

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 232**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C07C 4/04 | (2006.01) |
| C07C 5/05 | (2006.01) |
| C10G 3/00 | (2006.01) |
| C10G 55/04 | (2006.01) |
| C10G 57/00 | (2006.01) |
| C07C 41/06 | (2006.01) |
| C10G 69/06 | (2006.01) |
| C10G 9/00 | (2006.01) |
| C10G 45/58 | (2006.01) |
| C07C 2/56 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2019 PCT/FI2019/050894**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20128156**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2019 E 19827770 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3898895**

54 Título: **Método para producir componentes de alta calidad a partir de materia prima renovable**

30 Prioridad:

17.12.2018 FI 20186098

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

30.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARVO, ANNA;
RÄMÖ, VIRPI;
KIISKI, ULLA y
ROUHIAINEN, MAIJA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 980 232 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para producir componentes de alta calidad a partir de materia prima renovable

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir componentes de alta calidad a partir de materia prima renovable. De manera específica, la invención se refiere a la producción de materiales renovables que se pueden emplear como productos químicos de alta calidad y/o como componentes de gasolina de sustitución directa de alta calidad, más específicamente como componentes de alto octanaje del combustible de gasolina. Por otra parte, la invención se refiere a componentes de gasolina de sustitución directa y a polímeros obtenibles mediante el método de la invención.

15 **Antecedentes de la invención**

La producción de componentes de combustible a partir de biomasa es cada vez más interesante, ya que se producen a partir de una fuente sostenible de compuestos orgánicos.

Sin embargo, si bien hay disponibles en la técnica varias rutas para la producción de componentes de gasóleo que tienen propiedades razonables a partir de fuentes renovables, sigue existiendo una demanda de componentes de gasolina renovables fácilmente accesibles que se puedan mezclar en grandes cantidades y que no deterioren las propiedades del combustible. Por ejemplo, de acuerdo con la actual norma europea (EN228), el etanol se puede mezclar con combustible normal en una cantidad máxima del 10 % en volumen. Sin embargo, una mezcla de combustible convencional con etanol (aproximadamente hasta el 50 % en volumen) muestra un aumento significativo de la presión de vapor (DVPE; equivalente de presión de vapor seco). De manera similar, productos producidos a partir de fuentes renovables, tales como grasas y aceites, mediante hidrogenación e isomerización opcional generalmente tiene un punto de ebullición en el rango de los combustible de gasóleo y son de bajo valor como componentes del combustible de gasolina. Por otro lado, el proceso de producción de dichos componentes del combustible de gasóleo puede comprender reacciones secundarias de craqueo que normalmente proporcionan hidrocarburos en el rango de la nafta, específicamente hidrocarburos C5 a C10. Si bien esta nafta cumple con los requisitos de la gasolina en cuanto a los intervalos de puntos de ebullición, la cantidad de mezcla que se permite es bastante baja debido al índice de octanaje generalmente bajo.

De manera similar, se pueden utilizar componentes de hidrocarburos derivados de otras materias primas biológicas como componentes de mezcla en combustibles. Por ejemplo, el documento EP 2643442 B1 divulga un proceso para purificar material de aceite de resina (*tall oil*) e indica que una de las fracciones resultantes se puede hidrogenar y usar como componente de combustible de gasolina, nafta, para aviones o de gasóleo.

El documento US 2012/0142982 A1 divulga la producción de biomonomeros y/o componentes de gasolina mediante craqueo con vapor utilizando una mezcla compleja de ácidos grasos o triglicéridos derivados de aceites y grasas naturales como alimentación del dispositivo de craqueo con vapor. La fracción de gasolina se obtiene tras eliminar los productos de reacción C1 a C4.

No obstante, sigue existiendo la necesidad de componentes de combustible de gasolina de sustitución directa que tengan un alto índice de octanaje y que, por tanto, se puedan mezclar en cualquier cantidad deseada.

Por otra parte, el documento US 2018/282632 A1 divulga un método para producir biohidrocarburos, que incluye proporcionar una materia prima isomérica obtenida a partir de una materia prima biorrenovable y que contiene al menos un 65 % en peso de isoparafinas y someter a craqueo térmico la materia prima isomérica para producir biohidrocarburos a una temperatura máxima de 825 °C. Los biohidrocarburos se pueden polimerizar adicionalmente para obtener biopolímeros. El documento US 2018/179458 A1 divulga un método para producir biohidrocarburos. Por otra parte, la invención se refiere a biohidrocarburos que se pueden obtener mediante los métodos de la invención y a un método para producir polímeros. El documento CN 107056570 A divulga un proceso para un gas de materia prima alquilada refinada con isooctano. El documento US 2002/087040 A1 divulga un proceso para la producción de hidrocarburos con un alto índice de octanaje a partir de mezclas que consisten esencialmente en n-butano e isobuteno, y que comprende una sección de isomerización de la estructura, una sección de deshidrogenación de parafinas, una sección de hidrogenación selectiva de butadieno, dos secciones de conversión de olefinas, en el que en primer lugar el isobuteno se transforma selectivamente mediante dimerización y/o eterificación, seguido de los butenos lineales mediante alquilación, para obtener, reuniendo los productos de las dos secciones de conversión, un producto. El documento US 2016/326079 A1 divulga métodos para producir metil *t*-butil éter (MTBE) haciendo reaccionar una corriente que contiene isobuteno con metanol en una unidad de producción de MTBE. El documento US 3816294 A divulga un método para preparar una corriente de producto que contiene gasolina alquilada a partir de una corriente de carga que contiene componentes parafínicos. Zhiwei C. *et al.*, divulgan "Mechanism of byproducts formation in the isobutane/butene alkylation on HY zeolites", *RSC ADVANCES*, vol. 8, n.º 7, páginas 3392-3398.

65 **Sumario de la invención**

La presente invención se realizó en vista de los problemas mencionados anteriormente y un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado para producir componentes de gasolina de sustitución directa.

5 En síntesis, la presente invención se refiere a un método para la producción de uno o más componentes renovables, comprendiendo el método:

10 una etapa de provisión para proporcionar una materia prima isomérica procedente de una fuente renovable, en donde la materia prima isomérica contiene al menos el 60 % en peso de isoparafinas y las isoparafinas de la materia prima isomérica contienen más del 30 % en peso de isoparafinas multirramificadas, en donde las cantidades de isoparafinas e isoparafinas multirramificadas se determinan con respecto al contenido total de parafinas en la materia prima isomérica,
una etapa de craqueo para craquear térmicamente la materia prima isomérica con el fin de producir una mezcla de biohidrocarburos que contiene olefinas C4, y
15 una etapa de reacción para hacer reaccionar al menos una parte de las olefinas C4 con el fin de producir el uno o más componentes renovables.

20 El uno o más componentes renovables pueden ser componentes de gasolina de sustitución directa que tienen un índice de octanaje de investigación (RON o *research octane number*) de al menos 90.

El uno o más componentes renovables pueden ser uno o más biomonómeros o uno o más biopolímeros.

25 Los uno o más biomonómeros o uno o más biopolímeros pueden ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en caucho butílico, metacrilato de metilo, polimetacrilato de metilo, poliisobutileno, fenol sustituido y polibuteno.

30 Preferentemente, la mezcla que contiene olefinas C4 contiene al menos isobuteno y la etapa de reacción para hacer reaccionar al menos una parte de las olefinas C4 es una etapa de hacer reaccionar al menos una parte del isobuteno con el fin de producir el uno o más componentes renovables.

La materia prima isomérica puede contener al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 83 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, o al menos el 95 % en peso de isoparafinas.

35 La materia prima isomérica contiene preferentemente del 60 al 99 % en peso de isoparafinas, o del 60 al 98 % en peso de isoparafinas.

40 El craqueo térmico en la etapa de craqueo se realiza preferentemente a una temperatura (temperatura de salida del serpentín COT (*coil outlet temperature*)) en el intervalo de 720 °C a 880 °C.

El craqueo térmico en la etapa de craqueo se puede realizar a una temperatura (temperatura de salida del serpentín COT) de al menos 720 °C, preferentemente al menos 740 °C, al menos 760 °C o al menos 780 °C.

45 El craqueo térmico en la etapa de craqueo se puede realizar a una temperatura (temperatura de salida del serpentín COT) de como máximo 880 °C, preferentemente como máximo 860 °C, como máximo 850 °C o como máximo 840 °C.

50 La etapa de provisión comprende preferentemente una etapa de isomerización para someter al menos los alcanos de cadena lineal de un material de hidrocarburos procedente de la fuente renovable a un tratamiento de isomerización para preparar la materia prima isomérica.

La etapa de provisión comprende preferentemente una etapa de desoxigenación de una materia prima renovable procedente de la fuente renovable y opcionalmente una etapa de isomerización posterior para preparar la materia prima isomérica.

55 La etapa de desoxigenación puede ser una etapa de hidrotratamiento, preferentemente una etapa de hidrodesoxigenación.

60 Preferentemente, la fuente renovable comprende al menos uno de aceite vegetal, grasa vegetal, aceite animal y grasa animal y se somete a hidrotratamiento y, opcionalmente, a isomerización para preparar la materia prima isomérica.

Preferentemente, la materia prima isomérica comprende al menos una de una fracción del rango del gasóleo y una fracción del rango de la nafta y al menos la fracción del rango del gasóleo y/o la fracción del rango de la nafta se somete a craqueo térmico.

65 Según sea el caso, solo la fracción del rango del gasóleo y/o la fracción del rango de la nafta, preferentemente solo la fracción del rango del gasóleo, se somete a craqueo térmico.

ES 2 980 232 T3

La materia prima isomérica contiene preferentemente como máximo el 1 % en peso de oxígeno basado en todos los elementos que constituyen la materia prima isomérica, determinado mediante análisis elemental.

5 El craqueo térmico en la etapa de craqueo comprende preferentemente craqueo con vapor.

El craqueo con vapor se realiza preferentemente con una relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica (caudal de H₂O [kg/h] / caudal de iso-HC [kg/h]) de 0,05 a 1,10.

10 La relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica puede ser de al menos 0,10, preferentemente al menos 0,15, al menos 0,20 o al menos 0,25.

La relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica es preferentemente como máximo de 1,00, preferentemente como máximo de 0,80, como máximo de 0,60, o como máximo de 0,50.

15 La mezcla de biohidrocarburos comprende preferentemente al menos el 8,0 % en peso de olefinas C4, con respecto a todos los componentes orgánicos.

20 La mezcla de biohidrocarburos puede comprender al menos el 10,0 % en peso, preferentemente al menos el 12,0 % en peso, al menos el 14,0 % en peso, o al menos el 15,0 % en peso de olefinas C4, con respecto a todos los componentes orgánicos.

La etapa de reacción puede comprender una etapa de someter al menos una de las olefinas C4, preferentemente al menos uno de 1-buteno, (Z)-2-buteno y (E)-2-buteno, a una reacción de alquilación.

25 La reacción de alquilación puede comprender una reacción entre la al menos una olefina C4 y un alcano C4 o C5, preferentemente un isoalcano.

30 La reacción de alquilación comprende preferentemente una reacción entre la al menos una de las olefinas C4 e isobutano para producir isoocetano.

La etapa de reacción puede comprender además una etapa de someter al menos el butadieno contenido en las olefinas C4 a hidrogenación selectiva para producir un buteno (monoeno) y emplear el buteno así producido como la al menos una olefina C4, sola o mezclada con una o más de las otras olefinas C4 (excluido el butadieno).

35 Las isoparafinas de la materia prima isomérica contienen preferentemente más del 40 % en peso de isoparafinas multiramificadas.

40 Las isoparafinas de la materia prima isomérica contienen preferentemente en su mayoría isoparafinas multiramificadas.

Las isoparafinas de la materia prima isomérica contienen preferentemente más del 50 % en peso de isoparafinas multiramificadas.

45 Las isoparafinas de la materia prima isomérica contienen preferentemente más del 55 % en peso, incluso más preferentemente más del 60 % en peso de isoparafinas multiramificadas.

Las isoparafinas con múltiples ramificaciones pueden ser isoparafinas que tienen al menos una sustitución de dimetilo, y son preferentemente isoparafinas sustituidas con dimetilo, sustituidas con trimetilo o sustituidas (con metilo) superiores.

50

La materia prima isomérica es preferentemente una fracción que comprende el 50 % en peso o más de hidrocarburos C10-C20 (basado en los componentes orgánicos).

55 La materia prima isomérica puede ser una fracción que comprende el 75 % en peso o más de hidrocarburos C10-C20, preferentemente el 90 % en peso o más de hidrocarburos C10-C20 (basado en los componentes orgánicos).

El contenido de hidrocarburos pares en el intervalo C10-C20 en la fracción es preferentemente superior al 50 % en peso.

60

La fracción puede contener

el 1,0 % en peso o menos, preferentemente el 0,5 % en peso o menos, más preferentemente el 0,2 % en peso o menos de compuestos aromáticos, menos del 2,0, preferentemente el 1,0 % en peso o menos, más preferentemente el 0,5 % en peso o menos de olefinas,

65

- 5 el 5,0 % en peso o menos, preferentemente el 2,0 % en peso o menos de naftenos,
 el 1,0 % en peso o menos, preferentemente el 0,2 % en peso o menos, más preferentemente el 0,1 % en peso o
 menos de compuestos oxigenados, y
 el 1,0 % en peso o menos, preferentemente el 0,5 % en peso o menos, más preferentemente el 0,2 % en peso o
 menos de compuestos que contienen heteroátomos.

La etapa de reacción comprende preferentemente una etapa de someter al menos una parte del isobuteno contenido en las olefinas C4 a una eterificación con un alcohol C1 a C3 para producir un alquil (C1 a C3) *terc*-butil éter.

- 10 La etapa de reacción comprende preferentemente una etapa de someter al menos una parte del isobuteno contenido en las olefinas C4 a una eterificación con metanol y/o etanol para producir metil *t*-butil éter (MTBE) y/o etil *t*-butil éter (ETBE).

Breve descripción de los dibujos

- 15 La figura 1 muestra una imagen esquemática de una instalación de craqueo con vapor a escala de laboratorio utilizada en algunos de los ejemplos que ilustran realizaciones de la presente invención;
 las figuras 2 y 3 muestran un diagrama esquemático del análisis de los efluentes realizado en algunos de los ejemplos que ilustran realizaciones de la presente invención;
 20 la figura 4 muestra los componentes de referencia para el análisis GC x GC.

Descripción detallada de la invención

- 25 La presente invención se refiere a un método para producir uno o más componentes renovables (específicamente componentes de alta calidad a partir de una materia prima procedente de una fuente renovable), comprendiendo el método someter a craqueo térmico a una composición de isoparafinas (en adelante: materia prima isomérica) que tiene un alto contenido (al menos el 60 % en peso) de isoparafinas. La composición de isoparafinas se puede obtener mediante isomerización de un material de hidrocarburos derivado de una materia prima renovable.

- 30 En general, la presente invención se refiere a un método para producir componentes de alta calidad derivados de una materia prima renovable, contribuyendo así a la sostenibilidad ambiental de la industria dependiente de productos petroquímicos, específicamente la industria de polímeros y la industria de combustibles.

- 35 La presente invención proporciona un método para producir uno o más componentes renovables, comprendiendo el método una etapa de provisión de una materia prima isomérica procedente de una fuente renovable, en donde la materia prima isomérica contiene al menos el 60 % en peso de isoparafinas, una etapa de craqueo para craquear térmicamente la materia prima isomérica con el fin de producir una mezcla de biohidrocarburos que contiene olefinas C4, y una etapa de reacción para hacer reaccionar al menos una parte de las olefinas C4 con el fin de producir el uno o más componentes renovables.

- 40 La etapa de provisión del método puede comprender una etapa de preparación de un material de hidrocarburos que se puede obtener a partir de una materia prima renovable, y una etapa de isomerización para someter al menos los hidrocarburos de cadena lineal del material de hidrocarburos a un tratamiento de isomerización con el fin de preparar la materia prima isomérica.

- 45 Empleando el método de la presente invención, es posible convertir una materia prima renovable en una mezcla de biohidrocarburos que contenga una gran cantidad de olefinas C4 que se procesa posteriormente para producir componentes de alta calidad para su uso posterior, por ejemplo en la industria de combustibles o polímeros. Naturalmente, otros componentes de la mezcla de biohidrocarburos también son útiles, por ejemplo, como disolventes, aglutinantes, modificadores o en la industria de combustibles.

- 50 La expresión "material de hidrocarburos", tal como se usa en el presente documento se refiere a un compuesto de hidrocarburo, o una mezcla de compuestos de hidrocarburo, derivado de una materia prima renovable (o una fuente renovable). El "material de hidrocarburos" se obtiene normalmente desoxigenando una materia prima renovable (la materia prima renovable procedente de una fuente renovable), y en este caso el material de hidrocarburos contiene compuestos que contienen oxígeno solo como impurezas, generalmente en una cantidad del 3,0 % en peso o menos, preferentemente el 2,0 % en peso o menos, el 1,5 % en peso o menos, el 1,0 % en peso o menos, el 0,8 % en peso o menos, el 0,5 % en peso o menos, o el 0,1 % en peso o menos. Generalmente, es preferente que el material de hidrocarburos contenga compuestos que contienen oxígeno en una cantidad del 6,0 % en peso o menos, preferentemente el 4,0 % en peso o menos, el 3,0 % en peso o menos, el 2,0 % en peso o menos, el 1,5 % en peso o menos, el 1,0 % en peso o menos, el 0,8 % en peso o menos, el 0,5 % en peso o menos, o el 0,1 % en peso o menos.

- 65 La expresión "mezcla de biohidrocarburos" en la presente invención se refiere al producto (hidrocarburo) resultante de la etapa de craqueo, opcionalmente después de la purificación y/o separación. La "mezcla de biohidrocarburos" es una mezcla de hidrocarburos y puede contener otros compuestos (tales como compuestos oxigenados y compuestos

que contienen heteroátomos) como impurezas.

5 Tal como se usa en el presente documento, "materia prima isomérica" se refiere a una composición derivada de una materia prima renovable o de una fuente o fuentes renovables, conteniendo la composición principalmente parafinas, y comprendiendo isoparafinas. De acuerdo con la invención, el contenido de isoparafinas en la materia prima isomérica es de al menos el 60,0 % en peso.

10 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "fracción del rango del gasóleo" se refiere a una fracción o composición que tiene un punto de ebullición que varía de 180 a 360 °C medido de acuerdo con la norma EN ISO 3405:2011. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "fracción del rango de la nafta" se refiere a una fracción o composición que tiene un punto de ebullición que varía de 30 a 180 °C medido de acuerdo con la norma EN ISO-3405 (2011).

15 Tal como se usa en el presente documento, "contenido de parafinas" es el % en peso combinado de n-parafinas e isoparafinas. Tal como se usa en el presente documento, "contenido de isoparafinas" es el % en peso de parafinas ramificadas. La expresión "parafinas ramificadas" (o "isoparafinas ramificadas") se refiere tanto a isoparafinas monorramificadas como a isoparafinas con múltiples ramificaciones.

20 El "grado de isomerización" se utiliza en el presente documento para referirse a la cantidad de parafinas isomerizadas con respecto al contenido total de parafinas en una composición. Dicha cantidad se puede expresar en % en peso.

Materia prima isomérica

25 La materia prima isomérica de la presente invención contiene isoparafinas (i-parafinas) y puede contener parafinas normales (n-parafinas). La materia prima isomérica tiene un alto contenido de parafinas de al menos el 60 % en peso para garantizar la consecución de un alto contenido de olefinas C4 en la etapa de craqueo. La materia prima isomérica comprende preferentemente al menos el 90 % en peso de parafinas. Más preferentemente, la materia prima isomérica comprende al menos el 95 % en peso de parafinas. Lo más preferentemente, la materia prima isomérica contiene al menos el 99 % en peso de parafinas. Componentes distintos de las parafinas, tales como otros hidrocarburos (por ejemplo, aromáticos, naftenos u olefinas), compuestos orgánicos oxigenados (que contienen uno o más átomos de oxígeno) o componentes orgánicos que contienen heteroátomos (que contienen uno o más átomos distintos de carbono, hidrógeno u oxígeno) también pueden estar presentes, aunque su contenido es preferentemente bajo. De manera específica, el contenido total de compuestos orgánicos oxigenados y componentes orgánicos que contienen heteroátomos es preferentemente inferior al 3,0 % en peso.

35 Las isoparafinas de la materia prima isomérica pueden comprender isoparafinas con múltiples ramificaciones e isoparafinas monorramificadas y preferentemente comprenden ambas. Las isoparafinas monorramificadas son parafinas (alcanos no cíclicos) que tienen una cadena lateral o ramificación. Las isoparafinas con múltiples ramificaciones, también denominadas como isoparafinas multirramificadas, son parafinas (alcanos no cíclicos) que tienen al menos dos cadenas laterales o ramificaciones. Dichas isoparafinas con múltiples ramificaciones pueden tener dos, tres o más cadenas laterales o ramificaciones. En una realización preferente, las isoparafinas monorramificadas son isoparafinas sustituidas con monometilo, es decir, isoparafinas que tienen una cadena lateral o ramificación de metilo. Las isoparafinas de múltiples ramificaciones son preferentemente isoparafinas al menos sustituidas con dimetilo., preferentemente sustituidas con dimetilo, con trimetilo o con (metilo) superiores, es decir, alcanos superiores no cíclicos sustituidos con dimetilo, con trimetilo o con (metilo) superiores.

El rendimiento combinado de olefinas C4 de la etapa de craqueo térmico se promueve mediante el uso de una materia prima isomérica que contiene al menos el 60 % en peso de isoparafinas.

50 En la presente invención, el contenido de isoparafinas en la materia prima isomérica es de al menos el 60 % en peso. El empleo de una materia prima isomérica que tiene un alto contenido de isoparafinas garantiza un buen rendimiento de olefinas C4 en la etapa de craqueo y, por lo tanto, permite una producción eficiente de los productos químicos (componentes) de alta calidad de la presente invención.

55 En la presente invención, las isoparafinas comprenden isoparafinas multirramificadas. Las isoparafinas contienen >30 % en peso, preferentemente >40 % en peso, más preferentemente >50 % en peso, incluso más preferentemente >55 % en peso, o >60 % en peso de isoparafinas multirramificadas. Es preferente además que las isoparafinas contengan predominantemente (>50 % en peso, preferentemente >55 % en peso, más preferentemente >60 % en peso) de isoparafinas multirramificadas. Se ha descubierto que un aumento de la cantidad de isoparafinas multirramificadas promueve la formación de olefinas C4 en el proceso de craqueo térmico.

El resto de las parafinas de la materia prima isomérica son n-parafinas. Dicho de otro modo, las parafinas de la materia prima isomérica que no son isoparafinas son n-parafinas.

65 Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que durante la isomerización la sustitución, particularmente la sustitución con monometilo, es más probable en el segundo átomo de carbono de la cadena de carbono lineal, y que la sustitución

del segundo carbono promueve la formación de propeno debido a que los enlaces de carbono terciarios son más propensas a craquearse. Las n-parafinas lineales tienden a craquearse para dar moléculas de eteno, mientras que las isoparafinas de alta ramificación, es decir, isoparafinas multirramificadas, favorecen la formación de propeno pero también de isobuteno y otros componentes más pesados. Se ha observado que la monorramificación promueve el rendimiento de propeno mientras la formación de hidrocarburos C4+ se mantiene baja. Por consiguiente, es preferente en la presente invención que el contenido de isoparafinas multirramificadas en la materia prima isomérica sea alto.

En la presente invención, la cantidad total (% en peso) de parafinas en la materia prima isomérica se determina con respecto a todo el material orgánico que se alimenta al craqueador (con respecto a todo el material orgánico de la materia prima isomérica). Las cantidades (% en peso) de isoparafinas, n-parafinas, isoparafinas monorramificadas e isoparafinas con múltiples ramificaciones se determinan con respecto al contenido total de parafinas en la materia prima isomérica.

Las cantidades (% en peso) de isoparafinas (isoparafinas monorramificadas e isoparafinas con múltiples ramificaciones) y n-parafinas se pueden determinar mediante análisis GC-FID, tal como se explica en los ejemplos, o mediante cualquier otro método adecuado. En general, en la presente invención se puede utilizar cualquier materia prima isomérica tal como se define anteriormente. No obstante, cabe destacar una fracción de parafinas específica. Esta fracción comprende más del 50 % en peso, preferentemente el 75 % en peso o más, más preferentemente el 90 % en peso o más de hidrocarburos C10-C20 (basado en los componentes orgánicos). El contenido de hidrocarburos pares en el rango C10-C20 (es decir, C10, C12, C14, C16, C18 y C20) es preferentemente más del 50 % en peso. La fracción contiene el 1,0 % en peso o menos, preferentemente el 0,5 % en peso o menos, más preferentemente el 0,2 % en peso o menos de compuestos aromáticos, y menos de 2,0, preferentemente el 1,0 % en peso o menos, más preferentemente el 0,5 % en peso o menos de olefinas, el 5,0 % en peso o menos, preferentemente el 2,0 % en peso o menos de naftenos (alcanos cíclicos), el 1,0 % en peso o menos, preferentemente el 0,2 % en peso o menos, más preferentemente el 0,1 % en peso o menos de compuestos oxigenados y el 1,0 % en peso o menos, preferentemente el 0,5 % en peso o menos, más preferentemente el 0,2 % en peso o menos de compuestos que contienen heteroátomos. Una cantidad baja de compuestos aromáticos, olefinas y naftenos en la alimentación del craqueo térmico mejora la distribución de productos del proceso de craqueo. Dicho de otro modo, cuanto menor sea la cantidad (% en peso) de compuestos aromáticos, olefinas y naftenos en la alimentación del craqueo térmico, mejor será la distribución de productos del proceso de craqueo. "Mejor distribución de productos" se refiere en este contexto a una distribución de productos que contiene más productos de alto valor.

En cualquier caso, la materia prima isomérica contiene preferentemente como máximo el 1 % en peso de oxígeno basado en todos los elementos que constituyen la materia prima isomérica, determinado mediante análisis elemental. Un bajo contenido de oxígeno de la materia prima isomérica (la materia orgánica alimentada al craqueo térmico) permite realizar el craqueo de una manera más controlada, lo que da como resultado una distribución más favorable de productos.

La materia prima isomérica puede ser una mezcla de materiales procedentes de fuentes renovables y materiales de origen fósil, tal como la nafta fósil, aunque preferentemente contiene al menos el 20 % en peso de componentes renovables, más preferentemente al menos el 50 % en peso o al menos el 80 % en peso, y puede ser una materia prima isomérica totalmente (100 %) renovable.

Los átomos de carbono de origen renovable comprenden un mayor número de isótopos ^{14}C en comparación con los átomos de carbono de origen fósil. Por consiguiente, es posible distinguir entre una composición de parafinas renovable (isomérica) y composiciones de parafinas derivadas de fuentes fósiles mediante análisis de la proporción de isótopos ^{12}C y ^{14}C . Por lo tanto, se puede usar una relación particular de dichos isótopos como "marcador" para identificar una composición de parafinas (isoméricas) renovable y diferenciarla de composiciones de parafinas no renovables. La relación de isótopos no cambia en el curso de las reacciones químicas.

Materia prima renovable

En la presente invención, la materia prima isomérica puede derivar de una materia prima renovable como fuente renovable. La materia prima isomérica puede derivar además de una materia prima renovable que a su vez procede de una fuente renovable.

La materia prima renovable puede ser la fuente renovable (es decir, ambos materiales pueden ser el mismo) o la materia prima renovable puede derivar de la fuente renovable mediante purificación. Por otra parte, la materia prima renovable puede ser una mezcla de materiales procedentes de la fuente renovable y materiales de origen fósil, tal como la nafta fósil, aunque preferentemente contiene al menos el 20 % en peso de componentes renovables, más preferentemente al menos un el 50 % en peso o al menos el 80 % en peso, y puede ser una materia prima totalmente (100 %) renovable. En este sentido, la fuente renovable puede ser una o más fuentes renovables, es decir, la materia prima renovable puede comprender materiales procedentes de diferentes fuentes renovables, que en el presente documento se denominan simplemente "fuente renovable".

La materia prima renovable puede derivar de cualquier origen renovable, tales como materiales derivados de plantas

(por ejemplo, madera o material de celulosa) o animales (por ejemplo, grasa animal, tal como manteca de cerdo, sebo o grasa láctea), incluyendo hongos, levaduras, algas y bacterias. Dichas plantas y fuentes microbianas (incluyendo levaduras y bacterias) se pueden manipular genéticamente. Preferentemente, la materia prima renovable comprende, o deriva de, aceite (en particular aceite graso), tal como aceite vegetal o de plantas, incluyendo aceite a base de

5 madera, aceite animal, aceite de pescado, aceite de algas y/o aceite microbiano, grasa, tal como grasa vegetal o de plantas, grasa animal y/o grasa de pescado, grasas recicladas de la industria alimentaria, y/o combinaciones de estos. La materia prima renovable puede comprender, o derivar de, cualquier otro origen que se pueda someter a métodos de gasificación de biomasa o de biomasa a líquido (BTL).

10 La materia prima renovable se puede someter a un pretratamiento opcional antes de la preparación de un material de hidrocarburos o de una materia prima isomérica renovable. Dicho pretratamiento puede comprender una purificación y/o una modificación química, tal como una saponificación o una transesterificación. Si la materia prima renovable es un material sólido (en condiciones ambientales), es útil modificar químicamente el material para obtener una materia prima renovable líquida. En una realización preferente, la materia prima renovable es una materia prima renovable

15 líquida (en condiciones ambientales).

Preferentemente, la materia prima renovable es una materia prima que contiene oxígeno, tal como un aceite y/o una grasa. Los uno o más aceites y/o la una o más grasas son particularmente preferentes porque estas materias primas tienen una longitud (o distribución) del número de carbonos bastante bien definida y, por lo tanto, permiten una buena optimización de las condiciones de procesamiento. Preferentemente, la materia prima renovable comprende al menos uno de aceite vegetal, grasa vegetal, aceite animal y grasa animal. Estos materiales son particularmente preferentes, puesto que permiten proporcionar una materia prima renovable que tiene una composición predecible que puede ajustarse según sea necesario mediante la selección apropiada y/o la mezcla del uno o más aceites y/o la una o más grasas naturales.

25 **Material de hidrocarburos**

La materia prima isomérica de la presente invención se puede proporcionar isomerizando un material de hidrocarburos obtenido de la materia prima renovable y/o de una fuente renovable.

30 Generalmente, el material de hidrocarburos se puede producir a partir de la materia prima renovable utilizando cualquier método conocido. En la solicitud de patente europea EP 1741768 A1 se proporcionan ejemplos específicos de un método para producir el material de hidrocarburos. También se pueden emplear otros métodos, en particular, se puede seleccionar otro método BTL (biomasa a líquido), por ejemplo, gasificación de biomasa seguida de un método de Fischer-Tropsch.

35

En la presente invención, es preferente que el material de hidrocarburos se prepare a partir de una materia prima (o fuente) renovable mediante una etapa de provisión que comprende someter la materia prima renovable a un tratamiento de desoxigenación (etapa de desoxigenación). Este procedimiento es particularmente favorable para una materia prima (o fuente) renovable que tiene un alto contenido de oxígeno, tal como una materia prima que comprende ácidos grasos o derivados de ácidos grasos, tales como triglicéridos, o una combinación de estos.

40

En la presente invención, el método de desoxigenación no está particularmente limitado y se puede emplear cualquier método adecuado. Los métodos adecuados son, por ejemplo, hidrotatamiento, tal como hidrodeseoxigenación (HDO), hidrodeseoxigenación catalítica (HDO catalítica), craqueo catalítico (CC), o una combinación de estos. Otros métodos adecuados incluyen reacciones de descarboxilación y descarbonilación, ya sean solos o combinados con un hidrotatamiento. Cuando el método de desoxigenación es, por ejemplo, craqueo catalítico, las condiciones de craqueo se pueden ajustar de manera que se obtenga una materia prima isomérica sin necesidad de una etapa de isomerización adicional.

45

Preferentemente, el tratamiento de desoxigenación, al que se somete la materia prima renovable, es un hidrotatamiento. Más preferentemente, la materia prima renovable se somete a hidrodeseoxigenación (HDO) que utiliza preferentemente un catalizador de HDO. La HDO catalítica es la forma más común de eliminar oxígeno y ha sido ampliamente estudiada y optimizada. Sin embargo, la presente invención no se limita a ella. Como catalizador de HDO, se puede usar un catalizador de HDO que comprende un metal de hidrogenación soportado sobre un soporte. Ejemplos incluyen un catalizador de HDO que comprende un metal de hidrogenación seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos. Como soporte es adecuada la alúmina o la sílice, entre otros. La etapa de hidrodeseoxigenación se puede realizar, por ejemplo, a una temperatura de 100-500 °C y a una presión de 1-15 MPa (10-150 bar) (absoluta).

50

La preparación de un material de hidrocarburos a partir de la materia prima renovable puede comprender una etapa de hidrocraqueo de hidrocarburos de la materia prima renovable (después del hidrotatamiento opcional). Por lo tanto, la longitud de cadena del material de hidrocarburos se puede ajustar y la distribución de productos de la mezcla de biohidrocarburos obtenida mediante el craqueo de la materia prima isomérica (el material de hidrocarburos después de la isomerización opcional) se puede controlar indirectamente.

55

60

65

Como en el caso de la materia prima renovable, el material de hidrocarburos puede ser una mezcla de materiales procedentes de la fuente renovable y materiales de origen fósil, tal como la nafta fósil, aunque preferentemente contiene al menos el 20 % en peso de componentes renovables, más preferentemente al menos el 50 % en peso o al menos el 80 % en peso y puede ser un material de hidrocarburo totalmente (100 %) renovable.

5

Etapa de isomerización

La materia prima isomérica (renovable) de la presente invención se puede proporcionar sometiendo al menos los alcanos de cadena lineal de un material de hidrocarburos a un tratamiento de isomerización para preparar la materia prima isomérica. El material de hidrocarburos deriva de una materia prima (o fuente) renovable y es preferentemente el material de hidrocarburos descrito anteriormente.

10

El tratamiento de isomerización provoca la ramificación de las cadenas de los hidrocarburos, es decir, la isomerización del material de hidrocarburos. Los hidrocarburos isoméricos o isoparafinas, formados por el tratamiento de isomerización pueden tener una o más cadenas laterales o ramificaciones. En una realización preferente, las isoparafinas formadas tienen una o más ramificaciones C1-C9, preferentemente ramificaciones C1-C2. Normalmente, la isomerización del material de hidrocarburos produce principalmente ramificaciones de metilo.

15

La severidad de las condiciones de isomerización y la selección del catalizador controlan la cantidad de ramificaciones de metilo formadas y la distancia entre ellas y, por lo tanto, influyen en la distribución de productos obtenidos después del craqueo térmico. Los actuales inventores han descubierto que el contenido de isoparafinas en la materia prima isomérica influye significativamente en el rendimiento de olefinas C4 en la etapa de craqueo térmico. Proporcionar una materia prima isomérica que contenga al menos el 60 % en peso de isoparafinas garantiza un buen rendimiento de olefinas C4 en el producto de craqueo. Adicionalmente, las cantidades y la proporción de isoparafinas monorramificadas (por ejemplo, sustituidas con monometilo) e isoparafinas con múltiples ramificaciones influyen en el rendimiento de olefinas C4 en la etapa de craqueo térmico (en menor medida). Dicho de otro modo, proporcionar una materia prima isomérica que tenga un alto contenido total de isoparafinas y que tenga al mismo tiempo un alto grado de isoparafinas multirramificadas puede aumentar aún más el rendimiento de olefinas C4 y, por tanto, la eficiencia general del presente método.

20

25

30

Proporcionar la materia prima isomérica renovable comprende preferentemente someter al menos una parte de los alcanos de cadena lineal (n-parafinas) del material de hidrocarburos a un tratamiento de isomerización y, opcionalmente, controlar la producción de isoparafinas monorramificadas y con múltiples ramificaciones, para preparar la materia prima isomérica. Los alcanos de cadena lineal (o una porción de los alcanos de cadena lineal) se pueden separar del resto del material de hidrocarburos, los alcanos de cadena lineal separados se pueden someter después a un tratamiento de isomerización y, opcionalmente, se pueden reunir con el resto del material de hidrocarburos. En una realización de la etapa de provisión, una porción de los alcanos de cadena lineal se separa del resto del material de hidrocarburos, los alcanos de cadena lineal separados se someten después a un tratamiento de isomerización y se reúnen después con el resto del material de hidrocarburos. Como alternativa, todo el material de hidrocarburos se puede someter al tratamiento de isomerización.

35

40

La etapa de isomerización se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de isomerización y, opcionalmente, en presencia de hidrógeno añadido al proceso de isomerización. Catalizadores de isomerización adecuados contienen un tamiz molecular y/o un metal seleccionado entre el grupo VIII de la tabla periódica y opcionalmente un soporte. Preferentemente, el catalizador de isomerización contiene SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o ferrierita, y Pt, Pd o Ni y Al_2O_3 o SiO_2 . Catalizadores de isomerización normales son, por ejemplo, Pt/SAPO-11/ Al_2O_3 , Pt/ZSM-22/ Al_2O_3 , Pt/ZSM-23/ Al_2O_3 y Pt/SAPO-11/ SiO_2 . Los catalizadores se puede usar solos o combinados. La presencia de hidrógeno añadido es particularmente preferente para reducir la desactivación del catalizador. El catalizador de isomerización es preferentemente un catalizador bifuncional de un metal noble, tal como un catalizador de Pt-SAPO y/o Pt-ZSM, que se utiliza en combinación con hidrógeno. La etapa de isomerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 200-500 °C, preferentemente 280-400 °C, y a una presión de 2-15 MPa (20-150 bar), preferentemente 3-10 MPa (30-100 bar) (absoluta). La etapa de isomerización puede comprender etapas intermedias adicionales tales como una etapa de purificación y una etapa de fraccionamiento.

45

50

De manera circunstancial, el tratamiento de isomerización es una etapa que sirve principalmente para isomerizar el material de hidrocarburos. Es decir, aunque la mayor parte de las conversiones térmicas o catalíticas (tales como la HDO) dan como resultado un grado menor de isomerización (por lo general inferior al 5 % en peso), la etapa de isomerización que puede emplearse en la presente invención es una etapa que conduce a un aumento significativo del contenido de isoparafinas. El tratamiento de isomerización también puede ser una etapa que comprende controlar las cantidades de isoparafinas monorramificadas y con múltiples ramificaciones en la materia prima isomérica preparada.

55

60

Es preferente que el contenido de isoparafinas (% en peso) aumente mediante el tratamiento de isomerización en al menos 10 puntos porcentuales, más preferentemente al menos 20 puntos porcentuales, e incluso más preferentemente al menos 40 puntos porcentuales. De manera más específica, suponiendo que el contenido de isoparafinas del material de hidrocarburos (material orgánico en el componente líquido) es del 1 % en peso, entonces

65

el contenido de isoparafinas del producto intermedio después de la isomerización (por ejemplo, la materia prima isomérica) es lo más preferentemente de al menos el 85 % en peso (un aumento de 84 puntos porcentuales).

5 Aunque el grado de isomerización no está particularmente limitado y puede alcanzar el 100 % en peso, normalmente es más eficaz limitar el grado de isomerización al 99 % en peso o menos, que resulta por lo tanto preferente.

10 El contenido de isoparafina se puede controlar mediante las condiciones de la reacción de isomerización tales como la temperatura, la presión, el tiempo de residencia y el contenido de hidrógeno. La isomerización moderada del material de hidrocarburos da como resultado un contenido bastante bajo de isoparafinas (de aproximadamente el 50 % en peso), un elevado número de isoparafinas monorramificadas y un contenido relativamente bajo de otras parafinas ramificadas. En la presente invención, por consiguiente, es preferente emplear condiciones de isomerización más severas.

15 Como alternativa, o además, es posible llevar a cabo una reiseromerización, es decir, enviar la totalidad o una parte (preferentemente al menos una parte que contiene más del 20 % en peso de n-parafinas) del efluente de una primera etapa de isomerización a una segunda etapa de isomerización. En este caso, la primera etapa de isomerización y la segunda etapa de (re)isomerización se denominan comúnmente "etapa de isomerización".

20 Una materia prima isomérica obtenida mediante un tratamiento de isomerización tal como se describe anteriormente se puede alimentar directamente al procedimiento de craqueo térmico. En caso de que se hayan separado n-parafinas de un material de hidrocarburos que contiene n-parafinas e isoparafinas, la materia prima isomérica obtenida mediante un tratamiento de isomerización (del material de n-parafinas) se puede volver a reunir directamente con el resto del material de hidrocarburos (es decir, la parte que ya tiene un alto contenido de isoparafinas) y se puede alimentar después directamente al procedimiento de craqueo térmico. Es decir, no es necesaria ninguna purificación después de la etapa de isomerización, de modo que la eficiencia del proceso se puede mejorar aún más.

30 La etapa de hidrot ratamiento y la etapa de isomerización se pueden realizar en el mismo reactor. Como alternativa, la etapa de hidrot ratamiento y la etapa de isomerización se pueden realizar en reactores separados. El agua y los gases ligeros, tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano, etano y propano, se pueden separar de la composición hidrot ratada o hidrocraqueada y/o de la materia prima isomérica con cualquier medio convencional, tales como destilación, antes del craqueo térmico. Después o junto con la retirada del agua y los gases ligeros, la composición se puede fraccionar en una o más fracciones, cada una de las cuales se puede proporcionar como materia prima isomérica en la etapa de craqueo térmico. El fraccionamiento se puede realizar mediante cualquier medio convencional, tal como la destilación. Por otra parte, la materia prima isomérica se puede purificar opcionalmente. La purificación y/o el fraccionamiento permite un mejor control de las propiedades de la materia prima isomérica y, por tanto, de las propiedades de la mezcla de biohidrocarburos producida en la etapa de craqueo térmico.

40 En la presente invención es preferente que una materia prima renovable que comprende al menos uno de aceite vegetal, grasa vegetal, aceite animal y grasa animal se someta a hidrot ratamiento e isomerización, en donde la producción de isoparafinas monorramificadas y con múltiples ramificaciones se controla durante el tratamiento de isomerización, con el fin de preparar una materia prima isomérica. Preferentemente, la materia prima isomérica comprende al menos una de una fracción del rango del gasóleo (punto de ebullición: 180-360 °C, medido de acuerdo con la norma EN ISO-3405 (2011)) y una fracción del rango de la nafta (punto de ebullición: 30-180 °C, medido de acuerdo con la norma EN ISO-3405 (2011)). En una realización, la materia prima isomérica comprende la fracción del rango del gasóleo. En una realización alternativa, la materia prima isomérica comprende la fracción del rango de la nafta. La materia prima isomérica que comprende la fracción del rango del gasóleo y/o la fracción del rango de la nafta se someten a continuación a un craqueo térmico, preferentemente un craqueo con vapor. Es decir, en una realización, solo la fracción del rango del gasóleo se somete a craqueo térmico, en donde una realización alternativa comprende someter solo la fracción del rango de la nafta a craqueo térmico. En otra realización más, una mezcla de la fracción del rango del gasóleo y la fracción del rango de la nafta se somete a craqueo térmico. Lo más preferentemente, la fracción del rango del gasóleo se somete a craqueo térmico.

50 El uso de estas fracciones, en particular dichas fracciones derivadas de aceites y/o grasas renovables, permite un buen control de la composición de la materia prima isomérica y, por tanto, de la mezcla de biohidrocarburos producida mediante la etapa de craqueo de la invención. El craqueo térmico de dicha fracción o fracciones proporciona una distribución deseable de productos en la etapa de craqueo térmico.

Craqueo térmico

60 Preferentemente, el craqueo térmico de la etapa de craqueo del método de acuerdo con la invención es craqueo con vapor. Las instalaciones de craqueo con vapor se utilizan ampliamente en la industria petroquímica y las condiciones de procesamiento son bien conocidas, que requieren así solo unas pocas modificaciones de los procesos establecidos. Un craqueador (vapor) de nafta convencional, es decir, un craqueador habitualmente utilizado para craquear térmicamente nafta fósil, se utiliza preferentemente para llevar a cabo la etapa de craqueo térmico. El craqueo térmico se lleva a cabo preferentemente sin catalizador. Sin embargo, aditivos, tales como disulfuro de dimetilo (DMDS), se pueden usar en la etapa de craqueo para reducir la formación de coque.

Se puede obtener un buen rendimiento de olefinas C4 cuando se realiza la etapa de craqueo térmico a una COT seleccionada entre un amplio intervalo de temperaturas. La COT suele ser la temperatura más alta en el craqueador. En la presente invención, el craqueo térmico de la materia prima isomérica renovable se realiza preferentemente a una temperatura de salida del serpentín (COT) seleccionada del intervalo de 720 °C a 880 °C. Dado que el rendimiento de olefinas C4 tiende a disminuir con una COT más alta, la COT es preferentemente de 860 °C o inferior, más preferentemente de 850 °C o inferior, de 840 °C o inferior, o de 830 °C o inferior. Para garantizar un craqueo suficiente, la COT es preferentemente de al menos 720 °C, más preferentemente al menos 740 °C, al menos 760 °C, al menos 780 °C o al menos 800 °C.

En una realización preferente, la COT se selecciona en un intervalo de 780 °C a 840 °C. La COT se selecciona aún más preferentemente se selecciona en un intervalo de 800 °C a 830 °C. El craqueo térmico se puede realizar a una COT de aproximadamente 820 °C. La COT puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 810 °C, 815 °C, 820 °C, 825 °C u 830 °C. Temperaturas seleccionadas de la parte inferior de los intervalos de temperatura anteriores, especialmente temperaturas inferiores a 800 °C, pueden aumentar la cantidad en % en peso de eductos sin reaccionar. Sin embargo, reciclar los reactivos no convertidos al craqueo térmico permite un rendimiento global muy alto del proceso.

El craqueo térmico comprende preferentemente craqueo con vapor. El craqueo con vapor se realiza preferentemente con una relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica (caudal de H₂O [kg/h] / caudal de iso-HC [kg/h]) de 0,05 a 1,20, más preferentemente de 0,05 a 1,10. En una realización preferente, la relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica se selecciona de 0,10 a 1,00. Aún en una realización preferente, la relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica se selecciona de 0,20 a 0,80. Incluso más preferentemente, la relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica se selecciona de 0,25 a 0,70. Aún más preferentemente, la relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica se selecciona de 0,25 a 0,60. Es particularmente favorable una relación de caudal seleccionada en el intervalo de 0,30 a 0,50, ya que permite la producción de los productos deseados con alto rendimiento. Por tanto, aún más preferentemente, la relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica se selecciona de 0,30 a 0,50.

En general, la presión de salida del serpentín en la etapa de craqueo térmico puede estar en el intervalo de 0,09 a 0,30 MPa (0,9 a 3,0 bar) (absoluto), preferentemente al menos 0,1 MPa (1,0 bar), más preferentemente al menos 0,11 MPa (1,1 bar) o 0,12 MPa (1,2 bar) y preferentemente como máximo 0,25 MPa (2,5 bar), más preferentemente como máximo 0,22 MPa (2,2 bar), o 0,20 MPa (2,0 bar).

Preferentemente, el craqueo con vapor se realiza a una relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica (caudal de H₂O [kg/h] / caudal de iso-HC [kg/h]) de 0,30 a 0,50, y a una COT seleccionada del intervalo de 800 a 820 °C. En una realización adicional, el craqueo con vapor se realiza a una relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica (caudal de H₂O [kg/h] / caudal de iso-HC [kg/h]) de 0,30 a 0,50, y a una COT seleccionada del intervalo de 800 a 840 °C.

Productos del craqueo

La expresión "productos del craqueo" puede referirse a productos obtenidos directamente después de una etapa de craqueo térmico, o a sus derivados, es decir, "productos del craqueo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a la mezcla de biohidrocarburos. El producto de craqueo comprende al menos olefinas C4 en la mezcla de biohidrocarburos. "Obtenido directamente después de una etapa de craqueo térmico" abarca etapas opcionales de separación y/o purificación. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "producto del craqueo" también puede referirse a la mezcla de biohidrocarburos obtenida directamente después de la etapa de craqueo térmico en su totalidad (es decir, sin purificación o separación).

Los productos de craqueo pueden incluir uno o más de los siguientes productos de craqueo.

La presente invención permite obtener una mezcla de biohidrocarburos que tiene un buen rendimiento de olefinas C4 mediante craqueo térmico de la materia prima isomérica. Las olefinas C4, y en particular el isobuteno, son muy adecuadas para la producción de materias primas petroquímicas, en particular como monómeros o precursores de monómeros en la industria de polímeros y como precursores de componentes de gasolina de sustitución directa de alta calidad.

Los productos de craqueo pueden incluir uno o más de hidrógeno, metano, etano, eteno, propano, propeno, propadieno, butano y butileno, tales como butenos, isobuteno y butadieno, hidrocarburos C5+, tales como compuestos aromáticos, benceno, tolueno, xilenos, y parafinas y olefinas C5-C18, y sus derivados.

Tales derivados son, por ejemplo, derivados de metano, derivados de eteno, derivados de propeno, derivados de benceno, derivados de tolueno, y derivados de xileno, y sus derivados.

Los derivados de metano incluyen, por ejemplo, amoníaco, metanol, fosgeno, hidrógeno, oxoquímicos y sus derivados,

tales como derivados de metanol. Los derivados de metanol incluyen, por ejemplo, metacrilato de metilo, polimetacrilato de metilo, formaldehído, resinas fenólicas, poliuretanos, metil-*terc*-butil éter y sus derivados.

5 Los derivados de eteno incluyen, por ejemplo, óxido de etileno, dicloruro de etileno, acetaldehído, etilbenceno, alfa-olefinas y polietileno, y sus derivados, tales como derivados de óxido de etileno, derivados de etilbenceno y derivados de acetaldehído. Los derivados de óxido de etileno incluyen, por ejemplo, etilenglicoles, éteres de etilenglicol, acetatos de éteres de etilenglicol, poliésteres, etanolaminas, carbonatos de etilo y sus derivados. Los derivados de etilbenceno incluyen, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo butadieno estireno, resina de estireno-acrilonitrilo, poliestireno, poliésteres insaturados y caucho de estireno-butadieno y sus derivados. Los derivados de acetaldehído incluyen, por ejemplo, 10 ácido acético, monómero de acetato de vinilo, polímeros de acetato de polivinilo y sus derivados. Los derivados de alcohol etílico incluyen, por ejemplo, etil aminas, acetato de etilo, acrilato de etilo, elastómeros de acrilato, caucho sintético y sus derivados. Por otra parte, los derivados de eteno incluyen polímeros, tales como cloruro de polivinilo, alcohol polivinílico, poliéster tal como tereftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno y sus derivados.

15 Los derivados de propeno incluyen, por ejemplo, isopropanol, acrilonitrilo, polipropileno, óxido de propileno, ácido acrílico, cloruro de alilo, oxoalcoholes, cumenos, acetona, acroleína, hidroquinona, isopropilfenoles, 4-hetilpenteno-1, alquilatos, butiraldehído, elastómeros de etileno-propileno y sus derivados. Los derivados de óxido de propileno incluyen, por ejemplo, carbonatos de propileno, alcoholes alílicos, isopropanolaminas, propilenglicoles, éteres de glicol, polioles de poliéter, polioxipropilenaminas, 1,4-butanodiol y sus derivados. Los derivados de cloruro de alilo 20 incluyen, por ejemplo, epiclorhidrina y resinas epoxi. Los derivados de isopropanol incluyen, por ejemplo, acetona, acetato de isopropilo, isoforona, metacrilato de metilo, polimetacrilato de metilo y sus derivados. Los derivados de butiraldehído incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, isobutanol, acetato de isobutilo, n-butanol, acetato de n-butilo, etilhexanol y sus derivados. Los derivados de ácido acrílico incluyen, por ejemplo, ésteres de acrilato, poliacrilatos y polímeros que absorben agua, tales como súper absorbentes y sus derivados.

25 Los derivados de butileno incluyen, por ejemplo, alquilatos, metil *terc*-butil éter, etil *terc*-butil éter, copolímero de polietileno, polibutenos, valeraldehído, óxido de 1,2-butileno, propileno, octenos, alcohol *sec*-butilíco, caucho de butileno, metacrilato de metilo, isobutilenos, poliisobutilenos, fenoles sustituidos, tales como *p-terc*-butilfenol, *di-terc*-butil-*p*-cresol y 2,6-*di-terc*-butilfenol, polioles y sus derivados. Otros derivados de butadieno pueden ser caucho de estireno butileno, polibutadieno, nitrilo, policloropreno, adiponitrilo, acrilonitrilo butadieno estireno, látex de copolímero de estireno-butadieno, copolímeros de bloques de estireno, caucho de estireno-butadieno.

30 Los derivados de benceno incluyen, por ejemplo, etilbenceno, estireno, cumeno, fenol, ciclohexano, nitrobenzono, alquilbenceno, anhídrido maleico, clorobenceno, ácido bencenosulfónico, bifenilo, hidroquinona, resorcinol, poliestireno, resina de estireno-acrilonitrilo, caucho de estireno-butadieno, resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímeros de bloques de estireno, bisfenol A, policarbonato, diisocianato de metil difenilo y sus derivados. Los derivados de ciclohexano incluyen, por ejemplo, ácido adípico, caprolactama y sus derivados. Los derivados de nitrobenzono incluyen, por ejemplo, anilina, diisocianato de metil difenilo, poliisocianatos y poliuretanos. Los derivados de alquilbenceno incluyen, por ejemplo, alquilbenceno lineal. Los derivados de clorobenceno incluyen, por ejemplo, polisulfona, sulfuro de polifenileno y nitrobenzono. Los derivados de fenol incluyen, por ejemplo, bisfenol A, resinas de aldehído en forma de fenol, mezcla de ciclohexanona-ciclohexenol (aceite KA), caprolactama, poliamidas, alquilfenoles, tales como *p*-nonoilfenol y *p*-dodecilfenol, *orto*-xilenol, fosfatos de arilo, *o*-cresol y ciclohexanol. Los derivados de tolueno incluyen, por ejemplo, benceno, xilenos, diisocianato de tolueno, ácido benzoico y sus derivados.

45 Los derivados de xileno incluyen, por ejemplo, diácidos y anhídratos aromáticos, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico y anhídrido ftálico, y ácido ftálico y sus derivados. Los derivados de ácido tereftálico incluyen, por ejemplo, ésteres de ácido tereftálico, tales como tereftalato de dimetilo, y poliésteres, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de politrimetileno, tereftalato de polibutileno y polioles de poliéster. Los derivados de ácido ftálico incluyen, por ejemplo, poliésteres insaturados y plastificantes de PVC. Los derivados del ácido isoftálico incluyen, por ejemplo, 50 poliésteres insaturados, copolímeros de tereftalato de polietileno y polioles de poliéster.

Tal como ya se ha mencionado anteriormente, la mezcla de biohidrocarburos obtenida en la etapa de craqueo de la presente invención es particularmente adecuada como materia prima para la petroquímica convencional y, en particular, la industria de polímeros. De manera específica, la mezcla de biohidrocarburos muestra una distribución de 55 productos que es similar, e incluso favorable, a la distribución de productos obtenidos del craqueo térmico (vapor) de materia prima convencional (fósil). Por lo tanto, el uno o más biohidrocarburos contenidos en la mezcla de biohidrocarburos se pueden añadir a la cadena de valor añadido conocida sin que se requieran modificaciones significativas de los procesos de producción. En efecto, de este modo es posible producir, por ejemplo, polímeros derivados exclusivamente de materiales o materias primas renovables.

60 Los productos de craqueo de la presente invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones. Tales aplicaciones son, por ejemplo, electrónica de consumo, materiales compuestos, de automoción, envasado, equipo médico, sustancias agroquímicas, refrigerantes, calzado, de papel, recubrimientos, adhesivos, tintas, productos farmacéuticos, aparatos eléctricos y electrónicos, equipamiento deportivo, productos desechables, pinturas, tejidos, 65 super absorbentes, construcción y edificación, combustibles, detergentes, muebles, ropa de deporte, disolventes, plastificantes y tensioactivos.

Etapa de reacción

5 La etapa de reacción de la presente invención es una etapa de someter al menos parte de las olefinas C4 obtenidas en la etapa de craqueo a una reacción para producir el uno o más componentes renovables. La reacción puede comprender hacer reaccionar las olefinas C4 con otros componentes o con ellas mismas.

10 En una realización preferente, al menos parte de las olefinas C4 se hacen reaccionar para producir componentes de gasolina de sustitución directa.

10 Como alternativa, o además, al menos parte de las olefinas C4 se puede hacer reaccionar para producir un monómero (o mezcla de monómeros) para la industria de polímeros o se puede usar directamente para producir un polímero, opcionalmente junto con otros monómeros (renovables o convencionales).

15 La etapa de reacción puede comprender particularmente una etapa de someter al menos una de las olefinas C4, preferentemente al menos uno de 1-buteno, (Z)-2-buteno y (E)-2-buteno, a una reacción de alquilación. La reacción de alquilación puede comprender una reacción entre la al menos una olefina C4 y un alcano C4 o C5, preferentemente un isoalcano. El alcano C4 puede ser preferentemente isobutano. El alcano C5 puede ser preferentemente isopentano y/o neopentano.

20 En particular, la reacción de alquilación comprende preferentemente una reacción entre la al menos una de las olefinas C4 e isobutano para producir isoocetano.

25 La etapa de reacción puede comprender además una etapa de someter al menos el butadieno contenido en las olefinas C4 a hidrogenación selectiva para producir un buteno (monoeno) y emplear el buteno así producido como la al menos una olefina C4, sola o mezclada con una o más de las otras olefinas C4 (excluido el butadieno).

30 La etapa de reacción puede comprender (como alternativa o además) una etapa de someter al menos una parte del isobuteno contenido en las olefinas C4 a una eterificación con un alcohol C1 a C3 para producir un alquil (C1 a C3) *terc*-butil éter.

La etapa de reacción puede comprender una etapa de someter al menos una parte del isobuteno contenido en las olefinas C4 a una eterificación con metanol y/o etanol para producir metil *t*-butil éter (MTBE) y/o etil *t*-butil éter (ETBE).

35 Las reacciones mencionadas anteriormente son particularmente preferentes para producir componentes de gasolina de sustitución directa que tienen un índice de octanaje elevado. En este sentido, el uno o más componentes de gasolina de sustitución directa (componente único o mezcla de componentes) preferentemente tienen un valor de RON de al menos 90, más preferentemente de al menos 95 e incluso más preferentemente de al menos 100.

40 Asimismo, las olefinas C4 (incluido el butadieno) se pueden usar como monómeros o precursores de monómeros en la industria de los polímeros. Por ejemplo, las olefinas C4, y en particular el isobuteno, se pueden hacer reaccionar para producir metacrilato de metilo, caucho de butilo, poliisobutenos y fenoles sustituidos. Como alternativa, o además, estas olefinas C4 se pueden usar para cualquier otro fin comúnmente conocido en petroquímica.

45 Ejemplos

Los ejemplos que ilustran algunas realizaciones de la presente invención se llevaron a cabo utilizando un equipo a escala de laboratorio que se muestra en la figura 1.

50 En el equipo a escala de laboratorio de la figura 1, los hidrocarburos y el agua se proporcionan en los depósitos 2 y 3, respectivamente. El flujo másico se determina mediante una balanza electrónica 1. El agua y los hidrocarburos se bombean a los evaporadores 7 a través de válvulas 6 utilizando una bomba de agua 5 y una bomba peristáltica 4, respectivamente. Los materiales evaporados se mezclan en el mezclador 8 y se alimentan al reactor 9 que tiene sensores para determinar las temperaturas T1 a T8. La presión de entrada del serpentín (CIP) y la presión de salida del serpentín (COP) se determinan mediante sensores (CIP, COP) en las posiciones apropiadas. Los productos de la
55 reacción se introducen en un sistema GC x GC-FID/TOF-MS 13 a través de un horno de muestreo calentado después de haberlos mezclado con un patrón interno 10, cuya cantidad añadida se controla usando un controlador de flujo másico Coriolis 11. La presión interna del sistema de reacción se ajusta usando la válvula de restricción de presión de salida 14. Por otra parte, el intercambiador de calor 15 refrigerado con agua, el separador de gas/líquido 16, el
60 deshidratador 17, un analizador de gas de refinería 18 y un tambor de condensado 19 se proporcionan para analizar y recuperar adicionalmente los productos.

MEDICIÓN DEL GRADO DE ISOMERIZACIÓN

65 Los contenidos de n-parafina e isoparafina en la materia prima isomérica renovable (materia prima isomérica) se analizaron mediante cromatografía de gases (GC). Las muestras se analizaron como tales, sin ningún pretratamiento.

El método es adecuado para hidrocarburos C2-C36. Se identifican n-alcenos y grupos de isoalcenos (C1-, C2-, C3-sustituidos y > C3-sustituidos) usando espectrometría de masas y una mezcla de n-alcenos conocidos en el intervalo de C2-C36. El cromatograma se integra y los compuestos o grupos de compuestos se cuantifican mediante normalización utilizando un factor de respuesta relativo de 1,0 para todos los hidrocarburos. El límite de cuantificación para compuestos individuales fue del 0,01 % en peso. Los ajustes para la determinación de n-parafinas e isoparafinas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Configuraciones de la determinación mediante CG de n-parafinas e isoparafinas

| | CG |
|--------------|--|
| Inyección | inyector con división/sin división División 80:1 (volumen de inyección: 0,2 µl) |
| Columna | DB™-5 (longitud 30 m, d.i. 0,25 m, espesor de fase: 0,25 µm) |
| Gas portador | He |
| Detector | FID (detector de ionización de llama) |
| Programa GC | 30 °C (2 min) - 5 °C/min - 300 °C (30 min), flujo constante 1,1 ml/min) |

10 ANÁLISIS DE LOS EFLUENTES

Ejemplos a escala de laboratorio

15 El análisis de los efluentes de productos de craqueo en ejemplos a escala de laboratorio, es decir, los ejemplos llevados a cabo con el equipo a escala de laboratorio de la figura 1, se realizó utilizando el procedimiento descrito por Pyl *et al.* (Pyl, S. P.; Schietekat, C. M.; Van Geem, K. M.; Reyniers, M.-F.; Vercammen, J.; Beens, J.; Marin, G. B., "Rapeseed oil methyl ester pyrolysis: On-line product analysis using comprehensive two-dimensional gas chromatography". *J. Chromatogr. A* 2011, 1218, (21), 3217-3223). La cuantificación del efluente del reactor se realizó mediante un patrón externo (N₂) que se añadió al efluente del reactor en el horno de muestreo. Para combinar los datos de los distintos instrumentos, que tienen detectores de conductividad térmica (TCD) y detectores de ionización de llama (FID), se utilizaron múltiples componentes de referencia. Esto se presenta esquemáticamente en la figura 4 y se describe con más detalle a continuación.

25 La fracción del efluente del reactor que contiene los gases permanentes y los hidrocarburos C4 se inyectó en el analizador de gas de refinería (RGA o *refinery gas analyzer*). Las configuraciones del RGA se muestran en la tabla 2. El N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, etano, eteno y acetileno se detectaron con un TCD. El caudal másico de estas especies, dm/dt, se determinó basándose en el caudal másico conocido del patrón externo N₂ usando la siguiente ecuación, donde A_i representa el área de superficie obtenida por el detector. El factor de respuesta para cada especie C₄, f, se determinó utilizando una mezcla de calibración proporcionada por Air Liquide, Bélgica.

30

$$m_i = \frac{f_i A_i}{f_{N_2} A_{N_2}} m_{N_2}$$

El detector FID del RGA analiza hidrocarburos C1 a C4. El metano, detectado en el detector TCD, actuó como patrón interno secundario para cuantificar las otras moléculas detectadas usando la siguiente ecuación:

35

$$m_i = \frac{f_i A_i}{f_{N_2} A_{CH_4}} m_{CH_4}$$

La GC bidimensional completa, conocida como GC x GC-FID, permite la cuantificación de toda la corriente de efluente, aparte del N₂, H₂, CO, CO₂, y H₂O. Se utilizó metano como patrón interno secundario. Las configuraciones del sistema GC x GC se muestran en la tabla 3.

40

Tabla 2 (configuraciones del analizador de gas de refinería, ejemplos a escala de laboratorio):

| | | RGA | | |
|--|--------------|---|--|----------------------------|
| | | canal 1 | canal 2 | canal 3 |
| Detector | | FID, 200 °C | TCD, 160 °C | TCD, 160 °C |
| Inyección (gas) | | 50 µl, 80 °C | 250 µl, 80 °C | 250 µl, 80 °C |
| Gas portador | | He | He | N ₂ |
| Columna | Preanalítica | Rtx™-1 ^a Rt™-A1 BOND ^b | Hayesep™ Q Hayesep™ N Molsieve™ 5A | Hayesep™ T Carbosphere™ |
| Temperatura del horno | | 50 → 120 °C (5 °C/min) | 80 °C | 80 °C |
| ^a dimetilpolisiloxano (Restek), ^b divinilbenceno etilenglicol/dimetilacrilato (Restek) | | | | |

Tabla 3 (configuraciones GC × GC, ejemplos a escala de laboratorio):

| | | GC × GC |
|---|----------------|--|
| Detectores | | FID, 300 °C TOF-MS, 35-400 uma |
| Inyección | Fuera de línea | 0,2 µl, flujo dividido 150 ml/min, 300 °C |
| | en línea | 250 µl (gas), flujo dividido 20 ml/min, 300 °C |
| Gas portador | | He |
| Columna | Primera | Rtx™-1 PONA ^a |
| | Segunda | BPX™-50 ^b |
| Temperatura del horno | Fuera de línea | 40 °C → 250 °C (3 °C/min) |
| | En línea | -40 °C (retención de 4 min) → 40 °C (5 °C/min) → 300 °C (4 °C/min) |
| Periodo de modulación | | 5 s |
| ^a dimetilpolisiloxano (Restek), ^b 50 % fenil polisilfenilensiloxano (SGE) | | |

5 Materia prima isomérica

Composición de materia prima isomérica RC1

Se proporcionó una mezcla (composición isomérica) que comprendía aproximadamente el 53 % en peso de isoparafinas sustituidas con monometilo, aproximadamente el 16 % en peso de isoparafinas multirramificadas y aproximadamente el 31 % en peso de n-parafinas (contenido de isoparafinas: 69 % en peso). La composición de la mezcla se analizó mediante análisis de GC y los resultados se muestran en la tabla 4. La composición corresponde a una composición de hidrocarburos (fracción de gasóleo) derivada de una materia prima renovable que se somete a hidrot ratamiento e isomerización.

Composición de materia prima isomérica RC2

Se proporcionó una mezcla (composición isomérica) que comprendía aproximadamente el 38 % en peso de isoparafinas sustituidas con monometilo, aproximadamente el 55 % en peso de isoparafinas multirramificadas y aproximadamente el 7 % en peso de n-parafinas (contenido de isoparafinas: 93 % en peso). La composición de la mezcla se analizó mediante análisis de GC y los resultados se muestran en la tabla 4. La composición corresponde a una composición de hidrocarburos (fracción de gasóleo) derivada de una materia prima renovable que se somete a hidrot ratamiento e isomerización, aunque se obtuvo una composición que tenía un mayor grado (cantidades en % en peso) de isoparafinas que la composición RC1.

Composición de materia prima isomérica RC3

Se proporcionó una mezcla (composición isomérica) que comprendía aproximadamente el 29% en peso de isoparafinas sustituidas con monometilo, aproximadamente el 66 % en peso de isoparafinas multirramificadas y

aproximadamente el 5 % en peso de n-parafinas (contenido de isoparafinas: 95 % en peso). La composición de la mezcla se analizó mediante análisis de GC y los resultados se muestran en la tabla 4. La composición corresponde a una composición de hidrocarburos (fracción de gasóleo) derivada de una materia prima renovable que se somete a hidrotreamiento e isomerización. La isomerización se realizó de modo que se obtuvo una composición que tenía un mayor grado (cantidades en % en peso) de isoparafinas que las composiciones RC1 y RC2.

Tabla 4: Composición de las muestras de gasóleo isomérico renovable

| Número de carbonos | RC1 | | | RC2 | | | RC3 | | |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | nP | iP (mono) | iP (multi) | nP | iP (mono) | iP (multi) | nP | iP (mono) | iP (multi) |
| 2 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 3 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 4 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,01 |
| 5 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,03 | 0,00 | 0,03 |
| 6 | 0,06 | 0,00 | 0,03 | 0,05 | 0,00 | 0,04 | 0,06 | 0,00 | 0,10 |
| 7 | 0,14 | 0,00 | 0,21 | 0,09 | 0,00 | 0,12 | 0,18 | 0,00 | 0,39 |
| 8 | 0,14 | 0,00 | 0,23 | 0,26 | 0,00 | 0,51 | 0,49 | 0,00 | 1,81 |
| 9 | 0,16 | 0,00 | 0,27 | 0,23 | 0,00 | 0,76 | 0,44 | 0,00 | 2,82 |
| 10 | 0,15 | 0,00 | 0,30 | 0,19 | 0,00 | 0,91 | 0,36 | 0,00 | 3,29 |
| 11 | 0,15 | 0,19 | 0,10 | 0,15 | 0,66 | 0,27 | 0,28 | 0,35 | 1,66 |
| 12 | 0,19 | 0,20 | 0,11 | 0,13 | 0,67 | 0,41 | 0,22 | 1,36 | 3,07 |
| 13 | 0,25 | 0,28 | 0,12 | 0,11 | 0,64 | 0,48 | 0,17 | 1,21 | 2,02 |
| 14 | 0,43 | 0,49 | 0,16 | 0,35 | 0,92 | 0,81 | 0,42 | 1,53 | 2,47 |
| 15 | 5,57 | 6,59 | 1,61 | 1,53 | 5,13 | 4,74 | 1,07 | 5,92 | 6,26 |
| 16 | 9,58 | 15,06 | 3,79 | 1,60 | 11,64 | 14,97 | 0,27 | 5,96 | 10,86 |
| 17 | 5,26 | 10,30 | 2,97 | 1,88 | 7,54 | 7,86 | 0,83 | 8,44 | 12,42 |
| 18 | 8,73 | 19,03 | 5,91 | 0,79 | 10,14 | 21,63 | 0,31 | 4,21 | 17,17 |
| 19 | 0,06 | 0,20 | 0,10 | 0,04 | 0,15 | 0,32 | 0,01 | 0,20 | 0,42 |
| 20 | 0,06 | 0,22 | 0,09 | 0,02 | 0,12 | 0,27 | 0,01 | 0,09 | 0,35 |
| 21 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,05 | 0,06 | 0,00 | 0,04 | 0,05 |
| 22 | 0,01 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,05 | 0,07 | 0,00 | 0,02 | 0,06 |
| 23 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,05 | 0,00 | 0,01 | 0,02 |
| 24 | 0,01 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 0,00 | 0,01 | 0,01 |
| 25 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| > C25 | 0,28 | 0,00 | 0,28 | 0,39 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,15 |
| Total | 30,96 | 52,69 | 16,35 | 7,48 | 37,78 | 54,74 | 5,19 | 29,34 | 65,47 |

En la tabla 4, iP (mono) indica isoparafinas monorramificadas, iP (multi) denota isoparafinas con múltiples ramificaciones y nP denota n-parafinas.

ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN DE LA NAFTA FÓSIL

La composición de las muestras de nafta fósil se analizó mediante cromatografía de gases de acuerdo con el método EN ISO 22854-2016 (ASTM D 6839-2016). El método es adecuado para analizar hidrocarburos saturados, olefinicos y aromáticos en combustibles de gasolina. La densidad de las muestras de nafta se analizó de acuerdo con el método EN-ISO-12185 (2011). El punto de ebullición de las muestras de nafta se analizó de acuerdo con el método EN-ISO-3405 (2011).

Nafta N1

5 La nafta N1 es una materia prima de nafta fósil ligera típica para craqueadores de vapor. Las características de la materia prima N1 se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Características de las muestras de nafta fósil

| Propiedad | | N1 |
|-------------------------------|----------|-------|
| Densidad (kg/m ³) | | 674,2 |
| Punto de ebullición | | |
| Punto inicial de ebullición | PIE (°C) | 35,7 |
| Punto final | PE (°C) | 85,0 |
| Parafinas (% en volumen) | | 81,0 |
| Olefinas (% en volumen) | | 0,5 |
| Naftenos (% en volumen) | | 16,8 |
| Aromáticos (% en volumen) | | 1,7 |

10 **Composición de la nafta fósil y mezclas de materias primas isoméricas**

Se prepararon combinaciones de RC1N1, RC2N1 y RC3N1 mezclando nafta fósil (N1) y las materias primas isoméricas (RC1, RC2 y RC3). La tabla 6 muestra las composiciones de las mezclas preparadas.

Tabla 6. Composición de las mezclas con materias primas isoméricas y nafta fósil

| Mezcla | Contenido de materia prima isomérica | Contenido de nafta fósil N1 (% en peso) |
|--------|--------------------------------------|---|
| RC1N1 | RC1 (75 % en peso) | 25 |
| RC2N1 | RC2 (75 % en peso) | 25 |
| RC3N1 | RC3 (75 % en peso) | 25 |

15 **Ejemplo 1**

20 El craqueo con vapor se llevó a cabo a escala de laboratorio utilizando la composición RC1 a una temperatura (temperatura de salida del serpentín, COT) de 800 °C y una dilución de 0,5 (relación de caudal del agua con respecto a la composición RC3; agua [kg/h] / RC3 [kg/h]) a 0,17 MPa (1,7 bar) (absoluta) en un reactor tubular de 1,475 m de longitud fabricado con acero Incoloy 800HT™ (30-35 % en peso de Ni, 19-23 % en peso de Cr, > 39,5 % en peso de Fe) con un diámetro interior de 6 mm. El caudal de materia prima isomérica se fijó en 150 g/h. La temperatura de salida del serpentín (COT) se midió en una posición 1,24 m aguas abajo de la entrada del reactor, que corresponde a la región que tiene la temperatura más alta en el reactor.

25 La mezcla de productos (mezcla de biohidrocarburos) se analizó mediante GC x GC, tal como se ha mencionado anteriormente. Los resultados del análisis de los efluentes se muestran en la tabla 5.

30 **Ejemplos 2 a 9**

35 El craqueo con vapor se llevó a cabo de manera similar al del ejemplo 1, con la excepción de que se cambió la materia prima isomérica, la COT y la dilución, tal como se indica en la tabla 7. Las mezclas de productos (mezclas de biohidrocarburos) se analizaron mediante GC x GC, tal como se ha divulgado anteriormente. Los resultados de los análisis de los efluentes se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Condiciones de craqueo con vapor y resultados del análisis de los efluentes para los ejemplos 1-9

| N.º de ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Materia prima | RC1 | RC1 | RC1 | RC2 | RC2 | RC2 | RC3 | RC3 | RC3 |
| COT (°C) | 800 | 820 | 840 | 800 | 820 | 840 | 800 | 820 | 840 |
| Dilución (g H ₂ O/g iso-HC) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

ES 2 980 232 T3

(continuación)

| N.º de ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H2 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,45 | 0,54 | 0,60 | 0,48 | 0,56 | 0,64 |
| CH4 | 7,99 | 9,75 | 11,00 | 9,37 | 10,80 | 11,74 | 9,93 | 11,45 | 12,74 |
| C2H6 | 28,22 | 32,75 | 34,35 | 27,65 | 29,56 | 30,23 | 26,62 | 28,91 | 30,52 |
| C3H6 | 17,01 | 18,10 | 17,19 | 19,22 | 18,67 | 17,30 | 19,73 | 19,40 | 18,43 |
| i-C4H10 | 0,03 | 0,45 | 0,02 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,05 | 0,04 | 0,04 |
| n-C4H10 | 0,13 | 0,10 | 0,08 | 0,11 | 0,09 | 0,07 | 0,12 | 0,10 | 0,08 |
| t-2-C4H8 | 0,53 | 0,48 | 0,44 | 0,64 | 0,61 | 0,51 | 0,71 | 0,68 | 0,60 |
| 1-C4H8 | 4,40 | 3,49 | 2,25 | 4,41 | 3,20 | 2,09 | 4,52 | 3,47 | 2,36 |
| i-C4H8 | 1,63 | 1,59 | 1,43 | 3,22 | 2,96 | 2,48 | 3,94 | 3,62 | 3,15 |
| c-2-C4H8 | 0,41 | 0,41 | 0,37 | 0,56 | 0,51 | 0,41 | 0,64 | 0,57 | 0,47 |
| MeAc | 0,23 | 0,34 | 0,43 | 0,21 | 0,42 | 0,51 | 0,37 | 0,47 | 0,57 |
| 1,3-C4H6 | 5,73 | 6,79 | 6,77 | 6,47 | 6,68 | 6,51 | 6,41 | 6,83 | 6,81 |
| otros | 33,31 | 25,26 | 25,07 | 27,64 | 25,93 | 27,51 | 26,48 | 23,89 | 23,58 |
| C4 total | 13,08 | 13,64 | 11,80 | 15,67 | 14,51 | 12,62 | 16,77 | 15,79 | 14,09 |
| olefinas C4 | 12,70 | 12,76 | 11,26 | 15,30 | 13,96 | 12,00 | 16,22 | 15,17 | 13,39 |
| C5+total | 28,73 | 19,96 | 19,88 | 22,63 | 20,62 | 22,50 | 21,22 | 18,40 | 18,10 |

- 5 Las "olefinas C4" de la tabla 7 comprenden monoenoos (monoolefinas) así como butadieno. Nótese que "t-2" y "c-2" se refieren a olefinas "trans-2" y "cis-2", es decir, olefinas "(E)-2" y "(Z)-2", respectivamente, e i-C4H8 se refiere a isobuteno.

Ejemplos 10 a 18

- 10 El craqueo con vapor se llevó a cabo de manera similar al del ejemplo 1, con la excepción de que se cambió la composición de la materia prima de parafina isomérica renovable por mezclas de materia prima isomérica renovable y nafta fósil, la COT y la dilución, tal como se indica en la tabla 8. Los resultados de los análisis de los efluentes se muestran en la tabla 8.

- 15 Tabla 8: Condiciones de craqueo con vapor y resultados del análisis de los efluentes para los ejemplos 10-18

| N.º de ejemplo | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Materia prima | RC1N1 | RC1N1 | RC1N1 | RC2N1 | RC2N1 | RC2N1 | RC3N1 | RC3N1 | RC3N1 |
| COT (°C) | 800 | 820 | 840 | 800 | 820 | 840 | 800 | 820 | 840 |
| Dilución (g H2O/ g iso-HC) | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| H2 | 0,45 | 0,56 | 0,65 | 0,52 | 0,59 | 0,68 | 0,49 | 0,65 | 0,71 |
| CH4 | 7,71 | 9,24 | 10,19 | 9,18 | 10,46 | 11,20 | 8,96 | 11,18 | 11,86 |
| C2H6 | 27,03 | 31,52 | 33,73 | 27,06 | 27,78 | 30,56 | 23,57 | 29,12 | 30,29 |
| C3H6 | 17,54 | 18,35 | 17,73 | 18,85 | 17,80 | 17,69 | 18,26 | 19,51 | 18,47 |
| i-C4H10 | 0,03 | 0,02 | 0,51 | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,34 | 0,04 | 0,04 |
| n-C4H10 | 0,15 | 0,12 | 0,09 | 0,14 | 0,11 | 0,09 | 0,15 | 0,12 | 0,10 |
| t-2-C4H8 | 0,49 | 0,36 | 0,47 | 0,64 | 0,60 | 0,54 | 0,71 | 0,68 | 0,60 |
| 1-C4H8 | 4,85 | 2,82 | 3,13 | 4,60 | 3,39 | 2,79 | 4,13 | 3,52 | 2,83 |

ES 2 980 232 T3

(continuación)

| N.º de ejemplo | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| i-C4H8 | 1,99 | 1,95 | 1,68 | 3,22 | 2,92 | 2,66 | 3,63 | 3,52 | 3,12 |
| c-2-C4H8 | 0,46 | 0,47 | 0,39 | 0,56 | 0,51 | 0,45 | 0,62 | 0,56 | 0,48 |
| MeAc | 0,16 | 0,13 | 0,10 | 0,78 | 0,59 | 0,55 | 1,12 | 0,57 | 0,61 |
| 1,3-C4H6 | 5,59 | 6,39 | 6,64 | 5,98 | 6,11 | 6,31 | 5,46 | 6,39 | 6,60 |
| otros | 33,54 | 28,06 | 24,69 | 28,44 | 29,11 | 26,44 | 32,55 | 24,13 | 24,32 |
| C4 total | 13,72 | 12,27 | 13,01 | 15,95 | 14,27 | 13,42 | 16,16 | 15,40 | 14,35 |
| olefinas C4 | 13,39 | 11,99 | 12,31 | 15,00 | 13,53 | 12,75 | 14,54 | 14,67 | 13,61 |
| C5+total | 28,15 | 23,72 | 21,14 | 27,50 | 24,20 | 21,57 | 27,41 | 19,01 | 19,25 |

5 Los butenos así producidos (así como el butadieno después de la hidrogenación selectiva a buteno) se pueden enviar a alquilación o eterificación para dar, por ejemplo, isooctano, MTBE y ETBE, que son materiales de mezcla adecuados para combustibles de gasolina que tienen propiedades que no requieren una adaptación específica. Dicho de otro modo, estos materiales (y otros que se pueden obtener a partir de los butenos) son adecuados como componentes de combustible de gasolina de sustitución directa. Los butenos también se pueden enviar a la producción de polímeros, después de una modificación opcional a, por ejemplo, metacrilato de metilo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir uno o más componentes renovables, comprendiendo el método:
 - 5 una etapa de provisión para proporcionar una materia prima isomérica procedente de una fuente renovable, en donde la materia prima isomérica contiene al menos el 60 % en peso de isoparafinas y las isoparafinas de la materia prima isomérica contienen más del 30 % en peso de isoparafinas multirramificadas, en donde las cantidades de isoparafinas e isoparafinas multirramificadas se determinan con respecto al contenido total de parafinas en la materia prima isomérica,
 - 10 una etapa de craqueo para craquear térmicamente la materia prima isomérica con el fin de producir una mezcla de biohidrocarburos que contiene olefinas C4, y
 - una etapa de reacción para hacer reaccionar al menos una parte de las olefinas C4 con el fin de producir el uno o más componentes renovables.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichos uno o más componentes renovables son uno o más componentes de gasolina de sustitución directa que tienen un índice de octanaje de investigación (RON) de al menos 90.
- 20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichos uno o más componentes renovables son uno o más biomonómeros o uno o más biopolímeros, preferentemente al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en caucho butílico, metacrilato de metilo, polimetacrilato de metilo, poliisobutileno, fenol sustituido y polibuteno.
- 25 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla que contiene olefinas C4 contiene al menos isobuteno y la etapa de reacción para hacer reaccionar al menos una parte de las olefinas C4 es una etapa de hacer reaccionar al menos una parte del isobuteno con el fin de producir el uno o más componentes renovables.
- 30 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima isomérica contiene al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 83 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, o al menos el 95 % en peso de isoparafinas.
- 35 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las isoparafinas contienen más del 40 % en peso de isoparafinas multirramificadas.
- 40 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las isoparafinas contienen más del 50 % en peso de isoparafinas multirramificadas, incluso más preferentemente más del 55 % en peso, o más del 60 % en peso de isoparafinas multirramificadas.
- 45 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la materia prima isomérica es una fracción que comprende el 50 % en peso o más de hidrocarburos C10-C20, preferentemente el 75 % en peso o más, más preferentemente el 90 % en peso o más de hidrocarburos C10-C20.
- 50 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de provisión comprende una etapa de isomerización para someter al menos los alcanos de cadena lineal de un material de hidrocarburos procedente de la fuente renovable a un tratamiento de isomerización para preparar la materia prima isomérica; y/o en donde la etapa de provisión comprende una etapa de desoxigenación de una materia prima renovable procedente de la fuente renovable y opcionalmente una etapa de isomerización posterior para preparar la materia prima isomérica.
- 55 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fuente renovable comprende al menos uno de aceite vegetal, grasa vegetal, aceite animal y grasa animal y se somete a hidrotratamiento y, opcionalmente, a isomerización para preparar la materia prima isomérica.
- 60 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el craqueo térmico en la etapa de craqueo comprende craqueo con vapor y el craqueo con vapor se realiza preferentemente a una relación de caudal entre el agua y la materia prima isomérica (caudal de H₂O [kg/h] / caudal de iso-HC [kg/h]) de 0,05 a 1,10.
- 65 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de biohidrocarburos comprende al menos el 8,0 % en peso de olefinas C4, con respecto a todos los componentes orgánicos, preferentemente al menos el 10,0 % en peso, preferentemente al menos el 12,0 % en peso, al menos el 14,0 % en peso, o al menos el 15,0 % en peso de olefinas C4, con respecto a todos los componentes orgánicos.
13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de reacción comprende una etapa de someter al menos una de las olefinas C4, preferentemente al menos uno de 1-buteno, (Z)-2-buteno y (E)-2-buteno, a una reacción de alquilación.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la reacción de alquilación comprende una reacción entre la al menos una olefina C4 y un alcano C4 o C5, preferentemente un isoalcano.

5 15. El método de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en donde la reacción de alquilación comprende una reacción entre la al menos una de las olefinas C4 e isobutano para producir isooctano.

10 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en donde la etapa de reacción comprende además una etapa de someter al menos el butadieno contenido en las olefinas C4 a hidrogenación selectiva para producir un monoeno de buteno y emplear el buteno así producido como la al menos una olefina C4, sola o mezclada con una o más de las otras olefinas C4 excluido el butadieno.

15 17. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de reacción comprende una etapa de someter al menos una parte del isobuteno contenido en las olefinas C4 a una eterificación con un alcohol C1 a C3 para producir un alquil (C1 a C3) *tert*butil éter.

18. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de reacción comprende una etapa de someter al menos una parte del isobuteno contenido en las olefinas C4 a una eterificación con metanol y/o etanol para producir metil *t*-butil éter (MTBE) y/o etil *t*butil éter (ETBE).

FIG. 1

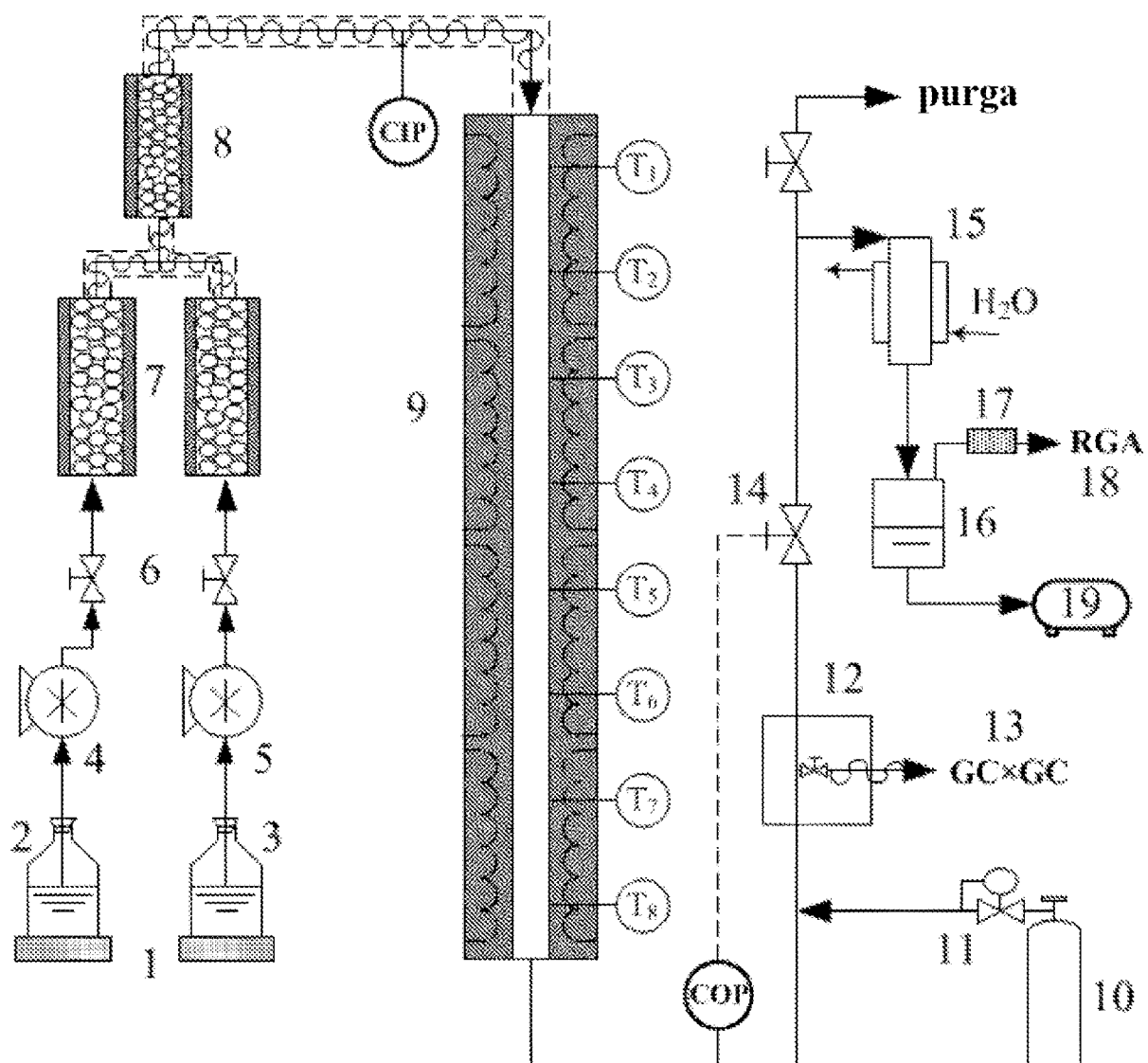


FIG. 2

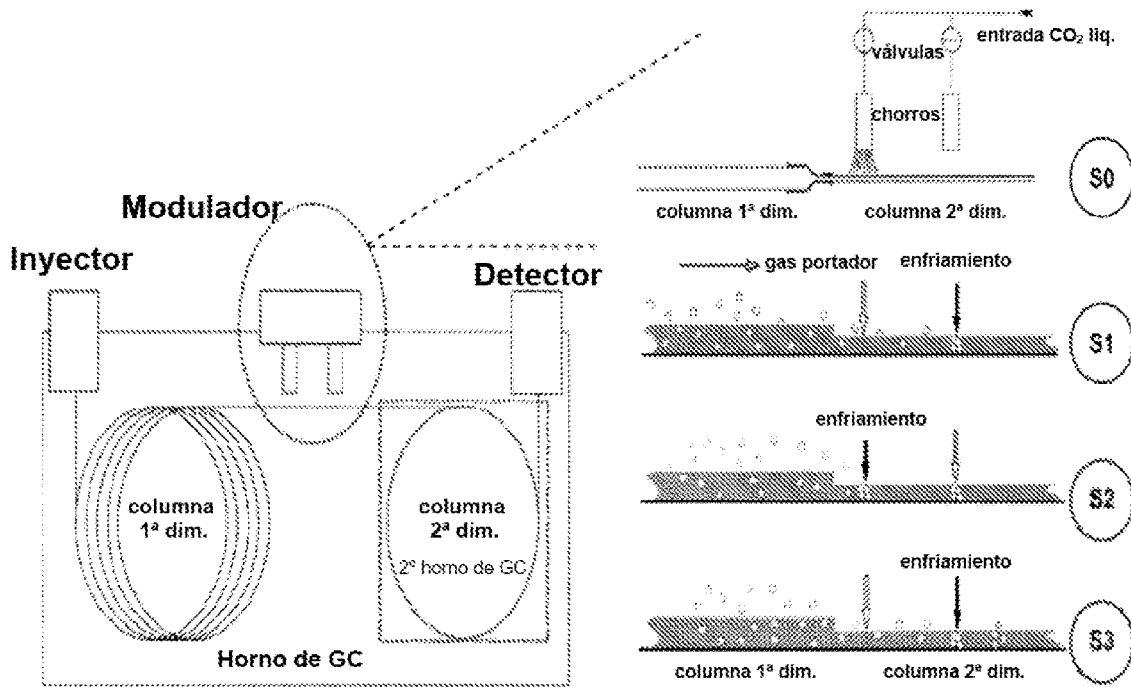


FIG. 3

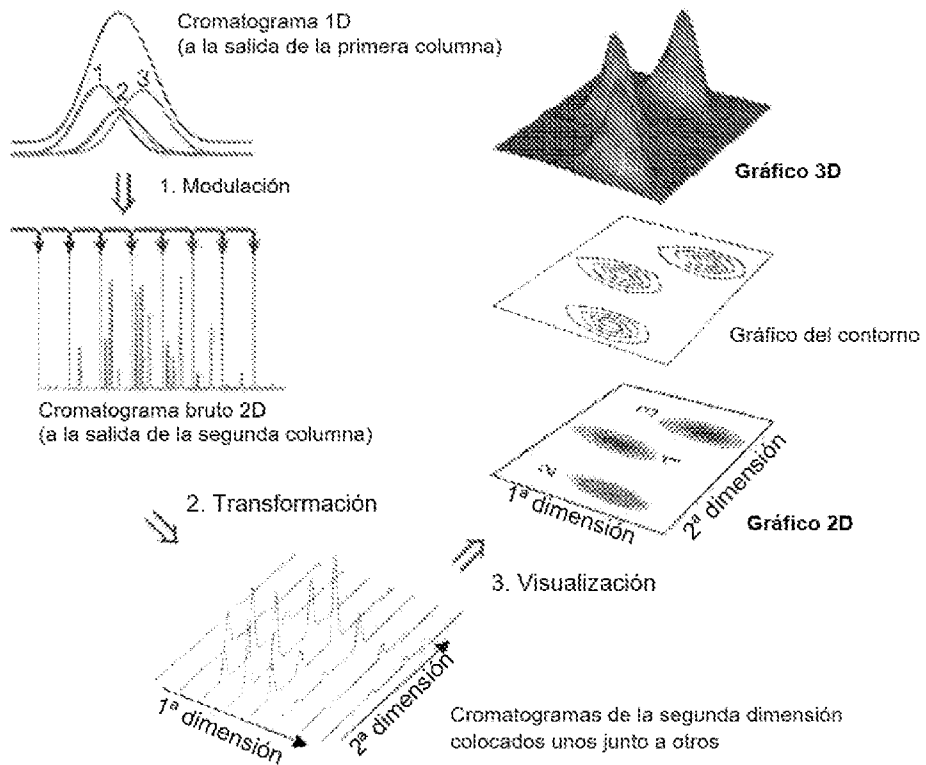


FIG. 4

