

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 714**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2016 PCT/FI2016/050080**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16128617**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2016 E 16705216 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024 EP 3256547**

54 Título: **Método para producir hidrocarburos a partir de una materia prima de aceite renovable**

30 Prioridad:

09.02.2015 FI 20150044

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

12.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LINDQVIST, PETRI;
LEHTIMAA, TUULA;
SIPPOLA, VÄINÖ;
LEHTINEN, OLLI-PEKKA y
FAAIJ, GERARD**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 986 714 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 hidrocarburos a partir de una materia prima de aceite renovable

Antecedentes

5 Esta invención se refiere al campo de las composiciones de aceites renovables y, especialmente, al uso de composiciones de aceites renovables para la producción de composiciones de hidrocarburos que se pueden usar para combustibles para transporte y otros medios. En particular, la invención se refiere al uso de composiciones de aceite renovable en procesos de hidrotratamiento, tales como hidrodeshidrogenación, para producir composiciones parafínicas de cadena lineal (n-parafinas).

10 Hoy en día, los componentes combustibles líquidos se basan principalmente en el petróleo crudo. Existe una demanda creciente de combustibles líquidos con menores emisiones de CO₂ comparadas con combustibles basados en petróleo crudo. Se han usado diversas fuentes renovables como alternativas a los combustibles de petróleo crudo. Uno de los métodos más prometedores y desarrollados es la hidrogenación de aceite vegetal (HVO) o grasas animales para producir parafinas, que pueden refinarse adicionalmente, por ejemplo, a través de reacciones de isomerización para obtener diésel renovable con excelentes propiedades.

15 Los aceites vegetales y las grasas de origen animal pueden procesarse para descomponer la estructura de los ésteres y/o ácidos grasos y para saturar los dobles enlaces de la cadena principal de hidrocarburos, obteniendo así aproximadamente el 80 - 85% de n-parafinas en relación con la masa del material de partida. Este producto puede usarse directamente como un componente de combustible de destilado medio o las propiedades de flujo en frío de las n-parafinas pueden potenciarse en una etapa de isomerización en donde se forman isoparafinas. Un método para producir isoparafinas a partir de aceites vegetales y grasas animales se presenta en el documento de publicación EP1396531.

20 El documento US 2009/163744 A1 describe un procedimiento para producir un hidrocarburo a partir de una biomasa que comprende un procedimiento de hidrodeshidrogenación (HDO) en dos etapas. El documento WO 2008/058664 describe un método para producir hidrocarburos a partir de una materia prima de aceite renovable.

25 Los aceites vegetales y las grasas animales (aceites renovables) consisten principalmente en triacilglicéridos o triglicéridos y ácidos grasos. Los triglicéridos tienen una estructura principal de glicerol a la que se unen tres ácidos grasos a través de enlaces éster. La longitud de la cadena de carbono de los ácidos grasos naturales es normalmente de C₄ a C₂₂. Generalmente, C₁₈ es la más común. Además, los ácidos grasos pueden tener hasta el 20% de dobles enlaces insaturados y la ubicación de los mismos puede variar. Los triglicéridos pueden hidrolizarse fácilmente a ácidos grasos en procesos químicos, durante el tratamiento del aceite natural o en la naturaleza. Por lo tanto, todos los aceites naturales disponibles industrialmente contienen mezclas de tri-, di-, monoglicéridos y ácidos grasos libres. Típicamente, también está presente una pequeña cantidad de agua. Los triglicéridos también se pueden transesterificar para obtener ésteres alquílicos tales como éster metílico de ácido graso (FAME) que se puede usar como biodiésel.

35 La cadena de hidrocarburos es común para todos los ácidos grasos de origen natural, la cual se puede usar para producir hidrocarburos, por ejemplo, a través de procesos de hidrodeshidrogenación. Los ácidos grasos no esterificados o los denominados ácidos grasos libres tienen muy pocas aplicaciones industriales o alimentarias. En su lugar, las corrientes que contienen cantidades elevadas de ácidos grasos libres se consideran normalmente corrientes residuales. Sin embargo, la cadena principal hidrocarbonada de los ácidos grasos libres es tan útil como fuente hidrocarbonada como la cadena hidrocarbonada de los triglicéridos. Por lo tanto, existe un incentivo para incrementar el uso de corrientes que contienen ácidos grasos libres en la producción de composiciones de hidrocarburos renovables, por ejemplo, en aplicaciones de combustible para transporte. Especialmente la producción de combustibles renovables podría encontrar fuentes biológicas no alimentarias por razones tanto de sostenibilidad como políticas.

45 Sin embargo, existen limitaciones técnicas al uso industrial de corrientes que contienen cantidades elevadas de ácidos grasos libres. Los ácidos grasos libres son más corrosivos en comparación con los componentes esterificados y también existen limitaciones en los procesos de pretratamiento o purificación, cuando se usan composiciones que comprenden tanto glicéridos como ácidos grasos libres. Esta invención proporciona una solución a las limitaciones del uso de composiciones que comprenden principalmente triglicéridos y ácidos grasos libres, especialmente en procesos de hidrodeshidrogenación para la producción de composiciones de hidrocarburos.

Compendio de la invención

50 Se ha descubierto que una concentración de más del 10% en peso de ácidos grasos libres (FFA, por sus siglas en inglés) y en donde el resto son predominantemente triglicéridos, provoca problemas en el pretratamiento en forma de una mala capacidad de filtración. Sin estar ligados a una teoría, en una composición que contiene más del 10% en peso de FFAs y el resto predominantemente triglicéridos, se forman aglomerados o partículas que obstruyen los filtros. Esos problemas están presentes típicamente cuando dicha composición contiene impurezas similares a tensioactivos.

55 También se ha encontrado que la presencia de agua favorece la formación de partículas y/o aglomerados.

De este modo, la presente invención se refiere a un método para producir hidrocarburos a partir de una materia prima

de aceite renovable, que comprende las etapas de

- someter la materia prima a un procedimiento de pretratamiento que comprende una etapa de filtración,
- someter dicha materia prima pretratada a un procedimiento de hidrotratamiento,
- obtener hidrocarburos a partir de dicho procedimiento de hidrotratamiento,

5 en donde dicha materia prima comprende ácidos grasos libres desde 50% en peso a 80% en peso del peso total de la materia prima, y el resto son predominantemente triglicéridos. Se ha encontrado sorprendentemente que para tal materia prima, los procedimientos de pretratamiento mecánico pueden realizarse evitando los problemas causados por cristales líquidos y aglomerados formados en dicha materia prima.

10 Preferiblemente, los hidrocarburos obtenidos a partir de dicho procedimiento de hidrotratamiento son predominantemente composiciones parafínicas de cadena lineal (n-parafinas) en donde está presente una cantidad menor de productos secundarios. Dichas parafinas pueden procesarse adicionalmente, por ejemplo, isomerizarse.

15 Los experimentos llevados a cabo en la presente memoria muestran cómo el tamaño de partícula crece casi linealmente a medida que el porcentaje de ácidos grasos aumenta hasta el 10% en peso. Sorprendentemente, se ha descubierto que con un porcentaje aún mayor de FFAs, el problema relacionado con los aglomerados parece disminuir, especialmente si la concentración de FFAs es superior al 15% en peso. De este modo, una concentración de FFAs del 15% en peso al 80% en peso no tiene problemas relacionados con cristales líquidos o aglomerados con una mala capacidad de filtración. Ambos ajustes experimentales confirmaron que cuando el porcentaje de FFAs se elevaba por encima del 20% en peso, la aparición de partículas grandes o aglomerados disminuía radicalmente, por lo tanto, una concentración de FFAs desde el 20% en peso hasta el 80% en peso ha mostrado características que proporcionan una buena capacidad de filtración con todas las condiciones estudiadas.

20 El FFA aumenta la corrosividad de la alimentación, lo que puede manipularse, por ejemplo, con una selección de materiales adecuados. Sin embargo, a concentraciones de hasta el 50% en peso, el efecto de una corrosión debida a FFAs es tolerable en condiciones normales del procedimiento. Por lo tanto, la concentración de FFAs desde el 20% en peso al 50% en peso es particularmente preferible en realizaciones en las que es necesario tener en cuenta la corrosión.

25 Una materia prima de aceite renovable de aceites naturales contiene mezclas de tri-, di-, monoglicéridos y ácidos grasos libres. Tales materias primas están compuestas típicamente de aceite vegetal o grasa animal que proporciona predominantemente triglicéridos, pero también di- y monoglicéridos y ácidos grasos libres, en donde están presentes pequeñas cantidades o trazas de agua y otras impurezas. Aceite vegetal se refiere a aceites recuperables a partir de cualquier vegetación, silvestre o cultivada, incluyendo, pero sin estar limitada a, madera, cultivos, frutos secos, frutas, semillas, granos, etc. Ejemplos de materiales adecuados son grasas y aceites basados en la madera y otras plantas y vegetales, tales como aceite de semilla de colza, aceite de colza, aceite de canola, aceite de pino, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de semilla de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, así como grasas contenidas en plantas cultivadas por medio de una manipulación génica, grasas con base animal tales como manteca de cerdo, sebo, aceite de ballena y grasas contenidas en la leche, así como grasas recicladas de la industria alimentaria y mezclas de los anteriores.

30 Los aceites y las grasas adecuados como materia prima pueden comprender ácidos grasos C_{12} - C_{24} , derivados de los mismos tales como anhídridos o ésteres de ácidos grasos, así como triglicéridos de ácidos grasos o combinaciones de los mismos. Los ácidos grasos se pueden producir mediante hidrólisis de aceites o grasas o mediante su fraccionamiento, o reacciones de triglicéridos.

35 Una materia prima de aceite renovable se puede pretratar con métodos adecuados tales como de forma biológica, química y física antes de la etapa de hidrodesoxigenación (HDO) que rompe la estructura de la misma. El presente método proporciona beneficios en los procedimientos de pretratamiento físico, tales como tamizado, filtración, decantación, etc. El pretratamiento según la invención es cualquier procedimiento que incluye una filtración. Especialmente, el pretratamiento es un procedimiento de purificación para eliminar impurezas tales como fosfolípidos, metales y sólidos.

HDO significa la eliminación de oxígeno por medio de hidrógeno, es decir, el oxígeno se elimina mientras se corta la estructura del material. Los dobles enlaces olefínicos se hidrogenan y opcionalmente se eliminan los compuestos de azufre y nitrógeno. El pretratamiento y la pureza de las materias primas contribuyen a la vida útil del catalizador de la HDO.

40 La materia prima pretratada puede someterse a cualquier procedimiento de hidrotratamiento adecuado que requiera una etapa de purificación antes de la introducción en el procedimiento catalítico. Especialmente, el procedimiento de hidrotratamiento es un procedimiento de hidrodesoxigenación catalítica que usa un catalizador metálico seleccionado a partir del grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos, y opcionalmente está sostenido sobre un soporte seleccionado a partir de alúmina, sílice y carbono activo.

55 La presente invención es adecuada para cualquier mezcla de aceite vegetal, grasa animal y una corriente de ácidos

5 grasos libres. La corriente de FFAs puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de un destilado de ácidos grasos de palma (PFAD), aceite de palma con sedimentos (SPO), aceite de resina crudo (CTO), aceite graso crudo (CFO), ácido graso de aceite de resina (TOFA), aceites ácidos, corrientes secundarias de ácidos grasos libres procedentes de la oleoquímica, ácido graso láurico, ácido graso de palmiste, grasa marrón y cualquier mezcla de los mismos, pero la invención no se limita al uso de esas corrientes de FFAs.

10 Otra realización adicional de la presente invención es el uso de un aceite renovable en un procedimiento de hidrotratamiento para producir hidrocarburos, en donde la alimentación para el procedimiento contiene ácidos grasos libres desde el 50% en peso al 80% en peso del peso total de la materia prima y el resto son predominantemente triglicéridos, en donde dicho procedimiento de hidrotratamiento incluye un procedimiento de pretratamiento que comprende una filtración. Los hidrocarburos producidos de ese modo son preferiblemente parafínicos.

El alcance de la invención está determinado por las reivindicaciones adjuntas. El experto en la materia comprenderá a partir de esta descripción cómo se puede emplear esta invención.

15 Los FFAs son una materia prima preferida en la producción de combustible renovable y otras aplicaciones, debido a su estatus de desecho y su precio más barato. Las corrientes que contienen cantidades elevadas de FFAs tienen, si las hay, muy pocas aplicaciones adicionales. Especialmente la industria alimentaria, que es el mayor usuario de aceites vegetales y sgrasas animales, no tolera los FFAs.

20 El uso de FFAs en lugar de triglicéridos en procedimientos de hidrotratamiento para la producción de composiciones de hidrocarburos reduce el consumo de hidrógeno. Dado que el ácido graso libre no contiene la cadena principal de glicerina, el consumo estequiométrico de hidrógeno en la reacción de desoxigenación es menor que en comparación con la desoxigenación de triglicéridos, en la que se forma propano. La disponibilidad de hidrógeno y todo el consumo desempeña un papel significativo en la economía de los procedimientos de hidrodeseoxigenación. Por lo tanto, según la presente invención reivindicada, la materia prima comprende ácidos grasos libres desde un 50% en peso hasta un 80% en peso.

25 El método inventado proporciona posibilidades para el empleo sin problemas de mezclas de FFAs con triglicéridos en el procedimiento de tratamiento previo. De lo contrario, sería necesario desarrollar procedimientos de pretratamiento distintas para la corriente de FFAs y la de triglicéridos. La presente invención permite procedimientos de pretratamiento combinados para mezclas de FFAs y triglicéridos.

30 Todos los porcentajes dados en la presente descripción y las reivindicaciones son porcentajes en peso de la masa total del flujo relevante. Por ejemplo, cuando se refiere al % en peso de la materia prima, el porcentaje se refiere a la masa total de dicha materia prima. La expresión "predominantemente" o "principalmente" se refiere al componente más abundante y la presencia de opcionalmente otro componente o componentes como cantidades menores o trazas.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá ahora, a modo de ejemplos, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en donde:

35 La Figura 1a muestra la distribución del tamaño de partícula con una concentración de PFAD del 40,0% en peso en aceite de semilla de colza según el ejemplo 1. El tamaño de partícula promedio es aproximadamente 100 nm y la mayor parte de las partículas son pequeñas.

La Figura 1b muestra a modo de comparación, la distribución del tamaño de partícula con una concentración de PFAD del 10,0% en peso en aceite de semilla de colza.

40 Las Figuras 2a y 2b ilustran estructuras de cristal líquido que se observó que se formaban en aceite de semilla de colza después de mezclar con porcentajes variantes de lecitina o PFAD en el ejemplo 1.

La Figura 3 proporciona absorbancias (método TCNQ) y estructuras micelares observadas (SAXS) en mezclas de aceite de semilla de colza y ácido oleico purificadas con lecitina añadida al 1,0% en peso con contenidos en agua variables a 25°C.

Descripción detallada

45 La actividad superficial de diferentes compuestos en la purificación (principalmente fosfolípidos y FFAs) y las propiedades de sus estructuras de cristal líquido revelan por qué pueden aparecer problemas en el pretratamiento físico. Las propiedades notificadas en la parte experimental estaban relacionadas con el tamaño y la forma de los cristales líquidos (es decir, estructura micelar inversa, tubular o hexagonal).

50 Las micelas y los agregados formados por estructuras anfífilas en grasas y aceites pueden determinarse midiendo, por ejemplo, el tamaño de partícula, la distribución de gotas y análisis de la concentración micelar crítica (CMC). En este estudio, los métodos de interés incluían diferentes analizadores del tamaño de partícula, métodos de obtención de imágenes, así como análisis de la CMC.

Los factores que afectan al procesamiento de la materia prima de aceite renovable, especialmente en relación con

procedimientos de pretratamiento físico, se estudiaron mediante dos experimentos. En el ejemplo 1 se evaluaron la distribución del tamaño de partícula y las formas de partículas y aglomerados. En particular, el contenido en ácidos grasos libres se varió en relación con el peso total de la materia prima. También se estudiaron las funciones del agua y los agentes tensioactivos dentro de la mezcla de ácidos grasos libres y triglicéridos. El ejemplo 2 estudia la presencia de micelas con % en peso de FFAs variable, según se detecta con un método de TCNQ.

Ejemplo 1

Las estructuras micelares en aceite se midieron mediante un aparato Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Reino Unido) y microscopía electrónica de transmisión de JEOL (cryo-TEM) (JEOL, Tokio, Japón).

El tamaño de la muestra era según el patrón del instrumento, 1,2 ml. Las mediciones se realizaron a 60°C. Los resultados se obtuvieron como distribuciones del tamaño de partícula a partir de las cuales se identificaron diferentes poblaciones. De este modo, se tomaron en consideración las partículas en la muestra de referencia, el ruido de fondo. Se cumplieron los requisitos de las muestras: (1) el dispersante debe ser transparente, (2) el índice de refracción del dispersante debe ser diferente del de las partículas, (3) el índice de refracción y la viscosidad del dispersante deben ser conocidos con una precisión superior al 0,5%, (4) el dispersante debe ser compatible con las partículas (es decir, no causar hinchamiento, disolución o agregación) y (5) debe ser limpio y filtrable. Sin embargo, las mediciones son sensibles a la presencia de partículas grandes, agregados y polvo.

Se usó cryo-TEM para obtener imágenes de la forma de las estructuras micelares en aceite. Las mediciones mostraban que las muestras criogénicas eran sensibles a la contaminación por hielo ya que adsorben fácilmente humedad del aire circundante. La humedad formaba fácilmente cristales de agua que interferían con las estructuras de muestras reales (vistas como manchas oscuras en la imagen).

En primer lugar, se midieron los tamaños de partícula de diferentes tensioactivos (fosfolípidos y FFAs) en aceite para obtener una indicación de su anfipilicidad y el tamaño de las estructuras de cristal líquido. La presencia y la forma de diferentes estructuras se confirmó usando un método de obtención de imágenes cryo-TEM descrito anteriormente.

Todos los materiales usados estaban disponibles comercialmente. Se usó aceite de semilla de colza de calidad alimentaria (Mildola Oy, Kirkkonummi, Finlandia) como fuente de triglicéridos y la base para todas las muestras, debido a su disponibilidad. Se usó L-alfa-lecitina granular (Acros Organics, New Jersey, EE. UU.) como muestra de fosfolípidos. La lecitina consistía principalmente en fosfatidilcolina hidratable. Se usó destilado de ácidos grasos de palma (PFAD) (Neste Oil Oy, Porvoo, Finlandia), que consistía en un 86% de FFAs, como muestra de FFAs. El PFAD era especialmente adecuado para este fin debido a su uso como materia prima directa para la producción de diésel renovable.

Todas las muestras contenían algo de humedad. Como el agua puede tener un efecto significativo sobre el tamaño de partícula de las estructuras micelares, los contenidos en humedad de todas las muestras se determinaron usando un analizador de humedad electrónico MA150 de Sartorius (Sartorius AG, Göttingen, Alemania) y los resultados se tomaron en cuenta en el diseño experimental. Los contenidos en humedad eran del 0,6% en peso y del 1,4% en peso para el aceite de colza y la lecitina, respectivamente. El contenido en humedad de PFAD era del 0,02% y se consideró como cero.

La preparación de la muestra se realizó mezclando los ingredientes entre sí en un recipiente de vidrio. El objetivo era formar muestras homogéneas y totalmente diluidas con apariencia clara. La lecitina era difícil de disolver en aceite debido a su forma granular. Por tanto, primero se disolvió en 18 g de *n*-heptano que luego se mezclaron con aceite. Después de esto, todo el *n*-heptano y la humedad procedente de la mezcla de aceite-lecitina se eliminaron al vacío a 85°C y ~30 mbar. A continuación, se mezcló directamente el PFAD con el aceite. Esto se realizó a 60°C debido al elevado punto de fusión del PFAD. Finalmente, se añadió agua destilada a la mezcla de aceite para asegurar el contenido en humedad necesario y la formación de estructuras micelares. El diseño experimental y la preparación de la muestra se muestran a continuación.

Antes de la medición y la obtención de imágenes, cada muestra se mezcló durante 10 segundos usando un aparato T25 Digital ULTRA-TURRAX® (IKA® Works, Inc., Wilmington, Carolina del Norte, EE. UU.) para descomponer las gotitas de agua. La velocidad de mezclado era de 7800 rpm. Después de esto, la muestra se dejó reposar durante 35 segundos para que las burbujas de aire se eliminaran y se formaran estructuras micelares.

Las mediciones del tamaño de partícula se realizaron con diferentes concentraciones de fosfolípido y FFA en aceite de semilla de colza. Adicionalmente, las propiedades sinérgicas se determinaron usando ambos ingredientes en la misma muestra. Las muestras de fosfolípidos se analizaron a 25°C mientras que las muestras de FFAs se analizaron a 60°C.

Las muestras se recogieron después de mezclar cerca del fondo del recipiente y se colocaron en una cubeta de calibrado desechable. Después de lo cual, se midió la distribución del tamaño de partícula de la muestra.

Las muestras de cryo-TEM se prepararon vitrificándolas sobre rejillas de cobre de carbono perforadas de Quantifoil 3,5/1 (Quantifoil Micro Tools GmbH, Großlöbichau Alemania) con un tamaño de orificio de 3,5 µm. Antes de la

vitrificación, las rejillas se limpiaron con plasma usando el limpiador de plasma Gatan Solarus 9500 (Gatan, Inc., Placenton, California, EE. UU.). La vitrificación se realizó transfiriendo las muestras a una cámara ambiental de un FEI Vitrobot automatizado (FEI, Hillsboro, Oregón, EE. UU.). Las muestras se recogieron cerca de la parte superior del recipiente. Se obtuvieron imágenes de muestras de fosfolípidos a 25°C mientras que las muestras de FFAs se obtuvieron a 60°C.

La cámara funcionaba a temperatura ambiente y 80% de humedad. Las muestras se vitrificaron en una mezcla de etano líquido y propano (1:1) a -180°C. Después de lo cual, las rejillas con las muestras vitrificadas se conservaron a la temperatura de nitrógeno líquido (-195°C) y se criotransfirieron al microscopio electrónico de criotransmisión JEOL JEM-3200FSC (JEOL Ltd., Tokio, Japón). El microscopio funcionaba con voltajes de 300 kV.

Las imágenes de cryo-TEM se tomaron en modo de campo de brillo y usando un filtrado de energía de pérdida cero (tipo omega) con una anchura de ranura de 20 eV. Las micrografías se tomaron usando una cámara Gatan Ultrascan 4000 CCD (Gatan, Inc., Pleasanton, California, EE. UU.) y se analizaron usando el programa informático Gatan DigitalMicrograph (Gatan, Inc., Pleasanton, California, EE. UU.).

Los resultados del tamaño de partícula se basaban en distribuciones por tamaño de la intensidad. La distribución se obtuvo representando gráficamente la intensidad de la luz dispersada por las partículas (%) frente al tamaño de partícula (nm).

Todas las muestras se compararon con la muestra de referencia (con 0,0% en peso de tensioactivos añadidos) en donde solo estaba presente el agua en el aceite de colza. El tamaño de partícula de la muestra de referencia se consideró como una medición del ruido de fondo y esas partículas (o picos en los datos de medición) no se tuvieron en cuenta cuando se analizaban concentraciones de tensioactivo más altas. El ruido de fondo estaba causado probablemente por las gotitas de agua o los tensioactivos residuales del aceite de calidad alimentaria. Un ejemplo de los resultados de la distribución del tamaño de partícula y de los gráficos del tamaño promedio se muestra en la Figura 1.

Efecto de las concentraciones de lecitina

El aumento de la concentración de lecitina parecía aumentar el tamaño de partícula del aceite (resultados no mostrados). Con bajas concentraciones de lecitina (0,0% en peso y 0,3% en peso), no se observaba ningún efecto significativo sobre el tamaño de partícula. Esto se debía a que el tamaño de partícula permanecía relativamente estable y solo estaba presente el ruido de fondo (partículas < 50 nm). Con una concentración de lecitina de 1,0% en peso, el tamaño de partícula aumentaba hasta ~300 nm. Después de lo cual, el tamaño de partícula parecía permanecer relativamente estable con 2,0% en peso y 4,0% en peso de lecitina (311 nm y 344 nm, respectivamente). Sin embargo, se observaron poblaciones más pequeñas (5,2% y 10,9%, respectivamente) de partículas muy pequeñas (28 nm y 41 nm, respectivamente). Estas también podían considerarse como ruido de fondo. Con 6,0% en peso de lecitina parecía estar presente una población mucho mayor (56,4%) de partículas grandes (~1540 nm).

Efecto de las concentraciones de FFA

El aumento de la concentración de FFA parecía tener un efecto sobre el tamaño de partícula en el aceite de semilla de colza. Sin embargo, en ese caso el efecto sobre el tamaño de partícula parecía ser más complejo que en el caso de la lecitina.

El tamaño de partícula permanecía relativamente estable con concentraciones de PFAD del 0% en peso, el 0,3% en peso y el 1,0% en peso. Con esas concentraciones estaban presentes dos poblaciones. Esas poblaciones incluían una población grande (> 95,0%) de partículas pequeñas (100-150 nm) y una población pequeña (< 5,0%) de partículas muy grandes (4700-5500 nm). Ambas poblaciones podían considerarse como partículas del ruido de fondo ya que estaban igualmente presentes con una concentración de PFAD del 0% en peso.

Con 2,5% en peso de PFAD, la cantidad de poblaciones grandes aumentaba ligeramente a medida que su intensidad aumentaba a 6,7%, en comparación con 1,0% en peso de PFAD. De nuevo, otras dos poblaciones (pico 1 y 2) se consideraron como ruido de fondo. Con 5,0% en peso de PFAD el tamaño de la población grande parecía disminuir a ~2200 nm, mientras que su cantidad aumentaba hasta 50,6%. Con 10,0% en peso de PFAD había solo una población de partículas grandes (~1100 nm). También estaba presente una población algo similar con 20,0% de PFAD. Sin embargo, el tamaño medio de las partículas era mayor (~1500 nm).

Con 40,0% en peso de PFAD, el tamaño de partícula parecía cambiar de nuevo ya que ahora estaban presentes tres poblaciones. Estas incluían dos poblaciones muy grandes (13,6% y 81,8%) de partículas pequeñas (30-150 nm) y una población muy pequeña (4,6%) de partículas grandes (~5400 nm). Esta situación era algo similar a las concentraciones bajas de PFAD (0% en peso, 0,3% en peso y 1,0% en peso). Con 60,0% en peso de PFAD parecía estar presente una población grande (60%) de partículas pequeñas (123 nm) y una población algo más pequeña (40%) de partículas grandes (~2400 nm). Con 80,0% en peso de PFAD de nuevo estaban presentes dos poblaciones.

Sin embargo, los tamaños de ambas poblaciones disminuían entonces: ~990 nm (57,9%) y ~35 nm (42,1%). La distribución del tamaño de partícula con una concentración de PFAD del 40,0% en peso en aceite de semilla de colza se muestra a modo de ejemplo de esos gráficos en la Figura 1.

El aumento de la concentración de PFAD con una concentración constante de lecitina (0,3% en peso) parecía aumentar el tamaño de partícula del aceite (resultados no mostrados). Con 0,0% en peso de PFAD había una única población presente que tenía un tamaño medio de partícula de 159 nm. Con 1,0% en peso de PFAD, el tamaño promedio de la población similar aumentaba ligeramente (244 nm). Con 5,0% en peso de PFAD estaban presentes dos poblaciones. Estas incluían una población muy grande (97,9%) de partículas pequeñas (~300 nm) y una población pequeña (2,1%) de partículas grandes (~5600 nm). Las partículas pequeñas se consideraron como ruido de fondo. Con 10,0% en peso de PFAD estaban presentes de nuevo dos poblaciones: una muy pequeña (170 nm) y una muy grande (~5100 nm). Sin embargo, la cantidad de partículas grandes era mucho mayor (20,7%) que con 5,0% en peso de PFAD. Con 20,0% en peso de PFAD, la cantidad de partículas grandes aumentaba a 48,3%. Sin embargo, su tamaño de partícula promedio disminuía hasta ~2400 nm.

Las propiedades sinérgicas de la lecitina y el PFAD se pudieron analizar más estrechamente cuando se comparaban los resultados con muestras seleccionadas de lecitina y PFAD. Era remarcable que los resultados sinérgicos del tamaño de partícula no eran similares en comparación con las muestras de lecitina o PFAD. Por ejemplo, a una concentración constante de lecitina del 0,3% en peso con 0,0% en peso de PFAD, el tamaño de partícula era de 158,6 nm, mientras que con la misma concentración de lecitina en muestras de lecitina, el tamaño de partícula era de 84,99 nm. Esto indica que había alguna variación entre los dos conjuntos similares de muestras.

Cuando se comparaba el 5,0% en peso de PFAD con 0,3% en peso constante de lecitina, con 5,0% en peso de PFAD, se podía observar que los resultados no eran similares. Por ejemplo, en la primera medición había solo dos poblaciones presentes mientras que en la última había tres poblaciones presentes. Adicionalmente, el tamaño de esas poblaciones parecía no estar próximo entre sí. Tanto con 10,0% en peso constante de lecitina como con 20,0% en peso con un contenido constante de lecitina, parecía que estaban presentes dos poblaciones de partículas (una muy grande y otra muy pequeña). La población más pequeña podría considerarse como ruido fondo. Por otro lado, había solo una población presente con 10,0% en peso de lecitina constante y 20,0% en peso sin lecitina.

Los resultados de las mediciones de la distribución del tamaño de partícula se recogieron como figuras que proporcionaban dichas distribuciones como intensidad (%) frente al diámetro de partícula como eje logarítmico. Las Figuras 1a y 1b se proporcionan a modo de ejemplo, 1a con un contenido en PFAD del 40% en peso dentro del concepto inventivo y 1b (10% en peso respectivamente) como ejemplo comparativo. Todas esas figuras no se muestran en este documento, pero las intensidades pico, localizaciones así como el tamaño de partícula promedio calculado se recogen en la Tabla 1. En esa tabla, la tendencia de que aumente el tamaño de partícula junto con el aumento de la concentración de PFAD, se puede observar a partir de muestras con una concentración de PFAD desde el 0,0 al 10,0% en peso. Con 10,0% en peso, la intensidad de las partículas grandes era del 100% y el tamaño de partícula promedio de 1553 nm. Frente a esto, el tamaño de partícula promedio con 40% en peso de PFAD de aproximadamente 140 nm, es una caída espectacular.

PFAD (% en peso)	Aceite (% en peso)	Agua (% en peso)	% de partículas pequeñas	pico (nm)	% de partículas grandes	pico (nm)	Promedio Z
0,00	99,10	0,90	98,90	108,40	1,10	5503,00	113,90
0,30	98,80	0,90	97,70	126,00	2,30	4784,00	120, 20
1,00	98,10	0,90	95,50	147,70	4,50	5371,00	163, 20
2,50	96,60	0,90	86,4*	165,80	6,70	5184,00	161,70
5,00	94,10	0,90	42,5*	184,50	50,60	2182,00	245,50
10,00	89,10	0,90	0,00	0,00	100,00	1553,00	1144,00
40,00	59,10	0,90	81,8*	150,40	4,60	5364,00	139,60
60,00	39,10	0,90	60,00	123,30	40,00	2422,00	183,40
80,00	19,10	0,90	42,10	36,44	57,90	993,70	80,73

Tabla 1. Resultados de la distribución del tamaño de partícula para diferentes concentraciones de PFAD. Los porcentajes marcados con un asterisco* indican que había varios picos de los cuales se proporcionan los dos más intensos en este documento.

Las imágenes de cryo-TEM (no se muestran todos los resultados, véase la figura 2) indicaban que una gran cantidad de partículas esféricas pequeñas estaba presente con ambas concentraciones de PFAD del 10,0% en peso y del 20,0% en peso en aceite de semillas de colza. Esas partículas tenían un diámetro de ~5 nm. Las partículas parecían estar distribuidas de manera desigual y no se observaba una regularidad estructural entre ellas (verificada usando la transformada rápida de Fourier de la imagen).

Discusión de los resultados del Ejemplo 1

Tanto la lecitina como el PFAD parecía que tenían un efecto sobre el tamaño de partícula en el aceite de semilla de

colza. Esto indica que tanto los fosfolípidos hidratables como los FFAs pueden actuar como agentes tensioactivos en aceite en presencia de pequeñas cantidades de agua (0,3% en peso y 0,9% en peso, respectivamente). El cambio en el tamaño de partícula era debido más probablemente a la formación de estructuras de cristal líquido causadas por una autoasociación de los tensioactivos. Las estructuras de cristal líquido parecían aumentar el tamaño de partícula de las grasas y aceites como tensioactivos agregados en estructuras más grandes en lugar de permanecer como monómeros libres en la fase oleosa.

En mezclas de triglicéridos y FFAs, el tamaño de partícula aumentaba desde 108 nm iniciales hasta 2422 nm cuando la concentración de PFAD se incrementaba desde el 0,0% en peso hasta el 60,0% en peso. Con 80,0% en peso parecía disminuir de nuevo. El aumento en el tamaño de partícula probablemente estaba provocado por la formación de estructuras de cristal líquido de FFA en el aceite. El ruido de fondo se midió y se observó en la muestra de referencia con 0% de PFAD. Las partículas mayores (en cantidad) estaban presentes con concentraciones de PFAD del 5% en peso y del 10% en peso. También estaban presentes partículas más grandes con concentraciones de PFAD del 60% en peso y el 80% en peso, pero su cantidad era mucho menor (40% y 57,9%, respectivamente). Esto indica que un aumento de la concentración de PFAD al 40% en peso disminuía el tamaño de partícula. Sin estar ligado a una teoría, esto puede ser debido al cambio de fase continua desde aceite de semilla de colza a PFAD. Sin embargo, otras propiedades de PFAD, tales como la viscosidad, el pH o la polaridad pueden contribuir adicionalmente a través de la disociación a la disminución del tamaño de partícula con 40,0% en peso.

Las imágenes obtenidas a partir de cryo-TEM muestran resultados algo similares a los del análisis del tamaño de partícula. En primer lugar, se observó que había partículas de tipo gomoso más grandes presentes con un diámetro con facilidad mayor de 10 μm (resultados no mostrados) con 2% en peso de fosfolípidos. Estos resultados pueden explicarse por la formación de gomas y las duras condiciones de mezcla que cortan las gomas en trozos más pequeños.

Los materiales de la muestra estaban presumiblemente relativamente limpios. Sin embargo, al parecer por el color verdoso del aceite de semilla de colza de calidad alimentaria, todavía contenía algunos pigmentos tales como clorofilas. El contenido en humedad era un factor importante en los materiales de la muestra. La mayoría de los materiales de la muestra contenían algo de humedad inicial. Se sabe que las estructuras micelares son muy ávidas para adsorber humedad lo que afecta a su tamaño. Los fenómenos químicos superficiales tienen muy probablemente un efecto sobre la eficacia de la purificación total, ya que tanto los fosfolípidos hidratables como los FFAs parecen poder actuar como agentes tensioactivos en aceite en presencia de una pequeña cantidad de agua (0,3% en peso y 0,9% en peso). Este es un factor importante ya que la cantidad de tensioactivos en la purificación es en la mayoría de los casos significativa (fosfolípidos hasta 3,5% y FFAs hasta 100%, dependiendo de la materia prima usada). La actividad superficial puede provocar que los fosfolípidos hidratables y los FFAs formen estructuras de cristal líquido en el aceite. Esas estructuras parecen incluir estructuras tubulares y hexagonales de fosfolípidos y micelas esféricas de FFAs. La agregación de las estructuras de cristal líquido parece aumentar el tamaño de partícula desde los ~100 nm iniciales hasta posiblemente 2400-5400 nm, dependiendo del método de cálculo.

En el caso de los FFAs, las partículas más numerosas eran bastante pequeñas (< 170 nm) entre concentraciones de FFA del 0,0 al 2,15% en peso (iguales al 0,0% en peso y al 2,5% en peso de PFAD). A continuación, el tamaño de partícula parecía aumentar hasta 2400-5400 nm, dependiendo del método de cálculo. El tamaño de partícula parecía ser el más alto (en cantidad) con concentraciones de 4,3% en peso y 8,6% en peso de FFA (igual a 5,0% en peso, 10,0% en peso, de PFAD, respectivamente). A esas concentraciones, el tamaño de partícula de la mayoría de las partículas numerosas era de 2182 nm y 1144 nm, respectivamente. Después de esto, parecía haber una caída en el tamaño de partícula a 150 nm con 34,4% en peso de FFA (igual a 40,0% en peso de PFAD). Con una concentración de FFAs más alta, el tamaño de partícula parecía aumentar ligeramente y estaban presentes dos poblaciones (muy pequeña y muy grande). Sin embargo, los resultados del tamaño de partícula no eran similares a los resultados de las imágenes de cryo-TEM, ya que éstas indicaban que había una gran cantidad de pequeñas partículas esféricas de FFA presentes con una concentración de FFA del 8,6% en peso (igual al 10% en peso de PFAD). Esas partículas eran probablemente micelas invertidas de FFAs y no se observaba ninguna indicación de cristales de FFA más grandes en las imágenes de cryo-TEM.

Los efectos sinérgicos de los fosfolípidos y los FFAs eran difíciles de determinar como resultado de una amplia variación entre los resultados. Sin embargo, una pequeña cantidad de fosfolípidos (0,3% en peso) parecía tener un efecto sobre el tamaño de partícula de los FFAs en el aceite. Esto puede ser debido al cambio de CMC, la formación de micelas mixtas o un cambio en las propiedades del aceite (tales como el pH).

Ejemplo 2

Se prepararon mezclas de aceite de semilla de colza purificado y ácido oleico (FFA). Se añadió 1% en peso de lecitina comercial a las mismas junto con cantidades variables de agua. La lecitina y el agua añadidas imitan las características verdaderas de la materia prima e impurezas inevitables en la misma. La presencia de micelas se detectó con un método TCNQ. El colorante TCNQ (7,7,8,8-tetraciano-quino-dimetano), un componente que se vuelve coloreado cuando se solubiliza en las micelas, se añadió a las muestras (muestra de 6 mg/6 g o muestra de 12 mg/12 g). Las muestras se agitaron después a temperatura ambiente durante 5 horas usando un agitador rotatorio. Después de agitar, el exceso de TCNQ se eliminó usando centrifugación a 800 g durante 20 minutos. Los espectros de absorbancia de las muestras se midieron desde la fase superior usando un espectrofotómetro con longitud de onda $\lambda = 480 \text{ nm}$.

Las absorbancias se presentan en la Figura 3. Las muestras también se sometieron a mediciones SAXS (dispersión de rayos X de ángulo pequeño) para identificar qué, si las hubiera, estructuras micelares estaban presentes en las muestras. Estos resultados se resumen también en la Figura 3.

5 Se descubrió que sin añadir ácido oleico se forman cristales líquidos lamelares, que se separan del líquido. Por lo tanto, prácticamente no se midió absorbancia en la fase líquida debido a la solubilización. Con concentraciones de ácido oleico más altas (ya con 5% en peso de FFA) se formaron estructuras micelares esféricas o tubulares, con un máximo claro observado con ~10% en peso de FFA. Con concentraciones de ácido oleico aún mayores, la absorbancia comenzaba a disminuir y se verificó con mediciones de SAXS que las micelas desaparecían del sistema marcado por
10 bajas absorbancias con ~35% en peso de FFA y ~60% en peso de FFA. La ausencia de estructuras micelares incluso hasta con 80% en peso de FFA, abre posibilidades muy interesantes para la producción de carbohidratos, especialmente n-parafinas a partir de grasas y aceites naturales. La desaparición de las micelas detectada sorprendentemente explica una filtración más fácil del líquido en presencia de un contenido en FFA más alto. La Figura 3 muestra cómo comienza a disminuir la absorbancia ya con 15% en peso de FFA para un contenido en agua del 0,43% en peso, y dicha tendencia se observa claramente para ambos contenidos en agua con 20% en peso de FFA.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir hidrocarburos a partir de una materia prima de aceite renovable, que comprende las etapas de
- someter la materia prima a un procedimiento de pretratamiento, que comprende una etapa de filtración,
- 5
- someter dicha materia prima pretratada a un procedimiento de hidrotratamiento,
 - obtener hidrocarburos a partir de dicho procedimiento de hidrotratamiento,
- en donde dicha materia prima comprende ácidos grasos libres desde un 50% en peso a un 80% en peso del peso total de la materia prima, y el resto son predominantemente triglicéridos.
- 10
2. El método según la reivindicación 1, en donde dicho procedimiento de pretratamiento es un procedimiento de purificación para eliminar impurezas tales como fosfolípidos, metales y sólidos.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde dicho procedimiento de hidrotratamiento es un procedimiento de hidrodeseoxigenación catalítica que emplea un catalizador metálico en donde dicho metal se selecciona a partir del grupo que consiste en Fe, Pd, Pt, Ni, Mo, Co, Ru, Rh, W y cualquier combinación de los mismos, y opcionalmente está sostenido sobre un soporte seleccionado a partir de alúmina, sílice y carbono activo.
- 15
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha materia prima es una mezcla que comprende
- aceite vegetal, grasa animal o una mezcla de los mismos, y
 - una corriente de ácidos grasos libres seleccionada a partir de un destilado de ácidos grasos de palma (PFAD), aceite de palma con sedimentos (SPO), aceite de resina crudo (CTO), aceite graso crudo (CFO), ácido graso de
- 20
- aceite de resina (TOFA), aceites ácidos, corrientes secundarias de ácidos grasos libres procedentes de la oleoquímica, ácido graso láurico, ácido graso de palmiste, grasa marrón y cualquier mezcla de los mismos.
5. Uso de aceite renovable en un procedimiento de hidrotratamiento para producir hidrocarburos, en donde dicho aceite renovable contiene ácidos grasos libres desde un 50 a un 80% en peso del peso total de la materia prima y el resto son predominantemente triglicéridos, en donde dicho procedimiento de hidrotratamiento incluye un
- 25
- procedimiento de pretratamiento que comprende una etapa de filtración.

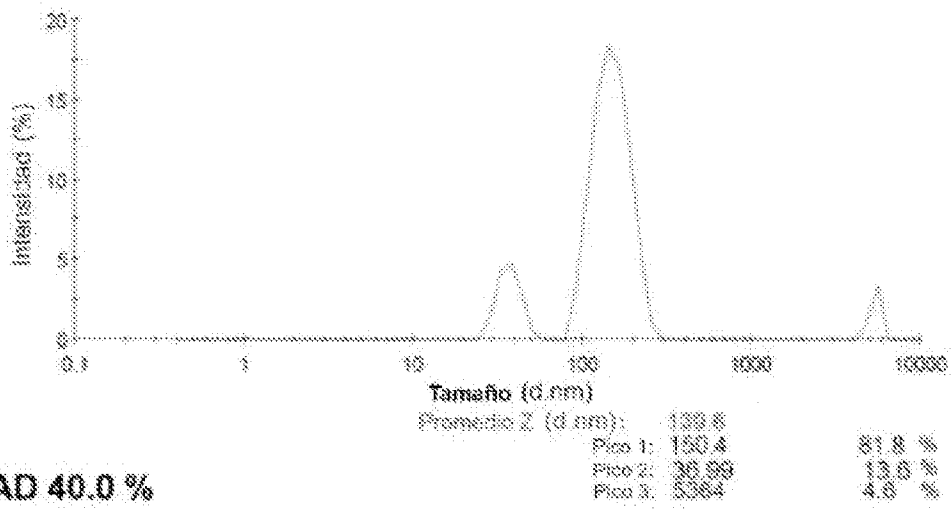


FIG. 1a

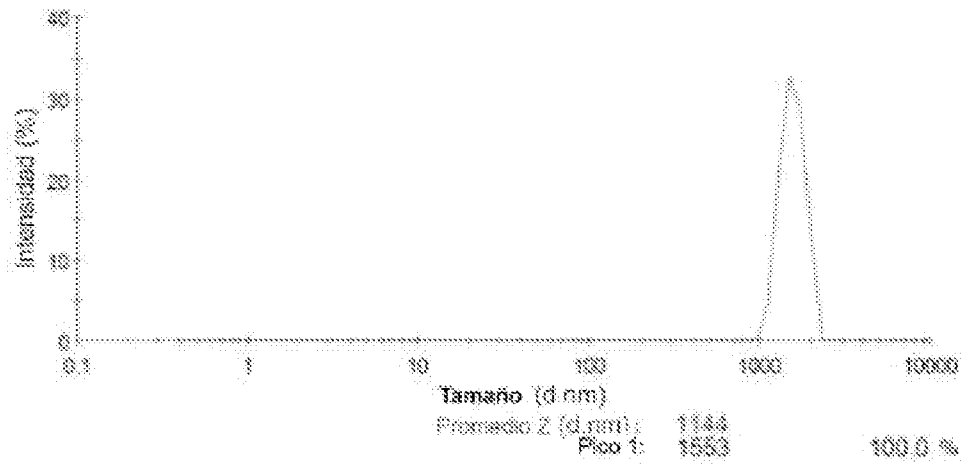


FIG. 1b

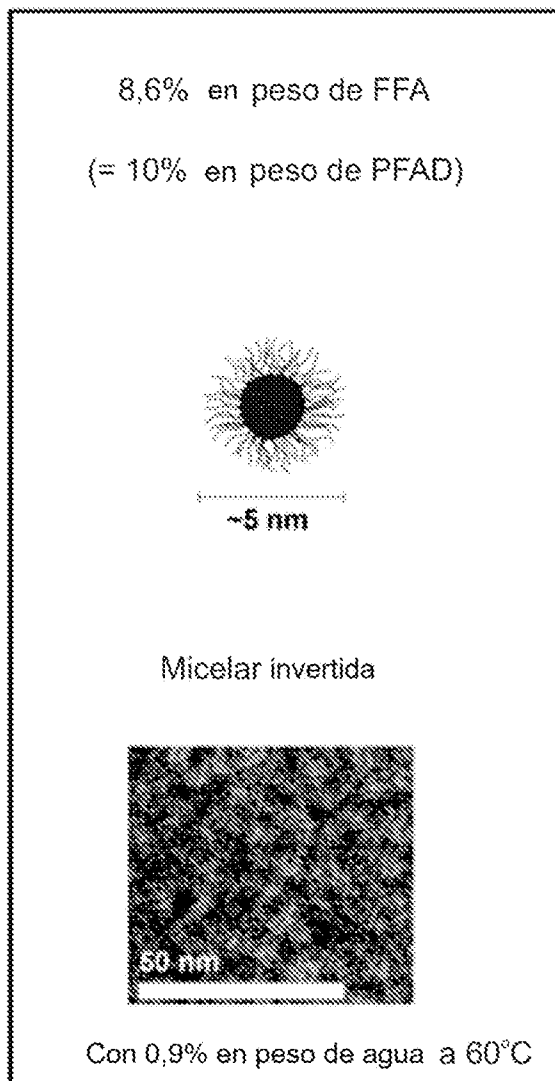


FIG. 2a

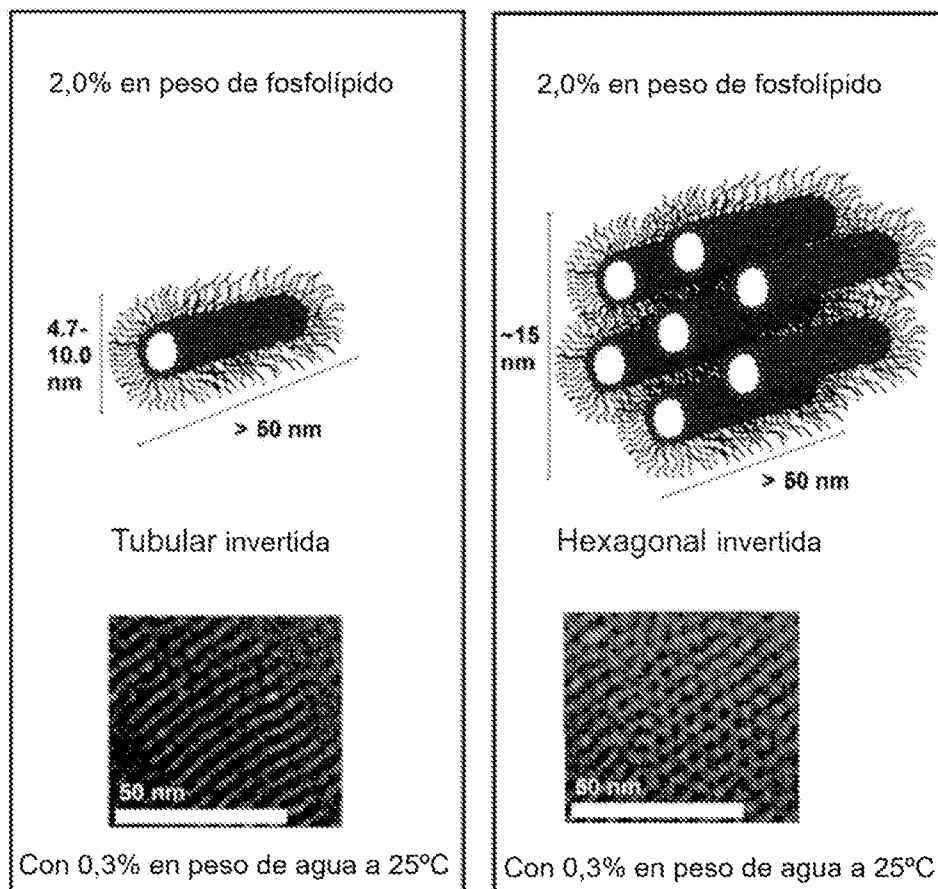


FIG. 2b

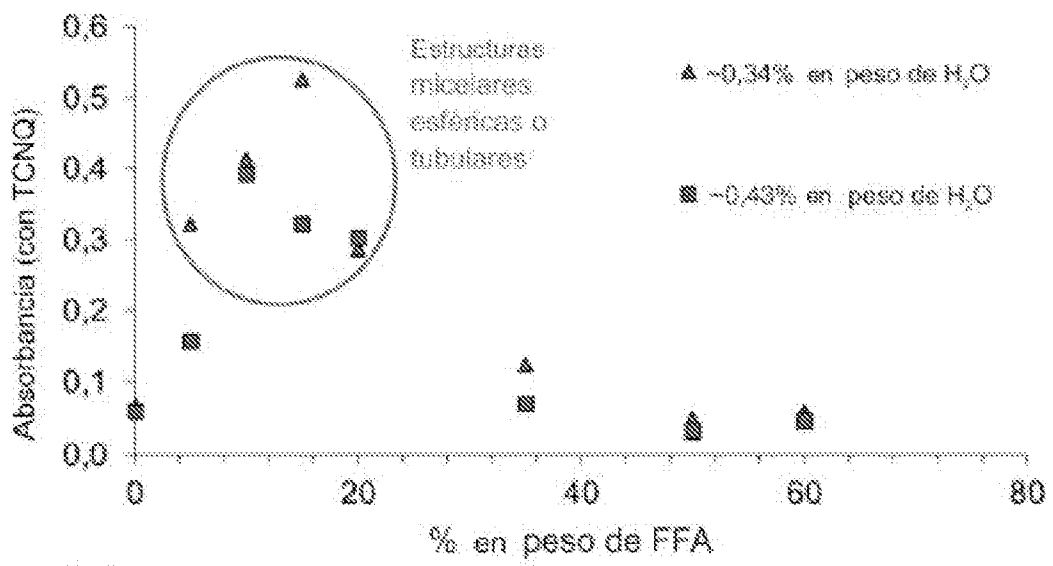


FIG. 3