

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 356 086**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2005 E 05075068 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.05.2020 EP 1681337**

54 Título: **Procedimiento para la producción de hidrocarburos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
04.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MURZIN, DMITRY YU;
KUBICKOVA, IVA;
SNARE, MATHIAS;
MÄKI-ARVELA, PÄIVI y
MYLLYOJA, JUKKA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 356 086 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de hidrocarburos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de hidrocarburos a partir de fuentes renovables y, en particular, a un procedimiento para la producción de hidrocarburos adecuados para el combustible diésel. La invención también se refiere a un procedimiento para la producción de hidrocarburos con un menor consumo de hidrógeno.

Antecedentes de la invención

10 El interés medioambiental y la demanda cada vez mayor de combustible diésel ha llamado la atención de los productores de combustible para utilizar fuentes renovables mucho más disponibles. Sin embargo, los procedimientos conocidos que utilizan tales fuentes tienden a traducirse en un incremento de las emisiones de dióxido de carbono con los efectos negativos generalmente conocidos. En la producción de combustible diésel el principal interés está centrado sobre aceites vegetales y grasas animales que comprenden triglicéridos de ácidos grasos. Las cadenas hidrocarbonadas largas, lineales y fundamentalmente saturadas de ácidos grasos corresponden químicamente a los hidrocarburos presentes en los combustibles diésel. Sin embargo, los aceites vegetales puros muestran propiedades inferiores, particularmente una viscosidad extrema, y de este modo su uso en combustibles está limitado.

15 Las medidas convencionales para convertir aceites vegetales en combustibles comprenden la transesterificación, la hidrogenación y el cracking, entre otras. Los triglicéridos, que constituyen el principal componente en los aceites vegetales, se convierte a los correspondientes ésteres mediante la reacción de transesterificación con un alcohol en presencia de catalizadores. Sin embargo, las pobres propiedades a baja temperatura de los productos obtenidos limitan su uso más amplio en aquellas regiones de condiciones climáticas más frías. Schmidt, K., Gerpen J.V.: SAE paper 961086 describen que la presencia de oxígeno en ésteres da lugar a mayores emisiones indeseables de No_x , en comparación con los combustibles diésel convencionales.

20 El cracking térmico y catalítico de bio-materiales, tales como aceites vegetales y grasas animales, conduce a un amplio espectro de productos. La US 5.233.109 describe un ejemplo de dicho procedimiento en donde se utilizan catalizadores que contienen alúmina y otro componente, tal como sílice o alumino-silicato. Las reacciones son en general no selectivas y también se forman productos menos valiosos. Los hidrocarburos insaturados y aromáticos presentes en la fracción líquida hacen que estos productos sean nada atractivos para el combustible diésel.

25 Las Patentes US 4.992.605 y US 5.705.722 describen procedimientos para la producción de aditivos de combustible diésel por conversión de bio-aceites a hidrocarburos saturados bajo condiciones de hidroprocesado. La conversión del grupo carboxílico a un grupo metilo requiere presiones parciales de hidrógeno relativamente altas, por encima de 4,5 MPa. Además se incrementa el consumo de hidrógeno debido a reacciones secundarias eventuales tales como metanación y reacción de desplazamiento inverso agua-gas. El alto consumo de hidrógeno limita el uso de tales procedimientos, especialmente en refinerías en donde el balance de hidrógeno es ya casi negativo como consecuencia de cumplimentar con los requisitos legislativos.

30 El oxígeno indeseado puede ser eliminado de los ácidos o ésteres grasos por desoxigenación. La desoxigenación de bioaceites y grasas a hidrocarburos, adecuados como productos de combustible diésel, puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores bajo condiciones de hidroprocesado. Durante las condiciones de hidrodeseoxigenación los grupos oxo son hidrogenados y, por tanto, esta reacción requiere cantidades de hidrógeno bastante elevadas. Además, también se consume hidrógeno en reacciones secundarias.

35 La descarboxilación de ácidos grasos da lugar a hidrocarburos con un átomo de carbono menos que la molécula original. La posibilidad de realización de una descarboxilación varía en gran medida con el tipo de ácido carboxílico utilizado como material de partida. Los ácidos carboxílicos activados que contienen sustituyentes atraedores de electrones en la posición alfa o beta con respecto al grupo carboxílico sueltan dióxido de carbono de manera espontánea a temperaturas ligeramente elevadas. En este caso, el enlace RC-COOH resulta debilitado por el desplazamiento de electrones a lo largo de la cadena carbonada.

40 Sin embargo, la mayoría de los ácidos grasos no están activados. El efecto de inducción positiva de la cadena carbonada evoca una alta densidad electrónica en la posición alfa con respecto al grupo carboxílico, dificultando así la liberación de CO_2 . Si bien la descarboxilación de ácidos carboxílicos activados y no activados es termodinámicamente comparable, la energía de activación es significativamente mayor en el caso de estos últimos. Por tanto, para salvar la barrera energética se necesitan condiciones drásticas o la presencia de un catalizador.

45 La fusión de sales alcalinas de ácidos grasos con los correspondientes hidróxidos a hidrocarburos se conoce ya desde el siglo XIX. La reacción es altamente no selectiva y se forman cetonas y productos de cracking, así como residuos alcalinos altamente indeseables y todo ello con una baja conversión.

Por otro lado, existen varias reacciones de descarboxilación utilizadas principalmente en síntesis orgánicas. La mayoría de las mismas preceden por vía de mecanismos de radicales libres.

5 La US 4.262.157 describe un procedimiento de descarboxilación que utiliza diazacicloalcanos con sales de Cu, en donde reacciona ácido láurico para formar n-undecano con un rendimiento del 51% a 320 °C. También se describe la descarboxilación de ácidos insaturados para formar hidrocarburos con un átomo de carbono menos.

También se conocen vías de descarboxilación indirecta que implican la transformación de ácidos carboxílicos a los correspondientes haluros, seguido por su deshalogenación. Las reacciones de Hunsdiecker y Kochi son ejemplos de dichas reacciones y ambas reacciones proceden por vía de un mecanismo de radicales libres.

10 Otras vías disponibles implican descomposiciones electroquímicas y fotocatalíticas. Un ejemplo de descomposición electroquímica es la electrólisis de Kolbe, en donde la reacción se inicia mediante oxidación anódica mono-electrónica que conduce a la formación de radicales carboxilato. Su posterior descarboxilación da lugar a una probable formación de radicales hidrocarburo. Su dimerización o su desproporcionamiento menos frecuente conduce a la terminación de la reacción por radicales libres. Los sistemas electrolíticos para las síntesis de hidrocarburos comprenden normalmente disolventes acuosos, co-disolventes orgánicos, sales añadidas y electrodos de platino.

15 Bajo tales condiciones, la reacción produce un 50-90% de productos hidrocarbonados de acoplamiento. Los principales productos secundarios comprenden hidrocarburos 1-insaturados formados por desproporcionamiento. Un mecanismo radicalar similar se aplica también a las reacciones iniciadas foto-catalíticamente.

20 La desoxigenación en dos etapas de compuestos de bio-aceite que contienen oxígeno es descrita por Parmon et al: *Catalysis Today* 35 (1997) 153-162. El compuesto modelo, fenol, se trata en la primera etapa con monóxido de carbono sobre la aleación bimetálica RhCu. El producto, ácido benzoico, se descarboxila consecuentemente en presencia de PtPd o RuPd en la segunda etapa.

La complejidad de las reacciones de descarboxilación antes indicadas y/o el bajo rendimiento y muy frecuentemente también los materiales peligrosos aplicados en las reacciones, constituyen los principales inconvenientes de estas medidas.

25 La descarboxilación de ácidos carboxílicos a hidrocarburos poniendo en contacto ácidos carboxílicos con catalizadores heterogéneos fue sugerida por Maier W.F. et al: *Chemische Berichte* (1982), 115(2), 808-12. Estos autores ensayaron catalizadores de Ni/Al₂O₃ y Pd/SiO₂ para la descarboxilación de varios ácidos carboxílicos. Durante la reacción, los vapores del reactante pasaban a través de un lecho catalítico junto con hidrógeno. El hexano representó el producto principal de la descarboxilación del compuesto ácido heptanoico ensayado. Cuando

30 se utilizó nitrógeno en lugar de hidrógeno no se observó descarboxilación alguna.

La US 4.554.397 describe un procedimiento para la producción de olefinas lineales a partir de ácidos o ésteres grasos saturados. El sistema catalítico consiste en níquel y al menos un metal seleccionado del grupo consistente en bromo, estaño y germanio. Según los ejemplos, cuando se utilizaron otros catalizadores, tal como Pd/C, se observaron una baja actividad catalítica, el cracking a hidrocarburos saturados o la formación de cetonas con Ni

35 Raney.

La descarboxilación, acompañada con hidrogenación del oxo-compuesto, es descrita en Laurent, E., Delmon, B.: *Applied Catalysis, A: General* (1994), 109(1), 77-96 y 97-115, en donde se estudió la hidroxigenación de aceites de pirólisis derivados de biomasa sobre catalizadores sulfurados de CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃. Como compuesto modelo se utilizó, entre otros, di-etildecanoato (DES) y se observó que las velocidades de formación del producto de descarboxilación (nonano) y del producto de hidrogenación (decano) fueron comparables en las condiciones de hidrotatamiento (260-300 °C, 7 MPa, en hidrógeno). El catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ mostró una selectividad ligeramente mayor hacia productos de descarboxilación en comparación con el catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃. La presencia de sulfuro de hidrógeno, al contrario que el amoníaco, también promovió la descarboxilación, particularmente cuando se utilizaron catalizadores de Ni/Mo.

40

45 En GB 1.524.781 se describe un procedimiento para convertir un aceite vegetal que contiene éster a hidrocarburos. La conversión a hidrocarburos se efectúa sobre un catalizador que contiene una mezcla de sílice-alúmina con un óxido de un metal en estado de transición de los grupos IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, o VIIIA de la Tabla Periódica a temperaturas de reacción de 300-700 °C. Se indica que los productos formados están libres de compuestos oxigenados (distintos de dióxido de carbono y agua). De acuerdo con los ejemplos, se observa, sin embargo, un

50 cracking extensivo.

Tomando como base lo anterior puede apreciarse que existe la necesidad evidente de disponer de un procedimiento catalítico industrialmente aplicable para la producción de hidrocarburos a partir de fuentes renovables, utilizando la reacción de descarboxilación.

Objeto de la invención

55 Un objeto de la invención consiste en un procedimiento para la producción de hidrocarburos a partir de fuentes renovables.

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento para la producción de hidrocarburos adecuados para el combustible diésel.

Un objeto más de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción de hidrocarburos con un menor consumo de hidrógeno.

- 5 Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un método catalítico industrialmente aplicable para la producción de hidrocarburos a partir de fuentes renovables, utilizando la reacción de descarboxilación/descarbonilación.

Aspectos característicos del procedimiento según la invención se ofrecen en las reivindicaciones.

- 10 Aquí el término "descarboxilación/descarbonilación" ha de entenderse como la separación de oxígeno carboxílico, tal como oxígeno de triglicérido, a través de CO_2 (descarboxilación) o a través de CO (descarbonilación).

La hidroxigenación (HDO) de triglicéridos significa la separación de agua utilizando hidrógeno.

Aquí el término "desoxigenación" ha de entenderse como la separación de oxígeno carboxílico tal como oxígeno de triglicérido por cualquiera de los medios anteriormente descritos.

Resumen de la invención

- 15 La presente invención se refiere a un procedimiento catalítico para la producción de hidrocarburos, que son adecuados para combustible diésel, a partir de fuentes renovables, tales como plantas y aceites y grasas vegetales y aceites y grasas animales y de pescado. La invención se refiere a la transformación de los materiales de partida que comprenden ácidos grasos, derivados de ácidos grasos, tales como ésteres de ácidos grasos así como triglicéridos de ácidos grasos, o sales metálicas de ácidos grasos, o combinaciones de los anteriores, a hidrocarburos con un consumo mínimo de hidrógeno, poniendo en contacto el material de partida con un catalizador heterogéneo que comprende al menos un metal seleccionado entre los metales pertenecientes al grupo VIII de la Tabla Periódica. El producto hidrocarbonado formado por medio de la reacción de descarboxilación/descarbonilación tiene un átomo de carbono menos que el ácido graso o porción de ácido graso original o su derivado.

Descripción detallada de la invención

- 25 Se ha comprobado ahora de manera sorprendente que la desoxigenación de materiales de partida procedentes de fuentes renovables se puede conseguir mediante el uso de una vía de reacción alternativa, descarboxilación/descarbonilación, en donde el oxígeno se separa en forma de CO y CO_2 de los compuestos originales presentes en el material/alimentación de partida. De este modo, se pueden producir hidrocarburos a partir de plantas y aceites y grasas vegetales así como aceites y grasas animales y de pescado sin un alto consumo de hidrógeno.

- 30 La presente invención está dirigida en particular a un procedimiento para la producción de hidrocarburos en el rango de destilación del combustible diésel a partir de fuentes renovables. Para la invención resultan esenciales las condiciones de reacción y el catalizador que se emplean en el procedimiento de descarboxilación/descarbonilación de bio-aceites. Bajo condiciones adecuadas, solo se requiere hidrógeno para la reducción del catalizador. Por tanto, el consumo de hidrógeno se puede disminuir de manera importante. El procedimiento también comprende una etapa de tratamiento previo del catalizador. Además, el procedimiento puede comprender una etapa opcional de isomerización.

- 35 El procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas en donde un material de alimentación procedente de fuentes renovables y opcionalmente un disolvente o una mezcla de disolventes, se pone en contacto con un catalizador heterogéneo que de manera opcional ha sido tratado opcionalmente, seleccionado entre catalizadores soportados que contienen uno o más metales del Grupo VIII seleccionados de platino y paladio, y se lleva a cabo una reacción de descarboxilación/descarbonilación a una temperatura de 200-400 °C, con preferencia 250-350 °C, bajo una presión comprendida entre la presión atmosférica y 15 MPa, con preferencia de 0,1-5 MPa, para proporcionar, como producto, una mezcla de hidrocarburos lineales, preferentemente parafinas lineales que hierven en el intervalo de 130-350 °C, el intervalo del combustible diésel, y que tienen un átomo de carbono menos que la cadena de ácido graso original.

- 40 El catalizador heterogéneo se trata previamente con hidrógeno a una temperatura de 100-500 °C, con preferencia 150-250 °C. El tratamiento previo del catalizador heterogéneo es preferible ya que ello asegura la actividad del catalizador.

- 45 La reacción de descarboxilación/descarbonilación se efectúa en fase líquida, con lo que la presión de reacción es mayor que la presión de vapor de saturación del material de alimentación a una temperatura de reacción determinada. La presión de reacción oscila entre la presión atmosférica y 15 MPa, teniendo en cuenta las propiedades del material de alimentación.

Opcionalmente, para separar productos gaseosos formados durante la reacción, se puede emplear un flujo de gas

que contiene un gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón, hidrógeno o combinaciones de los mismos.

El producto obtenido, mezcla de hidrocarburos, se isomeriza opcionalmente con el fin de convertir además los hidrocarburos obtenidos a hidrocarburos isomerizados con propiedades en frío mejoradas, tal como el punto de turbidez y el punto de fluidez crítica.

- 5 En la etapa de isomerización, la presión varía en el intervalo de 2-15 MPa, preferentemente en el intervalo de 3-10 MPa, y la temperatura varía entre 200 y 500 °C, con preferencia entre 280 y 400 °C. En la etapa de isomerización, se pueden emplear los catalizadores de isomerización conocidos en la técnica. Los catalizadores de isomerización adecuados contienen un tamiz molecular y/o un metal seleccionado del Grupo VIII de la Tabla Periódica y/o un soporte. Preferentemente, el catalizador de isomerización contiene SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o
- 10 ferrierita y Pt, Pd o Ni y Al_2O_3 o SiO_2 . Los catalizadores de isomerización habituales 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 . Se obtiene un producto isomerizado, que es una mezcla de hidrocarburos ramificados y preferentemente parafinas ramificadas que hierven en el intervalo de 180-350 °C, el intervalo del combustible diésel, y que tienen un átomo de carbono menos que la cadena de ácido graso original. Además, se puede obtener alguna gasolina y gas.

15 Material de partida

- El material de partida o material de alimentación procede de fuentes renovables, tales como grasas y aceites de plantas y/o animales y/o pescado y compuestos derivados de los mismos, también conocidos como bio-aceites. Ejemplos de bio-aceites adecuados son aceites de grasas de plantas y vegetales, grasas y aceites animales, grasas y aceites de pescado, y mezclas de los mismos que contienen ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos.
- 20 Materiales de partida particularmente adecuados son grasas y aceites derivados de la madera, de plantas y de vegetales, tales como aceite de colza, aceite de canola, talolja, aceite de girasol, aceite de soja, aceite 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 criadas por medio de manipulación genética, grasas de base animal tales como manteca, sebo, aceite de ballena y grasas contenidas en la leche, así como grasas recicladas de la
- 25 industria alimentaria y mezclas de los materiales anteriores.

- Preferentemente, el material de alimentación comprende ácidos grasos C8-C24, derivados de dichos ácidos grasos, tales como ésteres de ácidos grasos así como triglicéridos de ácidos grasos, sales metálicas de dichos ácidos grasos o combinaciones de los anteriores. Los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos, tales como ésteres, se pueden producir por vía de hidrólisis de bio-aceites o por medio de su fraccionamiento, o bien por reacciones de esterificación de triglicéridos. Como material de alimentación se emplean fracciones de triglicéridos adecuadas de
- 30 aceite de colza, aceite de linaza, aceite de girasol, sebo y manteca y fracciones de talolja.

Los productos hidrocarbonados obtenidos empleando el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un átomo de carbono menos que el ácido graso original o la fracción de ácido graso de su derivado en el material de partida.

Condiciones de reacción

- 35 Las condiciones de la reacción de descarboxilación/descarbonilación pueden variar en función del material de alimentación utilizado. La reacción se efectúa en fase líquida. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200-400 °C, con preferencia 250-350 °C. La reacción se puede efectuar bajo presión atmosférica. Sin embargo, con el fin de mantener los reactantes en fase líquida, es preferible emplear una presión mayor que la presión de vapor de saturación del material de alimentación a una determinada temperatura de reacción y, de este modo, la presión de
- 40 reacción oscila entre la presión atmosférica y 15 MPa y con preferencia entre 0,1 y 5 MPa, dependiendo de las propiedades del material de partida.

Disolvente

- El disolvente opcional se elige del grupo consistente en hidrocarburos, tales como parafinas, isoparafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos con el intervalo de ebullición de 150-350 °C, y corrientes de procedimiento recicladas que
- 45 contienen hidrocarburos, y mezclas de las mismas, preferentemente las corrientes de producto recicladas obtenidas a partir del procedimiento.

Flujo de gas

- Opcionalmente, para separar productos gaseosos formados durante la reacción se puede emplear un flujo de gas, que también puede denominarse como gas portador, que comprende un gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón o hidrógeno o combinaciones de los mismos. El flujo de gas se puede combinar con el material de alimentación o puede ser enviado a la mezcla de reacción o se puede conducir a diferentes partes del reactor. El material de
- 50 alimentación puede contener 0,1-40% en volumen, con preferencia 2-15% en volumen de hidrógeno con el fin de mantener la adecuada actividad del catalizador a largo plazo y para prevenir la formación de productos insaturados, especialmente en el caso de utilizar ésteres y triglicéridos como material de partida. El hidrógeno se añade
- 55 preferentemente al material de alimentación o a la mezcla de reacción.

Catalizador

- El catalizador en la reacción de descarboxilación/descarbonilación es un catalizador heterogéneo soportado que comprende al menos un metal activo seleccionado entre los metales pertenecientes al Grupo VIII de la Tabla Periódica. Metales adecuados son Pd y Pt, soportados sobre soportes carbonáceos, tales como C. Con preferencia, el soporte es carbón activo u otro soporte carbonado. También son adecuados como materiales de soporte los soportes catalíticos estructurados, tales como fibras de carbón, nanotubos de carbón unidos a monolitos y géneros de carbón.
- La carga del metal activo varía en el intervalo de 0,5-20% en peso, con preferencia 2-8% en peso. En el caso de utilizar níquel, la carga varía en el intervalo de 2-55% en peso, con preferencia 10-30% en peso.
- La reacción se puede efectuar de modo discontinuo, semi-discontinuo o continuo, en reactores tales como reactores tubulares continuos o reactores de tanque agitados continuos, provistos de lecho de goteo, con el fin de separar el CO₂ gaseoso y los hidrocarburos ligeros extraídos de los ésteres y triglicéridos de ácidos grasos. De este modo, se pueden producir los productos de la fracción de combustible diésel deseados, adecuados para la combustión en motores convencionales.
- El método de acuerdo con la invención tiene varias ventajas. Proporciona una nueva vía para la producción de hidrocarburos, adecuados para su uso como combustible diésel o para la producción de combustibles diésel, por vía de descarboxilación/descarbonilación de un material de alimentación, en particular un material de alimentación oxigenado, procedente de fuentes renovables. El consumo de hidrógeno en el procedimiento es bajo, la temperatura de reacción es lo suficientemente baja cuando se compara con los procedimientos térmicos no catalíticos y, de este modo, no se observó ninguna descomposición indeseada del material de alimentación. El hidrógeno, que en la actualidad se produce casi exclusivamente a partir de combustibles fósiles, solo es necesario para el pre-tratamiento opcional del catalizador; sin embargo, puede estar también presente en la corriente de reactantes en bajas concentraciones. No se consume en reacciones secundarias o en la reducción directa de grupos carboxílicos. Las reacciones secundarias indeseadas, tal como cracking, son despreciables.
- Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención, el material de alimentación oxigenado, tal como ácidos grasos C8-C24, así como derivados de ácidos grasos tales como ésteres de ácidos grasos, triglicéridos de ácidos grasos, o sales metálicas de dicho ácido graso, se convierten a los hidrocarburos deseados con una alta selectividad. El producto hidrocarbonado tiene un átomo de carbono menos que el ácido graso o porción de ácido graso del derivado, original. La estructura del producto hidrocarbonado obtenido corresponde a la cadena principal del material de partida.
- No se emplean disolventes peligrosos en el procedimiento ni tampoco se forman residuos peligrosos. El dióxido de carbono liberado durante el procedimiento procede de fuentes renovables y, por tanto, su producción no contribuye al efecto invernadero.
- La realización de la reacción en fase líquida es preferencial y conlleva varias ventajas respecto a la reacción en fase gaseosa. Una reacción en fase gaseosa requiere una alta temperatura de reacción con el fin de vaporizar el material de alimentación, lo cual causa la descomposición de compuestos de alto punto de ebullición y soporta reacciones secundarias endotérmicas así como la desactivación como consecuencia de fenómenos de sinterizado e incrustaciones. El mantenimiento de los reactantes en fase líquida aporta también un control del procedimiento más factible.
- La invención se ilustra a continuación por medio de ejemplos que ofrecen algunas modalidades preferidas de la invención. Sin embargo, para el experto en la materia será evidente que el alcance de la invención no queda por ello limitado a dichos ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

45 Descarboxilación de ácido esteárico

- Se llevaron a cabo series de experimentos en un autoclave Parr equipado con manto de calentamiento, agitador, deflectores y unidad de burbujeo. En el autoclave se colocó 1 g de catalizador, indicado en la siguiente tabla 1, y tratado previamente bajo un flujo de hidrógeno a una temperatura de 200 °C. Después del tratamiento previo, se alimentaron al reactor 85 g de dodecano (disolvente) y 4,5 g de ácido esteárico. La temperatura de reacción se mantuvo en 300 °C, mientras se pasaba gas helio a través del reactor. La presión del reactor de 0,8 MPa mantuvo a los reactantes y productos en fase líquida a excepción del CO₂, el cual se separó del reactor por medio de gas helio que actuaba como gas portador. En la tabla 1 se ofrecen también las conversiones de ácido esteárico y las selectividades hacia el producto deseado, heptadecano, después de 90 minutos de la reacción, con respecto al catalizador utilizado en la reacción. A partir de la tabla puede verse que los catalizadores particularmente preferidos fueron Pd/C y Pt/C.

Tabla 1

| Catalizador | Carga de Metal, % en peso | Conversión, % | Selectividad, % en moles |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------|--------------------------|
| Ir/Al ₂ O ₃ * | 2 | 12 | 38 |
| Ni/Al ₂ O ₃ * | 17 | 8 | 14 |
| Ni/Cr ₂ O ₃ * | 60 | 5 | 22 |
| Ni/SiO ₂ * | 6 | 10 | 16 |
| Pd/Al ₂ O ₃ * | 5 | 12 | 38 |
| Pd/C | 10 | 25 | 78 |
| Pd/C | 5 | 100 | 97 |
| Pd/C | 1 | 20 | 64 |
| Pt/ Al ₂ O ₃ * | 5 | 7 | 26 |
| Pt/C | 5 | 43 | 95 |
| Ru/C* | 5 | 4 | 17 |
| * Ejemplos de referencia | | | |

Ejemplo 2

Descarboxilación de ácido esteárico en presencia de un catalizador bimetálico

- 5 En un procedimiento similar al ofrecido en el ejemplo 1, se utilizó un catalizador bimetálico Pd(8% en peso)Pt(2% en peso)/C. Después de 90 minutos de reacción se convirtieron 40 moles% de ácido esteárico con una selectividad de 83 moles% hacia la formación de n-heptadecano.

Ejemplo 3

- 10 Descarboxilación de ácido esteárico en presencia de diferentes gases

En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, se llevó a cabo una serie de tres experimentos. En todos los casos, se cargó en el reactor 1 g del catalizador (Pd(5% en peso)/C), seguido

- 15 por su reducción bajo un flujo de hidrógeno a 200 °C. Posteriormente se alimentaron al reactor 45 g de ácido esteárico y 40 g de dodecano. Durante la reacción efectuada a 300 °C, se mantuvo una presión en el reactor de 1,9 MPa por medio de gas helio, una mezcla gaseosa de hidrógeno (5% en volumen) y argón (95% en volumen) y gas hidrógeno, respectivamente, en los experimentos individuales. Las conversiones de ácido esteárico y las selectividades hacia n-heptadecano se ofrecen en la siguiente tabla

2. A partir de la tabla 2 puede verse que la mezcla de hidrógeno (5% en volumen) con un gas inerte proporciona una alta selectividad.

20

Tabla 2

| Gas | Tiempo de reacción, min | Conversión, % | Selectividad, % en moles |
|----------------------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------|
| Helio | 300 | 41 | 83 |
| Hidrógeno | 360 | 49 | 94 |
| Hidrógeno (5% vol. + argón (05% vol.)) | 360 | 62 | 93 |

Ejemplo 4

Descarboxilación de estearato de etilo

En el aparato de reacción descrito en el ejemplo 1, se llevó a cabo otra serie de tres experimentos. En todos los casos, se cargó en el reactor 1 g del catalizador (Pd(5% en peso)/C) seguido por su reducción bajo un flujo de hidrógeno a 200 °C. Luego se alimentaron al reactor 50 g de estearato de etilo y 40 g de dodecano. Durante las reacciones efectuadas a 300 °C, 330 °C y 360 °C, se mantuvieron presiones en el reactor de 1,9 MPa, 2,3 MPa y 2,9 MPa respectivamente, por medio de la mezcla gaseosa que comprende hidrógeno (5% en volumen) y argón (95% en volumen). En la siguiente tabla 3 se ofrecen las conversiones de estearato de etilo y las selectividades hacia la formación de n- heptadecano.

Tabla 3

| Temperatura de reacción, °C | Presión en el reactor, bares | Conversión, % | Selectividad, % en moles |
|-----------------------------|------------------------------|---------------|--------------------------|
| 300 | 18 | 33 | 74 |
| 330 | 22 | 66 | 71 |
| 360 | 28 | 100 | 76 |

Ejemplo 5

Descarboxilación de ácido behénico y ácido nonanoico

Según un procedimiento similar al del ejemplo 3, se colocaron en el reactor 54 g de ácido behénico (pureza 89%) y 45 g de dodecano. Se consiguieron una conversión de 45% y una selectividad de 90 moles% hacia la formación de n-heneicosano después de 6 horas de reacción a 300 °C y bajo una presión en el reactor de 1,9 MPa de una mezcla gaseosa de hidrógeno (5% en volumen)-argón (95% en volumen). Similarmente, se utilizó ácido nonanoico como reactante. La reacción procedió con un rendimiento comparable en el producto de descarboxilación, octadecano.

Ejemplo 6

Descarboxilación de triestearato de glicerol

Según un procedimiento similar al del ejemplo 3 se cargaron en el reactor 47 g de diestearato de glicerol y 45 g de dodecano. Durante la reacción efectuada a 360 °C, se mantuvo una presión en el reactor de 4,2 MPa por medio de un flujo de una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno (5% en volumen)-argón (95% en volumen). Solo se identificaron trazas de diestearato de glicerol (0,08% en peso) en la fase líquida después de un tiempo de reacción de 6 horas la fracción hidrocarbonada C17 estaba constituida por 64% en peso de productos líquidos, basado en análisis GPC. El n-heptadecano fue el producto principal en la mezcla de isómeros hidrocarbonados C17.

Ejemplo 7

Isomerización de n-parafinas formadas durante la descarboxilación/descarbonilación

Una alimentación parafínica, conteniendo 94% en peso de n-parafinas C15-C18, fue isomerizada con un catalizador de isomerización a 340 °C y 60 bares en un reactor de lecho fijo. Al reactor se alimentó hidrógeno 600 l/(litro de alimentación de aceite). El catalizador de isomerización fue un catalizador comercial a base de platino. El producto de isomerización contenía 67% en peso de isoparafinas C15- C18. El punto de turbiedad del producto fue de -12 °C, en comparación con 26 °C para la alimentación n- parafínica.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de hidrocarburos adecuados para combustible diésel, caracterizado porque el procedimiento comprende las etapas en donde
- 5 un material de alimentación procedente de fuentes renovables y que comprende ácidos grasos o derivados de ácidos grasos o combinaciones de los mismos, y opcionalmente un disolvente o una mezcla de disolventes, se pone en contacto con
- un catalizador heterogéneo que ha sido tratado previamente que contiene uno o más metales del Grupo VIII seleccionados de platino, y paladio,
- soportados sobre soportes carbonados,
- 10 en donde el catalizador heterogéneo es tratado previamente con hidrógeno a una temperatura de 100-500 °C, preferiblemente 150-250 °C antes de ponerlo en contacto con el material de alimentación, y
- se lleva a cabo una reacción de descarboxilación/descarbonilación a una temperatura de 200-400 °C, con preferencia 250-350 °C, bajo una presión de 0,1 MPa a 15 MPa, preferentemente de 0,1-5 MPa, para producir, como producto, una mezcla de hidrocarburos.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto es isomerizado bajo una presión del orden de 2-15 Mpa, con preferencia 3-10 MPa, y a una temperatura comprendida entre 200 y 500 °C, con preferencia entre 280 y 400 °C en presencia de un catalizador de isomerización.
3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque la reacción de descarboxilación/descarbonilación se efectúa en fase líquida.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque las fuentes renovables son grasas y aceites de plantas y/o animales y/o pescado y compuestos derivados de tales fuentes.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el material de alimentación se elige entre grasas y aceites derivadas de la madera, plantas y vegetales, grasas obtenidas en la crianza de plantas por medio de manipulación genética, grasas y aceites de base animal, grasas y aceites derivadas de pescado y grasas recicladas de la industria alimentaria y mezclas de tales materiales de alimentación.
- 25 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque el material de alimentación se elige entre aceite de colza, aceite de canola, talolja, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, manteca, sebo, aceite de ballena, y grasas contenidas en la leche.
- 30 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el material de alimentación comprende fracciones de triglicéridos de aceite de colza, aceite de linaza, aceite de girasol, sebo y manteca o fracciones de talolja.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el material de alimentación comprende ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos producidos por hidrólisis o por reacciones de esterificación de triglicéridos de ácidos grasos, o sales metálicas de ácidos grasos, o combinaciones de los anteriores.
- 35 9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque el catalizador está soportado sobre fibras de carbón, nanotubos de carbón unidos a monolitos o géneros de carbón, preferentemente sobre carbón activo u otro soporte carbonado.
- 40 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque el disolvente se elige del grupo consistente en hidrocarburos, preferentemente parafinas, isoparafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos con un intervalo de ebullición de 150-350 °C y corrientes de procedimiento recicladas que contienen hidrocarburos y sus combinaciones.
- 45 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque los ácidos grasos son ácidos grasos C8-C24.