectarse incluso bajas cantidades de aceite base de origen biológico en otros tipos de aceite base de hidrocarburo.

20 La volatilidad del componente de aceite base con un intervalo de ebullición estrecho, obtenido de acuerdo con la invención, es extremadamente baja en comparación con productos similares de la técnica anterior. Para el aceite base de la invención, la volatilidad del producto, que tiene un valor KV100 de 3 cSt a 8 cSt, no es superior a $2271,2 \cdot (\text{KV}100)^{-1,5373} \%$ en peso como se determina con el método DIN 51581-2 (Método matemático Noack basado en la norma ASTM D2887 para la destilación GC).

25 El número de cetano del producto obtenido con el proceso de la invención, adecuado como un componente diésel, es más de 40, preferentemente más de 55, y de forma particularmente preferente más de 70. Contiene más del 60 %, preferentemente más del 99 % en volumen, de parafinas, y menos de 30 %, preferentemente menos de 1 % en volumen, de compuestos aromáticos, basados en el método IP-391. El producto diésel comprende menos del 40 %, preferentemente menos del 10 %, en peso, de n-parafinas lineales. El punto de enturbiamiento del componente diésel es menos de 0 °C, preferentemente menos de -15 °C y particularmente menos de -30 °C. Normalmente, el producto diésel obtenido es totalmente de origen biológico. En el producto de la invención, existen ramificaciones formadas por enlaces carbono-carbono, dando como resultado esta estructura un punto de enturbiamiento muy bajo. Debido al origen biológico, dichos productos de origen biológico contienen también el isótopo ^{14}C lo que indica el uso de materias primas renovables. El contenido de ^{14}C de un producto de origen totalmente biológico es al menos del 100 %.

35 La selección de la materia prima biológica tiene una fuerte influencia sobre la composición y el intervalo de ebullición del producto. Además, se puede fraccionar la materia prima mediante destilación en fracciones que tienen números de átomos de carbono estrechos que pueden estar hechas a medida para diferentes aplicaciones. Para las materias primas que tienen longitudes de cadenas de hidrocarburo de C16, C18, C20, y C22, los números de carbono típicos de los productos diméricos son respectivamente C32, C36, C40, y C44 tras la hidrodeshidrogenación, reduciéndose dichos números de átomos de carbono en dos para C30, C34, C38, y C42 tras la descarboxilación/descarbonilación. Como el intervalo de destilación del producto depende principalmente de la longitud de la cadena de hidrocarburo, se obtuvieron fracciones de producto estrechas.

45 **Ventajas de la invención**

El proceso de la invención, y el producto obtenido tienen varias ventajas, que incluyendo por ejemplo el uso de materias primas renovables en vez de materias primas no renovables para disminuir las emisiones de dióxido de carbono que contribuyen al efecto invernadero. Un material de partida biológico que contiene heteroátomos sirve de acuerdo con la invención como una fuente de materia prima completamente nueva para aceites base saturados de alta calidad.

Los materiales de partida del proceso de la invención están disponibles en todo el mundo, y además, la utilización del proceso no está limitada por inversiones iniciales significativas, a diferencia por ejemplo con la tecnología GTL.

55 Los productos del proceso inventivo son dióxido de carbono neutro con respecto al uso y eliminación del mismo, es decir, no aumentarán la carga de dióxido de carbono de la atmósfera, en contraste con los productos derivados de materiales de partida fósiles.

60 El aceite base preparado de acuerdo con la presente invención es hidrolíticamente más estable y tiene una estructura que no se descompone en condiciones húmedas, a diferencia de los ésteres y otros aceites base que contienen heteroátomos, tales como dímeros de alcoholes grasos. Además, la resistencia a la oxidación de los hidrocarburos saturados es mejor que la de los aceites base correspondientes que contienen grupos insaturados sobre la base de dímeros de ácidos grasos o alcoholes grasos, o aceites base de ésteres. Un componente de hidrocarburo saturado no se descompone tan fácilmente como los ésteres que forman ácidos corrosivos. Se obtiene un componente de hidrocarburo no polar y saturado usando el proceso de la invención eliminando el oxígeno de los alcoholes, ésteres, o ácidos carboxílicos en la etapa de desoxigenación, así como lo heteroátomos de cualesquiera

- impurezas de la materia prima. Oligomerizar los derivados de ácidos carboxílicos da como resultado una estructura que tiene ramificaciones formadas por enlaces carbono-carbono tras la desoxigenación. En la oligomerización de C12:1-C20:1, las longitudes de las ramificaciones obtenidas son normalmente de C3 a C11. Dichos hidrocarburos tienen puntos de vertido muy bajos favorables para las aplicaciones como aceite base y, por tanto, el producto es líquido a temperaturas muy bajas, y además, tiene un índice de viscosidad superior. El producto de hidrocarburo saturado producido es un componente adecuado de aceites base sin ninguna limitación de mezcla y, además, es compatible con aditivos lubricantes.
- El aceite base preparado de acuerdo con la invención está dotado con propiedades técnicas superiores en comparación con aceites de hidrocarburos convencionales de la clase de viscosidad correspondiente, particularmente cuando el valor KV100 es de 4 a 7 mm²/s. El intervalo de ebullición estrecho indica que el producto no contiene ninguna fracción ligera inicial, lo que significa que moléculas considerablemente más ligeras que el promedio muestran una volatilidad disminuida del producto y dan como resultado emisiones reducidas en aplicaciones prácticas. El producto de aceite base no contiene "colas" de destilación pesada lo que significa que las moléculas son considerablemente más pesadas que el promedio, dando como resultado excelentes propiedades del producto a baja temperatura.
- Para el aceite base preparado de acuerdo con la invención, el número de átomos de carbono y los intervalos de ebullición están controlados por la composición de la materia prima. Para los aceites base de la técnica anterior, el intervalo de ebullición se ajustaba destilando el producto para obtener una fracción que tuviera la viscosidad cinemática deseada. Es preferible que los lubricantes tengan aceites base con números de átomos de carbono estrechos y, por tanto, intervalos de ebullición estrechos y, por consiguiente, las composiciones contienen moléculas de tamaños similares que se comportan en diferentes condiciones de una manera similar.
- Para el aceite base o el componente de aceite base, el alto índice de viscosidad del producto indica que se puede reducir la cantidad del mejorador del índice de viscosidad usado en las composiciones lubricantes. Se sabe generalmente que, por ejemplo, en aceites de motor, el componente VII es la causa principal del ensuciamiento del motor. Además, la reducción de las cantidades de VII da como resultado ahorros significativos en los costes.
- En comparación con los aceites base convencionales derivados del aceite bruto, no están presentes en dichos productos azufre o nitrógeno. Los procesos basados en materiales de partida purificados derivados de ácidos grasos naturales permite el uso seguro de productos en dichas aplicaciones donde los usuarios se exponen a dicho aceite o vapor de aceite. Además, la respuesta del producto preparado de acuerdo con la invención a agentes antioxidantes y agentes que disminuyen el punto de vertido es excelente, permitiendo de esta forma un uso más prolongado de los lubricantes preparados a partir de dicho aceite base, así como el uso de los mismos en condiciones climatológicas frías.
- en comparación con los ésteres, el aceite base preparado de acuerdo con la invención es más compatible con los componentes del aceite base convencional derivados del aceite bruto y con otros aceites de base hidrocarburo, así como con aditivos lubricantes. Además, no existen los problemas con los elastómeros tales como los que tenían los materiales de sellado con los ésteres.
- Las ventajas del aceite base preparado de acuerdo con la invención incluyen el hecho de que cumple los requerimientos de los aceites base de acuerdo con la clasificación API Grupo II, preferentemente Grupo II, y se puede usar en composiciones de aceites para motor análogamente a otros aceites base de la clasificación API Grupo II o III, de acuerdo con las mismas reglas de cambio de aceite.
- El aceite base preparado de acuerdo con la invención se deriva de fuentes naturales renovables como se observa claramente por el contenido del isótopo ¹⁴C del producto. El contenido del isótopo ¹⁴C del producto es al menos un 100 % para los productos de origen biológico, y de un 0 % para los productos derivados de aceite bruto. La proporción del componente de aceite base de origen biológico puede también determinarse sobre la base del contenido del isótopo ¹⁴C del aceite base con una precisión de al menos un 1 %.
- Las propiedades a baja temperatura y el número de cetano del destilado intermedio producido mediante el proceso de la invención, adecuado como combustible diésel, son también excelentes, siendo por tanto el destilado intermedio adecuado en las exigentes aplicaciones a baja temperatura.
- Con la etapa de prehidrogenación opcional, se pueden disminuir las reacciones secundarias de dobles enlaces tales como polimerización, formación del anillo y aromatización, siendo dichas reacciones secundarias perjudiciales para las propiedades de viscosidad de los productos y produciendo la formación de coque sobre el catalizador IMO.
- Mediante una recirculación opcional de los componentes de la materia prima sin reaccionar, se pueden conseguir más reacciones de los dobles enlaces para mejorar el rendimiento del producto.
- En vez de o además de los materiales de partida biológicos, los compuestos sintéticos que tienen una estructura química correspondiente se pueden usar también en la invención como la materia prima.

Las propiedades de los componentes de hidrocarburos producidos de acuerdo con la invención, y descritos en los siguientes ejemplos son excelentes y, además, los intervalos del número de átomos de carbono y los intervalos de destilación son muy estrechos. El proceso de la invención proporciona una estructura molecular que tiene propiedades de viscosidad superiores y excelentes propiedades a baja temperatura. Los productos son muy adecuados como aceites base sin limitaciones de mezcla y, además, los productos son también compatibles con aditivos lubricantes.

La invención se ilustra a continuación mediante los siguientes ejemplos. El objetivo es, sin embargo, no limitar el alcance de los mismos a las realizaciones descritas o a las combinaciones de las mismas. La invención puede llevarse a cabo también de otra manera que la descrita sin apartarse de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

15 Ejemplo 1

Preparación de un componente de hidrocarburo derivado de aceite vegetal

Materia prima que contenía 200 ml de aceite de soja, 6 g de catalizador de montmorillonita y 5 ml de agua destilada, se introdujo en un reactor Parr de alta presión. La temperatura se aumentó a 270 °C y el aceite se dejó oligomerizar mezclando lentamente durante 7 horas.

Posteriormente, en la etapa IMO, la mezcla anteriormente oligomerizada se hidrogenó en el reactor Parr de alta presión usando el catalizador NiMo/Al₂O₃ seco y activado para dar como resultado 200 ml de i-parafina de la mezcla de aceite de soja oligomerizada que se hidrogenó a 325 °C, a una presión de hidrógeno de 5 MPa, hasta que no se detectaron grupos ácidos en el espectro FTIR de la muestra. La mezcla de reacción se mezcló a 300 rpm. El producto final se destiló y se obtuvo parafina C36 cíclica y principalmente ramificada como el producto.

En la Tabla 3 se muestran las propiedades del componente de hidrocarburo obtenido. Los componentes de hidrocarburos se pueden producir también de una manera similar a partir de otros aceites vegetales y de pescado y de grasas animales que comprenden dobles enlaces.

Ejemplo 2

35 Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de metil ésteres de ácidos carboxílicos derivados de aceite de soja

Se pretrató aceite de soja mediante transesterificación con metanol en condiciones básicas, a temperatura de 70 °C a una presión de 0,1 MPa en presencia de un catalizador de metóxido de sodio en dos etapas. Los metil ésteres de ácidos carboxílicos se purificaron lavando con un ácido y agua, y a continuación se secaron. La composición de ácido carboxílico del metil éster derivado del aceite de soja fue la siguiente: C16:0, 11 %; C18:2, 20 %; C18:1, 8 %; C18:2, 54 %; y C18:3, 6 %. La mezcla de metil éster del ácido carboxílico obtenida anteriormente se oligomerizó en un reactor Parr a alta presión. 200 ml de la materia prima y 6 g de catalizador de bentonita se introdujeron en el reactor, el reactor se presurizó con nitrógeno dos veces para desplazar el oxígeno, a continuación se aumentó la temperatura a 350 °C, y la mezcla del metil éster del ácido carboxílico se dejó oligomerizar aunque mezclando lentamente durante 7,2 horas. Los metil ésteres monoméricos, diméricos y triméricos se separaron de la mezcla de reacción usando una columna de gel de sílice.

A continuación, los metil ésteres diméricos y triméricos obtenidos anteriormente se hidrogenaron respectivamente como se ha descrito en el ejemplo 1 y se destiló el producto final, dando por tanto un rendimiento del 26 %, en peso, de parafina C36 ramificada y cíclica, y 15 %, en peso, de parafina C54 ramificada y cíclica.

Las propiedades del componente de hidrocarburo obtenido se presentan en la Tabla 3. Las propiedades del producto son excelentes, siendo la distribución molecular muy estrecha. Los componentes de hidrocarburos se pueden producir también de una manera similar a la de los otros metil ésteres de ácidos carboxílicos de origen vegetal, de pescado o animal que comprenden varios dobles enlaces. El rendimiento del proceso puede mejorarse recirculando los monómeros sin reaccionar.

Ejemplo 3

60 Preparación de un componente de hidrocarburo de a partir de ácidos carboxílicos derivados de aceite de resina

En la etapa de pretratamiento, se destilaron ácidos carboxílicos de aceite de resina. Posteriormente, los ácidos carboxílicos se oligomerizaron en un reactor Parr a alta presión. 200 g de la materia prima (ácidos carboxílicos), 16 g de catalizador de montmorillonita y 10 g de agua se introdujeron en el reactor. La temperatura se aumentó a 255 °C

y los ácidos carboxílicos se dejaron oligomerizar mezclando lentamente durante 3 horas. La mezcla se enfrió y el catalizador se eliminó por filtración. Los monómeros se separaron de los dímeros y trímeros (ácidos) de la mezcla de reacción utilizando una columna de gel de sílice. El rendimiento del dímero de ácido carboxílico fue del 45 %, en peso.

5 En la etapa IMO, los dímeros que contenían la fracción se hidrogenaron como en el Ejemplo 1 hasta que no estuvo presente el pico del ácido carboxílico en el espectro FTIR. Se obtuvieron parafinas tanto ramificadas como cíclicas como el producto.

10 Las propiedades del componente de hidrocarburo obtenido se presentan en la Tabla 3. Se pueden producir también componentes de hidrocarburos de una manera similar a la de los ácidos carboxílicos libres derivados de otros aceites diferentes del aceite de resina, o a partir de ácidos carboxílicos hidrolizados de aceite vegetal o de pescado o de grasas animales, comprendiendo dichos ácidos dobles enlaces.

15 **Ejemplo 4**

Preparación de un componente de hidrocarburo de a partir de ácidos carboxílicos derivados de aceite de resina, utilizando la prehidrogenación

20 En la etapa de pretratamiento, se destilaron ácidos carboxílicos de aceite de resina. A continuación, la materia prima comprendía 30 % de ácidos carboxílicos C18:1, 42 % de C18:2, y 9 % de C18:3, en peso. Además, la materia prima contenía 2 % de ácidos de resina. Los ácidos carboxílicos del aceite de resina se oligomerizaron en un reactor Parr a alta presión. 200 g de la mezcla de materia prima, 16 g de catalizador de montmorillonita y 10 g de agua se cargaron en el reactor. Para el desplazamiento del oxígeno, la presión de nitrógeno se aumentó a 0,5 MPa, y la mezcla se agitó a 600 rpm durante un momento. Se liberó la presión, y se repitió la presurización con nitrógeno. A continuación, la temperatura se aumentó a 225 °C y los ácidos carboxílicos se dejaron oligomerizar mezclando lentamente durante 25 2 horas. El producto se enfrió y el catalizador se eliminó por filtración. Los monómeros, dímeros y trímeros (ácidos) se separaron de la mezcla de reacción usando una columna de gel de sílice. El rendimiento del dímero de ácido carboxílico fue del 45 %, en peso.

30 Antes de la etapa IMO, los dobles enlaces de los dímeros obtenidos anteriormente se hidrogenaron usando un catalizador de NiMo/Al₂O₃ presulfurado en un reactor Parr de 450 ml a alta temperatura. La prehidrogenación se llevó a cabo usando un catalizador seco y activado a 230 °C, a una presión de hidrógeno de 5 MPa mezclando a 300 rpm. La hidrogenación de los dímeros se continuó hasta que no se observaron dobles enlaces en el espectro FTIR.

35 Los dímeros se hidrogenaron en la etapa IMO como en el Ejemplo 1, hasta que el pico del ácido carboxílico desapareció del espectro FTIR, seguido por filtración del producto parafínico kieselguhr. Se obtuvieron parafinas ramificadas y cíclicas C34, C35, C36 como los productos finales.

40 Las propiedades del componente de hidrocarburo obtenido se presentan en la Tabla 3. Las propiedades de los componentes de hidrocarburo son excelentes, siendo la distribución molecular muy estrecha. Se pueden producir también componentes de hidrocarburos de una manera similar a la de los ácidos carboxílicos libres derivados de otros aceites diferentes del aceite de resina, o a partir de ácidos carboxílicos hidrolizados de aceite vegetal o de pescado o de grasas animales, comprendiendo dichos ácidos dobles enlaces.

45 **Ejemplo 5**

Preparación de un componente de hidrocarburo a partir de metil ésteres de ácidos carboxílicos derivados de aceite de soja y alfa pineno

50 Se transesterificó aceite de soja con metanol como en el Ejemplo 2, dando como resultado metil ésteres de ácidos carboxílicos. La mezcla de reacción se purificó lavando con ácido y agua. Finalmente, el metil éster del ácido carboxílico se secó. La composición de ácido carboxílico del metil éster fue la siguiente: C16:0, 11 %; C18:0, 20 %; C18:1, 8 %; C18:2, 54 %; y C18:3, 6 %.

55 El éster metílico de soja obtenido anteriormente se oligomerizó con alfa pineno, siendo la relación molecular 2:1 respectivamente, en un reactor Parr de alta presión usando 8 % de un catalizador de bentonita y 4 % de agua. 200 ml de la mezcla de materia prima se introdujeron en el reactor. El desplazamiento de oxígeno se realizó como en el ejemplo 4. La temperatura y la presión se aumentaron respectivamente hasta 310 °C, y 2 MPa, y el éster metílico de aceite de soja se dejó oligomerizar con alfa pineno mezclando lentamente durante 6 horas.

60 El producto oligomerizado se sometió a hidroxigenación como se describe en el Ejemplo 1. Los monómeros se separaron del producto final mediante destilación, dando así una isoparafina C28 ramificada con pineno, y una mezcla de dímeros y trímeros parafínicos derivados del éster metílico del ácido carboxílico. Las propiedades del componente de hidrocarburo obtenido como el producto se presentan en la Tabla 3. También se pueden producir componentes de hidrocarburos ramificados de una forma similar a partir de otros ácidos carboxílicos de origen

vegetal, animal o pescado, o de grasas, comprendiendo dichos ácidos varios dobles enlaces, o ésteres metílicos de ácidos carboxílicos y compuestos adecuados con tamaños moleculares pequeños, preferentemente de origen biológico.

5 **Ejemplo 6**

Preparación de un componente de hidrocarburo pesado a partir de ácidos carboxílicos de aceite de resina

10 El aceite de resina se oligomerizó como en el Ejemplo 3, con la excepción de que la reacción se llevó a cabo mezclando lentamente durante 7 horas. Los trímeros se separaron de los dímeros y monómeros de la mezcla de reacción usando una columna de gel de sílice.

15 Los trímeros obtenidos anteriormente se hidrogenaron en una etapa **IMO** como en el Ejemplo 1 hasta que no estuvo presente el pico del ácido carboxílico en el espectro FTIR. Se obtuvo parafina tanto ramificada como cíclica como el producto. En la Tabla 3 se muestran las propiedades del producto. Se pueden producir también componentes de hidrocarburos de una manera similar a la de los ácidos carboxílicos libres derivados de otros aceites diferentes del aceite de resina, o a partir de ácidos carboxílicos hidrolizados de aceite vegetal o de pescado o de grasas animales, comprendiendo dichos ácidos dobles enlaces.

20

Tabla 3

Propiedades de los componentes de hidrocarburos procesados							
Análisis	Ej. 1	Ej. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ej. 5	Ex.6	Método
KV100 (mm ² /s)	5,2	6,0	5,6	6,6	5,4	25,1	ASTM D445
KV40 (mm ² /s)	28,9	35,8	32,0	38,0	31,8	248,4	ASTM D445
VI (-)	113	111	113	129	104	129	ASTM D2270
Punto de vertido (°C)	-9	-12	-57	-39	0	-9	ASTM D5950
Destilación GC (°C)							ASTM D2887
5 %			394	398	380	335	
50 %			458	469	427	478	
95 %			482	626	495	647	
GC-Noack, % en peso			6,7	5,7			DIN51581-2
Distribución molecular, % en peso							
aromáticos				0,0			ASTM D2549
n-parafinas				<1			CG
i-parafinas				28			FIMS
Mononaftenos				57			FIMS
Dinaftenos				15			FIMS
otros naftenos				0			FIMS
azufre, ppm				<1			ASTM D3120/D4294
nitrógeno, ppm				1,5			ASTM D4629
¹⁴ C, % carbono moderno				100			

Tabla 4. Propiedades de los aceites base de la técnica anterior

Análisis	API GpIII HC-CDW	API GpIII HC-CDW	API GpIII SW	API GpIV PAO	Método
KV100 (mm ² /s)	4,29	6,00	4,0	5,7	ASTM D445
KV40 (mm ² /s)	20,0	33,1	16,8	30	ASTM D445
VI, ()	122	128	140	135	ASTM D2270
Punto de vertido (°C)	-18	-12	-21	<-63	ASTM D5950
Destilación GC (°C)					
5 %	388	404	388		
50 %	421	459	421		
95 %	469	533	485		
GC-Noack, % p	13,3	5,8			DIN 51581-2
Distribución molecular, % en peso					
Aromáticos	0,0	0,0	0,0	0,0	ASTM D2549
Parafinas	37,0	26,8	72,4	100	FIMS
Mononaftenos	37,3	39,3	23,9	0,0	FIMS
Dinaftenos	16,1	20,3	3,5	0,0	FIMS
Otros naftenos	9,8	13,6	0,2	0,0	FIMS

(continuación)

Análisis	API GpIII HC- CDW	API GpIII HC- CDW	API GpIII SW	API GpIV PAO	Método
Azufre, ppm	<0,2	<0,2		<1	ASTM D3120 / D 4294
Nitrógeno, ppm	<1	<1		<1	ASTM D4629
¹⁴ C% carbono moderno		0			ASTM D6866
1-1C-CDW = hidrocraqueado, aceite base con cera isomerizada					

Ejemplo 7**5 Demostración del origen biológico del componente de hidrocarburos**

El componente de hidrocarburo de origen biológico procedente del ejemplo 6 se pesó en un aceite base derivado de aceite mineral del Grupo III, y se mezcló completamente. Para la primera muestra, 0,5014 g del componente de hidrocarburo de origen biológico se pesó, y el componente de aceite base del Grupo II se añadió en cantidad suficiente para obtener un peso total de 10,0 g; para la segunda muestra, 1,0137 g del componente de hidrocarburo de origen biológico se pesó, y el componente de aceite base del Grupo II se añadió en cantidad suficiente para obtener un peso total de 10,0232 g, a continuación. Los resultados se expresaron como "porcentaje de carbono moderno", basado en el contenido de carbono radioactivo en la atmósfera de 1950. Actualmente, el porcentaje de carbono moderno en la atmósfera es aproximadamente un valor 107 %..³¹³ C que es el cociente de los isótopos de carbono estables ¹³_c/¹²_c. Mediante este valor, se puede corregir el fraccionamiento de isótopos se produce durante el proceso de tratamiento de la muestra. Los resultados actuales se presentan en la última columna. El método es ASTM D6866.

Tabla 5

Resultados de carbono reactivos			
Muestra	Contenido de ¹⁴ C, %	. ³ ¹³ C	Porcentaje de carbono moderno, %
Aceite mineral	0,1 ± 0,07	-29,4	0
Bio aceite	106,7 ± 0,4	-28,9	100
Aceite mineral+bio, 5 %, en peso	5,0 ± 0,3	-29,3	4,60 ± 0,28
Aceite mineral+bio, 10 %, en peso	10,8 ± 0,3	-29,6	10,04 ± 0,29

20

Ejemplo 8

Distribución del número de átomos de carbono

25 La distribución del número de átomos de carbono de los aceites base de acuerdo con la invención se describe como más estrecha que la de los aceites base convencionales. Los aceites base de la invención contienen cantidades mayores de fracciones C34 - C36 de mayor punto de ebullición en comparación con los productos convencionales del mismo intervalo de viscosidad (KV100 aproximadamente 4 cSt), como se muestra en la Figura 2. La distribución del número de átomos de carbono se determina mediante FIMS. La muestra de análisis FIMS es la del ejemplo 4 con materia prima de ácido graso de aceite de resina C18. Además de la hidrodesoxigenación para producir compuestos C36, también la descarboxilación/descarbonilación produce compuestos C35/C34 parafínico (HDO-
30 descarboxilación/descarbonilación combinada).

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de un componente de hidrocarburo saturado, **caracterizado por que** una materia prima que comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en ácidos carboxílicos que tienen números de átomos de carbono de C4 a C38, ésteres de ácidos carboxílicos de C4 a C38 y alcoholes C1-C11, anhídridos de ácidos carboxílicos C4-C38, y alcoholes C4-C38, componente(s) que está(n) al menos un 50 % en peso insaturados y/o poliinsaturados, se oligomeriza en presencia de un catalizador de arcilla catiónica y se desoxigena para eliminar el oxígeno, en donde la desoxigenación se lleva a cabo como una hidroxidesoxigenación, realizándose la desoxigenación en presencia de hidrógeno, a una temperatura de entre 200 y 500 °C, bajo una presión de entre 0 y 20 MPa, siendo el caudal WHSV de entre 0,1 y 10 1/h, en presencia de un catalizador de hidroxidesoxigenación seleccionado entre un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo que tiene un soporte de alúmina o de gel de sílice, antes o después de la oligomerización.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el catalizador de arcilla catiónica es un catalizador de zeolita.
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la materia prima comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en ácidos carboxílicos que tienen números de átomos de carbono de C4 a C24, ésteres de ácidos carboxílicos de C12 a C24 y alcoholes C1-C3, anhídridos de ácidos carboxílicos C12-C24 y alcoholes C12-C24.
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado por que** la materia prima comprende al menos un material de partida de origen biológico, seleccionado del grupo que consiste en triglicéridos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos y alcoholes, anhídridos de ácido graso y alcoholes grasos.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** el material de partida se selecciona del grupo que consiste en:
- a) grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales; grasas animales, aceites animales, ceras animales; grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y
 - b) ácidos grasos libres, o ácidos grasos obtenidos mediante hidrólisis, transesterificación ácida o reacciones de pirólisis de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y
 - c) ésteres obtenidos mediante transesterificación a partir de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y
 - d) ésteres obtenidos mediante esterificación de los ácidos grasos libre de origen vegetal, animal y de pescado con alcoholes, y las mezclas de los mismos, y
 - e) alcoholes grasos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos de grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, ceras de pescado, y las mezclas de las mismas, y
 - f) grasas residuales y grasas y aceites recirculados de calidad alimentaria, y grasas, aceites y ceras obtenidos mediante ingeniería genética, y las mezclas de los mismos, y
 - g) mezclas de dichos materiales de partida.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado por que** los componentes contienen al menos un 80 % en peso de compuestos insaturados y/o poliinsaturados.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado por que** la oligomerización se lleva a cabo a una presión de 0 a 10 MPa y a una temperatura de 100 a 500 °C.
8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado por que** hasta un 10 %, preferentemente del 0,1 al 4 % en peso de agua se añade a la materia prima que contiene los ácidos carboxílicos en la etapa de oligomerización.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado por que** antes de la hidroxidesoxigenación, el producto de la etapa de oligomerización se somete a prehidrogenación en presencia de un catalizador, a una temperatura de entre 50 y 400 °C, bajo una presión de hidrógeno de entre 0,1 y 20 MPa, siendo el caudal WHSV de entre 0,1 y 10 1/h.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el catalizador es un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo que tiene un soporte de alúmina y/o de gel de sílice.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado por que** la materia prima del proceso, o el producto de la etapa de oligomerización, se somete a descarboxilación/descarbonilación en presencia de un catalizador de descarboxilación/descarbonilación, a una temperatura de entre 200 y 400 °C, una presión de entre 0 y

20 MPa, siendo el caudal WHSV de entre 0,1 y 10 1/h.

5 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** el catalizador de descarboxilación/descarbonilación es un catalizador de Pd, Pt, Ni, NiMo o CoMo que tiene un soporte de alúmina y/o de gel de sílice o un soporte de carbón activado.

10 13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, **caracterizado por que** después de las etapas de oligomerización y desoxigenación, el producto se somete a isomerización en presencia de hidrógeno gaseoso a una presión de entre 0,1 y 20 MPa, a una temperatura de entre 100 y 500 °C, en presencia de un catalizador de isomerización.

15 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** el catalizador de isomerización es un catalizador soportado que contiene un tamiz molecular y un metal del Grupo VIII de la tabla periódica de los elementos.

15 15. Uso del proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14 para producir fracciones de aceite base, gasolina, disolvente y/o diésel.

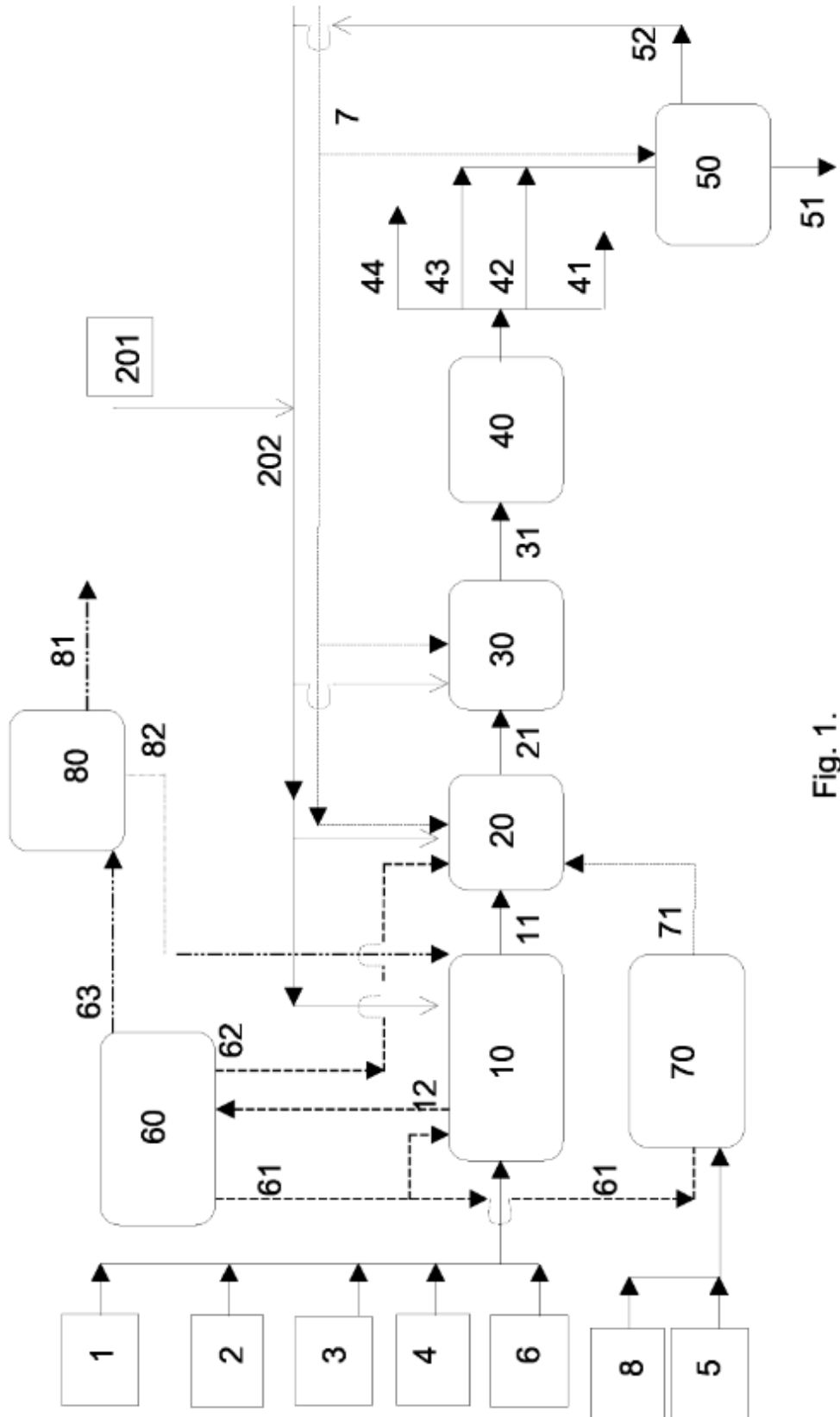


Fig. 1.

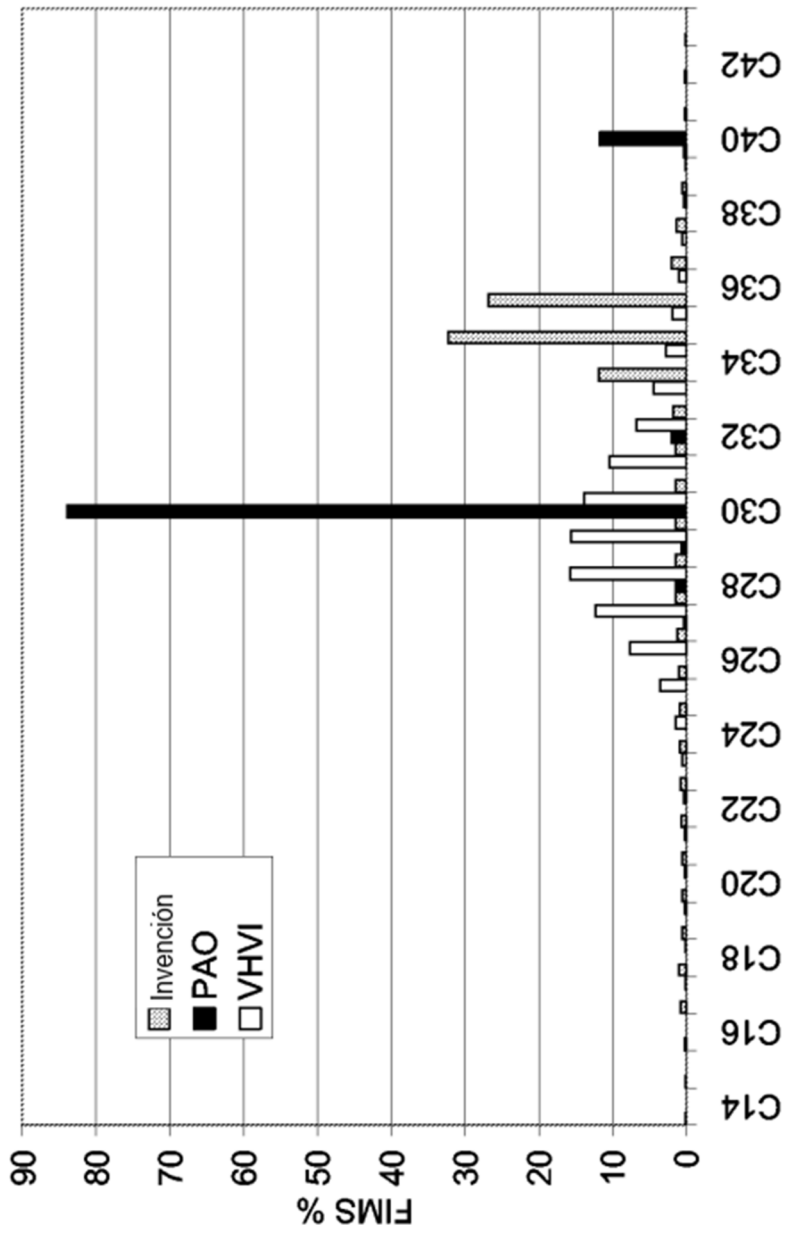


Fig. 2.