

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 767**

51 Int. Cl.:

C10G 45/58	(2006.01)	C10N 20/02	(2006.01)
C07C 1/22	(2006.01)	C10N 20/00	(2006.01)
C07C 45/41	(2006.01)	C10N 30/02	(2006.01)
C07C 45/45	(2006.01)	C10N 30/08	(2006.01)
C07C 45/48	(2006.01)	C10N 30/00	(2006.01)
C07C 49/04	(2006.01)	C10N 70/00	(2006.01)
C10G 3/00	(2006.01)		
C10M 169/04	(2006.01)		
C10M 105/04	(2006.01)		
C10L 1/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2018** **E 21174500 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3885422**

54 Título: **Método para producir aceite de base renovable**

30 Prioridad:

19.06.2017 FI 20175569
31.08.2017 FI 20175780
31.08.2017 FI 20175781
31.08.2017 FI 20175782
07.12.2017 FI 20176095

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.07.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TOPPINEN, SAMI y
NURMI, PEKKA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 974 767 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 aceite de base renovable

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo del hidrotratamiento de aceite biológico, en particular a composiciones de aceite de base renovable y métodos para producir aceite de base renovable, tales como métodos para producir aceite de base renovable de una manera eficaz del proceso y en particular un esquema de proceso energéticamente eficaz para obtener aceites de base renovable de valor añadido con consumo de hidrógeno reducido.

Antecedentes técnicos

La tecnología que se refiere al hidrotratamiento de aceites biológicos, tales como aceites vegetales y grasas animales ha recibido mucha atención ya que las etapas combinadas de hidroxigenación e hidroisomerización de aceites vegetales se descubrió por primera vez que producía un gasóleo renovable con propiedades de flujo en frío mejoradas en los últimos años del siglo XX. Al inicio del siglo XXI, la fabricación de aceite de base renovable también se ha investigado a través de varias rutas, incluyendo oligomerización de doble enlace de aceites renovables o reacciones de cetonización de ácidos grasos.

El hidrotratamiento de aceites biológicos en su mayor parte está catalizado. El hidrotratamiento catalítico de aceites biológicos a escala industrial (>100 miles de toneladas de aceite biológico anualmente) afronta varias dificultades, tales como el tiempo que se requiere para que la planta o reactor pueda mantenerse en servicio antes del mantenimiento. Una de las causas de los tiempos reducidos en servicio es la desactivación del catalizador o el taponamiento físico del lecho de catalizador, provocando una bajada de presión aumentada e indeseada. La vida útil del catalizador depende mucho de la calidad de la materia prima. Una de las dificultades del hidrotratamiento catalítico es la vida útil del catalizador, en particular en combinación con el procesamiento de suministros más degradados que comprenden glicéridos junto con determinadas cantidades de ácidos grasos libres más reactivos (FFA), en comparación con aceites biológicos menos degradados, tales como, por ejemplo, aceite de colza comestible, que tiene cantidades muy bajas de ácidos grasos libres. Otra dificultad en el hidrotratamiento de aceites biológicos es reducir la cantidad de hidrógeno global necesaria para convertir el aceite biológico en gasóleo renovable o en aceite de base renovable.

El documento EP 1 741 768 (de Neste Oyj) proporciona una solución a las reacciones secundarias indeseadas en la fabricación de gasóleo partiendo de un aceite biológico que tiene más de un 5 % en peso de ácidos grasos libres. Se descubrió que diluir el suministro que contenía ácido graso libre con una gran cantidad de agente diluyente de hidrocarburos reducía las reacciones secundarias indeseadas, permitiendo una vida útil mejorada del catalizador y, por tanto, más tiempo en servicio.

Hay un deseo de usar aceites renovables que no puedan usarse para consumo humano. Los aceites biológicos usados para procesarlos en gasóleo renovable y aceites de base renovable siguen estando cada vez más degradados, así como más complejos en comparación con ejemplos de suministros de triglicéridos puros o suministros de ácidos grasos libres puros a veces denominados de entrada en la técnica anterior. Por consiguiente, hay una necesidad en la técnica de procesos que puedan utilizar dichos aceites biológicos degradados y complejos o mezclas de los mismos que contengan cantidades variables de ácidos grasos libres, en particular para la preparación de gasóleo renovable y aceite de base renovable.

El documento WO 2007/068795 A1 (de Neste Oil Oyj) describe (véase, por ejemplo, la figura 1 de esa solicitud) un suministro complejo, que se diluye con hidrocarburos y se procesa por prehidrogenación, cetonización, hidroxigenación, separación, hidroisomerización, hidroacabado opcional y destilación en un aceite de base renovable, gasóleo renovable así como gasolina renovable.

El documento WO 2016/062868 A1 se refiere a un método para producir cetonas sometiendo dicha materia prima a una reacción de cetonización catalítica en presencia de un catalizador de K_2O/TiO_2 .

Aún existe una necesidad de procesos adicionales que puedan procesar aceites biológicos de bajo valor que contengan ácidos grasos libres y ésteres de ácido graso en aceites de base renovable y gasóleo renovable de una manera que sea eficaz con respecto a, por ejemplo, el consumo energético, la vida útil del catalizador y el consumo de hidrógeno.

Sumario de la invención

La presente invención se realizó en vista de la técnica anterior descrita anteriormente, y el objeto de la presente invención es proporcionar un método de procedimiento más eficaz de aceites renovables que tengan una determinada cantidad de ácidos grasos libres, en particular, aunque sin limitación, menor consumo de hidrógeno y/o vida útil aumentada del catalizador.

Para resolver el problema, la presente invención proporciona un método para producir una composición de aceite de base renovable de acuerdo con la reivindicación 1.

- 5 Es decir, los autores de la invención descubrieron que los aceites biológicos de bajo valor degradados que contienen ácidos grasos libres y ésteres de ácido graso pueden procesarse en un aceite de base renovable y un aceite de gasóleo renovable de una manera eficaz separando en primer lugar al menos parte de los ácidos grasos libres saturados de la materia prima que tiene únicamente un solo número de carbonos, tal como ácidos grasos libres C₁₆ saturados, y después procesando este suministro de ácido graso saturado por separado en una reacción de cetoneización seguida de reacciones de hidrodeseoxigenación e hidroisomerización para producir una corriente de aceite de base renovable.

Esta combinación particular entre este aceite biológico de bajo valor, la separación del mismo de un ácido graso libre saturado de un solo número de carbonos proporciona varias ventajas. Una ventaja es que no se necesita prehidrogenación o hidrólisis del suministro de ácido graso libre saturado, en oposición a la técnica anterior. Omitir una fase de prehidrogenación ahorra tanto energía como hidrógeno. La omisión de la fase de prehidrogenación en combinación con la fase de cetoneización para obtener una corriente de cetona es ventajosa, ya que la cantidad de hidrógeno combinada se reduce porque durante la cetoneización un 75 % del contenido de oxígeno de los ácidos grasos se elimina como CO₂ y H₂O sin consumir hidrógeno y, en consecuencia, se requiere menos hidrógeno para convertir la corriente de cetona en un aceite de base desoxigenado.

Adicionalmente, la reacción de cetoneización del suministro separado que tiene ácidos grasos libres saturados puede procesarse en condiciones que provoquen la conversión casi completa (> 90 %, >95 %, > 99 % o incluso $\geq 99,5$ %) de los ácidos grasos libres en cetonas, ya que hay menos reacción de oligomerización indeseada en comparación con la cetoneización de la corriente completa. Además, esta corriente de cetona puede convertirse en condiciones más suaves de hidrodeseoxigenación en las parafinas correspondientes, en comparación con un suministro que también comprende triglicéridos o ácidos grasos libres, porque la hidrogenación de una cetona requiere condiciones menos intensas. El procesamiento en un aceite de base renovable del suministro de ácido graso libre saturado que tiene únicamente un solo número de carbonos, tal como, por ejemplo, ácidos grasos libres C₁₆ saturados, proporciona un producto de aceite de base renovable de casi exclusivamente aceite de base C₃₁, que es un aceite de base de alto valor, en comparación con los aceites de base con una distribución más amplia de número de carbonos. Por consiguiente, el método proporciona una manera eficaz de producir un aceite de base de alto valor a partir de un aceite biológico de bajo valor, que usa menos hidrógeno que algunos de los procesos de la técnica anterior como se menciona en la sección de antecedentes.

El proceso puede ser adicionalmente para producir un combustible de gasóleo, que comprende: f) someter el uno o más suministros reducidos de ácidos grasos libres tanto a condiciones de reacción de hidrodeseoxigenación como a condiciones de reacción de hidroisomerización, simultáneamente o en secuencia, para producir una corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado que comprende el combustible de gasóleo; g) opcionalmente destilar la corriente obtenida de la etapa f) para obtener un combustible de gasóleo destilado.

Como ventaja adicional, el suministro reducido de ácidos grasos contendrá menos de los ácidos grasos en comparación con la materia prima (inicial) y, por lo tanto, usará menos hidrógeno en comparación con la hidrogenación de la materia prima completa. Esto produce menos consumo de hidrógeno global debido a la reacción de cetoneización del suministro de ácidos grasos libres separado, porque durante la cetoneización, un 75 % del contenido de oxígeno de los ácidos grasos se elimina como CO₂ y H₂O sin consumir hidrógeno y, por consiguiente, se requiere menos hidrógeno para convertir la corriente de cetona. Por consiguiente, la separación del suministro produce menos consumo de hidrógeno global en comparación con una conversión a hidrocarburos sin ninguna separación de acuerdo con la invención. También proporciona condiciones de hidrodeseoxigenación más suaves para la corriente de cetona, cuando puede conseguirse conversión completa por cetoneización, es decir, nada o muy poco de ácidos grasos libres sin convertir, que necesita condiciones de reacción intensas. Los ácidos grasos también son corrosivos y podrían producir reacciones secundarias durante HDO. Por lo tanto, puede conseguirse un tiempo más largo en servicio para el reactor que comprende el catalizador de hidrodeseoxigenación, porque se expone a menos de los ácidos grasos libres en comparación con un hidrotratamiento del mismo suministro que no ha experimentado ninguna separación previa.

La materia prima puede comprender al menos un 10 % en peso de una mezcla de ácidos grasos saturados y el uno o más compuestos comprenden al menos un 10 % en peso de ácidos grasos insaturados, como ácidos grasos libres, ésteres de ácido graso, glicerolos de ácido graso o una mezcla de los mismos. La materia prima puede comprender, por ejemplo, no más de un 20 % en peso de compuestos aromáticos, tal como no más de un 20 % en peso de compuestos aromáticos, por ejemplo, no más de un 10 % en peso, tal como no más de un 5 % en peso o no más de un 1 % en peso de compuestos aromáticos.

Los ácidos grasos libres C_n saturados del suministro de ácidos grasos saturados puede tener un número de carbonos, en el que *n* es 10, 12, 14, 16, por ejemplo, puede ser ácido palmítico, donde *n* es 16.

La materia prima de origen biológico puede comprender al menos un 30 % en peso de una mezcla de ácidos grasos

saturados. El uno o más compuestos que comprenden al menos un 10 % en peso de ácidos grasos insaturados de la materia prima de origen biológico, puede comprender ácidos grasos insaturados C₁₈. La materia prima puede ser destilado de ácidos grasos de aceite de palma (PFAD).

5 La separación de la materia prima de origen biológico puede comprender destilación y/o cristalización por refrigeración.

La separación puede comprender destilación en una columna de destilación que tiene al menos 5 etapas ideales, a una temperatura entre 100 °C y 300 °C, y a una presión de destilación de 0,5 kPa a 5 kPa. La separación puede comprender destilación en una columna de destilación que tiene al menos 15 etapas ideales, a una temperatura entre 10 150 °C y 285 °C a una presión de destilación de 0,9 kPa a 3,5 kPa.

Las condiciones de reacción de cetonización comprenden una temperatura en el intervalo de 300 a 400 °C, una presión en el intervalo de 500 a 3000 kPa de presión manométrica (5 a 30 bares) y una WHSV en el intervalo de 0,25 - 3 h⁻¹, en presencia de catalizador de cetonización, comprendiendo el catalizador de cetonización un catalizador de óxido metálico, opcionalmente en presencia de un gas en el intervalo de 0,1-1,5 de relación de gas/suministro (p/p), seleccionándose el gas de uno o más de: CO₂, H₂, N₂, CH₄, H₂O.

El catalizador de cetonización es TiO₂, opcionalmente en un soporte. Por ejemplo, TiO₂ en forma anatasa que tiene un diámetro promedio de poro de 80-160 Å, y/o un área BET de 40-140 m²/g y/o porosidad de 0,1-0,3 cm³/g.

La corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado o el aceite de base renovable destilado puede tener un contenido de oxígeno de menos de 100 ppm, una viscosidad de 3 a 15 cSt a 100 °C, un índice de viscosidad por encima de 120, tal como entre 120 y 170.

25 La corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado o el aceite de base renovable destilado puede tener un punto de fluidez de menos de 0 °C.

Cuando el suministro de ácido graso libre saturado consiste esencialmente en ácido palmítico, puede obtenerse una composición de aceite de base de alto valor.

30 Por consiguiente, se proporciona una composición de aceite de base que comprende:

- más de un 60 % en peso de alcanos C₃₁;
- menos de un 20 % en peso de alcanos C₃₂ o superiores;
- 35 - comprendiendo los alcanos un 70 % en peso o más de isoalcanos;
- menos de un 9 % en peso, preferiblemente menos de un 4,5 % en peso de cicloalcanos;
- preferiblemente los porcentajes en peso de los hidrocarburos se miden usando espectrometría de masas por ionización de campo (FI-MS).

40 La composición de aceite de base puede comprender adicionalmente:

- entre un 1 % en peso y un 10 % en peso de alcanos C₂₀₋₃₀;
- preferiblemente los porcentajes en peso de los hidrocarburos se miden usando espectrometría de masas por ionización de campo (FI-MS).

45 La composición de aceite de base preparada de acuerdo con el método descrito en el presente documento puede caracterizarse además por una huella, en que:

- 50 - la cantidad combinada de alcanos C₂₉ y C₃₀ en % en peso es menor que la cantidad combinada de alcanos C₂₆ y C₂₇ en % en peso; y/o
- la cantidad combinada de cicloalcanos C₂₉ y C₃₁ en % en peso es mayor que las cantidades combinadas de cicloalcanos C₂₅, C₂₆, C₂₇, C₂₈, C₃₀;

preferiblemente donde los porcentajes en peso de los hidrocarburos se miden usando espectrometría de masas por ionización de campo (FI-MS).

La composición de aceite de base puede comprender adicionalmente:

- menos de un 0,5 % en peso de hidrocarburos aromáticos;
- 60 - menos de un 0,5 % en peso de di-, tri-, tetraaftenos o superiores;
- menos de un 1 % en peso de compuestos que contienen oxígeno;
- menos de 300 ppm de contenido de azufre medido usando ASTM D 3120;
- menos de 100 ppm de contenido de nitrógeno medido usando ASTM D 4629. Preferiblemente donde los porcentajes en peso de los hidrocarburos se miden usando espectrometría de masas por ionización de campo (FI-MS).

La composición de aceite de base adicionalmente puede caracterizarse por tener una o más de las siguientes propiedades:

- un punto de ebullición entre 350 °C y 650 °C medido usando ASTM D7500, por ejemplo, entre 380 °C y 650 °C, tal como entre 420 °C y 650 °C;
- un índice de viscosidad (VI) de más de 140 medido usando ASTM D2270
- un número de volatilidad Noack de menos de un 10 % en peso medido usando ASTM D5800 o CECL-40-93-B;
- un punto de fluidez de menos de -10 °C medido usando ASTM D7346;
- una viscosidad en simulador de rotación en frío de viscosidad (CCS-35 °C) de menos de 1800 cP medido usando ASTM D5293;
- una viscosidad en simulador de rotación en frío de viscosidad (CCS-30 °C) de menos de 1300 mPas medido usando ASTM D5293;
- una viscosidad cinemática (KV100) de menos de 5 mm²/s usando EN ISO 3104.

Por ejemplo, la composición de aceite de base puede tener al menos las siguientes propiedades:

- un número de volatilidad Noack de menos de un 10 % en peso medido usando ASTM D5800 o CECL-40-93-B; y
- una viscosidad cinemática (KV100) de menos de 5 mm²/s usando EN ISO 3104.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una visión general esquemática de la producción de aceite de base renovable.

La figura 2 muestra una visión general esquemática de la producción de aceite de base renovable, con unidades de soporte compartidas adicionales para la producción de aceite de base y gasóleo, por ejemplo, en forma de separador de aguas ácidas y bucle de gas reciclado, así como producción de nafta y/o gasóleo opcional.

La figura 3 muestra una visión general esquemática de una producción integrada de aceite de base renovable, gasóleo y nafta, con separador de aguas ácidas y bucle de gas reciclado adicional y opcional.

La figura 4 muestra un análisis por espectrometría de masas por ionización de campo (FI-MS) de una muestra del aceite de base C₃₁ que tiene más de un 60 % en peso de alcanos C₃₁. El aceite de base C₃₁ (indicado "*producto C31 isomerizado*" en la figura) se obtuvo por cetonización catalizada en fase líquida de ácido palmítico obtenido de la destilación de PFAD seguido de reacciones de hidrodesoxigenación ("*producto C31 hidrodesoxigenación*") e hidroisomerización ("*producto C31 isomerizado*") para producir un material isoparafínico C₃₁ saturado como aceite de base C₃₁ de la figura 1.

La figura 5 muestra un análisis FI-MS del aceite de base C₃₁ fuera de la presente invención (tabla 1), donde el % en peso de las parafinas y los mononafthenos se dan como una función de los números de carbonos de 4-72. Puede observarse a partir de la figura que el aceite de base C₃₁ tiene más de un 60% en peso, tal como más de un 80 % en peso de alcanos C₃₁ (parafinas) y que la cantidad de mononaftheno es pequeña.

La figura 6 muestra un rendimiento combinado de volatilidad Noack como una función de la viscosidad en simulador de rotación en frío a -30 °C (CCS-30 °C) de varios aceites de base de baja viscosidad, incluyendo aceites del grupo III API clásicos de Neste Oyj ("*NEXBASE grupo III*"), el aceite de base renovable C₃₁ (RBO) de la presente invención ("*NEXBASE RBO*"), aceites de polialfaolefina clásicos ("*PAO clásico*"), aceites de base de gas a líquido clásicos ("*GTL*") y aceites de base de tipo parafínico del grupo III+ API clásicos de la hidroisomerización de aceites de fondo de hidrocrackeo ("*Yubase+*"). Tanto la baja volatilidad Noack como la baja viscosidad CCS-30 °C son deseable en aceites de base de baja viscosidad. Sin embargo, como el diagrama de la figura 6 muestra, normalmente hay una compensación entre estas dos propiedades, puesto que una volatilidad Noack baja normalmente produce una viscosidad CCS-30 °C alta y, a la inversa, una baja viscosidad CCS-30 °C normalmente produce una volatilidad Noack alta. Comparando el RBO C₃₁ de la presente invención con los otros aceites de base de baja viscosidad clásicos, puede observarse que a la misma volatilidad Noack, los otros aceites de base tienen viscosidad CCS-30 °C mucho mayor en comparación con el RBO C₃₁ de la presente invención; y que a las mismas viscosidades CCS-30 °C, el RBO C₃₁ de la presente invención tiene volatilidad Noack mucho menor en comparación con los otros aceites de base. Puede discernirse de la figura 6 que el RBO C₃₁ de la presente invención tiene un intervalo mucho más estrecho de volatilidad Noack (entre un 5-9 % en peso) y viscosidad CCS-30 °C (900-1200 mPas) en comparación con los otros aceites de base de baja viscosidad y, por tanto, pueden considerarse un producto mucho mejor definido.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un método de procedimiento más eficaz de aceites renovables que tienen una determinada cantidad de ácidos grasos libres, en particular, aunque sin limitación, menor consumo de hidrógeno y vida útil del catalizador aumentada.

La presente invención se realizó en vista de la técnica anterior descrita anteriormente, y el objeto de la presente invención es proporcionar un método de procesamiento más eficaz de aceites renovables que tienen una determinada cantidad de ácidos grasos libres, en particular, aunque sin limitación, menor consumo de hidrógeno y/o vida útil aumentada del catalizador.

5 Para resolver el problema, la presente invención proporciona un método para producir una composición de aceite de base renovable de acuerdo con la reivindicación 1.

10 Es decir, los autores de la presente invención descubrieron en un primer aspecto de la invención que los aceites biológicos de bajo valor degradados que contienen ácidos grasos libres y ésteres de ácido graso pueden procesarse en un aceite de base renovable y un aceite de gasóleo renovable de una manera eficaz separando en primer lugar al menos parte de los ácidos grasos libres saturados de la materia prima que tiene únicamente un solo número de carbonos, tal como ácidos grasos libres C_{16} saturados, y después procesando este suministro de ácido graso saturado por separado en una reacción de cetonzación seguida de reacciones de hidrodeshidrogenación e hidroisomerización para producir una corriente de aceite de base renovable.

20 Esta combinación particular entre este aceite biológico de bajo valor, la separación del mismo de un ácido graso libre saturado de un solo número de carbonos proporciona varias ventajas. Una ventaja es que no se necesita prehidrogenación o hidrólisis del suministro de ácido graso libre saturado, en oposición a la técnica anterior. Omitir una fase de prehidrogenación ahorra tanto energía como hidrógeno. La omisión de la fase de prehidrogenación en combinación con la fase de cetonzación para obtener una corriente de cetona es ventajosa, porque la cantidad de hidrógeno combinada se reduce porque durante la cetonzación, un 75 % del contenido de oxígeno de los ácidos grasos se elimina como CO_2 y H_2O sin consumir hidrógeno y, por consiguiente, se requiere menos hidrógeno para convertir la corriente de cetona en un aceite de base desoxigenado.

25 Adicionalmente, la reacción de cetonzación del suministro separado que tiene ácidos grasos libres saturados puede procesarse en condiciones que provoquen la conversión casi completa ($> 90\%$, $>95\%$, $> 99\%$ o incluso $\geq 99,5\%$) de los ácidos grasos libres en cetonas, ya que hay menos reacción de oligomerización indeseada en comparación con la cetonzación de la corriente completa. Además, esta corriente de cetona puede convertirse en condiciones más suaves de hidrodeshidrogenación en las parafinas correspondientes, en comparación con un suministro que también comprende triglicéridos o ácidos grasos libres, porque la hidrogenación de una cetona requiere condiciones menos intensas. El procesamiento en un aceite de base renovable del suministro de ácido graso libre saturado que tiene únicamente un solo número de carbonos, tal como, por ejemplo, ácidos grasos libres C_{16} saturados, proporciona un producto de aceite de base renovable de casi exclusivamente aceite de base C_{31} , que es un aceite de base de alto valor, en comparación con los aceites de base con una distribución más amplia de número de carbonos. Por consiguiente, el método proporciona una manera eficaz de producir un aceite de base de alto valor a partir de un aceite biológico de bajo valor, que usa menos hidrógeno que algunos de los procesos de la técnica anterior como se menciona en la sección de antecedentes.

40 El proceso puede ser adicionalmente para producir un combustible de gasóleo, que comprende: **f)** someter el uno o más suministros reducidos de ácidos grasos libres tanto a condiciones de reacción de hidrodeshidrogenación como a condiciones de reacción de hidroisomerización, simultáneamente o en secuencia, para producir una corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado que comprende el combustible de gasóleo; **g)** opcionalmente destilar la corriente obtenida de la etapa **f)** para obtener un combustible de gasóleo destilado.

45 Como ventaja adicional, el suministro reducido de ácidos grasos contendrá menos de los ácidos grasos en comparación con la materia prima (inicial) y, por lo tanto, usará menos hidrógeno en comparación con la hidrogenación de la materia prima completa. Esto produce menos consumo de hidrógeno global debido a la reacción de cetonzación del suministro de ácidos grasos libres separado, porque durante la cetonzación, un 75 % del contenido de oxígeno de los ácidos grasos se elimina como CO_2 y H_2O sin consumir hidrógeno y, por consiguiente, se requiere menos hidrógeno para convertir la corriente de cetona. Por consiguiente, la separación del suministro provoca menos consumo de hidrógeno global, en comparación con la conversión de hidrocarburos sin ninguna separación de acuerdo con la invención. También proporciona condiciones de hidrodeshidrogenación más suaves para la corriente de cetona, cuando puede conseguirse conversión completa por cetonzación, es decir, nada o muy poco de ácidos grasos libres sin convertir, que necesita condiciones de reacción intensas. Los ácidos grasos también son corrosivos y podrían producir reacciones secundarias durante HDO. Por lo tanto, puede conseguirse un tiempo más largo en servicio para el reactor que comprende el catalizador de hidrodeshidrogenación, porque se expone a menos de los ácidos grasos libres en comparación con un hidrot ratamiento del mismo suministro que no ha experimentado ninguna separación previa.

60 El método para producir un aceite de base renovable a partir de una materia prima de origen biológico de la presente invención y el método para producir adicionalmente un combustible de gasóleo se explicarán ahora en mayor detalle.

65 El aceite de base renovable de acuerdo con la presente invención puede ser muy parafínico puesto que se deriva de la cetonzación de ácidos grasos. Por consiguiente, el aceite de base renovable puede comprender muy pocos aromáticos u oxigenados. Siendo un aceite de base, hierve dentro de un intervalo de ebullición de aceite de base, tal como por ejemplo, por encima de $380^\circ C$.

Un combustible de gasóleo renovable (o componente de combustible de gasóleo renovable) es un producto de gasóleo hidrocarbonado en oposición a, por ejemplo, biogasóleo que contiene oxígeno, que son ésteres monoalquílicos de ácido graso de aceites biológicos. Siendo un combustible de gasóleo, hierve dentro de un intervalo de ebullición de gasóleo, tal como entre 180 °C y 350 °C, por ejemplo, entre 180 °C y 350 °C. Como un combustible de gasóleo de ejemplo de acuerdo con EN15940 o, por ejemplo, un componente de combustible de gasóleo para un combustible de gasóleo de acuerdo con EN 590.

Lo común en el aceite de base renovable, gasóleo o nafta es que pueden ser muy parafrínicos, puesto que el contenido de aromáticos y/u oxigenados es muy bajo, tal como por debajo de un 0,5 % en volumen.

El contenido renovable puede determinarse a partir de los materiales de partida, así como determinarse en los productos por distribución isotópica que implica ^{14}C , ^{13}C y/o ^{12}C como se describe en ASTM D6866.

15 Materia prima

Se proporciona una materia prima. La materia prima comprende como parte principal una mezcla de ácidos grasos libres y ésteres de ácido graso, tal como glicerol de ácido graso. Esto se debe a que la reacción de cetonización requiere ácidos grasos libre, y los aceites biológicos degradados o de bajo valor son normalmente mezclas de ácidos grasos libres y glicerol de ácido graso, tales como triglicéridos o glicéridos parciales. La parte principal de los ácidos grasos libres y ésteres de ácido graso puede considerarse más de un 50 % en peso, tal como más de un 70 % en peso, más de un 90 % en peso.

En el aceite biológico degradado, parte de los triglicéridos, que pueden usarse como aceites comestibles de alto valor, se han degradado en ácidos grasos libres y glicéridos parciales, tales como mono- y diglicéridos. Los aceites biológicos de bajo valor, por lo tanto, pueden tener una mayor cantidad de ácidos grasos libres en comparación con el contenido de glicéridos (cantidad combinada de mono-, di- y triglicéridos). Por ejemplo, en el refinado de aceite de palma crudo, puede usarse un separador de aceite de palma para separar el aceite de palma crudo en aceite de palma comestible de alto valor y destilado de ácidos grasos de aceite de palma de bajo valor (PFAD). El PFAD de bajo valor no se adecúa a consumo humano y puede usarse ventajosamente en los métodos de acuerdo con la presente invención.

Por consiguiente, la materia prima puede ser destilado de ácidos grasos de aceite de palma (PFAD), que contiene como parte principal ácidos grasos libres. El PFAD es un ejemplo de aceites biológicos de bajo valor que contienen aceites grasos libres y ésteres de ácido graso, tal como glicéridos parciales. Dichas grasas degradadas no son adecuadas para producción de alimentos y tienen que eliminarse durante el proceso de refinado del aceite de palma antes de que el aceite de palma cumpla con las normas de calidad de la industria alimenticia. La composición de ácidos grasos de PFAD varía según la fuente. Normalmente es deseable mantener el contenido de ácidos grasos libres degradados bajos en los aceites comestibles, tal como aceite de palma, que en su mayor parte comprende triglicéridos. El PFAD es un subproducto que no es adecuado para producción de alimentos. Tiene un contenido mayor de ácidos grasos libres que de triglicéridos (porque los triglicéridos de aceite de palma se usan como aceite de palma comestible), tal como una cantidad mayor de ácidos grasos libres en comparación con el contenido de éster de ácido graso.

El destilado de ácidos grasos de aceite de palma (PFAD) es un subproducto del refinado de aceite de palma crudo. Es un semisólido de color pardo claro a temperatura ambiente, que se funde en un líquido pardo al calentarlo. Aunque la composición del PFAD varía, el contenido mínimo de ácidos grasos libres (FFA) de PFAD puede ser de un 60 % en peso. Las especificaciones contractuales que se pide que cumplan los proveedores de PFAD a menudo especifican un 70 % en peso o más de FFA, que significa que el contenido de FFA a menudo es de un 80 % en peso o más. El contenido de FFA puede estar en el intervalo de un 65-95 % en peso, tal como entre un 80-90 % en peso.

El PFAD también contiene glicerol de ácidos grasos seleccionados de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos. Por ejemplo, el contenido de glicerol de ácido graso puede estar por encima de un 2 % en peso o por debajo de un 20 % en peso, por ejemplo, en el intervalo de un 2-15 % en peso.

Los componentes restantes del PFAD pueden ser materias insaponificables, tales como tocoferol, tocotrienoles, esteroides, escualenos y sustancias volátiles. Por ejemplo, el contenido de materia insaponificable puede estar por encima de un 0,5 % en peso o por debajo de un 3 % en peso, por ejemplo, en el intervalo de un 0,5-2,5 % en peso.

El PFAD puede comprender adicionalmente oligometales, por ejemplo, Cr, Ni, Cu, Fe.

Bonnie Tay Yen Ping y Mohtar Yusof publicaron en 2009 Characteristics and Properties of Fatty Acid Distillates from Palm Oil en Oil Palm Bulletin 59, pág. 5-11, que proporciona información actualizada sobre la composición de PFAD.

Aunque un ejemplo de una materia prima de origen biológico de acuerdo con la invención es PFAD, hay muchas otras materias primas muy adecuadas de origen biológico, tales como otros aceites vegetales o grasa animal que contiene aceites grasos libres, diversos grados de y productos procedentes del refinado de aceite vegetal o grasa animal, aceite

residual de cocina, diversos grados de y productos procedentes del refinado de aceite de resina, aceite de resina crudo (CTO), aceite de resina, frentes de aceite de resina, ácidos grasos de aceite de resina (TOFA), grasa amarilla, grasa de aves de corral, aceite de pescado o productos secundarios de aceite ácido de, por ejemplo, producción de productos oleoquímicos.

La materia prima de origen biológico puede ser además mezclas de varias materias primas diferentes de origen biológico. Por ejemplo, uno o más tipos de aceites vegetales o grasas animales que tienen más ácidos grasos libres que ésteres de ácido graso mezclados con uno o más tipos de aceites vegetales o grasas animales que tienen menos ácidos grasos libres que ésteres de ácido graso.

Aunque la materia prima puede contener como parte principal una mezcla de ácidos grasos libres y ésteres de ácido graso, tales como glicerol de ácido graso, la cantidad de FFA y de ésteres de ácido graso puede variar considerablemente, como es evidente a partir de los muchos tipos diferentes del contenido de ácidos grasos libres y materias primas de éster de ácido graso y mezclas mencionadas anteriormente.

Por motivos prácticos, la materia prima puede contener al menos un 2 % en peso de ácidos grasos libres, tal como al menos un 5 % en peso. Por ejemplo, algunos métodos de separación, tales como destilación, son más eficaces cuando la mezcla de ácidos grasos libres es de al menos un 5 % en peso, tal como al menos un 7 % en peso o un 10 % en peso. El contenido de ácidos grasos puede estar por debajo de un 98 % en peso, tal como por debajo de un 95 % en peso o por debajo de un 90 % en peso.

Por motivos prácticos, la materia prima puede contener al menos un 2 % en peso de ésteres de ácido graso, tal como al menos un 5 % en peso. Por ejemplo, algunos métodos de separación, tales como destilación, son más eficaces cuando el contenido de ésteres de ácido graso es de al menos un 5 % en peso, tal como al menos un 7 % en peso o al menos un 10 % en peso. El contenido de éster de ácido graso puede estar por debajo de un 98 % en peso, tal como por debajo de un 95 % en peso o por debajo de un 90 % en peso.

Por ejemplo, la mezcla de ácidos grasos libres saturados puede ser de un 2-95 % en peso, por ejemplo, un 5-95 % en peso, tal como un 5-90 % en peso de una mezcla de ácidos grasos libres. En algunas materias primas, el contenido de ácidos grasos libres es bastante alto, tal como por encima de un 50 % en peso o por encima de un 70 % en peso.

Por ejemplo, la mezcla de glicerol de ácido graso seleccionados de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos puede ser de un 5-98 % en peso, por ejemplo, un 5-95 % en peso, tal como un 5-90 % en peso de una mezcla de ácidos grasos libres. En algunas materias primas, el contenido de ácidos grasos libres es bastante alto, tal como por encima de un 50 % en peso o por encima de un 70 % en peso.

La materia prima puede comprender, por ejemplo, un 5-90 % en peso de ácidos grasos libres, un 5-90 % en peso de glicerol de ácido graso y un 0-20 % en peso de uno o más compuestos seleccionados de la lista que consiste en: ésteres de ácido graso no del tipo glicerol, amidas grasas u alcoholes grasos, donde la materia prima comprende más de un 50 % en peso de ácidos grasos libres y glicerol de ácido graso, tal como un 70 % en peso o más, por ejemplo, un 80 % en peso o más.

La materia prima también puede comprender al menos un 5 % en peso de una mezcla de ácidos grasos libres saturados y como mucho el resto, tal como un 95 % en peso o menos, de uno o más compuestos seleccionados de la lista que consiste en: ácidos grasos libres insaturados, ésteres de ácido graso, amidas grasas, alcoholes grasos, así como glicerol de ácido graso tales como monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos. Es ventajoso que los ácidos grasos en la materia prima de origen biológico sean ácidos grasos saturados, por ejemplo, la materia prima de origen biológico puede comprender al menos un 30 % en peso de una mezcla de ácidos grasos saturados, como por ejemplo, algunas fracciones de aceite de palma.

La materia prima puede comprender, por ejemplo, al menos un 10 % en peso de una mezcla de ácidos grasos saturados y el uno o más compuestos comprenden al menos un 10 % en peso de ácidos grasos insaturados, como ácidos grasos libres, ésteres de ácido graso, glicerol de ácido graso o una mezcla de los mismos. Cuando están presentes ácidos grasos libres tanto saturados como insaturados en la materia prima de origen biológico, entonces la materia prima no ha experimentado ninguna reacción de prehidrogenación completa para saturar ningún doble enlace presente.

El uno o más compuestos que comprenden al menos un 10 % en peso de ácidos grasos insaturados de la materia prima de origen biológico, puede comprender ácidos grasos insaturados C₁₈, como por ejemplo, algunas fracciones de aceite de palma.

Es posible aumentar el contenido de ácidos grasos de la materia prima proporcionando potencialmente de ese modo más aceite de base renovable en el proceso mediante antes de la etapa a) del método, una materia prima inicial que comprende ésteres de ácido graso puede pretratarse en al menos una etapa de hidrólisis produciendo de ese modo la materia prima, donde la relación de ácidos grasos libres a ésteres de ácido graso se ha aumentado en comparación con la materia prima inicial.

La expresión ácido graso es bien conocida por los expertos en la materia, y se ha usado para caracterizar un ácido carboxílico que consiste en una cadena hidrocarbonada y un grupo carboxilo terminal, en particular, cualquiera de los ácidos carboxílicos que se producen como ésteres en grasas y aceites.

Los ácidos grasos pueden ser saturados e insaturados. Cuando se desea fabricar productos diméricos en la reacción de cetonización, es ventajoso que los ácidos grasos sean ácidos grasos saturados o tengan una cantidad reducida de insaturación a causa de oligomerizaciones de dobles enlaces, lo que puede dar lugar a productos alquitranados, luego se evitan o reducen. El suministro de ácidos grasos libres saturados puede comprender al menos un 90 % en peso de ácidos grasos libres saturados, estos ácidos grasos libres saturados en el suministro que tienen únicamente un solo número de carbonos, es decir, donde el suministro de ácidos grasos saturados comprende un 90 % en peso de ácidos grasos libres C_n saturados, donde n se selecciona de uno de los valores enteros 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24. Por ejemplo, el suministro de ácidos grasos saturados puede comprender al menos un 90 % en peso de ácidos grasos libres saturados C_{16} , tal como, por ejemplo, cuando n es 16: 90 % en peso de ácido palmítico, o por ejemplo, cuando $n = 18$: al menos un 90 % en peso de ácidos grasos libres saturados C_{18} , tal como un 90 % en peso de ácido esteárico. Preferiblemente, n es valores enteros entre 14 y 22, tal como, por ejemplo, 14, 16, 18, 20, 22, preferiblemente n es 14 o 16. Por ejemplo, puede ser ácido palmítico, donde n es 16.

Como se describe anteriormente, es ventajoso que el suministro de ácidos grasos saturados comprenda al menos un 90 % en peso de ácidos grasos libres saturados, tal como un 95 % en peso o más, por ejemplo, un 98 % en peso o más, tal como un 99 % en peso o más. Se hace referencia al ejemplo 1 que muestra la separación de PFAD tanto en un 98,66 % en peso como un 99,72 % en peso de ácido graso libre saturado (ácido palmítico).

Los ácidos grasos saturados también podrían obtenerse a partir de una reacción de hidrogenación de dobles enlaces de la materia prima antes de separarla en un suministro de ácidos grasos libres y uno o más suministros reducidos de ácidos grasos libres o hidrogenación de dobles enlaces del suministro de ácidos grasos libres después de la separación. Esto requeriría una etapa de prehidrogenación, que tiene la desventaja de usar hidrógeno. Por ejemplo, una etapa de prehidrogenación puede utilizar un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, como se describe a continuación en el encabezado "*Hidrodesoxigenación de la corriente de cetona*", por ejemplo, NiMo en un soporte de alúmina, pero preferiblemente se hace hidrogenación de dobles enlaces con un soporte de metal noble, tal como Pd o Pt sobre sílice o soporte de carbono, que tiende a ser eficaz en la hidrogenación de dobles enlaces. La prehidrogenación puede realizarse a una temperatura por debajo de 300 °C, tal como por debajo de 280 °C o por debajo de 260 °C para evitar las reacciones de hidrodesoxigenación. La prehidrogenación también puede ser por encima de 90 °C, tal como por encima de 110 °C o por encima de 120 °C para que sea suficientemente alta para garantizar una hidrogenación suficiente de los dobles enlaces. Por ejemplo, la temperatura para la prehidrogenación puede ser de 90-300 °C, tal como de 110-280 °C, por ejemplo, de 120-260 °C. La presión puede ser de 1000-7000 kPa de presión manométrica (10-70 bares), tal como de 2000-6000 kPa de presión manométrica (20-60 bares), por ejemplo, de 3000-5000 kPa de presión manométrica (30-50 bares). La WHSV puede ser de 0,5-3,0 h⁻¹, tal como de 1,0-2,5 h⁻¹, por ejemplo, de 1,0-2,0 h⁻¹. La relación de H₂/aceite puede ser de 100-500 n/l, tal como de 150-450 n/l, por ejemplo, de 200-400 n/l. Por consiguiente, la prehidrogenación puede realizarse preferiblemente a 90-300 °C, 1000-7000 kPa de presión manométrica (10-70 bares), WHSV de 0,5-3,0 h⁻¹ y relación de H₂/aceite de 100-500 n/l; más preferiblemente a 110-280 °C, 2000-6000 kPa de presión manométrica (20-60 bares), WHSV de 1,0-2,5 h⁻¹ y una relación de H₂/aceite de 150-450 n/l; incluso más preferiblemente a 120-260 °C, 3000-5000 kPa de presión manométrica (30-50 bares), WHSV de 1,0-2,0 h⁻¹ y relación de H₂/aceite de 200-400 n/l.

Los ácidos grasos saturados pueden estar presentes ventajosamente en la propia materia prima, y la separación puede mejorar además la parte de ácidos grasos libres que están saturados. Por ejemplo, el PFAD normalmente contiene aproximadamente un 30-40 % en peso de ácidos grasos saturados C_{16} junto con aproximadamente un 50 % en peso de ácidos grasos saturados e insaturados C_{18} , y menos de un 5 % en peso de ácidos grasos por debajo de C_{14} . Esto hace que el PFAD o el PFAD que contiene mezclas ventajosas de materias primas a causa de la gran cantidad de ácidos grasos saturados C_{16} pueda separarse de la materia prima restante, obteniendo de ese modo un suministro de ácidos grasos libres que tenga una cantidad mayor de ácidos grasos libres, en particular que tenga una cantidad mayor de ácidos grasos libres saturados, que son ventajosos cuando se desea fabricar productos diméricos en la reacción de cetonización.

Separación de la materia prima

El método implica una etapa **b)** de separar la materia prima en al menos: un suministro de ácidos grasos saturados que tiene una concentración mayor de ácidos grasos libres que la materia prima.

La etapa de separación puede ser, por ejemplo, destilación, pero pueden usarse otros métodos, tales como cristalización por refrigeración o una combinación de destilación y cristalización. La destilación es ventajosa, puesto que el destilado contiene menos de cualquier contaminante metálico.

La separación puede ser, por ejemplo, destilación, tal como a una temperatura entre 100 °C y 300 °C y a una presión de destilación de 0,5 kPa a 5 kPa. Por ejemplo, la separación puede comprender destilación en una columna de

destilación que tiene al menos 15 etapas ideales, a una temperatura entre 150 °C y 285 °C a una presión de destilación de 0,9 kPa a 3,5 kPa. Dichas condiciones pueden proporcionar una separación entre ácido palmítico y ácidos grasos libres C₁₈.

- 5 Los ácidos grasos libres saturados del suministro de ácidos grasos libres saturados pueden ser ácidos grasos C₁₀-C₂₄, preferiblemente C₁₄-C₂₂, tal como uno o más de ácidos grasos C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀ y C₂₂, tal como ácidos grasos libres saturados C₁₆.

- 10 El uno o más suministros reducidos de ácidos grasos libres saturados tiene una concentración mayor de los compuestos seleccionados de ácidos grasos libres insaturados, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos en comparación con la materia prima de origen biológico.

- 15 El uno o más suministro reducidos de ácidos grasos libres puede tener un punto de ebullición mayor que el suministro de ácidos grasos libres y/o tener un peso molecular promedio mayor. Por ejemplo, el mayor punto de ebullición puede ser un punto de ebullición final mayor en comparación con el suministro de ácidos grasos libres y el mayor peso molecular promedio puede medirse como un promedio ponderado. Los puntos de ebullición pueden medirse, por ejemplo, usando diagramas de punto de ebullición SimDist GC de acuerdo con ASTM D 2887.

- 20 La materia prima habitualmente contiene ácidos grasos tanto C₁₆ como C₁₈, que pueden separarse por destilación, por ejemplo. La parte principal del suministro de ácidos grasos libres puede ser ácidos grasos C₁₆.

Cetonización

- 25 El suministro de ácidos grasos saturados que se ha separado de la materia prima en la etapa c) se somete a condiciones de reacción de cetonización donde dos ácidos grasos reaccionan para producir una corriente de cetona, comprendiendo la corriente de cetona como parte principal cetonas. En particular, cuando el suministro de ácidos grasos saturados comprende al menos un 90 % en peso de ácidos grasos libres C_n saturados, la corriente de cetona resultante comprenderá como parte principal cetonas saturadas que tienen un número de carbonos de 2n-1, es decir, si el suministro de ácidos grasos saturados comprende al menos un 90 % en peso de ácidos grasos libres C_n saturados, donde n es 16, entonces el suministro de cetona saturada comprenderá como parte principal cetonas C₃₁ saturadas.

- 35 La reacción de cetonización produce tanto agua como dióxido de carbono, que puede separarse de la fracción de aceite, por ejemplo, puede separarse el agua por decantación, y puede separarse el dióxido de carbono y otros componentes gaseosos en un recipiente de vaporización.

- 40 Las condiciones de reacción de cetonización pueden comprender uno o más de los siguientes: una temperatura en el intervalo de 300 a 400 °C; una presión en el intervalo de 500 a 3000 kPa de presión manométrica (5 a 30 bares); una WHSV en el intervalo de 0,25-3 h⁻¹.

- 45 Las condiciones de reacción de cetonización implican una temperatura en el intervalo de 300 a 400 °C; una presión en el intervalo de 500 a 3000 kPa de presión manométrica (5 a 30 bares); una WHSV en el intervalo de 0,25-3 h⁻¹. Preferiblemente, las condiciones de reacción de cetonización pueden implicar una temperatura en el intervalo de 330 a 370 °C; una presión en el intervalo de 1000 a 6000 kPa de presión manométrica (10 a 25 bares); una WHSV en el intervalo de 0,5-2 h⁻¹. Más preferiblemente, las condiciones de reacción de cetonización pueden implicar una temperatura en el intervalo de 340 a 360 °C; una presión en el intervalo de 1500 a 2000 kPa de presión manométrica (15 a 20 bares); una WHSV en el intervalo de 1,0-1,5 h⁻¹.

- 50 La reacción de cetonización se realiza en presencia de un catalizador de cetonización, siendo el catalizador de cetonización TiO₂, tal como, por ejemplo, TiO₂ en forma anatasa que tiene un diámetro promedio de poro de 80-160 Å, y un área BET de 40-140 m²/g y porosidad de 0,1-0,3 cm³/g.

- 55 La reacción de cetonización puede presurizarse mediante un gas. Por ejemplo, la cetonización puede realizarse en presencia de un gas en el intervalo de 0,1-1,5 de relación de gas/suministro (p/p), seleccionándose el gas de uno o más de: CO₂, H₂, N₂, CH₄, H₂O. El gas usado para la presurización puede ser ventajosamente CO₂ ya que se produce como subproducto de la reacción de cetonización y puede reciclarse como gas de presurización.

- 60 Las condiciones de reacción de cetonización pueden seleccionarse tal como para garantizar la cetonización en fase líquida, o al menos que la introducción del suministro a la etapa de cetonización sea en forma líquida. Garantizando la cetonización en fase líquida, mediante la selección adecuada de una combinación de catalizador, presión y temperatura, la reacción produce menos subproductos indeseados, en comparación con la cetonización en fase gaseosa.

- 65 La corriente de cetona comprende dímeros del suministro de ácidos grasos libres saturados. Por ejemplo, si el suministro de ácidos grasos libres saturados es exclusivamente ácido palmítico (ácido graso C_{16:0}), entonces la

corriente de cetona producirá una cetona C₃₁. Si, por ejemplo, el suministro de ácidos grasos libres era una mezcla de ácidos grasos C₁₆ y C₁₈, entonces la corriente de cetona producirá una mezcla de cetonas C₃₁, C₃₃ y C₃₅. La cetonización en fase gaseosa normalmente necesita un alto reciclado de gas para transferir los ácidos grasos desde la forma sólida/líquida a la fase gaseosa, debido a los altos puntos de ebullición de los ácidos grasos. Esto significa que el sistema de reactor para la cetonización en fase gaseosa debe ser más grande y más complejo; esto aumentará los costes de inversión significativamente.

Como se menciona anteriormente, la corriente de ácidos grasos libres puede ser un suministro de ácidos grasos libres saturados. Esto reduce la cantidad de producto de oligomerización indeseado. Si el suministro de ácidos grasos libres contiene ácidos grasos libres insaturados, estos ácidos grasos libres pueden saturarse por hidrogenación. Dicha etapa de prehidrogenación habitualmente se realiza en condiciones suaves en presencia de un catalizador de hidrogenación a temperaturas entre 50 y 400 °C, a una presión de hidrógeno que varía de 0,1 a 20 MPa, preferiblemente a temperaturas entre 150 y 300 °C, a una presión de hidrógeno que varía de 1 a 10 MPa. El catalizador de prehidrogenación contiene metales del grupo VIII y/o VIA del sistema periódico de los elementos. El catalizador de prehidrogenación preferiblemente es un catalizador con soporte de Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, Cu, CuCr, NiMo o CoMo, siendo el soporte carbono activado, alúmina y/o sílice.

Sin embargo, es deseable que no se haga hidrogenación de ácidos grasos libres. En particular, el ácido palmítico (ácido graso libre saturado) en el PFAD puede separarse por destilación, produciendo, por tanto, un suministro de ácidos grasos libres saturados de ácido palmítico sin ninguna hidrogenación necesaria.

Por consiguiente, en variantes preferidas de la presente invención, no se hace pretratamiento por hidrogenación o por hidrólisis en o entre las etapas a) - c).

La reacción de cetonización del suministro de ácidos grasos libres puede procesarse en condiciones que provocan la conversión casi completa (> 90 %, >95 %, > 99 % o incluso $\geq 99,5$ %) de los ácidos grasos libres en cetonas, ya que hay menos reacción de oligomerización indeseada en comparación con la cetonización de la corriente completa. Esto proporciona distintas ventajas posteriores puesto que la hidroxidesoxigenación de la corriente de cetona requiere condiciones de hidroxidesoxigenación menos intensas para garantizar la desoxigenación completa del suministro de cetona, en comparación con, por ejemplo, el suministro reducido de ácidos grasos libres, que puede contener tanto ácidos grasos libres como glicerol de ácido graso. Las condiciones menos intensas, por ejemplo, menor temperatura de reacción en la etapa de hidroxidesoxigenación provoca que se use menor energía, una reducción en las reacciones secundarias indeseables, tal como coquización y una vida útil del catalizador más larga.

Hidroxidesoxigenación de la corriente de cetona

La corriente de cetona obtenida de la reacción de cetonización puede aislarse decantando el agua del aceite y separando los productos gaseosos de los productos líquidos, por ejemplo, en un recipiente de vaporización. La corriente de cetona entonces en la etapa **d)** se somete tanto a condiciones de reacción de hidroxidesoxigenación como a condiciones de reacción de hidroisomerización.

Las condiciones de reacción de hidroxidesoxigenación e hidroisomerización pueden hacerse simultáneamente o en secuencia. El producto es una corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado que comprende el aceite de base renovable.

La reacción de hidroxidesoxigenación puede realizarse en presencia de un catalizador de hidroxidesoxigenación, tal como CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo en un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina. El catalizador de hidroxidesoxigenación puede ser catalizadores de hidroxidesoxigenación clásicos en la técnica, por ejemplo, puede comprender un metal de hidrogenación en un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos. La etapa de hidroxidesoxigenación se hace en condiciones de hidroxidesoxigenación para proporcionar el producto de aceite de base. La etapa de hidroxidesoxigenación puede llevarse a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 250-400 °C y a una presión de 2000-8000 kPa de presión manométrica (20-80 bares). La etapa de hidrotratamiento puede realizarse, por ejemplo, a una temperatura de 250-400 °C, a una presión entre 2000-8000 kPa de presión manométrica (20-80 bares), una WHSV de 0,5-3 h⁻¹ y una relación de H₂/aceite de 350-900 nli.

Como se menciona anteriormente, las condiciones de reacción de hidroxidesoxigenación pueden comprender: una temperatura en el intervalo de 250 a 400 °C; una presión en el intervalo de 2000 a 5000 kPa de presión manométrica (20 a 80 bares); una WHSV en el intervalo de 0,5 -3 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-900 nli H₂/l de suministro. El catalizador puede ser NiMo en soporte de alúmina.

Preferiblemente, la condición de hidroxidesoxigenación puede implicar una temperatura en el intervalo de 280 a 350 °C; una presión en el intervalo de 3000 a 6000 kPa de presión manométrica (30 a 60 bares); una WHSV en el intervalo de 1,0 - 2,5 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-750 nli H₂/l de suministro. El catalizador puede ser NiMo en soporte de alúmina.

Más preferiblemente, la condición de hidroxidesoxigenación puede implicar una temperatura en el intervalo de 300 a

330 °C; una presión en el intervalo de 4000 a 5000 kPa de presión manométrica (40 a 50 bares); una WHSV en el intervalo de 1,0 - 2,0 h⁻¹; y un flujo de H₂ de 350-500 nl H₂/l de suministro. El catalizador puede ser NiMo en soporte de alúmina.

5 Además en el proceso, la corriente de cetona puede diluirse con una corriente de hidrocarburos. La dilución puede ser un 30 % en peso de hidrocarburos y un 70 % en peso de corriente de cetona, por ejemplo, entre un 30-85 % en peso de hidrocarburo y un 15-70 % en peso de corriente de cetona. La corriente de hidrocarburos usada para la dilución puede ser en parte o por completo reciclado de producto.

10 El reciclado de producto puede haber experimentado fraccionamiento antes de reciclarse, por ejemplo, puede ser la fracción que hierve por encima de 380 °C que se recicla o cualquier otra fracción de la mezcla de aceite de base descrita en el presente documento.

15 Como se menciona anteriormente, el catalizador de hidrodesoxigenación puede ser, por ejemplo, un catalizador de molibdeno o wolframio, normalmente en un soporte, tal como Al₂O₃. El catalizador puede tener promotor o no. Los promotores habituales son Ni y/o Co. Los catalizadores de hidrodesoxigenación con promotor pueden ser, por ejemplo, NiMo, CoMo, NiW, CoW, NiCoMo. Cuando se usa un catalizador basado en wolframio, tal como un catalizador de NiW, o uno de Pd o Pt, tiene la ventaja adicional de que también puede catalizar reacciones de isomerización, posibilitando, por tanto, una reacción simultánea de hidrodesoxigenación e hidroisomerización. Por consiguiente, el catalizador de hidrodesoxigenación e isomerización puede ser el mismo, tal como, por ejemplo, un catalizador de NiW, o de Pt, tal como Pt/SAPO en mezcla con un catalizador de Mo con promotor en un soporte, por ejemplo, NiMo sobre alúmina.

20 La hidrodesoxigenación se hace en presencia de gas hidrógeno en una zona de hidrodesoxigenación, que puede ser un lecho de catalizador en un reactor de lecho fijo.

25 Cuando la hidrodesoxigenación y la hidroisomerización de la etapa d) tiene lugar en secuencia, entre la hidrodesoxigenación e hidroisomerización puede haber una etapa de separación, donde los gases se separan de los líquidos. Esto puede producirse en una etapa de separación de alta temperatura y alta presión, por ejemplo, a una temperatura entre 300-330 °C y presión entre 4000-5000 kPa de presión manométrica (40-50 bares).

Hidroisomerización de la corriente de cetona

35 El producto de la etapa de hidrodesoxigenación se somete a una etapa de isomerización en presencia de hidrógeno y un catalizador de isomerización. Tanto la etapa de hidrotatamiento como la de isomerización pueden llevarse a cabo en el mismo reactor, e incluso en el mismo lecho de reactor. El catalizador de isomerización puede ser un catalizador bifuncional de metal noble tal como un catalizador comercial que contiene Pt, por ejemplo, un catalizador de Pt-SAPO o Pt-ZSM o, por ejemplo, un catalizador que no es de metal noble, tal como NiW. Las etapas de hidrodesoxigenación e hidroisomerización pueden hacerse en el mismo lecho de catalizador usando, por ejemplo, el catalizador de NiW tanto en la etapa de hidrotatamiento como en la de isomerización. El catalizador de NiW puede provocar adicionalmente más hidrocraqueo en productos de gasóleo y nafta, y puede ser un catalizador ventajoso si dichos productos también se desean junto con el producto de aceite de base renovable. La etapa de isomerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 250-400 °C y a una presión de 1000-6000 kPa de presión manométrica (10-60 bares). Como se explica en otra parte en esta descripción, es deseable reducir la intensidad de la reacción de isomerización para evitar o reducir la cantidad de craqueo del producto de aceite de base renovable. La etapa de isomerización puede llevarse a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 250-400 °C, a una presión entre 1000-6000 kPa de presión manométrica (10-60 bares), una WHSV de 0,5-3 h⁻¹ y una relación de H₂/aceite de 100-800 nl/l.

45 Las reacciones de hidrodesoxigenación e hidroisomerización pueden hacerse en secuencia. La secuencia normalmente es hidrodesoxigenación seguida de hidroisomerización, pero también puede invertirse esta secuencia. Las condiciones de reacción de isomerización pueden comprender uno o más de los siguientes: una temperatura en el intervalo de 250 a 400 °C; una presión en el intervalo de 1000 a 6000 kPa de presión manométrica (10 a 60 bares); una WHSV en el intervalo de 0,5 -3 h⁻¹; un flujo de H₂ de 100-800 nl de H₂/l de suministro.

50 Preferiblemente, las condiciones de reacción de isomerización comprenden una temperatura en el intervalo de 280 a 370 °C; una presión en el intervalo de 2000 a 5000 kPa de presión manométrica (20 a 50 bares); una WHSV en el intervalo de 0,5 - 2,0 h⁻¹; un flujo de H₂ de 200-650 nl de H₂/l de suministro.

60 Más preferiblemente, las condiciones de reacción de isomerización comprenden una temperatura en el intervalo de 300 a 350 °C; una presión en el intervalo de 2500 a 4500 kPa de presión manométrica (25 a 45 bares); una WHSV en el intervalo de 0,5 - 1,0 h⁻¹; un flujo de H₂ de 300-500 nl de H₂/l de suministro.

65 La reacción de hidroisomerización puede ser en presencia de un catalizador de isomerización, tal como un catalizador que comprende un metal del grupo VIII, preferiblemente Pt y un tamiz molecular, opcionalmente en soporte. El soporte puede seleccionarse, por ejemplo, de sílice, alúmina, arcillas, óxido de titanio, óxido de boro, circonia, que puede

- usarse en solitario o como una mezcla, preferiblemente sílice y/o alúmina. El tamiz molecular puede ser, por ejemplo, zeolitas, tal como ZSM o tamices moleculares de aluminofosfato, tales como SAPO, tales como SAPO-11, MeAPO, MeAPSO, donde Me es, por ejemplo, Fe, Mg, Mn, Co o Zn, o tamices moleculares de otros elementos (EI) EIAPSO o EIAPSO, por ejemplo, sílice-alúmina, zeolita Y, SAPO-11, SAPO-41, ZSM-22, ferrierita, ZSM-23, ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7. Los tamices moleculares adecuados y características de tamices moleculares adecuados para aplicaciones de hidroisomerización son conocidos por los expertos en la materia y se han descrito en la bibliografía, tal como en Handbook of heterogeneous catalysis from VCH Verlagsgesellschaft mbH con los editores Ertl, Knozinger y Weitkamp, volumen 4, páginas 2036-2037.
- 10 La corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado o el aceite de base renovable destilado puede tener un punto de fluidez de menos de 0 °C, tal como menos de -15 °C.

Purificación del aceite de base

- 15 Entre las etapas **d)** y **e)** del método, puede haber una etapa de separación, donde los gases se separan de los líquidos. Esto puede hacerse a una temperatura entre 320-350 °C y una presión entre 300-600 kPa de presión manométrica (3-6 bares).

- 20 Entre las etapas **d)** y **e)** del método, y preferiblemente después de la etapa de separación si está presente, también puede haber una etapa de hidroacabado opcional, donde el producto se establece llevando a cabo una etapa de hidrogenación adicional en presencia de un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, como se describe anteriormente, bajo el encabezado "*Hidrodesoxigenación de la corriente de cetona*", por ejemplo, de NiMo en un soporte de alúmina. Sin embargo, también pueden usarse otros catalizadores de hidroacabado que contienen metales del grupo VIII del sistema periódico de los elementos sobre, por ejemplo, un soporte de alúmina y/o sílice. El catalizador de hidroacabado es preferiblemente un catalizador de Pd, Pt o Ni en soporte, siendo el soporte alúmina y/o sílice.

- La etapa de hidroacabado es similar a la etapa de prehidrogenación con respecto a las condiciones de reacción. Sin embargo, en la etapa de hidroacabado, normalmente se utilizan presiones mayores y, en algún grado, temperaturas mayores. Esto se debe a que el suministro está completamente desoxigenado en esta fase en comparación con una posible etapa de prehidrogenación. La etapa de hidroacabado está presente para estabilizar el producto que, entre otras cosas, implica hidrogenación de los dobles enlaces o compuestos aromáticos que están presentes o se han formado durante las etapas previas, tal como durante la hidroisomerización. La etapa de hidroacabado puede llevarse a cabo a una temperatura por debajo de 300 °C, tal como por debajo de 280 °C o por debajo de 260 °C. El hidroacabado también puede ser por encima de 180 °C, tal como por encima de 190 °C o por encima de 200 °C. Por ejemplo, la temperatura de prehidrogenación puede ser de 180 - 300 °C, tal como de 190-280 °C, por ejemplo, 200 - 250 °C. La presión puede ser de 10 000-20 000 kPa de presión manométrica (100-200 bares), tal como de 12 000-18 000 kPa de presión manométrica (120-180 bares), por ejemplo, 14 000-16 000 kPa de presión manométrica (140-160 bares). La WHSV puede ser de 0,5-3,0 h⁻¹, tal como 0,75-2,5 h⁻¹, por ejemplo, 1,0-2,0 h⁻¹. La relación de H₂/aceite puede ser de 100-500 n/l, tal como de 150-450 n/l, por ejemplo, de 200-400 n/l. Por consiguiente, la prehidrogenación puede realizarse preferiblemente a 90-300 °C, 1000-7000 kPa de presión manométrica (10-70 bares), WHSV de 0,5-3,0 h⁻¹ y una relación de H₂/aceite de 100-500 n/l; más preferiblemente a 110-280 °C, 2000-6000 kPa de presión manométrica (20-60 bares), WHSV de 1,0-2,5 h⁻¹ y relación de H₂/aceite de 150-450 n/l; incluso más preferiblemente a 120-260 °C, 3000-5000 kPa de presión manométrica (30-50 bares), WHSV de 1,0-2,0 h⁻¹ y relación de H₂/aceite de 200-400 n/l.

- 45 La corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado obtenida en la etapa **d)** comprende el aceite de base renovable. Opcionalmente en la etapa **e)** puede destilarse para obtener un aceite de base renovable destilado.

- 50 Por ejemplo, la corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado puede destilarse para obtener el aceite de base renovable en una fracción que tiene un punto de ebullición de más de 380 °C, tal como más de 450 °C, por ejemplo, más de 460 °C o más, tal como 470 °C o más, tal como 480 °C o más o, por ejemplo, 500 °C o más. Por ejemplo, la destilación puede producir una o más fracciones de aceites de base renovables, por ejemplo, por encima de 380 °C, por ejemplo, una fracción entre 380-450 °C y una fracción por encima de 450 °C.

- 55 Durante la destilación, también pueden aislarse otras fracciones, tal como una fracción de nafta y/o una fracción de gasóleo. Estas fracciones son el resultado de craqueo durante las reacciones de hidrodesoxigenación e hidroisomerización, así como una cantidad muy pequeña de ácidos grasos libres sin convertir de la etapa de cetonización.

- 60 La corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado o el aceite de base renovable destilado puede tener un contenido de oxígeno de menos de 100 ppm, una viscosidad de 3 a 15 cSt a 100 °C, un índice de viscosidad por encima de 120, tal como entre 120 y 170.

Hidrodesoxigenación e isomerización del uno o más suministros reducidos de FFA

- 65 El uno o más suministros reducidos de ácidos grasos libres en la etapa **f)** pueden someterse tanto a condiciones de

reacción de hidrodeshidrogenación como a condiciones de reacción de hidroisomerización, simultáneamente o en secuencia, para producir una corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado que comprende el combustible de gasóleo; opcionalmente destilando la corriente obtenida de la etapa f) para obtener un combustible de gasóleo destilado.

- 5 Esto puede hacerse de la misma manera que se describe bajo el encabezado "Hidrodeshidrogenación e isomerización de la corriente de cetona". El uno o más suministros reducidos de ácidos grasos libres también puede diluirse con una corriente de hidrocarburos antes de la hidrodeshidrogenación e hidroisomerización. La dilución puede ser un 30 % en peso de hidrocarburos y un 70 % en peso de corriente, por ejemplo, entre un 30-85 % en peso de hidrocarburos (diluyente) y un 15-70 % en peso de suministro reducido de ácidos grasos libres (suministro nuevo). La dilución también puede ser elevada, por ejemplo, 3:1 y hasta 20:1, por ejemplo, 4:1 y hasta 20:1, tal como 5:1 y hasta 20:1 (hidrocarburos:suministro nuevo). La corriente de hidrocarburos usada para la dilución puede ser en parte o por completo reciclado de producto.
- 10
- 15 El reciclado de producto puede haber experimentado fraccionamiento antes de reciclarse, por ejemplo, puede ser la fracción que hierve en el intervalo de gasóleo de aproximadamente 180-350 °C, tal como 210-380 °C que se recicla.

Aceite de base renovable, gasóleo y nafta

- 20 El método de acuerdo con la presente invención produce aceite de base renovable y gasóleo renovable. En el ciclo de producción, el aceite de base renovable también comprenderá pequeñas cantidades de gasóleo renovable y nafta como se explica anteriormente. La corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado comprende, además del combustible de gasóleo renovable, pequeñas cantidades de nafta renovable, que pueden separarse y combinarse con la nafta renovable del fraccionamiento de aceite de base renovable, y el gasóleo renovable obtenido de la destilación de la corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado puede combinarse con el gasóleo renovable del fraccionamiento de aceite de base renovable.
- 25

Por consiguiente, el proceso puede ser adicionalmente para producir un combustible de nafta, donde el combustible de nafta se obtiene de la destilación tanto de la corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado de la etapa **d)** como de la destilación de la corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado de la etapa **f)**.

30

Por ejemplo, las cantidades combinadas de nafta renovable, gasóleo y aceite de base obtenidos de la materia prima de origen biológico pueden ser entre un 5-95 % en peso de aceite de base renovable, un 5-95 % en peso de gasóleo y un 0-30 % en peso de nafta; por ejemplo, entre un 5-95 % en peso de aceite de base renovable, un 5-95 % en peso de gasóleo y un 5-30 % en peso de nafta.

35

Ejemplo de un producto de aceite de base renovable

- 40 Cuando el suministro de ácido graso libre saturado consiste esencialmente en ácido palmítico, puede obtenerse una composición de aceite de base de alto valor.

Como se muestra en, por ejemplo, la figura 6 y la tabla 2 en el ejemplo 6, el aceite de base C₃₁ tiene propiedades que son comparable, así como superiores, a las propiedades de otros aceites de base de baja viscosidad, tales como polialfaolefinas (PAO) o aceites de base derivados de Fischer-Tropsch (GTL).

45

El aceite de base C₃₁ es un aceite de base parafínico, que comprende más de un 60 % en peso de alcanos C₃₁. El aceite de base C₃₁ puede fabricarse a partir de un ácido palmítico C₁₆ saturado como se describe en el presente documento. Se prefiere que el contenido de C₃₁ sea mayor de un 70 % en peso, y como también es evidente a partir de la tabla 1, mayor de un 80 % en peso de alcanos de C₃₁, por ejemplo, entre un 60 % en peso y un 95 % en peso de alcanos C₃₁.

50

Si el ácido palmítico es menos puro que en el ejemplo 1, puede haber una situación, donde el aceite de base C₃₁ comprende hasta un 20 % en peso de alcanos C₃₂ o superiores. C₃₂ o superiores incluye C₃₂ a C₄₆, tal como C₃₂ a C₃₅, que sería el intervalo resultante para un ácido palmítico con impurezas de ácidos grasos C₁₈. Se desea que el nivel de impurezas sea bajo y, en cualquier caso, el aceite de base C₃₁ debe tener menos de un 20 % en peso de alcanos C₃₂ o superiores, preferiblemente menos de un 10 % en peso de alcanos C₃₂ o superiores. Esto también es lo que se obtiene con el ácido palmítico del ejemplo 1, donde los aceites de base C₃₁ resultantes tienen menos de un 5 % en peso, e incluso menos de un 1 % en peso de alcanos C₃₂ o superiores, como es evidente de la tabla 1 y la figura 5.

55

Sin el deseo de quedar ligados a ninguna teoría específica, los autores de la invención especulan que la reacción de cetonización en fase líquida, en oposición a la reacción de cetonización en fase gaseosa de, por ejemplo, ácido palmítico que tiene 16 átomos de carbono, también provoca cantidades bajas de naftenos. Por consiguiente, el aceite de base C₃₁ tendrá menos de un 9 % en peso de cicloalcanos, preferiblemente menos de un 4,5 % en peso de cicloalcanos como también es evidente a partir de las cantidades de mononaftenos mostradas en la tabla 1. Por ejemplo, menos de un 8 % en peso de cicloalcanos C₂₅₋₃₂ (es decir, que comprende mononaftenos, di-, tri-, tetra-, penta-, hexanafetenos y superiores) o menos de un 4,5 % en peso de cicloalcanos C₂₅₋₃₂.

60

65

Por último, es importante que el aceite de base C_{31} sea muy isoparafínico, lo que significa que los alcanos en el aceite de base deben comprender un 70 % en peso o más de isoalcanos, por ejemplo, un 80 % en peso o más, incluso tanto como un 90 % en peso o más, un 95 % en peso o más o un 99 % en peso o más. Hay muchos isoalcanos diferentes que varían de un aceite de base C_{31} con una sola ramificación de metilo a aceites de base C_{31} mucho más ramificados. El grado de ramificación de los isoalcanos se correlaciona con el punto de fluidez del aceite de base C_{31} isomerizado resultante. El grado de isomerización, por lo tanto, también puede darse para los aceites de base C_{31} fuera del alcance de la presente invención de una manera funcional especificando el punto de fluidez. En particular durante las reacciones de hidroisomerización, el alcance de la isomerización a menudo se traspasa hasta que se obtiene un punto de fluidez deseado particular. El grado de isomerización, por lo tanto, puede darse como la cantidad de isoalcanos en % en peso o como un punto de fluidez del aceite de base C_{31} , o preferiblemente como una combinación de la cantidad de isoalcanos y punto de fluidez. Por ejemplo, el punto de fluidez del aceite de base C_{31} puede ser menor de -5°C medido usando ASTM D7346, tal como menor de -10°C o menor de -15°C , o incluso tan elevado como menor de -19°C o menor de -25°C , como se proporciona en el ejemplo 6 y como se muestra en la tabla 2. Como hay algo de pérdida del aceite de base C_{31} durante las reacciones de hidroisomerización debido al craqueo, a menudo hay un término medio entre el rendimiento de aceite de base C_{31} y el grado de isomerización, de modo que el punto de fluidez esté entre -5°C y -35°C , tal como entre -10°C y -30°C .

Debido a que el material de partida para fabricar un aceite de base renovable C_{31} es casi exclusivamente ácido palmítico, el tipo de reacción de cetonización y el grado de isomerización como se describe anteriormente, la composición de aceite de base C_{31} contiene muy poco producto craqueado, que normalmente provoca valores de volatilidad Noack mayores. Por lo tanto, la composición de aceite de base C_{31} puede caracterizarse además por que comprende cantidades bajas de alcanos C_{20-30} , por que puede comprender entre un 1 % en peso y un 15 % en peso de alcanos C_{20-30} como es evidente a partir de los resultados proporcionados en la tabla 1 y la figura 5, por ejemplo, menos de un 30 % en peso, tal como menos de un 20 % en peso o menos de un 15 % en peso de alcanos C_{20-30} , tal como menos de un 10 % en peso de alcanos C_{20-30} o incluso tan poco como menos de un 7 % en peso de alcanos C_{20-30} , por ejemplo, entre un 1 % en peso y un 10 % en peso de alcanos C_{20-30} .

El método particular de preparación del aceite de base C_{31} como se describe en los ejemplos 1-3, que implica obtener el ácido palmítico de PFAD, la reacción de cetonización en fase líquida, hidrodesoxigenación e hidroisomerización proporciona la composición de aceite de base C_{31} con al menos dos identificadores "de huella", que pueden usarse para la identificación del método particular y el suministro usado. Por consiguiente, la composición de aceite de base puede caracterizarse además mediante un primer identificador "de huella" por que la cantidad de alcanos C_{29} y/o C_{30} en % en peso es menor que la cantidad combinada de alcanos C_{26} y C_{27} en % en peso, que puede observarse a partir de la tabla 1 y la figura 5.

La composición de aceite de base C_{31} puede caracterizarse adicionalmente por un segundo identificador "de huella", donde la cantidad combinada de cicloalcanos C_{29} y C_{31} en % en peso es mayor que las cantidades combinadas de cicloalcanos C_{25} , C_{26} , C_{27} , C_{28} , C_{30} , que puede observarse a partir de la tabla 1.

Como se describe en el presente documento, preferiblemente el aceite de base C_{31} es de origen renovable, lo que además de proporcionar una seguridad más fuerte de aporte a las mezcladoras de aceite de base de la industria, también proporciona distintas ventajas en comparación con, por ejemplo, aceites de base de origen fósil, puesto que el aceite de base C_{31} tiene muy pocas impurezas.

En particular, la composición de aceite de base es principalmente parafínica con pocas o bajas cantidades de impurezas. Por consiguiente, la composición de aceite de base renovable puede caracterizarse además por que al menos una o más (pero preferiblemente todas) las impurezas, si están presentes, son:

- menos de un 1,5 % en peso de hidrocarburos aromáticos, preferiblemente menos de un 0,5 % en peso, tal como menos de un 0,3 % en peso, por ejemplo, un 0,1 % en peso o menos;
- menos de un 1,0 % en peso de di-, tri-, tetra naftenos o superiores, preferiblemente menos de un 0,5 % en peso;
- menos de un 1 % en peso de compuestos que contienen oxígeno, preferiblemente menos de un 0,5 % en peso, tal como menos de un 0,3 % en peso, por ejemplo, un 0,1 % en peso o menos;
- menos de 300 ppm de azufre, tal como menos de 100 ppm o menos de 50 ppm, tal como menos de 1 ppm de contenido de azufre medido usando ASTM D 3120;
- menos de 100 ppm de nitrógeno o menos de 10 ppm de nitrógeno, tal como menos de 1 ppm de contenido de nitrógeno medido usando ASTM D 4629.

Las composiciones de aceite de base C_{31} pueden caracterizarse funcionalmente además por tener una o más de las siguientes propiedades:

- un punto de ebullición entre 350°C y 650°C medido usando ASTM D7500;
- un índice de viscosidad (VI) de más de 140 medido usando ASTM D2270
- un número de volatilidad Noack de menos de un 10 % en peso medido usando ASTM D5800 o CECL-40-93-B;
- un punto de fluidez de menos de -10°C medido usando ASTM D7346;

- una viscosidad en simulador de rotación en frío (CCS-35 °C) de menos de 1800 mPas medido usando ASTM D5293;
 - una viscosidad en simulador de rotación en frío (CCS-30 °C) de menos de 1300 mPas medido usando ASTM D5293;
- 5 - una viscosidad cinemática (KV100) de menos de 5 mm²/s usando EN ISO 3104.

Las composiciones de aceite de base pueden caracterizarse funcionalmente además por tener un punto de ebullición por encima de 380 °C medido usando ASTM D7500, tal como por tener un punto de ebullición por encima de 420 °C medido usando ASTM D7500. Las composiciones de aceite de base pueden caracterizarse funcionalmente además por tener un punto de ebullición por debajo de 650 °C, tal como por debajo de 600 °C. En algunos casos, el punto de ebullición anterior se define como el 5 % de punto de ebullición de ASTM D7500. Por ejemplo, los intervalos de punto de ebullición del aceite de base C₃₁ pueden ser 380-650 °C, 400-620 °C, 420-600 °C medido como el intervalo entre el punto de ebullición inicial (IBP) y el punto de ebullición final (FBP) o entre el 5 % y el 95 % de los puntos de destilación. El intervalo de destilación para el aceite de base C₃₁ es estrecho. Por ejemplo, más de un 30 % de la muestra puede hervir en un intervalo de temperatura de 10 °C (por ejemplo, los valores del 50 % y el 90 % de los puntos de ebullición de ASTM D7500 que están separados solamente en 10 °C), o tiene un intervalo de punto de ebullición entre los valores del 10 % y el 90 % de puntos de ebullición de ASTM D7500 que hierven en un intervalo de temperatura de menos de 70 °C, por ejemplo, menos de 50 °C, tal como menos de 40 °C.

El rendimiento combinado de bajos valores de volatilidad Noack en combinación con las bajas viscosidades CCS-30 °C del aceite de base C₃₁ es otro parámetro en que el aceite de base C₃₁ se distingue por sí mismo de otros aceites de base de baja viscosidad. Tanto la baja volatilidad Noack como la baja viscosidad CCS-30 °C son deseables en aceites de base de baja viscosidad. Sin embargo, como el diagrama de la figura 5 muestra, normalmente hay una compensación entre estas dos propiedades, puesto que una volatilidad Noack baja normalmente produce una viscosidad CCS-30 °C alta y, a la inversa, una baja viscosidad CCS-30 °C normalmente produce una volatilidad Noack alta. Comparando el RBO C₃₁ fuera del alcance de la presente invención con los otros aceites de base de baja viscosidad clásicos, puede observarse que a la misma volatilidad Noack, los otros aceites de base tienen viscosidades CCS-30 °C mucho mayores en comparación con el RBO C₃₁ fuera del alcance de la presente invención; y que a las mismas viscosidades CCS-30 °C, el RBO C₃₁ fuera del alcance de la presente invención tiene volatilidad Noack mucho menor en comparación con los otros aceites de base. Puede discernirse de la figura 5 que el RBO C₃₁ fuera del alcance de la presente invención tiene un intervalo mucho más estrecho de volatilidad Noack (entre un 5-9 % en peso) y viscosidad CCS-30 °C (900-1200 mPas) en comparación con los otros aceites de base de baja viscosidad y, por tanto, pueden considerarse un producto mucho mejor definido.

Por consiguiente, las composiciones de aceite de base C₃₁ pueden caracterizarse funcionalmente además por tener las dos propiedades de:

- un número de volatilidad Noack de menos de un 10 % en peso, tal como menos de un 9 % en peso medido usando ASTM D5800 o CECL-40-93-B; y
- una viscosidad en simulador de rotación en frío (CCS-30 °C) de menos de 1600 mPas, tal como menos de 1300 mPas medido usando ASTM D5293.

La composición de aceite de base C₃₁ puede, además de la volatilidad Noack y la viscosidad CCS-30 °C, caracterizarse funcionalmente por:

- una viscosidad cinemática (KV100) de menos de 5 mm²/s usando EN ISO 3104.

Las composiciones de aceite de base también pueden caracterizarse funcionalmente por tener una o más de las siguientes propiedades:

- un número de volatilidad Noack de menos de un 10 % en peso medido usando ASTM D5800 o CECL-40-93-B; y
- una viscosidad cinemática (KV100) de menos de 5 mm²/s usando EN ISO 3104.

La invención se describirá ahora con referencia a las figuras.

La **figura 1** describe un método para producir un aceite de base renovable a partir de una materia prima de origen biológico indicada "PFAD". Aunque la materia prima de origen biológico en la figura 1 se ha indicado PFAD, el método de la figura 1 no se limita a PFAD, sino que puede ser cualquier materia prima de origen biológico como se describe en el presente documento.

El método comprende una etapa **a)** de proporcionar la materia prima de origen biológico como se describe en el presente documento, en particular bajo el encabezado "*Materia prima*" anterior. La materia prima de origen biológico indicada "PFAD" después en la etapa **b)** se separa en al menos un suministro de ácidos grasos libres por destilación indicado "**destilación de FFA**", donde se obtiene un destilado que tiene una mayor concentración de ácidos grasos libres que la materia prima. Se hace referencia a la sección anterior titulada "*Separación de la materia prima*". El suministro de ácidos grasos libres obtenido de la "**destilación de FFA**" después en la etapa **c)** se somete a condiciones

de reacción de cetonización (indicadas "**cetonización**"), donde dos ácidos grasos reaccionan para producir una corriente de cetona, comprendiendo la corriente de cetona como parte principal cetonas. Se hace referencia a la sección anterior titulada "*Cetonización*" para detalles adicionales acerca de la etapa de cetonización.

La corriente de cetona después en la etapa **d)** se somete a condiciones de reacción de hidrodesoxigenación, indicadas "**HDO**", donde también se aporta hidrógeno. Cuando las etapas de hidrodesoxigenación e hidroisomerización tienen lugar en secuencia en lugar de simultáneamente, las corrientes de aceite de base desoxigenado puede separarse del agua y los gases en una etapa de separación, indicada "**separador intermedio**". La etapa de HDO puede ser como se describe anteriormente bajo el encabezado "*Hidrodesoxigenación de la corriente de cetona*", y la etapa de separación puede ser como se describe anteriormente bajo el encabezado "*Purificación del aceite de base*". El aceite de base desoxigenado después puede someterse a condiciones de reacción de hidroisomerización, indicadas "**isomerización**", donde también se aporta hidrógeno, produciendo una corriente de aceite de base deshidrogenado e isomerizado que comprende el aceite de base renovable. Las condiciones de hidroisomerización pueden ser como se describe anteriormente bajo el encabezado "*Hidroisomerización de la corriente de cetona*". Cuando la etapa de hidrodesoxigenación e hidroisomerización tiene lugar simultáneamente, como se describe, por ejemplo, bajo el encabezado "*Hidroisomerización de la corriente de cetona*", entonces la "**HDO**" y la "**isomerización**" son en el mismo reactor, y el "**separador intermedio**" se coloca posterior a la hidrodesoxigenación e hidroisomerización simultánea. La corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado opcionalmente puede estabilizarse, indicado "**estabilización de producto**", por ejemplo, como se divulga anteriormente bajo el encabezado "*Purificación del aceite de base*".

El método también comprende una etapa **e)** de destilar el producto de la etapa d) para obtener un aceite de base renovable destilado, normalmente al vacío, indicado "**destilación al vacío**", por ejemplo, como se divulga anteriormente bajo el encabezado "*Purificación del aceite de base*". La destilación puede producir una o más fracciones de aceites de base renovables, colectivamente indicados "**RBO**", por ejemplo, por encima de 380 °C, por ejemplo, una fracción entre 380-450 °C y una fracción por encima de 450 °C.

Los subproductos de la estabilización de producto y las fracciones distintas de las fracciones RBO de la destilación al vacío pueden dirigirse como corrientes a la producción de combustible, indicado "**corriente a la producción de combustible**", por ejemplo, para la producción de una o más fracciones en el intervalo de ebullición de nafta, tal como por debajo de 180 °C y el intervalo de ebullición de gasóleo, 180-350 °C, por ejemplo, como se describe anteriormente bajo el encabezado "*Aceite de base renovable, gasóleo y nafta*".

La **figura 2**, describe además de "**PFAD**", "**destilación de FFA**", "**cetonización**", "**HDO**", "**separador intermedio**", "**isomerización**", "**estabilización de producto**", "**destilación al vacío**", y "**RBO**" de la figura 1, tres elementos, que pueden usarse junto con el método, ya sea en solitario o en combinación.

El primer elemento es las unidades de soporte compartidas para la producción de aceite de base y gasóleo ("**unidades de soporte compartes para la producción de aceite de base y gasóleo**"), que puede implicar la eliminación del agua formada durante la reacción de cetonización y la hidrodesoxigenación por separación o decantación (por ejemplo, en forma de un separador de aguas ácidas indicado "**separador de aguas ácidas**" en la figura 3). Las unidades de soporte compartidas adicionalmente proporcionan la posibilidad de tener un bucle de gas reciclado para reciclar el hidrógeno de la etapa de hidrodesoxigenación ("**HDO**") o de la producción de combustible de gasóleo ("**producción de combustible gasóleo**"), opcionalmente purificando el gas hidrógeno por eliminación de, por ejemplo, vapor en un separador antes de suministrarlo a la etapa de cetonización ("**cetonización**") como un gas de presurización para la reacción de cetonización, como se divulga anteriormente, por ejemplo, bajo el encabezado "*Cetonización*".

El segundo elemento es la etapa de hidroacabado para la saturación de los posibles compuestos aromáticos o los dobles enlaces presentes para estabilizar el producto ("**estabilización de producto**"), como se describe anteriormente bajo el encabezado "*Purificación del aceite de base*". La estabilización de producto también estabilizará los posibles compuestos del intervalo de ebullición de nafta ("**estabilización de nafta**") y el intervalo de ebullición de gasóleo ("**estabilización de gasóleo**") presentes en el aceite de base renovable debido a, por ejemplo, craqueo durante la hidroisomerización y/o de los FFA que no reaccionaron en la reacción de cetonización y siguieron adelante. La destilación al vacío ("**destilación al vacío**") del aceite de base renovable, por lo tanto, puede producir una o más fracciones de aceites de base renovables, colectivamente indicados "**RBO**", por ejemplo, por encima de 380 °C, por ejemplo, una fracción entre 380-450 °C y una fracción por encima de 450 °C, así como una o más fracciones en el intervalo de ebullición de nafta, tal como por debajo de 180 °C y el intervalo de ebullición de gasóleo, 180-350 °C, por ejemplo, como se describe anteriormente bajo el encabezado "*Aceite de base renovable, gasóleo y nafta*".

El tercer elemento es la etapa de separación ("**destilación de FFA**"). La separación de la materia prima de origen biológico ("**PFAD**") en un suministro de ácidos grasos libres, que se procesa en aceite de base renovable ("**RBO**") mediante cetonización, y una corriente de fondo ("**corriente de fondo**"), que puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, en un combustible de gasóleo ("**producción de combustible de gasóleo**"). La etapa de separación ("**destilación de FFA**") permite una producción más versátil de aceite de base renovable ("**RBO**"), tanto con respecto a la calidad del RBO, como con respecto a la cantidad. Con respecto a la calidad, la destilación de FFA puede, como se muestra en el ejemplo 1, producir un suministro de ácidos grasos libres que consiste esencialmente en únicamente, por ejemplo, ácido palmítico. Este ácido grado de uno solo número de carbonos pueden entonces procesarse mediante

cetonización en aceite de base renovable que consiste esencialmente en aceite de base C_{31} que tiene una composición bien definida, que es un producto industrialmente importante para los productores de aceite de base puesto que puede ajustar las propiedades particulares requeridas de los aceites de base.

- 5 Con respecto a la cantidad, la etapa de separación también proporciona una producción de RBO que puede cambiarse de escala según las demandas del mercado para aceite de base renovable o gasóleo renovable, puesto que si se demanda más gasóleo que aceite de base, la etapa de separación puede adoptar, por ejemplo, un corte más estrecho de exclusivamente ácido palmítico y producir un aceite de base con una composición muy bien definida, mientras que si se demanda menos gasóleo renovable en el mercado, la etapa de separación puede adoptar, por ejemplo, un corte más amplio de la materia prima de origen biológico, que puede incluir, por ejemplo, ambos ácidos grasos C_{16} y C_{18} , que pueden procesarse en productos de aceite de base renovable mediante cetonización, produciendo mezclas de RBO que comprenden aceites de base C_{31} , C_{33} y C_{35} . La cantidad de ácidos grasos libres en una materia prima de origen biológico, como se define en el presente documento (véase, por ejemplo, la sección titulada "*materia prima*") puede aumentarse más por, antes de la etapa a) del método, la materia prima inicial que comprende ésteres de ácido graso puede pretratarse en al menos una etapa de hidrólisis produciendo de ese modo la materia prima, donde la relación de ácidos grasos libres a ésteres de ácido graso se ha aumentado en comparación con la materia prima inicial.

La **figura 3**, describe, adicionalmente a las figuras 1 y 2 en las que la corriente de fondo de la figura 2 es ahora un suministro reducido de ácidos grasos ("**línea de gasóleo renovable**") para la producción de gasóleo, en una etapa f) someter el uno o más suministros reducidos de ácidos grasos libres ("**línea de gasóleo renovable**") a una fase de prehidrogenación opcional ("**pretratamiento**") llevada a cabo en condiciones suaves en presencia de un catalizador de hidrogenación, como se describe bajo el encabezado "*Cetonización*". La prehidrogenación está destinada a saturar los dobles enlaces en los ácidos grasos restantes y ésteres de ácido graso, lo que posibilita el uso de condiciones de hidrodeshidrogenación más intensas en la etapa posterior ("**HDO**").

La etapa de HDO puede ser como se describe anteriormente bajo el encabezado "*Hidrodeshidrogenación es isomerización del uno o más suministros reducidos de FFA*". El agua se separa ("**separador de aguas ácidas**") en un separador, que puede estar compartido con la línea RBO. Adicionalmente, el hidrógeno puede reciclarse mediante el bucle de gas reciclado, que también puede estar compartido con la línea RBO. La corriente de gasóleo desoxigenado después puede someterse a condiciones de reacción de hidroisomerización, indicadas "isomerización", donde también se aporta hidrógeno, produciendo una corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado que comprende el combustible de gasóleo.

Como se menciona anteriormente en la sección "*Hidrodeshidrogenación e isomerización del uno o más suministros reducidos de FFA*", la hidrodeshidrogenación e hidroisomerización pueden llevarse a cabo simultáneamente o en secuencia. La corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado opcionalmente puede estabilizarse, indicado "**estabilización de gasóleo**" y "**estabilización de nafta**", por ejemplo, en forma de la etapa de hidroacabado como se divulga anteriormente bajo el encabezado "*Purificación del aceite de base*". La destilación al vacío ("**destilación al vacío**") de la corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado, por lo tanto, puede producir una o más fracciones de combustible de gasóleo, colectivamente indicadas "gasóleo", en, por ejemplo, el intervalo de ebullición, 180-350 °C, así como una o más fracciones en el intervalo de ebullición de nafta, tal como por debajo de 180 °C, por ejemplo, como se describe anteriormente bajo el encabezado "*Aceite de base renovable, gasóleo y nafta*".

Cuando se describen las realizaciones de la presente invención, las combinaciones y permutaciones de todas las posibles realizaciones no se han descrito explícitamente. No obstante, el simple hecho de que determinadas medidas se indiquen en diferentes reivindicaciones dependientes mutuamente diferentes o se describan en diferentes realizaciones, no indica que una combinación de estas medidas no pueda usarse para sacar provecho. La presente invención contempla todas las posibles combinaciones y permutaciones de las realizaciones descritas, sin apartarse del alcance de la invención según se define por las reivindicaciones adjuntas.

Las expresiones "que comprende", "comprenden" y comprende en el presente documento los autores de la invención pretenden que sea opcionalmente sustituibles con las expresiones "que consiste en", "consisten en" y "consiste en", respectivamente, en cada caso.

55 Ejemplos

Ejemplo 1 - Separación de PFAD en un suministro de ácido palmítico y un suministro reducido de ácido palmítico

El destilado de ácido graso palmítico (PFAD) se separó en un suministro de ácido palmítico y un suministro reducido de ácido palmítico por destilación a una temperatura de aproximadamente 250-275 °C y una presión de 1-5 kPa (0,01-0,05 bares).

Esto produjo un suministro de ácido palmítico, que era un 97,0 % en peso puro con impurezas mínimas de: ácidos grasos C_{18} (0,42 % en peso); ácidos grasos C_{14} (2,5 % en peso).

El suministro reducido de ácido palmítico restante contenía glicéridos parciales y ácidos grasos C_{18} como componentes

principales:

Tabla 1 - Destilación de PFAD

Número de carbonos	Suministro de PFAD (% en peso)	Destilado (% en peso) (suministro enriquecido)	Fondo (% en peso) (suministro reducido)
FFA C14:0	1,1	2,5	0,0
FFA C16:0	42,4	97	0,4
FFA C18:2	1,2	0,2	2,0
FFA C18:1	42,1	0,2	74,4
FFA C18:0	4,5	0,01	8,0
MG	0	0	0,0
DG	2,6	0	4,6
TG	6,1	0	10,8

FFA: ácidos grasos libres; MG, DG, TG: mono-, di-, triglicéridos

5 Ejemplo 2 - Cetonización del suministro de ácido palmítico

El suministro de ácido palmítico se alimentó a un reactor de lecho fijo (piloto) manejado en modo continuo que comprende un lecho de catalizador cargado con 250 g de material catalizador (TiO_2 BET 50 - 54 m^2/g ; tamaño de poro promedio 100-200 Å; cristalinidad de un 50-100 %). La cetonización se llevó a cabo en fase líquida a una presión de aproximadamente 1800 kPa de presión manométrica (18 bares), temperatura de aproximadamente 360 °C, WHSV de aproximadamente 1,0 h^{-1} y un flujo de gas adicional de 131 l/h de nitrógeno. Las condiciones de reacción de cetonización produjeron un 85 % de conversión de ácidos grasos, obteniendo de ese modo una corriente de cetona.

15 Ejemplo 2a - Cetonización del suministro de ácido palmítico

El suministro de ácido palmítico se alimentó a un reactor de lecho fijo manejado en modo continuo que comprende un lecho de catalizador cargado con 250 g de material catalizador (TiO_2 BET 50 - 54 m^2/g ; tamaño de poro promedio 100-200 Å; cristalinidad de un 50-100 %). La cetonización se llevó a cabo en fase líquida a una presión de aproximadamente 1800 kPa de presión manométrica (25 bares), temperatura de aproximadamente 360 °C, WHSV de aproximadamente 0,5 h^{-1} , sin flujo adicional de gas. Las condiciones de reacción de cetonización produjeron un 99,9 % de conversión de ácidos grasos, obteniendo de ese modo una corriente de cetona.

25 Ejemplo 2b - Cetonización del suministro de ácido palmítico

El suministro de ácido palmítico se alimentó a un reactor de lecho fijo manejado en modo continuo que comprende un lecho de catalizador cargado con 20 g de material catalizador (TiO_2 BET 50 - 54 m^2/g ; tamaño de poro promedio 100-200 Å; cristalinidad de un 50-100 %). La cetonización se llevó a cabo en fase líquida a una presión de aproximadamente 1800 kPa de presión manométrica (10 bares), temperatura de aproximadamente 360 °C, WHSV de aproximadamente 1,0 h^{-1} y un flujo de gas adicional de 5 l/h de hidrógeno. Las condiciones de reacción de cetonización produjeron un 99,9 % de conversión de ácidos grasos, obteniendo de ese modo una corriente de cetona.

35 Ejemplo 2c - Cetonización del suministro de ácido palmítico

El suministro de ácido palmítico se alimentó a un reactor de lecho fijo manejado en modo continuo que comprende un lecho de catalizador cargado con 20 g de material catalizador (TiO_2 BET 50 - 54 m^2/g ; tamaño de poro promedio 100-200 Å; cristalinidad de un 50-100 %). La cetonización se llevó a cabo en fase líquida a una presión de aproximadamente 1800 kPa de presión manométrica (10 bares), temperatura de aproximadamente 360 °C, WHSV de aproximadamente 1,0 h^{-1} y un flujo de gas adicional de 5 l/h de dióxido de carbono. Las condiciones de reacción de cetonización produjeron un 99,4 % de conversión de ácidos grasos, obteniendo de ese modo una corriente de cetona.

45 Ejemplo 3 - Hidrodesoxigenación e isomerización de la corriente de cetona

La corriente de cetona resultante se hidrodesoxigenó sobre un catalizador de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a una temperatura de aproximadamente 310 °C, una presión de aproximadamente 4000 kPa (40 bares), una WHSV de aproximadamente 1,5 h^{-1} y una relación de H_2 /aceite de suministro de 900 nl/l para producir un producto hidrodesoxigenado. La eficacia de eliminación de oxígeno fue de un 99,9 % para la etapa de HDO.

El producto hidrodesoxigenado resultante se hidroisomerizó sobre $\text{Pt}/\text{SAPO}-11$ en soporte de alúmina como catalizador de hidroisomerización con una temperatura de aproximadamente 350 °C, una presión de aproximadamente 4000 kPa (40 bares) y una WHSV de aproximadamente 1,0 h^{-1} para producir un producto de aceite de base hidroisomerizado.

El producto de aceite de base hidroisomerizado se fracciona en una fracción de nafta (por debajo de 180 °C), una fracción de gasóleo (180-350 °C) y la fracción de más de 380 °C se aisló como un producto de aceite de base renovable.

5 Ejemplo 3a - Hidrodesoxigenación es isomerización de la corriente de cetona

La corriente de cetona resultante se hidrodesoxigenó sobre un catalizador de NiMo/Al₂O₃ a una temperatura de aproximadamente 310 °C, una presión de aproximadamente 4000-5000 kPa (40-50 bares), una WHSV de aproximadamente 1,5 h⁻¹ y una relación de H₂/aceite de suministro de 900 nli para producir un producto hidrodesoxigenado. La eficacia de eliminación de oxígeno fue de un 99,9 % para la etapa de HDO.

El producto hidrodesoxigenado resultante se hidroisomerizó sobre Pt/SAPO-11 en soporte de alúmina como catalizador de hidroisomerización con una temperatura de aproximadamente 348 °C, una presión de aproximadamente 4000 kPa (40 bares), una WHSV de aproximadamente 1,0 h⁻¹ y una relación de H₂/aceite de suministro de 800 nli de aceite para producir un producto de aceite de base hidrodesoxigenado.

El producto de aceite de base hidroisomerizado se fracciona en una fracción de nafta (por debajo de 180 °C), una fracción de gasóleo (180-350 °C) y la fracción de más de 380 °C se aisló como un producto de aceite de base renovable (59,9 % en peso), gasóleo renovable (22,9 % en peso), nafta renovable de ebullición en el intervalo de 35-180 °C (1,3 % en peso), siendo el resto gases de producto (11,9 % en peso) y aceite del proceso de ebullición entre 350-380 °C (4,0 % en peso).

El producto de aceite de base renovable tenía las siguientes propiedades: viscosidad cinemática a 40 °C de 17,7 mm²/s; viscosidad cinemática a 100 °C de 4,2 mm²/s; un índice de viscosidad (VI) de 151; punto de enturbiamiento de -1,1 °C; punto de fluidez de -17 °C; y contenido de aromáticos por debajo de un 0,1 % en peso. Las viscosidades cinemáticas se midieron usando ENISO3104, el índice de viscosidad usando ASTM D 2270; el punto de enturbiamiento usando ASTM D 5771; y el punto de fluidez usando ASTM D 5950; los compuestos aromáticos usando ASTM D 7419.

30 Ejemplo 4 - Hidrodesoxigenación e isomerización de la corriente reducida de ácido palmítico restante

El suministro reducido de ácido palmítico restante se hidrodesoxigenó sobre un catalizador de NiMo/Al₂O₃ a una temperatura de aproximadamente 310 °C, una presión de aproximadamente 4000 kPa (50 bares), una WHSV de aproximadamente 1,0-1,5 h⁻¹ y una relación de H₂/aceite de suministro de 900 nli para producir un producto hidrodesoxigenado. La eficacia de eliminación de oxígeno fue de un 99,9 % para la etapa de HDO.

El producto hidrodesoxigenado resultante se hidroisomerizó sobre un tamiz molecular de platino reducido/Al₂O₃ como catalizador de hidroisomerización con temperaturas de aproximadamente 300-350 °C, una presión de aproximadamente 2000-4000 kPa (20-40 bares) y una WHSV de aproximadamente 0,8-1,0 h⁻¹ para producir un producto de aceite de base hidroisomerizado.

El producto de gasóleo hidroisomerizado se fracciona en una fracción de nafta (por debajo de 180 °C), una fracción de gasóleo (180-350 °C).

45 Ejemplo 5 - Propiedades de un aceite de base renovable C₃₁ obtenido de PFAD

La fracción de más de 380 °C del ejemplo 3 se aisló como un producto de aceite de base renovable.

La composición del producto aceite de base renovable se analiza usando análisis de espectrometría de masas por ionización de campo (FI-MS), véase la tabla 1 ("el método FIMS"). No se detectaron di-, tri-, tetra-, penta-, hexaftenos. No se detectaron compuestos aromáticos.

El intervalo de destilación medido usando ASTM D7500 para la muestra I fue: IBP (355 °C); 5 % (395 °C); 10 % (421 °C); 20 % (435 °C); 30 % (440 °C); 40 % (443 °C); 50 % (445 °C); 60 % (448 °C); 70 % (450 °C); 80 % (452 °C); 90 % (454 °C); 95 % (456 °C); FBP (583 °C).

Espectrometría de masas por ionización de campo (FI-MS)

Antes del análisis de FI-MS, se separa cualquier contenido aromático de la fracción saturada, y ambas fracciones se analizan por separado usando FIMS.

En el método de FI-MS, se clasifican los hidrocarburos saturados de acuerdo con los pesos moleculares siguientes basados en los átomos de carbono e hidrógeno por espectrometría de masas por ionización de campo (FI-MS) de la siguiente manera:

C_nH_{2n+2} se clasifican como parafinas;

C_nH_{2n} se clasifican como mononaftenos;
 C_nH_{2n-2} se clasifican como dinaftenos;
 C_nH_{2n-4} se clasifican como trinaftenos;
 C_nH_{2n-6} se clasifican como tetraftenos;
 C_nH_{2n-8} se clasifican como pentanaftenos;
 C_nH_{2n-10} se clasifican como hexanaftenos.

Todos los espectros de masas FI se obtuvieron en modo centroide usando un espectrómetro de masas con sector de doble enfoque (DFS) Thermo Fisher Scientific equipado con una fuente de ionización por desorción de campo con inyección de líquidos (LIFDI, Linden ChroMasSpec GmbH) que se manejó en modo FI. El DFS MS se manejó en el modo de exploración magnética a una resolución de 2000 (± 50). Los parámetros de la fuente de iones fueron de la siguiente manera: tensión de aceleración, + 5 kV; tensión del contraelectrodo, -5 kV; temperatura de entrada de referencia, 80 °C; temperatura de la fuente de iones, 50 °C; tiempo de vaporización, 150 ms; y retardo entre exploraciones, 150 ms. Se usaron dos tipos de emisores FI: emisor FI Linden ChroMasSpec GmbH 10 μ m, de tipo de 20 mA a 50 mA y emisor CarboTec 10 μ m Allround a 90 mA. Se preconditionaron nuevos emisores antes de procesar la muestra aplicando corriente de calentamiento del emisor durante 2 h. El DFS MS se exploró de m/z 50 hasta 1000 a la tasa de 7,5 s/descomposición. La sonda de inserción directa (DIP) se calentó durante el experimento de 50 °C hasta 360 °C a una velocidad de rampa de 25 °C/min. Se inyectó un volumen de 2 μ l de solución de muestra en un portamuestras (crisol, Mascom GmbH 0568770S-0568780S para aceites de base de baja viscosidad y Mascom GmbH 0568760S para otros aceites de base y mezclas de compuestos modelo) y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente antes del análisis. El portamuestras se colocó en un DIP y se introdujo en la fuente de iones mediante un bucle de intercambio de vacío. El procesamiento de la muestra se inició inmediatamente después de que la muestra se introdujera en la fuente de iones. Se usó el programa Xcalibur 2.2 (Thermo Fisher Scientific, Inc., San Jose, CA) para la adquisición y análisis de los datos de MS.

El método también se ha descrito en Jin *et al.* "Comparison of Atmospheric Pressure Chemical Ionization and Field Ionization Mass Spectrometry for the Analysis of Large Saturated Hydrocarbons" Anal. Chem. **2016**, 88(21) 10592-10598.

Tabla 1 - Resultado de FIMS del producto RBO de corte de más de 380 °C

Número de carbonos	Parafinas (% en peso)	Mononaftenos (% en peso)
20	0,00	0,00
21	0,15	0,00
22	0,32	0,00
23	0,83	0,00
24	1,42	0,06
25	1,67	0,07
26	2,16	0,06
27	2,65	0,18
28	1,15	0,12
29	0,44	1,27
30	0,62	0,00
31	84,78	1,55
32	0,12	0,00
33	0,33	0,00
Total	96,7	3,3

Ejemplo 6 - Propiedades del aceite de base renovable C_{31}

La figura 5 muestra el análisis FIMS del aceite de base renovable C_{31} de la tabla 1. Se midieron varias propiedades del aceite de base renovable C_{31} y se compararon con otros aceites de base comerciales, véase la tabla 2, donde el punto de fluidez se midió usando ASTM D5950; la viscosidad usando EN ISO 3104; las parafinas y naftenos usando el método FIMS; el índice de viscosidad usando ASTM D2270; la viscosidad CCS usando ASTM D5293; el número Noack usando CECL-40-93-B.

Tabla 2 - Propiedades del aceite de base renovable (RBO) C_{31} y otros aceites de base disponibles en el mercado

		RBO C_{31}	NB 3035	NB 3043	NB 3050	GTL4	PAO 4	Yubase 4+
API grupo		III	II	III	III	III+	IV	III +
Punto de fluidez	°C	-20	-37	-21	-17	-35	-76	-20
Viscosidad (100 °C)	mm ² /s	4,3	3,5	4,3	5,0	4,1	4,0	4,2
Viscosidad (40 °C)	mm ² /s	18,0	14,7	20,3	25,3	18,2	17,8	18,3

ES 2 974 767 T3

(continuación)

		RBO C ₃₁	NB 3035	NB 3043	NB 3050	GTL4	PAO 4	Yubase 4+
Índice de viscosidad		155	114	121	130	129	123	133
Viscosidad CCS - 30 °C	mPas	920	860	1660	2410	1090	850	1115
Viscosidad CCS - 35 °C	mPas	1560	1490	3000	4540	1870	1390	1982
Viscosidad CCS - 40 °C	mPas	2910	2720	5920	9300	3330	2350	3450
HTHS	mPas	1,55	1,25	1,52	1,79	1,43	1,45	1,49
Noack	% en peso	8,3	23,8	14,1	8,6	12,1	12,6	12,9
Parafinas	% en peso	96,7		41,7	39,1	69,2	95,4	49,4
Mononaftenos	% en peso	3,3		35,8	38,1	27,9	4,6	26,1
Dinaftenos	% en peso	0,0		18,2	18,0	2,7	0,0	10,9
Trinaftenos	% en peso	0,0		4,3	4,6	0,0	0,0	4,8
Tetranafteños	% en peso	0,0		0,0	0,1	0,0	0,0	3,1
Pentanaftenos	% en peso	0,0		0,0	0,0	0,2	0,0	2,6
Hexanaftenos	% en peso	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0	3,1
NB 3035, 3043 y 3050 son NEXBASE® 3035, 3043 y 3050 de Neste Oyj; GTL4 es un aceite derivado de Fischer-Tropsch; PAO4 es un PAO disponible en el mercado clásico, tal como NEXBASE® 2004 de Neste Oyj; Yubase4+ es de SK.								

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una composición de aceite de base renovable a partir de una materia prima de origen biológico, comprendiendo el método:

a) proporcionar una materia prima, comprendiendo la materia prima al menos un 5 % en peso de una mezcla de ácidos grasos libres saturados y, como máximo, un resto de uno o varios compuestos seleccionados de la lista que consiste en: ácidos grasos libres insaturados, ésteres de ácidos grasos, amidas grasas, alcoholes grasos, así como glicerol de ácidos grasos tales como monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos;

b) separar la materia prima en, al menos:

- un suministro enriquecido con ácidos grasos saturados que comprende al menos un 90 % en peso de ácidos grasos libres C_n saturados, donde n se selecciona de uno de los valores enteros 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 y 24, y no más del 3 % en peso de ácidos grasos libres insaturados, y

- uno o más suministros reducidos de ácidos grasos saturados;

c) someter el suministro de ácidos grasos saturados a condiciones de reacción de cetonización en las que dos ácidos grasos reaccionan para producir una corriente de cetonas, comprendiendo la corriente de cetonas en su mayor parte cetonas saturadas con un número de carbono de $2n-1$ en presencia de un catalizador de cetonización; en donde las condiciones de la reacción de cetonización comprenden una temperatura en el intervalo de 300 a 400 °C, una presión en el intervalo de 500 a 3000 kPa de presión manométrica (5 a 30 bares), una WHSV en el intervalo de 0,25 a 3 h⁻¹, y la presencia de un gas en el intervalo de 0,1 a 1,5 de relación de gas/suministro (p/p), seleccionándose el gas entre uno o más de: CO₂, H₂, N₂, CH₄, H₂O; además, en donde el catalizador de cetonización es TiO₂; y

d) someter la corriente de cetonas tanto a condiciones de reacción de hidrogenación como a condiciones de reacción de hidroisomerización, simultáneamente o en secuencia, para producir una corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado que comprende el aceite de base renovable;

e) destilar opcionalmente el producto de la etapa d) para obtener un aceite de base renovable destilado;

en donde no se efectúa ningún tratamiento previo por hidrogenación o por hidrólisis en las etapas a) a c) o entre ellas.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 para producir adicionalmente un combustible gasóleo que comprende:

f) someter el uno o más suministros reducidos de ácidos grasos saturados a condiciones de reacción de hidrogenación y a condiciones de reacción de hidroisomerización, simultáneamente o en secuencia, para producir una corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado que comprende el combustible gasóleo;

g) destilar opcionalmente la corriente obtenida de la etapa f) para obtener un combustible gasóleo destilado.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la materia prima comprende al menos un 10 % en peso de una mezcla de ácidos grasos saturados y uno o más compuestos comprenden al menos un 10 % en peso de ácidos grasos insaturados, como ácidos grasos libres, ésteres de ácidos grasos, glicerol de ácidos grasos o una mezcla de los mismos.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde n es 10, 12, 14, 16.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde n es 16.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la materia prima comprende al menos un 30 % en peso de una mezcla de ácidos grasos saturados.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el uno o más compuestos que comprende(n) al menos un 10 % en peso de ácidos grasos insaturados de la materia prima, comprende ácidos grasos C_{18} insaturados.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la materia prima es el destilado de ácidos grasos de aceite de palma (PFAD).

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la separación comprende la destilación y/o cristalización por enfriamiento.

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en donde la materia prima, la separación comprende la destilación en una columna de destilación que tiene al menos 5 etapas ideales, a una temperatura de entre 100 °C y 300 °C, y a una presión de destilación de 0,5 kPa a 5 kPa.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la separación comprende la destilación en una columna de destilación que tiene al menos 15 etapas ideales, a una temperatura comprendida entre 150 °C y 285 °C a una

presión de destilación de 0,9 kPa a 3,5 kPa.

- 5 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el catalizador de cetonización es TiO_2 en forma de anatasa con un diámetro medio de poro de 80-160 Å, y un área BET de 40-140 m^2/g , y una porosidad de 0,1-0,3 cm^3/g .
- 10 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado o el aceite de base renovable destilado tiene un contenido de oxígeno inferior a 100 ppm, una viscosidad de 3 a 15 cSt a 100 °C, un índice de viscosidad superior a 120, tal como entre 120 y 170.
14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la corriente de aceite de base desoxigenado e isomerizado o el aceite de base renovable destilado tiene un punto de fluidez inferior a 0 °C.

Figura 1 - Esquema para la producción de aceite de base renovable

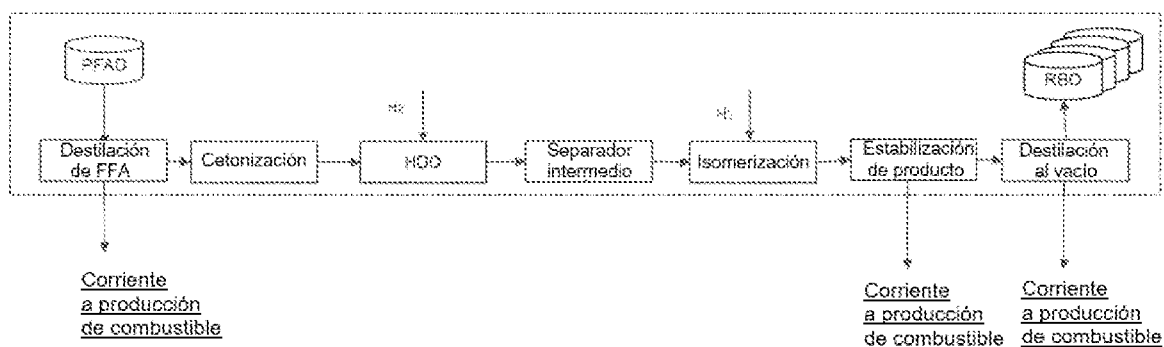


Figura 2 - Esquema para la producción de aceite de base renovable, gasóleo y nafta

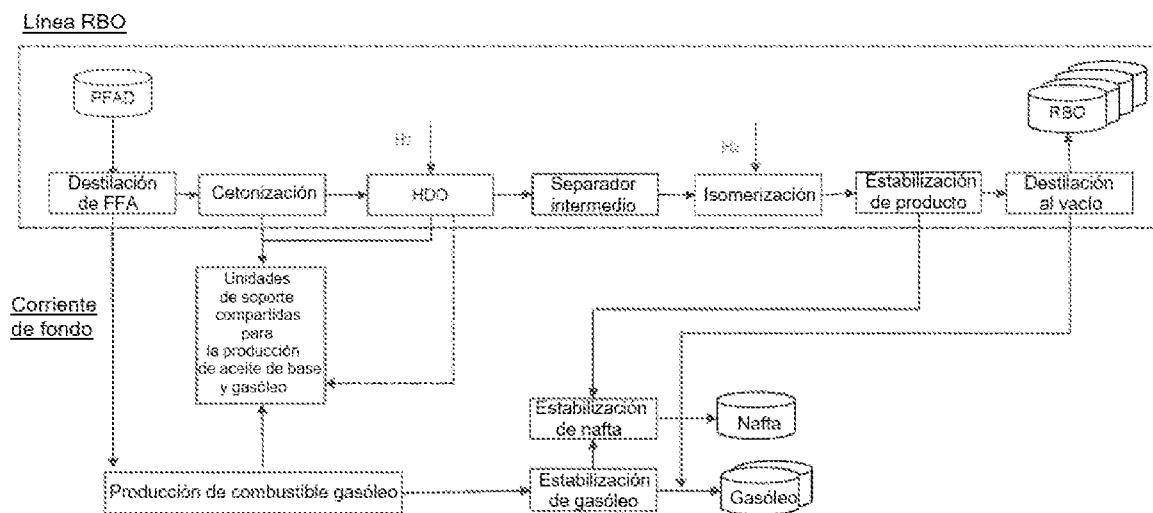


Figura 3 - Esquema para la producción de aceite de base renovable, gasóleo y nafta

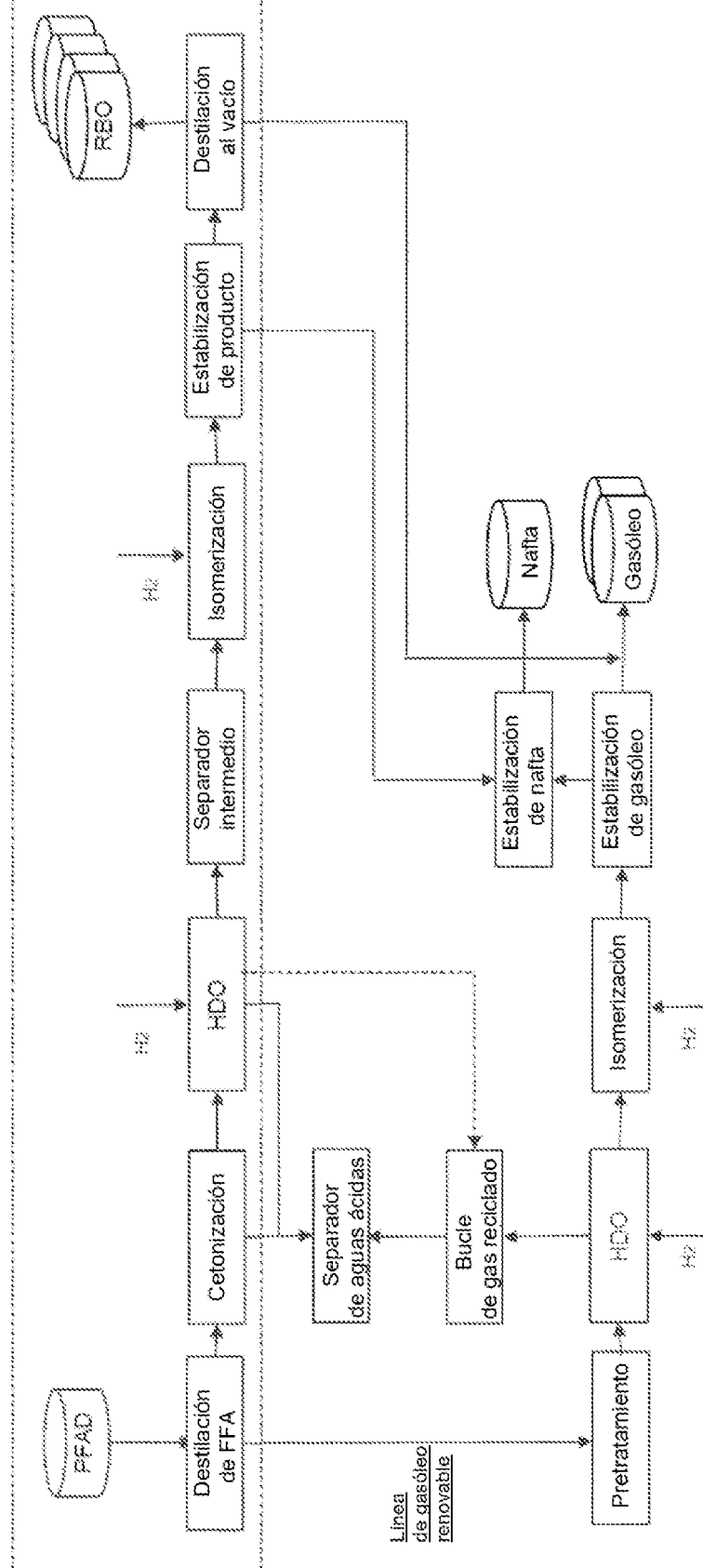


Figura 4 - Cromatogramas GC de productos de HDO e isomerización

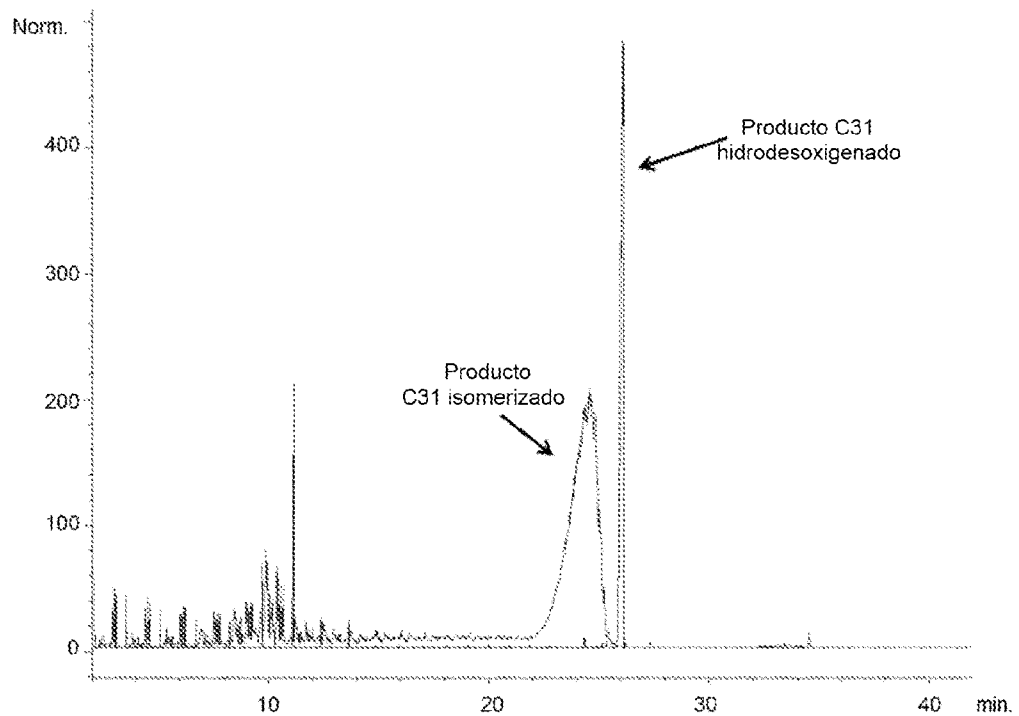


Figura 5 - Análisis FIMS de aceite de base C₃₁

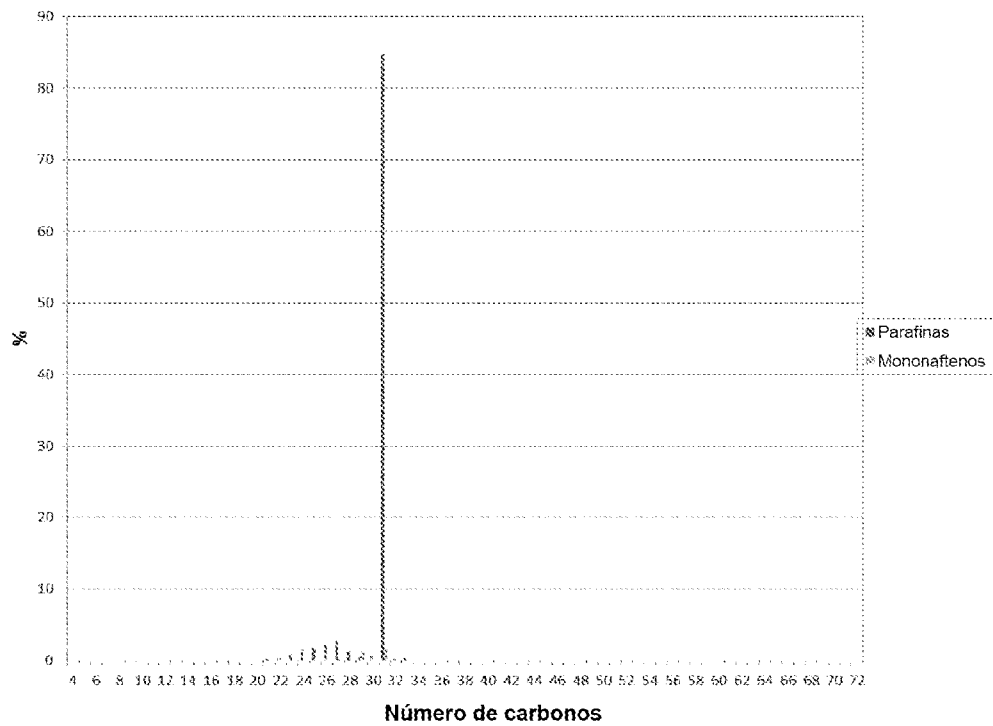


Figura 6 - Rendimiento combinado de Noack - CCS de aceites de base de baja viscosidad

