

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 718**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)
C10G 45/58 (2006.01)
C10M 105/04 (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01)
C10N 30/02 (2006.01)
C10N 30/00 (2006.01)
C10N 30/08 (2006.01)
C10N 70/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2018** **PCT/EP2018/065973**
87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2018** **WO18234187**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2018** **E 18732053 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024** **EP 3642310**

54 Título: **Proceso para la producción de aceite de base, gasóleo y nafta renovables**

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:
30.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MYLLYOJA, JUKKA;
NURMI, PEKKA;
KANERVO, JAANA;
TOPPINEN, SAMI;
MAKKONEN, JAANA y
KETTUNEN, MIKA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 970 718 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de aceite de base, gasóleo y nafta renovables

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo del hidrotratamiento de aceite biológico, en particular, a métodos para producir aceite de base renovable y un gasóleo, tal como métodos para producir aceite de base renovable, un gasóleo y nafta en de un modo eficiente y concretamente, con un consumo reducido de hidrógeno y una vida útil del catalizador aumentada.

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 hidrodesoxigenación 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, sen particular en combinación con el procesamiento de suministros más degradados que comprenden glicéridos junto con determinadas cantidades de ácidos grasos libres más reactivos (AGL), 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 a veces proporcionados 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 mediante prehidrogenación, cetonización, hidrodesoxigenación, separación, hidroisomerización, hidroacabado opcional y destilación en un aceite de base renovable, gasóleo renovable así como gasolina renovable.

El documento WO 2016/062868 A1 divulga un método para aumentar la longitud de la cadena de hidrocarburos de origen biológico mediante la cetonización de ácidos grasos naturales, de modo que las cetonas sean adecuadas para su uso como componentes de aceites de base o como material intermedio para componentes de aceites de base.

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, 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 objetivo de la presente invención es proporcionar un método de procesamiento más eficiente de aceites renovables que tienen una cantidad determinada 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 un aceite de base renovable y un gasóleo a partir de una materia prima de origen biológico, siendo el método como se define en la reivindicación 1.

Es decir, en un primer aspecto de la invención, los inventores de la presente invención descubrieron que los aceites biológicos degradados de bajo valor que contienen ácidos grasos libres y ésteres de ácidos grasos pueden transformarse en un aceite de base renovable y un gasóleo renovable de manera eficiente separando primero al menos parte de los ácidos grasos libres de la materia prima y procesando después esta alimentación de ácidos libres por separado en una reacción de cetonización seguida de reacciones de hidroxigenación e hidroisomerización para obtener una corriente de aceite de base renovable. El suministro pobre en ácidos grasos libres restante se procesa en una etapa de hidroxigenación e hidroisomerización separadas para obtener una corriente de gasóleo renovable.

Separar la materia prima en dos corrientes distintas ofrece ventajas sorprendentes en comparación con un tratamiento combinado de toda la materia prima, en tanto que la reacción de cetonización de la alimentación separada que tiene principalmente ácidos grasos libres puede realizarse en condiciones que dan como resultado una 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. Además, esta corriente de cetona puede convertirse en condiciones más suaves de hidroxigenación en la parafina correspondiente, en comparación con una alimentación que también contenga ácidos grasos o triglicéridos no convertidos.

Como ventaja adicional, el suministro pobre en ácidos grasos contendrá menos de los ácidos grasos libres 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 cetonización del suministro de ácidos grasos libres separado, porque durante la cetonización, 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, condiciones de hidroxigenación más suaves para la corriente de cetona, cuando puede conseguirse conversión completa por cetonización, es decir, sin ácidos grasos no convertidos, lo que requiere condiciones de reacción más severas. Los ácidos grasos también son muy corrosivos y podrían producir reacciones secundarias durante la HDO. Por lo tanto, puede conseguirse un tiempo más largo en servicio para el reactor que comprende el catalizador de hidroxigenación, porque se expone a menos de los ácidos grasos libres en comparación con un hidrotreatment del mismo suministro que no ha experimentado ninguna separación previa.

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**).

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.

En ciertas variantes, puede no realizarse un pretratamiento mediante hidrogenación o mediante hidrólisis en o entre las etapas a) - c).

Cuando la hidroxigenación y la hidroisomerización de la etapa **d**) tiene lugar en secuencia, puede haber, entre las etapas de hidroxigenación e hidroisomerización, 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).

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).

La parte principal del suministro de ácidos grasos libres puede ser ácidos grasos libres saturados. La parte principal del suministro de ácidos grasos libres puede ser ácidos grasos C_{16} . La materia prima puede ser destilado de ácidos grasos de aceite de palma (DAGP).

Las condiciones de la reacción de cetonización pueden seleccionarse de tal modo que se garantice la cetonización de la fase líquida.

El catalizador de cetonización puede ser un catalizador de óxido metálico seleccionado de la lista que consiste en uno o más de: Ti, Mn, Mg, Ca y Zr.

El catalizador de cetonización puede ser TiO_2 , opcionalmente en un soporte. Por ejemplo, TiO_2 en forma anatasa que tiene un diámetro promedio de poro de 80- 160 Å, y/o un área BET de 40-140 m^2/g y/o porosidad de 0,1-0,3 cm^3/g .

Las condiciones de reacción de hidrodeshidrogenación pueden comprender uno o más de los siguientes: una temperatura en el intervalo de 250 a 400 °C; una presión en el intervalo de 2000 a 8000 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 nl H₂/l de suministro. La reacción de hidrodeshidrogenación puede realizarse en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación, tal como NiMo o un soporte de alúmina.

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. La reacción de hidroisomerización puede ser en presencia de un catalizador de isomerización, tal como un catalizador que comprende un metal del grupo VIII y un tamiz molecular, opcionalmente sobre un soporte de alúmina y/o sílice.

El catalizador de hidrodeshidrogenación e isomerización puede ser el mismo, tal como, por ejemplo, NiW.

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.

Descripción detallada de la invención

En la descripción de las realizaciones de la invención, se usará terminología específica por motivos de claridad. Sin embargo, la invención no pretende limitarse a los términos específicos así seleccionados, y se entiende que cada término específico incluye todos los equivalentes técnicos dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas que funcionan de manera similar para conseguir un propósito similar.

El objeto de la presente invención es proporcionar un método de procesamiento de aceites renovables que tengan 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 proporciona un método para producir un aceite de base renovable y un gasóleo a partir de una materia prima de origen biológico, siendo el método como se define en la reivindicación 1.

Es decir, en un primer aspecto de la invención, los inventores de la presente invención descubrieron que los aceites biológicos degradados de bajo valor que contienen ácidos grasos libres y ésteres de ácidos grasos pueden transformarse en un aceite de base renovable y un gasóleo renovable de manera eficiente separando primero al menos parte de los ácidos grasos libres de la materia prima y procesando después esta alimentación de ácidos grasos por separado en una reacción de cetonización seguida de reacciones de hidrodeshidrogenación e hidroisomerización para obtener una corriente de aceite de base renovable.

El suministro pobre en ácidos grasos libres restante se procesa en una etapa de hidrodeshidrogenación e hidroisomerización separadas para obtener una corriente de gasóleo renovable. Separar la materia prima en dos corrientes distintas ofrece ventajas sorprendentes en comparación con un tratamiento combinado de toda la materia prima, en tanto que la reacción de cetonización de la alimentación separada que tiene principalmente ácidos grasos libres puede realizarse en condiciones que dan como resultado una conversión casi completa (>90 %, >95 %, > 99 % o incluso ≥ 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. Además, esta corriente de cetona puede convertirse en condiciones más suaves de hidrodeshidrogenación en la parafina correspondiente, en comparación con un suministro que también comprende triglicéridos.

Como ventaja adicional, el suministro pobre en ácidos grasos contendrá menos de los ácidos grasos libres 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 cetonización del suministro de ácidos grasos libres separado, porque durante la cetonización, 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 provoca menos consumo de hidrógeno global, condiciones de hidrodeshidrogenación más suaves para la corriente de cetona, es decir, más eficiente energéticamente, así como 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 hidrotratamiento del mismo suministro que no ha experimentado ninguna separación previa.

El método para producir un aceite de base renovable y un gasóleo a partir de una materia prima de origen biológico, de la presente invención, se explicará con mayor detalle a continuación.

- 5 El aceite de base renovable de acuerdo con la presente invención puede ser muy parafrínico puesto que se deriva de la cetónización 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 encima de 380 °C.
- 10 En el contexto de la presente invención, por aceite de base renovable debe entenderse un aceite de base obtenido a partir de una o más fuentes renovables. Aceite de base es un término bien conocido, y el aceite de base en el contexto de la presente invención se puede definir como una composición a base de hidrocarburos con un índice de viscosidad superior a 80, por ejemplo, el aceite de base en el contexto de la presente invención puede definirse aún más como el que cumple los requisitos de los grupos de aceites de base API I, II o III, preferentemente API grupo III.
- 15 El aceite de base afecta a muchos parámetros de sus productos terminados o aplicaciones, tal como la viscosidad, la estabilidad de la oxidación, la volatilidad, las propiedades del flujo en frío tales como el punto de vertido y el índice de la viscosidad.
- 20 Los aceites base que se pueden fabricar a partir de cetonas obtenidas de acuerdo con la presente invención pueden cumplir los requisitos del Grupo III del American Petroleum Institute (API) que divide los aceites base en cinco grupos principales. Los Grupos I a III son aceites base de petróleo de calidades variables.

Tabla 1				
Categorías de productos básicos del API				
Grupo	Azufre, % en peso		Compuestos saturados, %	Índice de viscosidad (VI)
I	>0,03	y/o	<90	80-119
II	≤0,03	y	≥90	80-119
III	≤0,03	y	≥90	≥120
IV	Polialfaolefinas (PAO)			
V	Cualquier otro tipo de aceite base que el grupo I-IV			

- 25 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 y 380 °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.

- 35 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. Se hace referencia al documento WO 200/068799.

- 40 Por ejemplo, el contenido del isótopo ^{14}C típico del contenido total de carbono en el producto, que es completamente de origen biológico, es al menos el 100 %. Por consiguiente, un aceite de base renovable fabricado a partir de una materia prima de origen biológico será como mínimo del 100 %.

Materia prima

- 45 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 cetónización 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 se considera 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 (DAGP). El DAGP de valor bajo no es apto para el 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 (DAGP), que contiene como parte principal ácidos grasos libres. El DAGP es un ejemplo de aceites biológicos de bajo valor que contienen aceites grasos libres y ésteres de ácidos grasos, 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 DAGP 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 DAGP 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 (DAGP) 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 DAGP varía, el contenido mínimo de ácidos grasos libres (AGL) de DAGP puede ser de un 60 % en peso. Las especificaciones contractuales que se pide que cumplan los proveedores de DAGP a menudo especifican un 70 % en peso o más de AGL, lo que significa que el contenido de AGL a menudo es de un 80 % en peso o más. El contenido de AGL puede estar en el intervalo de un 65-95 % en peso, tal como entre un 80-90 % en peso.

El DAGP también contiene glicerol de ácidos grasos seleccionados entre 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 DAGP 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 DAGP 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 DAGP.

Aunque un ejemplo de una materia prima de origen biológico de acuerdo con la presente invención es DAGP, hay muchas otras materias primas muy adecuadas de origen biológico, tal como otros aceites vegetales o animales que contengan ácidos 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 comprende principalmente una mezcla de ácidos grasos libres y ésteres de ácidos grasos, tales como glicerol de ácido graso, las cantidades de AGL y de ésteres de ácidos grasos pueden 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 comprende 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 libres es inferior al 95 % en peso, o inferior al 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.

- 5 En la invención, la mezcla de ácidos grasos libres es del 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.

- 10 En la invención, la mezcla de glicerol de ácidos grasos seleccionados entre monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos es del 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.

- 20 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, tal como hidrólisis parcial, produciendo de este 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.

- 25 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.

- 30 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. Por ejemplo, la parte principal del suministro de ácidos grasos libres puede ser ácidos grasos saturados. Ventajosamente, más del 90 % en peso de la alimentación de ácidos grasos libres son ácidos grasos saturados, tal como más del 95 % en peso o más del 99 % en peso.

- 35 Los ácidos grasos saturados también pueden 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 pobres en ácidos grasos libres o hidrogenación de dobles enlaces del suministro de ácidos grasos libres después de la separación. 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 preferentemente 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 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 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, 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 preferentemente 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 preferentemente 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 preferentemente 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.

- 55 Los ácidos grasos saturados también pueden estar presentes en la propia materia prima, y la separación puede mejorar además la parte de ácidos grasos libres que están saturados. Por ejemplo, el DAGP normalmente contiene aproximadamente un 30-40 % en peso de ácidos grasos saturados C₁₆ junto con aproximadamente un 50 % en peso de ácidos grasos saturados e insaturados C₁₈, y menos de un 5 % en peso de ácidos grasos por debajo de C₁₄. Esto hace que el DAGP o el DAGP que contiene mezclas ventajosas de materias primas a causa de la gran cantidad de ácidos grasos saturados C₁₆ 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.

65

Separación de la materia prima

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

- 5 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 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.

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

- 15 Los uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres tienen una mayor concentración de los compuestos seleccionados entre monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos en comparación con la materia prima de origen biológico. Por ejemplo, uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres pueden tener una concentración que es al menos un 5 % mayor, tal como al menos un 25 % mayor, de los compuestos seleccionados entre monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos en comparación con la materia prima de origen biológico. Por ejemplo, uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres pueden tener un contenido de ácidos grasos libres inferior al 2 % en peso.

- 20 Por ejemplo, el suministro de ácidos grasos libres puede tener una concentración que es al menos un 5 % mayor, tal como al menos un 25 % mayor, de los compuestos seleccionados entre monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos en comparación con la materia prima de origen biológico. Por ejemplo, el suministro de ácidos grasos libres puede tener un contenido de glicerol de ácidos grasos seleccionados entre monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos que es inferior al 5 % en peso.

- 30 El uno o más suministros pobres en 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.

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

Cetonización

- 40 El suministro de ácidos grasos 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.

- 45 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.

Las condiciones de la reacción de cetonización son como se definen en la reivindicación 1.

- 50 Preferentemente, 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 2500 kPa de presión manométrica (10 a 25 bares); una WHSV en el intervalo de 0,5-2 h⁻¹. Más preferentemente, 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.

- 55 La reacción de cetonización se realiza en presencia de un catalizador de cetonización, el catalizador de cetonización puede comprender un catalizador de óxido metálico. Por ejemplo, el catalizador de cetonización puede ser un catalizador de óxido metálico seleccionado de la lista que consiste en uno o más de: catalizador de óxido metálico que contiene Ti, Mn, Mg, Ca y Zr. Por ejemplo, el catalizador de cetonización puede ser 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.

- 65 La reacción de cetonización puede presurizarse mediante un gas. Por ejemplo, la cetonización se realiza 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.

- 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. 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.
- La corriente de cetona comprende dímeros del suministro de ácidos grasos libres. Por ejemplo, si el suministro de ácidos grasos libres es exclusivamente ácido palmítico (ácido graso C16:0), la corriente de cetona producirá una cetona C₃₁, y si el suministro de ácidos grasos libres es una mezcla de ácidos grasos C₁₆ y C₁₈, entonces la corriente de cetona producirá una mezcla de cetonas C₃₁, C₃₃ y C₃₅.
- 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, preferentemente 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 preferentemente 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 DAGP puede separarse por destilación, produciendo, por tanto, un suministro de ácidos grasos libres saturados de ácido palmítico sin ninguna hidrogenación necesaria.
- Por consiguiente, en ciertas variantes de la presente invención, no se realiza 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 hidroxigenación de la corriente de cetona requiere condiciones de hidroxigenación menos intensas para garantizar la desoxigenación completa del suministro de cetona, en comparación con, por ejemplo, el suministro pobre en 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 hidroxigenación provoca que se use menor energía, una reducción en las reacciones secundarias indeseables, como la coquización, lo que prolonga la vida útil del catalizador.

Hidroxigenación 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 hidroxigenación como a condiciones de reacción de hidroisomerización.
- Las condiciones de reacción de hidroxigenación 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 hidroxigenación puede realizarse en presencia de un catalizador de hidroxigenación, tal como CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo en un soporte, por ejemplo, un soporte de alúmina. El catalizador de hidroxigenación puede ser catalizadores de hidroxigenación 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 hidroxigenación se hace en condiciones de hidroxigenación para proporcionar el producto de aceite de base. La etapa de hidroxigenación 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 hidroxigenación pueden comprender: una temperatura en el intervalo de 250 a 400 °C; una presión en el intervalo de 2000 a 8000 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 de H₂/l de suministro. El

catalizador puede ser NiMo en soporte de alúmina.

Preferentemente, la condición de hidrodesoxigenación 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 nl de H₂/l de suministro. El catalizador puede ser NiMo en soporte de alúmina.

Más preferentemente, la condición de hidrodesoxigenación 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 de H₂/l de suministro. El catalizador puede ser NiMo en soporte de alúmina.

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.

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.

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.

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.

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

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 hidrotratamiento 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 hidrotratamiento 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.

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.

Preferentemente, 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.

Más preferentemente, 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.

- 5 La reacción de hidroisomerización puede ser en presencia de un catalizador de isomerización, tal como un catalizador que comprende un metal del grupo VIII, preferentemente 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, preferentemente 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, Knözinger y Weitkamp, volumen 4, páginas 2036-2037.

Purificación del aceite de base

- 20 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).

- 25 Entre las etapas d) y e) del método, y preferentemente 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 preferentemente un catalizador de Pd, Pt o Ni en soporte, siendo el soporte alúmina y/o sílice.

- 30 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, de 200-250 °C. La presión puede ser de 10 000-20 000 kPa de presión manométrica (100-200 bares), tal como 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 nl/l, tal como de 150-450 nl/l, por ejemplo, de 200-400 nl/l. Por consiguiente, la prehidrogenación puede realizarse preferentemente 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 nl/l; más preferentemente 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 nl/l; incluso más preferentemente 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 nl/l.

- 50 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; 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.

- 60 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.

Hidrodesoxigenación e isomerización del uno o más suministros pobres en AGL

- 65 Los uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres pueden transformarse en un producto destilado intermedio, tal como un producto de gasóleo, preferentemente en una etapa f) sometándolo tanto a condiciones de reacción de

hidrodesoxigenación 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 "Hidrodesoxigenación e isomerización de la corriente de cetona". Los uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres también pueden diluirse con una corriente de hidrocarburos antes de la hidrodesoxigenación y la hidrodesisomerización. 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 pobre en ácidos grasos libres (suministro nuevo). La dilución también
10 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.

- 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. Durante el proceso 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
25 fraccionamiento de aceite de base renovable.

- 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

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 "**DAGP**". Aunque la materia prima de origen biológico en la figura 1 se ha denominado DAGP, el
40 método de la figura 1 no se limita a DAGP, 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 como "**DAGP**" después en la etapa **b)** se separa en al menos un suministro de ácidos grasos libres por destilación indicado "**destilación de AGL**", 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 AGL**" después en la etapa **c)** se somete a condiciones de reacción de cetonización (indicadas como "**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.
50

- La corriente de cetona después en la etapa d) se somete a condiciones de reacción de hidrodesoxigenación, indicadas como **HDO**, donde también se aporta hidrógeno. Cuando las etapas de hidrodesoxigenación e hidroisomerización tienen lugar en secuencia en lugar de simultáneamente, las corriente de aceite de base desoxigenado puede separarse del agua y los gases en una etapa de separación, indicada como "**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 como "**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
65

estabilizarse, indicado como "**estabilización del producto**", por ejemplo, como se divulga anteriormente bajo el encabezado "*Purificación del aceite de base*".

5 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 como "**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 como "ABR", por ejemplo, por encima de 380 °C, por ejemplo, una fracción entre 380-450 °C y una fracción por encima de 450 °C.

10 Los subproductos de la estabilización de producto y las fracciones distintas de las fracciones de ABR 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*".

15 La figura 2, describe además de "**DAGP**", "**destilación de AGL**", "**Cetonización**", "**HDO**", "**separador intermedio**", "**Isomerización**", "**estabilización del producto**", "**destilación al vacío**", y "**ABR**" de la figura 1, tres elementos, que pueden usarse junto con el método, ya sea en solitario o en combinación.

20 El primer elemento es las unidades de soporte compartidas para la producción de aceite de base y gasóleo ("unidades de soporte compartidas para la producción de aceite de base y gasóleo"), que puede implicar la eliminación del agua formada durante la reacción de cetonización y la hidrogenación por separación o decantación (por ejemplo, en forma de un separador de aguas ácidas indicado "**separador de aguas sulfuradas**" 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 hidrogenación ("**HDO**") o de la producción de combustible de gasóleo ("**producción de 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*".

30 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 del 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 la nafta**") y el intervalo de ebullición de gasóleo ("**estabilización del gasóleo**") presentes en el aceite de base renovable debido a, por ejemplo, craqueo durante la hidroisomerización y/o de los AGL 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 como "ABR", 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*".

45 El tercer elemento es la etapa de separación ("**destilación de AGL**"). La separación de la materia prima de origen biológico ("**DAGP**") en un suministro de ácidos grasos libres, que se procesa en aceite de base renovable ("**ABR**") mediante cetonización, y una corriente inferior ("**corriente inferior**"), que puede procesarse adicionalmente, por ejemplo, en un combustible de gasóleo ("**producción de gasóleo**"). La etapa de separación ("**destilación de AGL**") permite una producción más versátil de aceite de base renovable ("**ABR**"), tanto con respecto a la calidad del ABR, como con respecto a la cantidad. Con respecto a la calidad, la destilación de AGL 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 C₃₁ 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.

55 Con respecto a la cantidad, la etapa de separación también proporciona una producción de ABR que puede cambiarse de escala según las demandas del mercado para aceite de base renovable o gasóleo renovable; 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 C₁₆ y C₁₈, que pueden procesarse en productos de aceite de base renovable mediante cetonización, produciendo mezclas de ABR que comprenden aceites de base C₃₁, C₃₃ y C₃₅. 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, además de las figuras 1 y 2, que la corriente inferior de la figura 2 es ahora un suministro pobre en ácidos grasos ("**línea de gasóleo renovable**") para la producción de gasóleo en una etapa **f**) de someter los uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres ("**línea de gasóleo renovable**") a una etapa opcional de prehidrogenación ("**pretratamiento**") realizada 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 e isomerización del uno o más suministros pobres en AGL**". El agua se separa ("**separador de aguas sulfuradas**") en un separador, que puede estar compartido con la línea ABR. Adicionalmente, el hidrógeno puede reciclarse mediante el bucle de gas reciclado, que también puede estar compartido con la línea de ABR. La corriente de gasóleo desoxigenado después puede someterse a condiciones de reacción de hidroisomerización, indicadas como "**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 AGL**", la hidrodeshidrogenación e hidroisomerización pueden llevarse a cabo simultáneamente o en secuencia. La corriente de gasóleo desoxigenado e isomerizado opcionalmente puede estabilizarse, indicado "**estabilización del gasóleo**" y "**estabilización de la 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 gasóleo, colectivamente indicadas como "**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.

Las expresiones "que comprende/n", "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.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Separación de DAGP en un suministro de ácido palmítico y un suministro pobre en ácido palmítico

El destilado de ácido graso palmítico (DAGP) se separó en un suministro de ácido palmítico y un suministro pobre en 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 C₁₈ (0,42 % en peso); ácidos grasos C₁₄ (2,5 % en peso).

El suministro pobre en ácido palmítico restante contenía glicéridos parciales y ácidos grasos C₁₈ como componentes principales:

Tabla 1 - Destilación de DAGP

Número de carbonos	Suministro de DAGP (% en peso)	Destilado (% en peso) (suministro enriquecido)	Fondo (% en peso) (suministro empobrecido)
AGL C14:0	1,1	2,5	0,0
AGL C16:0	42,4	97	0,4
AGL C18:2	1,2	0,2	2,0
AGL C18:1	42,1	0,2	74,4
AGL C18:0	4,5	0,01	8,0

(continuación)

Número de carbonos	Suministro de DAGP (% en peso)	Destilado (% en peso) (suministro enriquecido)	Fondo (% en peso) (suministro empobrecido)
MG	0	0	0,0
DG	2,6	0	4,6
TG	6,1	0	10,8

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

Ejemplo 2 - Cetonización del suministro de ácido palmítico

- 5 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.

Ejemplo 2a - Cetonización del suministro de ácido palmítico

- 15 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 2500 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.

Ejemplo 2b - Cetonización del suministro de ácido palmítico

- 20 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 1000 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.

Ejemplo 2c - Cetonización del suministro de ácido palmítico

- 30 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 1000 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.

Ejemplo 3 - Hidrodesoxigenación es isomerización de la corriente de cetona

- 40 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 nll para producir un producto hidrodesoxigenado. La eficacia de eliminación de oxígeno fue de un 99,9 % para la etapa de HDO.

- 45 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.

- 50 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.

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

- 5 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 n/l para producir un producto hidrodesoxigenado. La eficacia de eliminación de oxígeno fue de un 99,9 % para la etapa de HDO.
- 10 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 n/l para producir un producto de aceite de base hidrodesoxigenado.
- 15 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).
- 20 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
- 25 ASTM D 7419.

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

- 30 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 5000 kPa (50 bares), una WHSV de aproximadamente 1,0-1,5 h⁻¹ y una relación de H₂/aceite de suministro de 900 n/l para producir un producto hidrodesoxigenado. La eficacia de eliminación de oxígeno fue de un 99,9 % para la etapa de HDO.
- 35 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.
- 40 El producto de gasóleo hidroisomerizado se fracciona en una fracción de nafta (por debajo de 180 °C), una fracción de gasóleo (180-350 °C).

REIVINDICACIONES

1. Método para producir aceite de base renovable y gasóleo a partir de una materia prima de origen biológico, comprendiendo el método:
 - a) proporcionar una materia prima, comprendiendo la materia prima un 2-95 % en peso de una mezcla de ácidos grasos libres; un 5-98 % en peso de glicerol de ácidos grasos seleccionados entre monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos; y un 0-50 % en peso de uno o más compuestos seleccionados entre la lista que consiste en: ésteres de ácidos grasos del tipo no glicerol, amidas grasas y alcoholes grasos; en donde al menos un 50 % en peso de la materia prima está formado por la mezcla de ácidos grasos libres y glicerol de ácidos grasos;
 - b) 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, en donde los ácidos grasos comprenden ácidos grasos C₁₀-C₂₄, preferentemente C₁₄-C₂₂, tal como C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀ y C₂₂; y
 - uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres que tienen una mayor concentración de los compuestos seleccionados entre monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de ácidos grasos, y que tengan un punto de ebullición más alto que el del suministro de ácidos grasos libres;
 - c) someter el suministro de ácidos grasos libres a condiciones de reacción de cetonización, donde dos ácidos grasos reaccionan para producir una corriente de cetona, comprendiendo la corriente de cetona como componente principal cetonas saturadas; 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), un WHSV comprendido entre 0,25 - 3 h⁻¹, y la presencia de un catalizador de cetonización, y preferentemente la presencia de un gas comprendido entre 0,1-1,5 de relación gas/alimentación (p/p), seleccionándose el gas de uno o más de: CO₂, H₂, N₂, CH₄, H₂O;
 - d) someter la corriente de cetona tanto a condiciones de reacción de hidrodesoxigenación como a condiciones de reacción de hidroisomerización, simultáneamente o en secuencia, para producir una corriente de aceite de base deshidrogenado e isomerizado que comprende el aceite de base renovable;
 - e) opcionalmente destilar el producto de la etapa d) para obtener un aceite de base renovable destilado;
 - f) donde los uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres se transforman en un producto de gasóleo sometiendo los uno o más suministros pobres en ácidos grasos libres tanto a condiciones de reacción de hidrodesoxigenación 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 gasóleo destilado.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, 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).
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde antes de la etapa a), una materia prima inicial que comprende ésteres de ácido graso se pretrata 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; preferentemente en donde no se realiza pretratamiento mediante hidrogenación o mediante hidrólisis en o entre las etapas a) - c).
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde la hidrodesoxigenación y la hidroisomerización de la etapa d) tienen lugar en secuencia, y donde entre la hidrodesoxigenación y la hidroisomerización hay una etapa de separación, donde los gases se separan de los líquidos en una etapa de separación a una temperatura entre 300-330 °C y una presión entre 4000-5000 kPa de presión manométrica (40-50 bares).
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde entre las etapas d) y e) hay una etapa de separación, donde los gases se separan de los líquidos, preferentemente a una temperatura entre 320-350 °C y una presión entre 300-600 kPa de presión manométrica (3-6 bares).
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el suministro de ácidos grasos libres comprende más de un 90 % en peso de ácidos grasos saturados; preferentemente ácidos grasos C₁₆.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la materia prima es destilado de ácidos grasos de aceite de palma (DAGP).
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde las condiciones de la reacción de cetonización garantizan la cetonización de la fase líquida.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el catalizador de cetonización es un catalizador de óxido de metal seleccionado entre la lista que consiste en uno o más de: catalizador de óxido metálico que contiene Ti, Mn, Mg, Ca y Zr, preferentemente el catalizador de cetonización es un catalizador de óxido de metal

que contiene Ti; más preferentemente TiO_2 , opcionalmente sobre un soporte, tal como TiO_2 en forma anatasa que tiene un diámetro promedio de poro de 80-160 Å, y/o un área BET de 40-140 m^2/g y/o una porosidad de 0,1-0,3 cm^3/g .

- 5 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el catalizador de cetonización es TiO_2 , opcionalmente sobre un soporte, y en donde el contenido de los elementos manganeso, magnesio, calcio y potasio son iguales o inferiores a un 0,05 % en peso, en comparación con el peso total del catalizador medido mediante difracción de rayos X; preferentemente en donde el catalizador de cetonización es TiO_2 , opcionalmente sobre un soporte, en donde el contenido del elemento potasio es un 0,05 % en peso o menos en comparación con el peso total del catalizador medido mediante difracción de rayos X.
- 10 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde las condiciones de la reacción de hidrogenación comprenden una temperatura en el intervalo de 250 a 400 °C, una presión en el intervalo de 2000 a 8000 kPa de presión manométrica (20 a 80 bares) y una WHSV en el intervalo de 0,5 - 3 h^{-1} , y un flujo de H_2 de 350-900 nl de H_2/l de suministro, en presencia de un catalizador de hidrogenación, tal como NiMo en un soporte de alúmina; y/o en donde las condiciones de reacción de isomerización comprenden 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) y una WHSV en el intervalo de 0,5 - 3 h^{-1} , y un flujo de H_2 de 100-800 nl de H_2/l de suministro, en presencia de un catalizador de isomerización, tal como un catalizador que comprende un metal del grupo VIII y un tamiz molecular, opcionalmente sobre un soporte de alúmina y/o sílice.
- 15 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el catalizador de hidrogenación y de hidroisomerización son el mismo, tal como NiW.
- 20 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde más de un 50 % en peso de la materia prima es dicha mezcla de ácidos grasos libres y glicerol de ácidos grasos; preferentemente en donde más de un 70 % en peso de la materia prima, más preferentemente más de un 90 % en peso de la materia prima es dicha mezcla de ácidos grasos libres y glicerol de ácidos grasos.
- 25 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la materia prima comprende menos de un 90 % en peso de ácidos grasos libres; preferentemente, en donde la materia prima comprende al menos un 10 % en peso y menos de un 90 % en peso de ácidos grasos libres.
- 30 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la materia prima comprende al menos un 10 % en peso y menos de un 90 % en peso de ésteres de ácidos grasos; preferentemente en donde dichos ésteres de ácidos grasos son glicerol de ácidos grasos.
- 35 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en donde la materia prima comprende al menos un 10 % en peso y menos de un 90 % en peso de ácidos grasos libres y al menos un 10 % en peso y menos de un 90 % en peso de ésteres de ácidos grasos y en donde más de un 70 % de la materia prima, preferentemente más de un 90 % de la materia prima es dicha mezcla de ácidos grasos libres y glicerol de ácidos grasos.
- 40

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

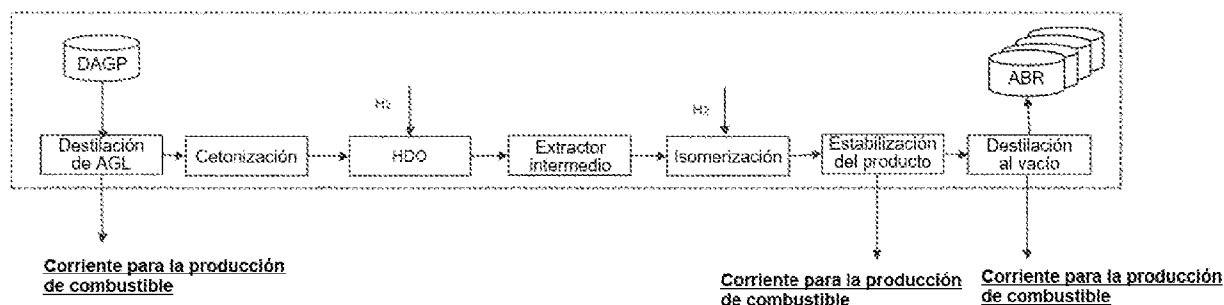


Figura 2 – Esquema para la producción de aceite de base, gasóleo y nafta renovables

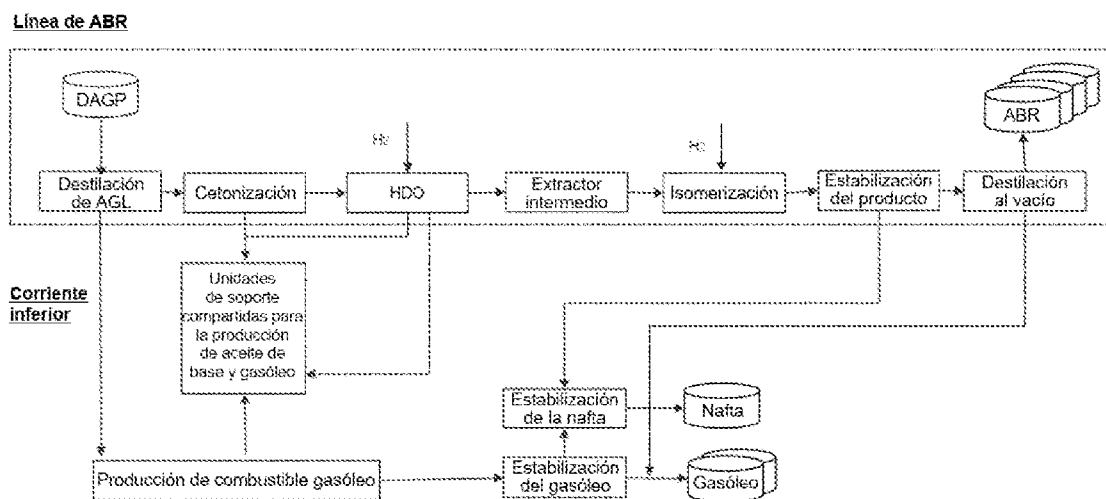


Figura 3 – Esquema para la producción de aceite de base, gasóleo y nafta renovables

