

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 328**

51 Int. Cl.:

C10G 3/00 (2006.01)
C10L 1/04 (2006.01)
C10M 105/04 (2006.01)
C10N 30/00 (2006.01)
C10N 60/02 (2006.01)
C10N 60/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2019** **PCT/FI2019/050917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2020** **WO20141256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2019** **E 19906703 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023** **EP 3887483**

54 Título: **Método para producir aceite base renovable y componentes de combustibles renovables**

30 Prioridad:

31.12.2018 FI 20186144

31.12.2018 FI 20186145

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
19.10.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MYLLYOJA, JUKKA;
KANERVO, JAANA;
MAKKONEN, JAANA y
TIITTA, MARJA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 951 328 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 base renovable y componentes de combustibles renovables

5 **Campo**

La presente invención se refiere a métodos para producir aceite base renovable y componentes de combustibles renovables, en particular, a métodos que usan materias primas de origen biológico que comprenden ácidos grasos libres y glicerol de ácidos grasos.

10

Antecedentes

Los recursos renovables y las materias primas de base biológica presentan una alternativa sostenible a las fuentes petroquímicas. La materia prima se ha derivado, p. ej., de variedad de aceites vegetales, grasas animales, aceites usados reciclados e incluso aceites microbianos. Los aceites vegetales hidrotratados como el aceite de palma, sus derivados, la grasa animal y otros desechos o residuos han sido la principal materia prima que domina el mercado mundial de combustibles renovables.

15

Además de los combustibles, las grasas y los aceites también se pueden procesar paso a paso en productos químicos renovables y aceites base renovables. Uno de estos procesos incluye la cetonización, que permite la eliminación de los grupos funcionales carboxílicos altamente reactivos al mismo tiempo que aumenta la longitud de la cadena de carbono. Las cetonas formadas son bloques de construcción para una mayor condensación, p. ej., hidrodesoxigenación, para obtener productos adecuados a las aplicaciones requeridas.

20

El documento WO2008/152200 A1 divulga un método para producir aceites base que comprende someter una materia prima que comprende varias moléculas orgánicas que contienen oxígeno, incluyendo ácidos grasos libres y ésteres de ácidos grasos, a una reacción de condensación y posterior reacción de hidrodefuncionalización e isomerización.

25

El documento WO2007/068795 A1 divulga un proceso para producir un nuevo tipo de aceite base de hidrocarburo de origen biológico de alta calidad. El proceso comprende etapas de cetonización, hidrodesoxigenación e isomerización. Como materia prima se utilizan preferentemente ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos basados en materias primas biológicas.

30

El documento WO 2018/234189 divulga un método para producir aceite base renovable.

35

Sin embargo, todavía existe la necesidad de más métodos eficientes que puedan procesar materias primas biológicas de bajo valor en productos de alto valor.

Sumario

40

A continuación, se presenta un sumario simplificado para proporcionar una comprensión básica de algunos aspectos de diversas realizaciones de la invención. El sumario no es una visión general extensa de la presente invención. No se pretende identificar los elementos clave/críticos de la invención ni delinear el alcance de la invención. El siguiente sumario presenta simplemente algunos conceptos de la invención de forma simplificada como preludio de una descripción más detallada de ejemplos de realización de la invención.

45

Se ha observado en la presente invención que el rendimiento total de aceite base renovable o componentes de aceite base renovable y componentes de combustible renovable producidos a partir de una materia prima que comprende ácidos grasos libres y glicéridos puede incrementarse cuando la materia prima se separa primero en una corriente de ácidos grasos libres y en una corriente de glicéridos seguida de hidrólisis de los glicéridos en ácidos grasos libres y glicerol. Los ácidos grasos libres formados de este modo mediante hidrólisis pueden reciclarse y combinarse con una corriente de ácidos grasos libres previamente separada antes del procesamiento adicional.

50

En consecuencia, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir aceite base renovable que cumpla con las especificaciones de aceite base API Grupo III, con ≥ 90 % en peso de hidrocarburos saturados, $\leq 0,03$ % en peso de azufre y un índice de viscosidad de ≥ 120 , y componentes de combustibles renovables de una materia prima de origen biológico, comprendiendo el método las siguientes etapas:

55

- a) proporcionar una materia prima que comprende ácidos grasos libres y glicéridos, preferentemente procedente de materiales de desecho y residuos,
- b) separar la materia prima en al menos dos corrientes de efluentes que comprendan
 - (i) una primera corriente de efluente que comprende ácidos grasos libres, y
 - (ii) una segunda corriente de efluente que comprende glicéridos,
- c) hidrolizar los glicéridos de la segunda corriente de efluente en ácidos grasos libres y glicerol, y
- d) reciclar posteriormente los ácidos grasos libres obtenidos de la etapa c) a la etapa de separación b),

60

65

en donde la primera corriente de efluente es un conjunto de primeras corrientes de efluentes que comprende

- (iii) una fracción de ácido graso en donde la longitud de la cadena de carbono es C12-C16,
- (iv) una fracción opcional de ácidos grasos en donde la longitud de la cadena de carbono es al menos C17, y
- (v) una fracción de ácido graso opcional en donde la longitud de la cadena de carbono es C11 o menos,

e) someter al menos una parte o la totalidad de la (iii) fracción de ácidos grasos de la primera corriente de efluente a una reacción de cetonización a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, y a una presión en el intervalo de presión atmosférica a 10 MPa, preferentemente de 0,5 a 3 MPa, en presencia de un catalizador de cetonización para producir una corriente que contiene cetonas y

- f) someter al menos parte de la corriente que contiene cetona de la etapa e) a una reacción de hidrodesoxigenación y a una reacción de hidroisomerización, simultáneamente o en secuencia, para producir una corriente que contiene aceite base renovable.

Otro objetivo de la presente invención es aumentar el rendimiento del producto de aceite base renovable.

Otro objetivo más de la presente invención es aumentar el rendimiento de los componentes de combustibles renovables obtenidos mediante el proceso además del producto de aceite base renovable.

En las reivindicaciones dependientes adjuntas se describen varias realizaciones ilustrativas y no limitativas de la invención.

Las diversas realizaciones ejemplificativas y no limitativas de la invención, junto con sus objetivos adicionales y ventajas, se entenderán mejor a partir de la siguiente descripción de realizaciones ilustrativas y no limitativas específicas cuando se lean en relación con las figuras adjuntas.

Los verbos "comprender" e "incluir" se utilizan en este documento como limitaciones abiertas que ni excluyen ni requieren la existencia de características no enumeradas.

Las características enumeradas en las reivindicaciones dependientes se pueden combinar libremente entre sí a menos que se indique explícitamente lo contrario. Asimismo, debe entenderse que el uso de "un" o "una", es decir, en singular, a lo largo de este documento, no excluye el plural.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra las características principales del tratamiento combinado con glicerol y el proceso de producción de aceite base renovable de la presente invención.

La figura 2 muestra una descripción general esquemática no limitativa a modo de ejemplo de la producción de aceite base renovable a partir de destilado de ácido graso de aceite de palma (PFAD) de acuerdo con la presente invención.

La figura 3 muestra una descripción general esquemática no limitativa a modo de ejemplo de la producción de aceite base renovable a partir de grasa animal de acuerdo con la presente invención.

Descripción

Los ejemplos específicos proporcionados en la siguiente descripción no deben interpretarse como limitantes del alcance y/o la aplicabilidad de las reivindicaciones adjuntas. Las listas y los grupos de ejemplos proporcionados en la descripción no son exhaustivos, a menos que se indique explícitamente lo contrario.

Como se define aquí, el aceite base es un componente de aceite que es adecuado para su uso en la fabricación de lubricantes. El uso principal de los aceites base se da en la fabricación de lubricantes, de los cuales hay muchos miles de tipos. Los más conocidos son los lubricantes para automóviles, pero hay muchas más aplicaciones en las que se utilizan lubricantes, como el procesamiento de metales, algunos de los cuales son altamente especializados. Un litro de lubricante puede estar compuesto entre un 50 % y un 90 % por volumen de aceite base, el resto está compuesto por aditivos.

El Instituto Estadounidense del Petróleo (API, por sus siglas en inglés) divide los aceites base en cinco categorías principales, las cuales se muestran en la tabla 1. Los grupos I-III son aceites base de petróleo de diferentes calidades.

Tabla 1. Categorías de API

Grupo	Azufre, % en peso		Ácidos grasos saturados, %	Índice de viscosidad (VI)
I	> 0,03	y/o	< 90	80-119

(continuación)

Grupo	Azufre, % en peso		Ácidos grasos saturados, %	Índice de viscosidad (VI)
II	≤ 0,03	y	≥ 90	80-119
III	≤ 0,03	y	≥ 90	≥ 120
IV	Polialfaolefinas sintéticas (PAO)			
V	Cualquier otro tipo de aceite base que no sea del grupo I-IV			

El API define las diferencias entre el Grupo II y III solo en términos del índice de viscosidad (VI), y los aceites base del Grupo III también se denominan aceites base de muy alta viscosidad (VHVI). Sin embargo, también las propiedades de fluidez en frío y el número de volatilidad de Noack son características importantes de los aceites base.

La industria de lubricantes comúnmente amplía la terminología de grupo de la tabla 1 para incluir [*Handbook on Automobile & Allied Products* 2.^a edición revisada, 2013, Ajay Kr Gupta, 10 Lube Oil: página 117]:

Grupo I+: como los aceites base del grupo I, pero con un índice de viscosidad de 103-108
 Grupo II+: como los aceites base del grupo II, pero con un índice de viscosidad de 113-119
 Grupo III+: como los aceites base del grupo III, pero con un índice de viscosidad de al menos 140.

Como se define aquí, el aceite base renovable de la presente invención cumple al menos con las especificaciones de aceite base API Grupo III, con ≥ 90 % en peso de hidrocarburos saturados, ≤ 0,03 % en peso de azufre y un índice de viscosidad de ≥ 120 y, preferentemente, las especificaciones de aceite base API Grupo III+, con ≥ 90 % en peso de hidrocarburos saturados, ≤ 0,03 % en peso de azufre y un índice de viscosidad de ≥ 140. El grupo III+ de aceite base tiene un rendimiento de lubricación claramente mejor en condiciones de frío y, al mismo tiempo, garantiza la lubricación en el motor caliente en comparación con el aceite base Grupo III.

Como se define con más detalle en el presente documento, la reacción de cetonización es una reacción que produce una cetona a través de una reacción química de dos compuestos, en particular, mediante una reacción entre los grupos acilo de dos ácidos grasos o de dos ésteres de ácidos grasos.

Como se define en el presente documento, la desoxigenación es un método para la eliminación de oxígeno unido covalentemente de moléculas orgánicas. La desoxigenación incluye hidrodesoxigenación (HDO) en la que el oxígeno se elimina por hidrogenación.

Como se define en el presente documento, la hidrogenación es un método para la saturación de dobles enlaces carbono-carbono por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador.

Como se define en el presente documento, los ácidos grasos se refieren a ácidos carboxílicos de origen biológico, que tienen una longitud de cadena de carbono superior a C4, como C4-C28 (véase el libro *IUPAC Gold book*, PAC, 1995, 67, 1307 (*Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure* (IUPAC Recommendations 1995) en la pág. 1335).

Como se define en el presente documento, los ésteres de ácidos grasos se refieren a triglicéridos, ésteres alquílicos de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos con alcoholes grasos y ceras naturales, siendo todos de origen biológico.

Como se define en el presente documento, las grasas animales son un subproducto de toda la cadena cárnica. Las grasas animales no se producen como tales. Solo se producen en relación con la cría de animales para la producción de carne, huevos, leche o lana. Las grasas animales son un producto lateral, un producto complementario o un subproducto de la producción de otro producto animal [Alm, M, (2013) *Animal fats*, [en línea]. Disponible en <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats/content.cfm?ItemNumber=40320> [Consultado el 21/12/2018].

Como se define en el presente documento, la materia prima es de origen biológico. Como se define más adelante en este documento, el contenido renovable de la materia prima de origen biológico se determina a partir de los materiales de partida, y se determina, además, en los productos por distribución isotópica que involucran ¹⁴C, ¹³C y/o ¹²C, como se describe en ASTM D6866 (2018).

La figura 1 muestra las características principales del tratamiento combinado con glicerol y los procesos de producción de aceite base renovable de acuerdo con el método de la presente invención. En la figura 1, las flechas y los números de referencia representan flujos de productos y procesos, respectivamente.

En consecuencia, en la figura 1, una materia prima que comprende ácidos grasos libres (FFA) y glicéridos se somete a separación 11 en al menos dos corrientes de efluentes. La primera corriente de efluente comprende la mayor parte de los ácidos grasos, preferentemente al menos el 95 % en peso, y la segunda corriente de efluente comprende la mayor parte de los glicéridos, preferentemente al menos el 85 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso. Los glicéridos se someten a hidrólisis 12 para dar lugar a una corriente de glicerol y otra corriente de FFA. La

corriente adicional de FFA se recicla de nuevo a la separación 11.

De este modo, el reciclaje aumenta el rendimiento de los FFA disponibles para procesamiento posterior. La longitud de la cadena de carbono de los ácidos grasos libres es preferentemente de C8 a C24.

5 De acuerdo con una realización preferida, las corrientes de FFA combinadas, es decir, los FFA obtenidos directamente de la separación 11 junto con los obtenidos por hidrólisis 12 y reciclados de nuevo a la separación 11, se someten a cetonización, es decir, una reacción de cetonización 13 seguida de hidrodesoxigenación, es decir, una reacción de hidrodesoxigenación 14, e isomerización, es decir, una reacción de isomerización 15 para producir una corriente que
10 contiene aceite base renovable, que se somete al fraccionamiento 16 para producir varios componentes de hidrocarburos renovables que comprenden aceite base renovable y gas licuado de petróleo (GLP) renovable, nafta renovable apta para su uso como componente de gasolina, diésel renovable y/o combustible de turbina de reacción renovable. La corriente de glicerol, a su vez, se somete a hidrogenación 17 para producir un alcohol, preferentemente propanol, es decir, propanol renovable, que puede combinarse con la nafta renovable obtenida de la cetonización FFA (como se muestra en la figura 1), aumentando así el rendimiento de los componentes de la gasolina, que pueden ser
15 todos de origen biológico, es decir, gasolina renovable. De este modo, el método de la presente invención produce no solo el aceite base renovable, sino también cetonas renovables, n-parafinas renovables y parafinas ramificadas renovables que pueden aislarse del proceso cuando se desee.

20 Los ácidos grasos libres de la primera corriente de efluente comprenden normalmente ácidos grasos libres con longitudes de cadena de carbono variables.

El método de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

25 *La materia prima*

La materia prima adecuada para su uso en el método de acuerdo con la presente invención comprende ácidos grasos libres y glicéridos, preferentemente, de 2-98 %, preferentemente 5-90 % en peso de ácidos grasos libres y al menos 2 %, preferentemente al menos 5 % en peso de glicéridos. Las materias primas particularmente adecuadas para la
30 producción de aceites base renovables son aquellas que contienen abundantemente ácidos grasos C16, preferentemente al menos 10 % en peso de ácidos grasos C16, más preferentemente al menos 15 % en peso de ácidos grasos C16.

35 Varios aceites y grasas contienen cantidades significativas de ácidos grasos C16 (FA). Parte de los ácidos grasos ya están en forma de ácidos grasos libres (FFA), pero parte está unida a glicéridos, como C16FA que contienen glicéridos.

La Tabla 2 enumera la disponibilidad de ácidos grasos libres C16 y C18, y las longitudes de cadena de carbono de ácidos grasos y la insaturación de grasas y aceites ilustrativos adecuados para su uso en el método de la presente invención (véase *Distillation - Advances from modeling to applications*, Cermak, S et al., *Distillation of Natural Fatty Acids and Their Chemical Derivatives*; National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research
40 Service, Departamento de agricultura de los Estados Unidos, EE. UU.).

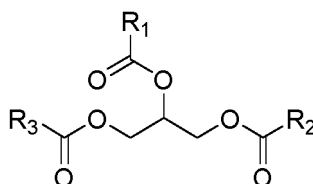
Tabla 2. Ejemplos de materias primas adecuadas para el método de la presente invención.

	Longitud e insaturación de ácidos grasos (%)													Cantidad de FFA
Grasa/aceite (%)	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	22:1	² Cantidad de FFA de C16 y C18
Aceites ácidos					¹ 5-45									¹ 30-100
Canola				0,1	4,1	1,8	60,9	21,0		0,7		0,3		
Aceite de resina crudo					¹ 1-2									
Semilla de algodón				0,7	21,6	2,6	18,6	54,4	0,7	0,3		0,2		
Crambe					1,7	0,8	16,1	8,2	2,9	3,3		2,2	59,5	
Cuphea (PSR-23)	0,8	81,9	3,2	4,3	3,7	0,3	3,6	2,0	0,3					
Jatropha					¹ 15									¹ 1,5-5
Palma			0,2	1,1	44,0	4,5	39,1	10,1	0,4	0,4				¹ 4-7
Palmiste	3,3	3,4	48,2	16,2	8,4	2,5	15,3	2,3		0,1	0,1			
Estearina de palma					¹ 60									¹ 0,1
PFAD					¹ 45									¹ 75-88
Colza					2,7	1,1	14,9	10,1	5,1	10,9		0,7	49,8	
Soja			0,1	0,2	10,7	3,9	22,8	50,8	6,8	0,2				¹ 2,5
Girasol					3,7	5,4	81,3	9,0		0,4				¹ 0,5
Cabezas de aceite de resina					¹ 35-45									¹ 100
Manteca de cerdo		0,1	0,1	1,5	26,0	13,5	43,9	9,5	0,4	0,2	0,7			¹ 5-10
Sebo			0,1	3,2	23,4	18,6	42,6	2,6	0,7	0,2	0,3			¹ 5-10

¹ Medición de valores en el laboratorio analítico de Neste Oyj.

² La estimación de los FFA C16 - C18 en % se basa en $\frac{1}{2} \times \text{TAN}$ (análisis del índice de acidez total), que es una buena aproximación.

La unidad estructural básica típica de los aceites vegetales y de pescado y las grasas animales es un triglicérido. El triglicérido es un éster de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos que tienen la siguiente estructura:



en donde R_1 , R_2 y R_3 son iguales o diferentes y representan cadenas hidrocarbonadas C3-C27. La longitud de la cadena hidrocarbonada es normalmente de 16 carbonos (C16) y 18 carbonos (C18) cuando se encuentra en forma de ácidos grasos libres. Los números de carbono típicos de los ácidos grasos unidos a los otros dos grupos hidroxilo son uniformes, estando generalmente entre longitudes de cadena de carbono de C12 a C22.

Antes del procesamiento, la materia prima de origen biológico puede ser pretratada con métodos conocidos adecuados, como térmicamente, mecánicamente, por ejemplo, mediante fuerza cortante, químicamente, por ejemplo, con ácidos o bases, o físicamente con radiación, destilación, refrigeración o filtración. El propósito de los pretratamientos químicos y físicos es eliminar las impurezas que interfieren con el proceso o envenenan los catalizadores y reducir las reacciones secundarias no deseadas.

De este modo, las materias primas adecuadas para el método de la presente invención comprenden normalmente mono-, di- y/o triglicéridos y ácidos grasos libres. Las materias primas ilustrativas son las grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, como la manteca de cerdo, el sebo, la grasa amarilla, la grasa marrón, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado y ceras de pescado. Preferentemente, la materia prima se origina a partir de desechos y/o residuos de las materias primas ilustrativas mencionadas. Más preferentemente, los desechos y/o residuos proceden de productos producidos de forma sostenible, cuyas rutas de producción son trazables.

Separación de los glicerol de ácidos grasos y los ácidos grasos libres

De acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, los glicéridos se separan, preferentemente por destilación al vacío, de los ácidos grasos libres, proporcionando al menos dos corrientes de efluentes, en concreto, una primera corriente de efluente que comprende los ácidos grasos libres y una segunda corriente de efluente que comprende los glicéridos. La longitud de la cadena de carbono de los ácidos grasos libres es preferentemente de al menos el 90 % en peso de C8 a C24.

Los ácidos grasos libres de la primera corriente de efluente comprenden preferentemente fracciones de ácidos grasos con diferentes longitudes de cadena de carbono. Los ácidos grasos libres se separan en un conjunto de primeras corrientes de efluentes, es decir, en varias corrientes diferentes que comprenden al menos las corrientes, en donde (iii) la longitud de la cadena de carbono es C12-C16, en donde (iv) la longitud de la cadena de carbono es al menos C17, y a una corriente (v) en donde la longitud de la cadena de carbono es C11 o menos.

La separación puede realizarse utilizando al menos una columna de destilación al vacío, preferentemente de dos a cuatro columnas, que puede estar en serie, dependiendo de la precisión necesaria para la separación y de la distribución de ácidos grasos de la materia prima, el tipo y la calidad de la materia prima.

De acuerdo con un ejemplo de realización, la separación produce un conjunto de primeras corrientes de efluentes que comprenden

- una fracción de ácidos grasos en donde al menos el 90 % de los ácidos grasos tienen una longitud de cadena de carbono de C11 o menos, es decir, una corriente de efluente opcional (v) que hierve por debajo de 260 °C, preferentemente por debajo de 240 °C, a presión atmosférica.
- una fracción de ácidos grasos en donde al menos el 90 % de los ácidos grasos tienen una longitud de cadena de carbono de C12 a C16, es decir, la corriente de efluente (iii) hierve en un intervalo de 260 °C a 360 °C, preferentemente en un intervalo de 298 °C a 352 °C, a presión atmosférica.
- una fracción de ácidos grasos en donde al menos el 90 % de los ácidos grasos tienen una cadena de carbono de C17 o más, es decir, una corriente de efluente opcional (iv) con un punto de ebullición superior a 360 °C, preferentemente por encima de 374 °C, a la presión atmosférica y
- una fracción que comprende los glicéridos, es decir, la segunda corriente de efluente, que es el fondo de destilación.

Las temperaturas de destilación son normalmente las medidas a la salida de la(s) columna(s) de destilación. En el presente documento, las temperaturas de destilación se escalan matemáticamente a presiones atmosféricas.

Las impurezas no volátiles en el fondo de destilación se pueden eliminar utilizando métodos convencionales, como desgomado y/o blanqueo. En una realización, puede haber una unidad de purificación separada después de retirar el segundo efluente de la separación.

La separación se puede realizar en un solo paso de destilación o en dos o tres o más pasos de destilación. La destilación purifica aún más las corrientes de destilado de metales y otras impurezas pesadas que residirán después de la destilación en la fracción inferior. Los ácidos grasos separados de los glicerol por hidrólisis permanecen puros debido a las impurezas que quedan en la fase de glicerol. Cuando el exceso de agua se separa posteriormente de los glicerol antes de la hidrogenólisis, las impurezas se eliminarán junto con la fase acuosa.

De acuerdo con una realización, el método comprende separar una fracción de ácido graso en donde la longitud de la cadena de carbono es C11 o menos. Esta fracción de ácidos grasos ligeros se puede utilizar para la producción de productos oleoquímicos. La eliminación de esta fracción es beneficiosa para la posterior reacción de cetonización.

La viscosidad del aceite base se puede controlar mediante el ajuste de la distribución de ácidos grasos en el alimento. La corriente de efluente que comprende ácidos grasos con una longitud de cadena de carbono de C12 a C16 es una excelente alimentación para la producción de aceite base renovable. Esta selección proporciona un rendimiento de baja viscosidad y baja volatilidad al producto de aceite base.

La corriente de efluente que comprende ácidos grasos en donde la longitud de la cadena de carbono es C17 o más también se puede usar como parte de la alimentación a cetonizar, o se puede cetonizar por separado para producir cetonas de cadena de carbono más larga y, por lo tanto, se usa para aumentar la viscosidad para aplicaciones de base de aceite de mayor viscosidad. Esta corriente de efluente puede procesarse, además, parcial o alternativamente, en oleoquímicos.

De acuerdo con una realización, al menos parte del primer vapor efluente (iii) se utiliza para la producción de productos oleoquímicos. Naturalmente, esto limita la disponibilidad de los ácidos grasos C12-C16 para la producción de aceite base renovable y componentes de combustible.

Preferentemente, los dobles enlaces presentes se hidrogenan antes de la cetonización.

Hidrólisis de glicéridos

Los glicéridos que se han separado de los ácidos grasos libres se hidrolizan. La hidrólisis se puede realizar en una unidad de hidrólisis usando métodos conocidos, por ejemplo, como el proceso comercial Colgate - Emery de manera convencional (véase *Bailey's Industrial Oil & Fat products*; 6.^a edición). La etapa de hidrólisis produce una corriente de ácidos grasos libres y una corriente de glicerol acuoso.

En una realización, los glicéridos separados se someten a purificación antes de entrar en la etapa de hidrólisis. Esta purificación puede incluir, p. ej., blanqueamiento y/o desodorización.

De acuerdo con una realización ilustrativa, el aceite de palma purificado se alimenta desde el fondo de una columna de hidrólisis, y el agua se alimenta desde la parte superior de la columna. La alta temperatura, como aproximadamente 250 °C, y la alta presión, como aproximadamente 50 MPa, mejoran la solubilidad del agua en la fase de aceite donde tiene lugar la hidrólisis del aceite. El crudo pasa como una fase coherente de abajo hacia arriba a través de la torre de la columna de hidrólisis, mientras que el agua de división más pesada se desplaza hacia abajo como una fase dispersa a través de la mezcla de aceite y ácido graso. En la parte superior se obtiene la mezcla de ácido graso y agua arrastrada, mientras que en la parte inferior se recupera el agua dulce que contiene del 10 al 18 % de glicérido. Se necesitan aproximadamente dos horas de tiempo de reacción para alcanzar un grado de división de hasta el 99 %. Los ácidos grasos se descargan desde la parte superior de la columna de división a un evaporador, donde el agua arrastrada se separa o se evapora. El contenido de agua se elimina para evitar la oxidación y la degradación de los ácidos grasos. Luego, el vapor de agua se condensa y se recoge en el depósito de agua de alimentación.

De acuerdo con otra realización, los glicéridos son hidrolizados por base, como el hidróxido de sodio, de manera convencional (véase *Bailey's Industrial Oil & Fat products*; 6.^a edición). El proceso produce glicerol y sales de ácidos grasos. Los ácidos grasos se liberan de las sales antes de su posterior procesamiento poniéndolos en contacto con ácidos minerales fuertes, como el ácido sulfúrico. El exceso de ácido sulfúrico y el sulfato de sodio o potasio formado se eliminan lavando con agua.

La unidad de hidrólisis comprende material de equipo que es adecuado para reactivos ácidos o corrosivos. Dado que el método de la presente invención incluye separar la parte principal de los ácidos grasos libres de la materia prima antes de la hidrólisis, el tamaño de la unidad de hidrólisis puede disminuir significativamente en comparación con un caso en el que la materia prima se hidroliza como tal antes de la separación.

Cetonización

La reacción de cetonización es una excelente reacción de desoxigenación cuando la desoxigenación, la estabilidad y la densidad de energía de los productos son los objetivos, como suele ser el caso en la producción de combustibles y aceites base. La cetonización elimina el 75 % mol del oxígeno unido a las moléculas de ácido carboxílico sin hidrógeno.

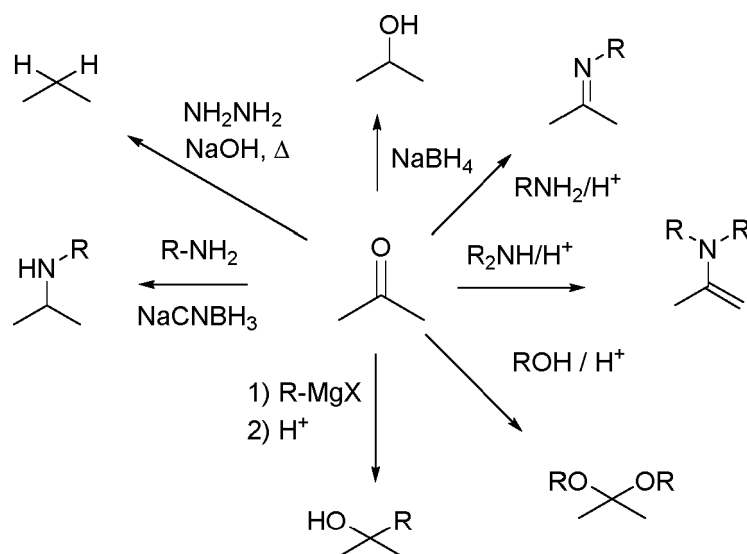
Esto es muy importante para las aplicaciones de combustible que apuntan a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Durante la reacción de cetonización, dos moléculas de ácidos grasos reaccionan juntas formando la cetona lineal correspondiente. Una molécula de CO_2 y el agua se libera simultáneamente durante la reacción.

La reacción de cetonización se puede llevar a cabo con alta conversión, como el 95 %, o el 98 %, o incluso el 99,9 %, y con excelente selectivamente, como el 85 %, o el 92 %, o incluso el 95 %, razón por la cual el rendimiento del aceite base renovable puede ser casi teórico. Debido a la reacción de cetonización muy selectiva, solo se forman pocos o ningún hidrocarburo ligero, por lo tanto, el bio- CO_2 recuperado de la reacción de cetonización puede ser muy puro, preferentemente al menos el 99 % por volumen, y puede usarse para diversas aplicaciones. Naturalmente, las cetonas producidas a partir de las fracciones de ácidos grasos libres obtenidas mediante el método de la presente invención también se pueden usar como productos químicos para diversas aplicaciones distintas de la producción de aceite base o componentes de combustibles.

Las condiciones de cetonización se especifican normalmente por la temperatura y la presión del reactor, el catalizador usado, la relación gas portador/alimentación y la velocidad espacial por hora en peso de la alimentación. Los intervalos seleccionados se pueden combinar según las necesidades en función de los parámetros a optimizar.

En la presente invención la reacción de cetonización se lleva a cabo a una temperatura de reacción que oscila entre 100 y 500 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, más preferentemente de 330 a 370 °C, lo más preferentemente de 340 a 360 °C. El intervalo de presión es desde la presión atmosférica hasta 10 MPa, preferentemente de 0,5 a 3,0 MPa, más preferentemente de 1,0 a 2,5 MPa, lo más preferentemente de 1,5 a 2,0 MPa, en presencia de un catalizador de cetonización. Un catalizador de cetonización adecuado comprende uno o más catalizadores de óxido metálico. El metal del catalizador de óxido metálico se selecciona preferentemente de uno o más de Ti, Mn, Mg, K, Ca, y un catalizador de óxido de metal que contiene Zr. Un catalizador preferible es el catalizador de óxido de metal que contiene Ti, lo más preferentemente un catalizador que contiene TiO_2 . La velocidad espacial por hora ponderada (WHSV) puede estar en el intervalo de 0,25 a 3,0 h^{-1} , preferentemente de 0,5 a 2,0 h^{-1} , más preferentemente de 1,0 a 1,5 h^{-1} . La reacción de cetonización se puede realizar en presencia de un gas en el intervalo de una relación gas/alimentación (p/p) de 0,1 a 1,5, preferentemente de 0,25 a 1,0, lo más preferentemente de 0,5 a 0,75, en donde la relación gas/alimentación (p/p) significa la masa de gas alimentada al reactor de cetonización por la masa de ácido graso de entrada de la alimentación líquida al reactor de cetonización. El gas se selecciona de uno o más de: CO_2 , H_2 , N_2 , CH_4 , H_2O . Un gas particular es H_2 , que puede fluir ventajosamente a través del reactor hacia la siguiente fase que también requiere la presencia de hidrógeno, como HDO. El gas más preferido es el CO_2 , ya que este es el gas producto y puede reciclarse eficientemente de nuevo a la alimentación, y proporciona la reacción de cetonización más selectiva.

De acuerdo con una realización, parte de las cetonas se convierte en productos oleoquímicos. De acuerdo con una realización ilustrativa, los productos oleoquímicos se seleccionan de un grupo que consiste en alcanos, aminas, iminas, enaminas, acetales, alcoholes secundarios y alcoholes terciarios. A continuación, se muestran ejemplos de reacciones no limitativas adecuadas para convertir cetonas en productos oleoquímicos.



De acuerdo con una realización, parte de las cetonas derivadas de la fracción de ácido graso (iii) se convierte en

productos oleoquímicos.

De acuerdo con otra realización, la primera corriente de efluente comprende la fracción de ácidos grasos (iv), y al menos parte de la fracción de ácidos grasos (iv) se somete a una reacción de cetonización a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, y a una presión en el intervalo de presión atmosférica a 10 MPa, preferentemente de 0,5 a 3 MPa, en presencia de un catalizador de cetonización para producir una corriente que comprende cetonas derivadas de la (iv) fracción de ácidos grasos y convertir al menos parte de cetonas derivadas de la (iv) fracción de ácidos grasos en productos oleoquímicos. De acuerdo con otra realización, la primera corriente de efluente comprende la fracción de ácidos grasos (v), y al menos parte de la fracción de ácidos grasos (v) se somete a una reacción de cetonización a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, y a una presión en el intervalo de presión atmosférica a 10 MPa, preferentemente de 0,5 a 3 MPa, en presencia de un catalizador de cetonización para producir una corriente que comprende cetonas derivadas de la (v) fracción de ácidos grasos y convertir al menos parte de las cetonas derivadas de la (iv) fracción de ácidos grasos en productos oleoquímicos.

Hidrodeshidrogenación (HDO)

La hidrodeshidrogenación de las cetonas obtenidas puede llevarse a cabo como se representa, p. ej., en los documentos WO2007068795A1, WO2016062868A1 o EP2155838B1, y utilizando un catalizador de hidrotratamiento convencional e hidrógeno.

Cuando la conversión de ácidos grasos es alta 95-99 %, la desoxigenación de las cetonas se puede hacer en condiciones más suaves, como una temperatura de reacción especialmente más baja de aproximadamente 250-280 °C, en comparación con la de los ésteres o ácidos carboxílicos de unos 280-330 °C. La conversión de HDO y la selectividad de las cetonas que reaccionan a las n-parafinas correspondientes es alta, casi teórica y, por lo tanto, también el rendimiento de estas parafinas de la gama de aceites base es alto. Si aún quedan ácidos no convertidos de la etapa de cetonización en la alimentación, la descarboxilación de dichos ácidos grasos puede tener lugar produciendo CO₂. Los ácidos grasos descarboxilados se pueden utilizar como componentes de baja emisión de GEI, en aplicaciones diésel renovables después de la isomerización.

En una realización, la hidrodeshidrogenación tiene lugar en condiciones de reacción que comprenden una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente de 250 a 400 °C, más preferentemente 280-350 °C, lo más preferentemente a una temperatura de 300-330 °C; y a una presión en el intervalo de presión atmosférica a 20 MPa, preferentemente de 0,2 a 8 MPa, más preferentemente de 3 a 6 MPa, lo más preferentemente de 4 a 5 MPa. Preferentemente, la WHSV está en el intervalo de 0,5 a 3,0 h⁻¹, más preferentemente de 1,0 a 2,5 h⁻¹, lo más preferentemente de 1,0 a 2,0 h⁻¹. Preferentemente, el flujo de H₂ está en el intervalo de 350 a 900 nl H₂/l de alimentación, más preferentemente de 350 a 750, lo más preferentemente de 350 a 500, en donde nl H₂/l significa litros normales de hidrógeno por litro de alimentación al reactor HDO, en presencia de un catalizador de hidrodeshidrogenación. El catalizador de hidrodeshidrogenación se selecciona preferentemente de Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de los mismos, como CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre un soporte, en donde el soporte es preferentemente alúmina y/o sílice.

Isomerización

La isomerización se puede llevar a cabo en una unidad de hidroisomerización convencional, como la representada en los documentos WO2007068795A1, WO2016062868A1 o EP2155838B1. Se añade hidrógeno en la etapa de isomerización.

Tanto la etapa de hidrotratamiento como la etapa de isomerización pueden realizarse en el mismo reactor, e incluso en el mismo lecho del 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 Pt-SAPO o Pt-ZSM o, por ejemplo, un catalizador no noble, como NiW. Las etapas de hidrodeshidrogenación e hidroisomerización se pueden realizar en el mismo lecho de catalizador utilizando, p. ej., el catalizador NiW tanto en el hidrotratamiento como en la isomerización. El catalizador de NiW puede resultar adicionalmente en más hidrocrackeo de productos diésel y nafta y puede ser un catalizador ventajoso si dichos productos también se desean junto con el producto de aceite base renovable.

La etapa de isomerización se realiza normalmente a una temperatura de 200 a 450 °C, preferentemente de 250 a 400 °C, más preferentemente de 280 a 370 °C, lo más preferentemente de 300 a 350 °C. La presión es normalmente de 1 a 15 MPa, preferentemente de 1 a 6 MPa, más preferentemente de 2 a 5 MPa, lo más preferentemente de 2,5 a 4,5 MPa. La WHSV es preferentemente de 0,5 a 3 1/h, más preferentemente de 0,5 a 2 1/h, lo más preferentemente de 0,5 a 1 1/h y el flujo de H₂ es en litros H₂/litro de alimentación, preferentemente de 100 a 800, más preferentemente de 200 a 650, lo más preferentemente de 350 a 500. Puede ser deseable reducir la severidad de la reacción de isomerización para evitar o reducir la cantidad de craqueo del producto de aceite base renovable seleccionando combinaciones adecuadas de los valores de temperatura, presión de WHSV y flujo de H₂ mencionados.

De acuerdo con una realización, el catalizador de hidroisomerización comprende un metal del Grupo VIII, preferentemente Pd, Pt o Ni y un tamiz molecular, opcionalmente sobre un soporte de alúmina y/o sílice.

- 5 Durante la isomerización, las n-parafinas se ramifican, es decir, forman i-parafinas. Preferentemente, las condiciones se eligen de manera que las ramificaciones estén ubicadas en o cerca de los extremos terminales de las moléculas y, por lo tanto, se mejoran las propiedades de flujo en frío del aceite base renovable o los combustibles renovables.

- 10 Durante la hidroisomerización convencional de n-parafinas a componentes de combustible o a componentes de aceite base, puede presentarse algún agrietamiento. Por lo tanto, la selección del catalizador y la optimización de las condiciones de reacción son siempre importantes durante la etapa de isomerización. Debido al craqueo durante la isomerización de los componentes del aceite base, también se puede formar algo de diésel renovable y nafta. El componente diésel renovable así obtenido tiene excelentes propiedades de flujo en frío y puede usarse como combustible diésel de grado de invierno, es decir, 100 %, sin mezclarse con el destilado medio fósil.

- 15 Después de la isomerización, los productos pueden fraccionarse utilizando procesos de separación convencionales, especialmente el fraccionamiento por destilación al vacío, que puede separar la mezcla de productos que contienen aceite base renovable en gas licuado de petróleo (GLP) renovable que comprende componentes de hidrocarburos C3 y C4; nafta renovable apta para su uso como componente de gasolina; combustible diésel renovable y/o combustible de turbina de reacción renovable, es decir, combustible de aviación como HEFA o componentes HEFA+, componentes de aceite de transformador, como aceite de transformador con un punto de ebullición de 280-300 °C o, como alternativa, de 280-350 °C; y en aceite base renovable. Parte de estos productos finales fraccionados también se puede reciclar para la cetonización, para HDO o en unidades de isomerización para obtener beneficios adicionales del proceso, como control de calor o mejoras de selectividad.

25 *Producción de propanol y propanodíoles*

La corriente de glicerol obtenida de la hidrólisis se puede procesar posteriormente en valiosos componentes de combustible.

- 30 De acuerdo con una realización, la corriente de glicerol se convierte en propanoles y/o propanodíoles por hidrogenación selectiva.

- 35 De acuerdo con una realización ilustrativa, la hidrogenólisis se realiza utilizando un catalizador adecuado para ello, como catalizadores de platino o catalizadores bifuncionales de ácido metálico que contienen platino y, opcionalmente, heteropoliácidos (HPA) como ácido silicotúngstico, ácido fosfotúngstico (PTA), ácido fosfomolibdico o ácido silicomolibdico; soportado sobre zirconio (Pt-HPA/ZrO₂) a la presión atmosférica normal o, preferentemente, a una sobrepresión. Un catalizador particular es Pt-PTA/ZrO₂. La reacción se lleva a cabo a temperatura elevada, normalmente a una temperatura de 150 a 350 °C, preferentemente de 150 a 270 °C bajo flujo de H₂. La WHSV es normalmente de aproximadamente 1 l/h.

- 40 Los propanoles se pueden separar de la mezcla de reacción que comprende agua, propanoles y propanodíoles, p. ej., por destilación.

- 45 Los propanoles producidos por el método de la presente invención pueden usarse como componentes de la gasolina aumentando así el rendimiento de los componentes adecuados para la gasolina obtenida únicamente por la ruta de cetonización. El aumento del rendimiento puede ser de varios porcentajes. El propanol tiene una volatilidad más baja que el etanol, que normalmente se usa como componente de la gasolina. De forma adicional, el propanol tiene un buen octanaje.

- 50 Este componente renovable de la gasolina podrá mezclarse con la nafta renovable obtenida de la producción de aceite base renovable, permitiendo así la producción de un combustible de hidrocarburo oxigenado totalmente renovable. En la actualidad, no hay productos de gasolina 100 % renovables disponibles comercialmente, que tienen tanto el componente oxigenado que mejora las propiedades de emisión como el componente de hidrocarburo que proporciona una alta densidad de energía, de origen renovable. Es beneficiosa la mezcla de propanol con un componente de nafta renovable libre de aromáticos, pero de bajo octanaje procedente de la producción de aceite base renovable según la presente invención, porque el propanol puede mejorar el octanaje de la mezcla y la nafta renovable libre de aromáticos aumenta la densidad energética de la mezcla de combustible.

- 60 La corriente que contiene aceite base desoxigenado e isomerizado o el aceite 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 superior a 120, preferentemente por encima de 140, como entre 140 y 170.

- 65 Por ejemplo, la corriente de aceite de base desoxigenada e isomerizada podrá destilarse para obtener el aceite de base renovable en una fracción que tenga un punto de ebullición superior a 380 °C, como más de 450 °C, por ejemplo, más de 460 °C o más, como 470 °C o más, como 480 °C o más o, por ejemplo, 500 °C o más. Por ejemplo, la destilación puede producir una o más fracciones de aceites 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. Durante la destilación de otras fracciones, también puede aislarse una fracción de nafta y/o una fracción de diésel. Estas fracciones son el resultado del craqueo durante las reacciones de hidrodesoxigenación e hidroisomerización, así como una cantidad muy pequeña de ácido graso libre no convertido de la etapa de cetonización.

5

Otras etapas del proceso opcionales

Los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos pueden hidrogenarse antes de la cetonización. La prehidrogenación (no mostrada en la figura 1) se realiza preferentemente a una temperatura de 90 a 300 °C, más preferentemente de 110 a 280 °C, lo más preferentemente de 120 a 260 °C. La presión es preferentemente de 1,0 a 7,0 MPa, más preferentemente de 2,0 a 6 MPa, lo más preferentemente de 3 a 5 MPa. La WHSV es preferentemente de 0,25 a 3 1/h, más preferentemente de 0,5 a 2 1/h, lo más preferentemente de 1 a 1,5 1/h. El caudal de H₂ es nl H₂/litro de alimentación es preferentemente de 100 a 500, más preferentemente de 150 a 450, lo más preferentemente de 200 a 400.

15

Quando la hidrodesoxigenación y la hidroisomerización tienen lugar en secuencia, puede haber una etapa de separación entre la hidrodesoxigenación y la isomerización, donde los gases se separan de los líquidos. Esto puede tener lugar en una etapa de separación a alta temperatura y alta presión, por ejemplo a una temperatura entre 300-350 °C, preferentemente 320-330 °C y una presión entre 3 MPa y 6 MPa, preferentemente entre 4 MPa y 5 MPa. La etapa de separación no se presenta en la figura 1.

20

Después de la hidroisomerización también puede haber una etapa de hidroacabado opcional, donde el producto se estabiliza realizando una etapa de hidrogenación adicional en presencia de un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, NiMo sobre un soporte de alúmina. Sin embargo, también se pueden utilizar otros catalizadores de hidroacabado que contengan metales del Grupo VIII del sistema periódico de los elementos, p. ej., sobre un soporte de alúmina y/o sílice. El catalizador de hidroacabado es preferentemente un catalizador soportado con Pd, Pt o Ni, 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 más altas y, hasta cierto punto, temperaturas más altas. Esto se debe a que el alimento está completamente desoxigenado en esta etapa en comparación con un posible paso de prehidrogenación de ácidos grasos antes de la cetonización. La etapa de hidroacabado está presente para estabilizar y decolorar el producto que, entre otras cosas, implica la hidrogenación de dobles enlaces o compuestos aromáticos que están presentes o se han formado durante las etapas anteriores, como durante la hidroisomerización. La etapa de hidroacabado se puede realizar a una temperatura inferior a 300 °C, como por debajo de 280 °C o por debajo de 260 °C. El hidroacabado también puede estar por encima de 180 °C, como por encima de 190 °C o por encima de 200 °C. La temperatura para el hidroacabado es preferentemente de 180 - 300 °C, más preferentemente 190 - 280 °C, lo más preferentemente 200 - 250 °C. La presión es preferentemente de 5-20 MPa, más preferentemente 10-18 MPa, lo más preferentemente 14-16 MPa. La WHSV es preferentemente 0,5 - 3,0 1/h, más preferentemente 0,75 - 2,5 1/h, lo más preferentemente 1,0 - 2,0 1/h. La etapa de hidroacabado no se presenta en la figura 1.

40

Realizaciones ilustrativas

Las figuras 2 y 3 muestran realizaciones ilustrativas del proceso de acuerdo con la presente invención para producir aceite base renovable y otros productos renovables valiosos a partir de destilado de ácido graso de aceite de palma (PFAD) y grasa animal, respectivamente. En las figuras, las etapas de reacción y las corrientes de efluentes están marcados con números de referencia y flechas/letras mayúsculas, respectivamente. En las figuras, los símbolos C16FA, C18FA+ y FA ligeros representan las primeras corrientes de efluentes (iii), (iv) y (v), respectivamente. Los rendimientos de cada etapa se presentan en las tablas 3 (PFAD como materia prima) y 4 (grasa animal como materia prima) en kton cuando se parte de 1000 kton de materia prima. También se proporcionan rendimientos comparativos para procesos comparativos realizados sin utilizar los ácidos grasos de los glicéridos (reciclado de ácidos grasos).

50

Uso de PFAD como alimentación

En la realización representada en la figura 2, el PFAD **A** utilizado como alimento incluye un 88 % en peso de ácidos grasos libres y un 12 % en peso de glicéridos de ácidos grasos. Los ácidos grasos libres en PFAD son una mezcla casi 1:1 de C16FA y C18 de FA, respectivamente.

55

Los glicéridos se separan de los ácidos grasos en una unidad de separación 21, que es una columna de destilación al vacío. 120 kton de glicéridos **B** se obtienen después de la separación, el resto son ácidos grasos libres.

60

Los glicéridos se someten a hidrólisis 22 con ácido acuoso dando lugar a una corriente acuosa de glicerol **L** y ácidos grasos libres **C**. La hidrólisis de los glicéridos presentes en PFAD produce 115 kton de ácidos grasos libres **C** de los cuales 53 kton son C16 de FA y 57 kton son C18 de FA. Dado que la hidrólisis añade agua (**K**, aprox. 6,4 % en peso, es decir, aproximadamente 7,7 ton) a los ácidos grasos libres y al glicerol producido, también se aumentan los pesos de estos productos. La hidrólisis de glicéridos que estaba presente en PFAD produce alrededor de 115 kton de ácidos grasos libres **C**, mientras que el glicerol **L** el rendimiento es de 12 kton. El glicerol se separa del agua por destilación.

65

- Los ácidos grasos libres **C** de la hidrólisis se reciclan de vuelta a la unidad de separación 21 y se combinan con los ácidos grasos libres originalmente presentes en la alimentación. Los FFA combinados se fraccionan en la unidad de separación 21 mediante destilación al vacío. El fraccionamiento de los ácidos grasos se realiza preferentemente a una temperatura de 250 a 275 °C a una presión entre 1-5 MPa, como alrededor de 2 MPa. El fraccionamiento produce 460 kton C16FA **D** y 492 kton de C18FA+ **E**.
- La fracción de C16FA **D** se somete a cetonización 23 en presencia de un catalizador de cetonización para dar la corriente de C16FA cetonizada **G**. El catalizador de cetonización es un catalizador de óxido metálico que contiene Ti. La reacción de cetonización se lleva a cabo a una temperatura de 340 a 360 °C y a una presión de 1,5 a 2 MPa. La WHSV es de 1 a 1,5 1/h. La reacción de cetonización se realiza en presencia de dióxido de carbono gaseoso con una relación gas/alimentación (p/p) de aproximadamente 0,5 a 0,75.
- La corriente de cetonas líquidas **G** obtenida de la reacción de cetonización se separa de los productos gaseosos y del agua mediante un tambor de evaporación. El CO₂ y el agua se separan aún más por enfriamiento. La etapa de cetonización es muy selectivo y produce las cetonas de cadena larga deseadas con un alto rendimiento superior al 85 % en peso (el rendimiento teórico de cetonas es del 87,9 % en peso), además, el CO₂ producido en la reacción es de alta pureza (>99 % en peso) después de la separación de las cetonas y el agua. El bio-CO₂ así producido se recoge y se puede utilizar en diversas aplicaciones.
- La cetonización de C16FA procedente de 1000 kton de PFAD, utilizando el método de la presente invención, produjo 39,5 kton de bio-CO₂. La fracción de C16FA alimentada a la cetonización produce 395,2 kton de cetona **G**.
- El C16FA cetonizado **G** se somete tanto a una hidrodesoxigenación 24 como a una hidroisomerización 25. Las reacciones de hidrodesoxigenación e hidroisomerización se realizan en secuencia. El producto es una corriente de aceite base desoxigenada e isomerizada. **I** que comprende el aceite base renovable **J**.
- La reacción de hidrodesoxigenación se realiza en presencia de un catalizador de hidrodesoxigenación, NiMo, sobre un soporte de alúmina. la etapa de hidrodesoxigenación se realiza en un reactor de lecho fijo en condiciones de hidrodesoxigenación para proporcionar n-parafinas **H**. La temperatura en la hidrogenación es de 300 a 330 °C y la presión es de 4 a 5 MPa. La WHSV es convenientemente alrededor de 1-2 1/h, y el flujo de H₂ es de 350-500 nl H₂/l de alimentación.
- La hidrodesoxigenación de la alimentación cetonizada procedente de PFAD produjo 376,6 kton de n-parafinas.
- El producto de la etapa de hidrodesoxigenación **H** se somete a una etapa de isomerización en presencia de hidrógeno y un catalizador de isomerización. El catalizador de isomerización es un catalizador comercial que contiene Pt. La etapa de isomerización se realiza entre 300-350 °C, La presión está entre 2,5-4,5 MPa. La WHSV está entre 0,5-1 1/h, y el flujo de H₂ está entre 350-500 n-litro H₂/litro de alimentación.
- La hidroisomerización de las n-parafinas hidrodesoxigenadas procedentes de la alimentación de PFAD produjo 301,3 kton de parafinas ramificadas.
- La corriente de producto desoxigenado e isomerizado **I** obtenida comprende el aceite base renovable y los componentes de combustibles. El fraccionamiento 26 de los productos se realiza por destilación al vacío, que separa GLP renovable (gas licuado de petróleo; componentes de hidrocarburos C3 y C4), nafta renovable (componente gasolina), diésel renovable y/o combustible de turbina de reacción renovable y el aceite base renovable.
- la etapa de separación 21 produce 120 kton de glicéridos **B** que se hidrolizan a ácidos grasos libres **C** y glicerol **L**. El glicerol producido se convierte en propanoles mediante hidrogenación selectiva 27 en la que los propanoles se preparan mediante conversión catalítica de glicerol a 200-300 °C en presencia de un catalizador de ZrO₂ modificado con Pt.
- El rendimiento de los propanoles **M** es de 8 kton cuando se usa PFAD como materia prima. Los propanoles se separan 28 de la fase acuosa y se pueden mezclar con la nafta renovable procedente de la ruta de cetonización.
- La fracción C18FA+ **E** se puede utilizar para la producción de oleoquímicos o se puede cetonizar. Cuando está cetonizada, la fracción de C18FA+ **E** se puede mezclar con la fracción de C16FA **D** antes de la cetonización, o puede cetonizarse por separado y mezclarse con la corriente de cetonas **G**. La viscosidad del producto se puede ajustar cambiando la relación C18FA+/C16FA en la reacción de cetonización. Cuando la fracción C18FA+ y la fracción C16FA se cetonizan por separado, las dos corrientes de cetonas formadas se pueden mezclar como se desee y procesar juntas adicionalmente como se desee.
- Parte de la fracción C16FA cetonizada **G** puede convertirse en oleoquímicos como alcanos, aminas, iminas, enaminas, acetales, alcoholes secundarios y alcoholes terciarios.

Parte o toda la fracción C18FA+ **E** puede cetonizarse y convertirse en oleoquímicos como alcanos, aminas, iminas, enaminas, acetales, alcoholes secundarios y alcoholes terciarios.

La fracción de FA ligeros **F** se puede convertir en oleoquímicos como alcanos, aminas, iminas, enaminas, acetales, alcoholes secundarios y alcoholes terciarios también después de la cetonización.

Los rendimientos de los productos obtenidos de PFAD utilizando el método de la presente invención se recogen en la tabla 3. La tabla muestra además los rendimientos de un proceso comparativo, es decir, un proceso sin explotar los glicéridos presentes en la alimentación.

Tabla 3.

Producto	Rendimiento del proceso comparativo/kton	Proceso de acuerdo con la invención que usa PFAD como rendimiento de alimentación/kton
C16FA D total	407	460
C18FA+ E total	436	492
glicerol L	-	12
precursor de aceite base cetonizado C16 G	349,6	395,2
bio-CO ₂ desde la etapa cetogénica	35,0	39,5
RBO C16FA J	266,6	301,3
propanol M	-	8,5

Uso de grasa animal como alimentación

En la realización representada en la figura 3, se utiliza grasa animal como alimentación que contiene un 20 % en peso de ácidos grasos libres y un 80 % en peso de glicéridos de ácidos grasos. La alimentación con grasa animal incluye significativamente más ácidos grasos C18 que ácidos grasos C16 (60,6 % frente a 25,6 % en peso).

La alimentación se procesa de manera similar a como se describe para la alimentación PFAD. Los números de referencia, las flechas y las letras mayúsculas en la figura 3 son como se ha explicado anteriormente para la figura 2.

Los rendimientos de los productos obtenidos a partir de alimentos grasos para animales utilizando el método de la presente invención se recogen en la tabla 4. La tabla muestra, además, los rendimientos cuando el proceso se realiza sin hacer uso de los FFA obtenidos de la hidrólisis y el reciclaje de glicéridos.

Tabla 4.

Producto	Rendimiento del proceso comparativo/kton	Proceso de acuerdo con la invención que usa grasa animal como alimento rendimiento/kton
C16FA D total	51,2	246,9
C18FA+ E total	121,2	584,4
glicerol L	-	86,8
precursor de aceite base cetonizado C16 G	44,0	212,3
bio-CO ₂ desde la etapa cetogénica	4,4	21,2
RBO C16FA J	33,6	161,9
propanol M	-	56,7

Como se ve en las tablas 3 y 4, cuando los glicéridos se hidrolizan y los ácidos grasos libres así formados se reciclan al proceso, los rendimientos de varios productos útiles aumentan significativamente. Por ejemplo, el rendimiento del RBO C16FA se incrementó en un 476 %. Asimismo, la fracción de glicerol se puede procesar en un biopropanol de gran valor que se puede utilizar, p. ej., como componente de la gasolina.

De acuerdo con una realización, la reacción de hidroisomerización se realiza a una temperatura en el intervalo de 200 a 450 °C, preferentemente de 250 a 400 °C; una presión en el intervalo de 1 a 15 MPa, preferentemente de 1 a 6 MPa; preferentemente una WHSV en un intervalo de 0,5 a 3 h⁻¹ y, preferentemente, un flujo de H₂ de 100-800 nl H₂/l de alimentación, en presencia de un catalizador de hidroisomerización.

De acuerdo con una realización, la fracción de ácido graso (iv) se convierte en productos oleoquímicos.

De acuerdo con otra realización, la fracción de ácido graso (v) se convierte en productos oleoquímicos.

5 De acuerdo con otra realización, parte de la corriente que contiene cetona de la etapa e) se convierte en productos oleoquímicos.

De acuerdo con una realización, los oleoquímicos se seleccionan de un grupo que consiste en alcanos, aminas, iminas, enaminas, acetales, alcoholes secundarios y alcoholes terciarios.

10 De acuerdo con una realización, el catalizador de cetonización es un catalizador de óxido metálico, y el metal del catalizador de óxido metálico se selecciona preferentemente de uno o más de Mg, K, Sc, Y, La, Ce, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Sn, Ti, Mn, Mg, Ca, Zr, más preferentemente un catalizador de óxido de metal que contiene Ti, lo más preferentemente un catalizador que contiene TiO_2 .

15 De acuerdo con una realización, la reacción de cetonización se realiza en presencia de un gas en el intervalo de una relación (p/p) gas alimentación de 0,1-1,5, seleccionándose el gas de uno o más de: CO_2 , H_2 , N_2 , CH_4 , H_2O , preferentemente CO_2 .

20 Los ejemplos específicos proporcionados en la descripción proporcionada anteriormente no deben interpretarse como limitantes del alcance y/o la aplicabilidad de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir aceite base renovable que cumple con las especificaciones de aceite base API Grupo III, con ≥ 90 % en peso de hidrocarburos saturados, $\leq 0,03$ % en peso de azufre y un índice de viscosidad de ≥ 120 , y componentes de combustibles renovables de una materia prima de origen biológico, **caracterizado** por que el método comprende las etapas de
 - a) proporcionar una materia prima que comprende ácidos grasos libres y glicéridos, preferentemente procedente de materiales de desecho y residuos,
 - b) separar la materia prima en al menos dos corrientes de efluentes que comprendan
 - (i) una primera corriente de efluente que comprende ácidos grasos libres,
 - (ii) una segunda corriente de efluente que comprende glicéridos,
 - c) hidrolizar los glicéridos de la segunda corriente de efluente para proporcionar ácidos grasos libres y glicerol, y
 - d) reciclar los ácidos grasos libres obtenidos en la etapa c) a la etapa de separación b),
- en donde la primera corriente de efluente es un conjunto de primeras corrientes de efluentes que comprende
 - (iii) una fracción de ácido graso en donde la longitud de la cadena de carbono es C12-C16,
 - (iv) una fracción opcional de ácidos grasos en donde la longitud de la cadena de carbono es al menos C17, y
 - (v) una fracción de ácido graso opcional en donde la longitud de la cadena de carbono es C11 o menos,
- e) someter al menos una parte o la totalidad de la (iii) fracción de ácidos grasos de la primera corriente de efluente a una reacción de cetonización a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, y a una presión en el intervalo de presión atmosférica a 10 MPa, preferentemente de 0,5 a 3 MPa, en presencia de un catalizador de cetonización para producir una corriente que contiene cetonas y
- f) someter al menos parte de la corriente que contiene cetona de la etapa e) a una reacción de hidrodesoxigenación y a una reacción de hidroisomerización, simultáneamente o en secuencia, para producir una corriente que contiene aceite base renovable.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador de cetonización es un catalizador de óxido metálico, y el metal del catalizador de óxido metálico se selecciona preferentemente de uno o más de Mg, K, Sc, Y, La, Ce, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Sn, Ti, Mn, Mg, Ca, Zr, más preferentemente un catalizador de óxido de metal que contiene Ti, lo más preferentemente un catalizador que contiene TiO₂.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la reacción de cetonización se realiza en presencia de un gas en el intervalo de una relación (p/p) gas alimentación de 0,1-1,5, seleccionándose el gas de uno o más de: CO₂, H₂, N₂, CH₄, H₂O, preferentemente CO₂.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende, además, la etapa
 - g) someter parte de la corriente que contiene cetona de la etapa e) a una reacción de hidrodesoxigenación, para producir una corriente que contiene n-parafina.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el sometimiento a la reacción de hidrodesoxigenación y a la reacción de hidroisomerización es en secuencia, y en donde la etapa f) comprende, además, separar líquidos de gases entre la hidrodesoxigenación y la hidroisomerización.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la reacción de hidrodesoxigenación se realiza a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente de 250 a 400 °C; una presión en el intervalo de presión atmosférica a 20 MPa, preferentemente de 0,2 a 8 MPa; preferentemente una WHSV en el intervalo de 0,5 a 3 h⁻¹ y, preferentemente, un flujo de H₂ de 350-900 nl H₂/l de alimentación, en presencia de un catalizador de hidrodesoxigenación.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el catalizador de hidrodesoxigenación se selecciona de Pd, Pt, Ni, CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo sobre un soporte, en donde el soporte es preferentemente alúmina y/o sílice.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la reacción de hidroisomerización se realiza en presencia de un catalizador de hidroisomerización que comprende un metal del Grupo VIII, preferentemente Pd, Pt o Ni y un tamiz molecular, opcionalmente sobre un soporte de alúmina y/o sílice.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende someter la corriente que contiene aceite base renovable a separación, preferentemente por destilación, para producir aceite base renovable, y preferentemente también uno o más componentes de combustibles seleccionados de entre gas licuado de petróleo renovable, nafta renovable, combustible de turbina de reacción renovable y/o diésel renovable.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende tratar el glicerol de la etapa c) con hidrógeno en presencia de catalizador, preferentemente ZrCO₂ modificado con Pt, a temperatura elevada,

preferentemente de 150 a 350 °C, más preferentemente de 150 a 270 °C, para producir propanol renovable y, opcionalmente, propanodiol renovable.

- 5 11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera corriente de efluente comprende la (iv) fracción de ácidos grasos, comprendiendo el método, además, someter al menos parte de la (iv) fracción de ácidos grasos a una reacción de cetonización a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, y a una presión en el intervalo de presión atmosférica a 10 MPa, preferentemente de 0,5 a 3 MPa, en presencia de un catalizador de cetonización para producir una corriente que comprende cetonas derivadas de la (iv) fracción de ácidos grasos y convertir al menos parte de las cetonas derivadas de la (iv) fracción de ácidos grasos en productos oleoquímicos.
10
12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera corriente de efluente comprende la (v) fracción de ácidos grasos, comprendiendo el método, además, someter al menos parte de la (v) fracción de ácidos grasos a una reacción de cetonización a una temperatura en el intervalo de 100 a 500 °C, preferentemente de 300 a 400 °C, y a una presión en el intervalo de presión atmosférica a 10 MPa, preferentemente de 0,5 a 3 MPa, en presencia de un catalizador de cetonización para producir una corriente que comprende cetonas derivadas de la (v) fracción de ácidos grasos y convertir al menos parte de las cetonas derivadas de la (v) fracción de ácidos grasos en productos oleoquímicos.
15
- 20 13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde el aceite base renovable cumple con las especificaciones de aceite base API Grupo III+, con ≥ 90 % en peso de hidrocarburos saturados, $\leq 0,03$ % en peso de azufre y un índice de viscosidad de ≥ 140 .
- 25 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la materia prima comprende el 2-98 % en peso, preferentemente el 5-90 % en peso de ácidos grasos libres y al menos el 2 %, preferentemente al menos el 5 % en peso, de glicerolos de ácidos grasos.
- 30 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la materia prima se selecciona de un grupo que consiste en grasas vegetales, aceites vegetales, ceras vegetales, grasas animales, aceites animales, ceras animales, grasas de pescado, aceites de pescado, PFAD y ceras de pescado, preferentemente PFAD y grasa animal.
- 35 16. El método de acuerdo con las reivindicaciones 9 y 10, en donde el propanol renovable y la nafta renovable se mezclan para su uso como componentes de gasolina.

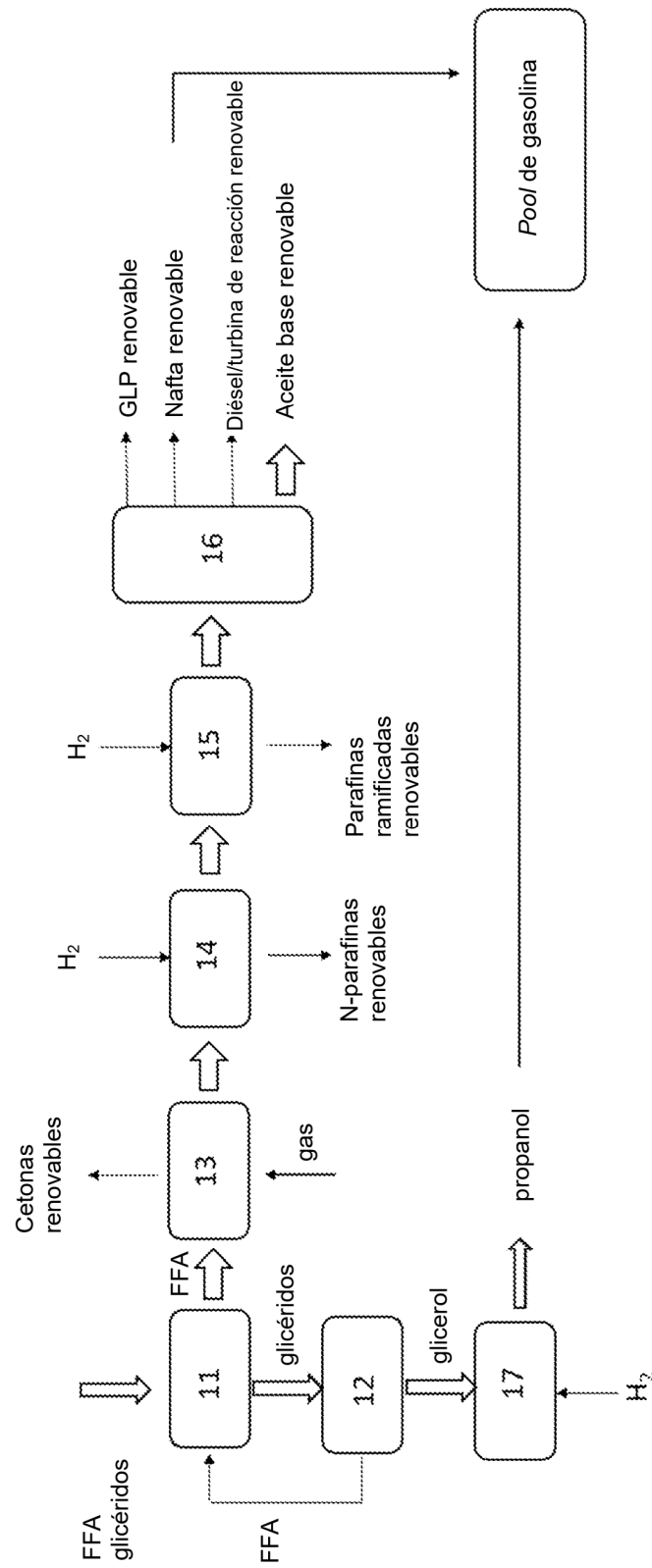


FIGURA 1

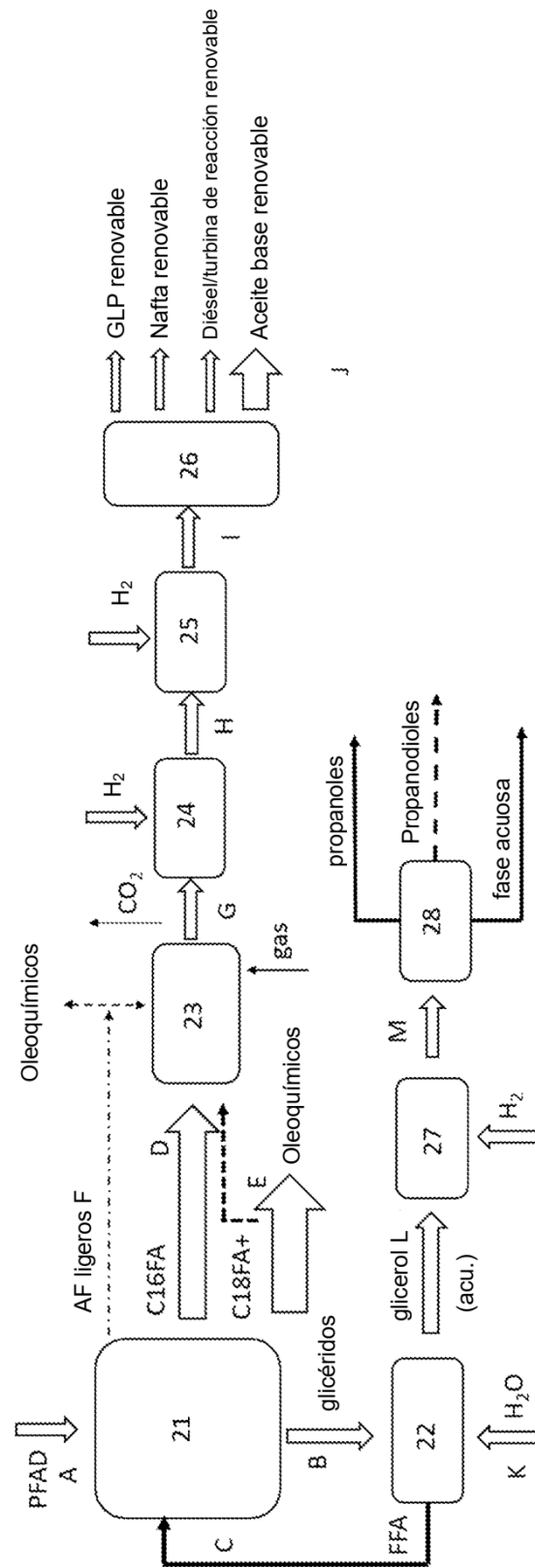


FIGURA 2

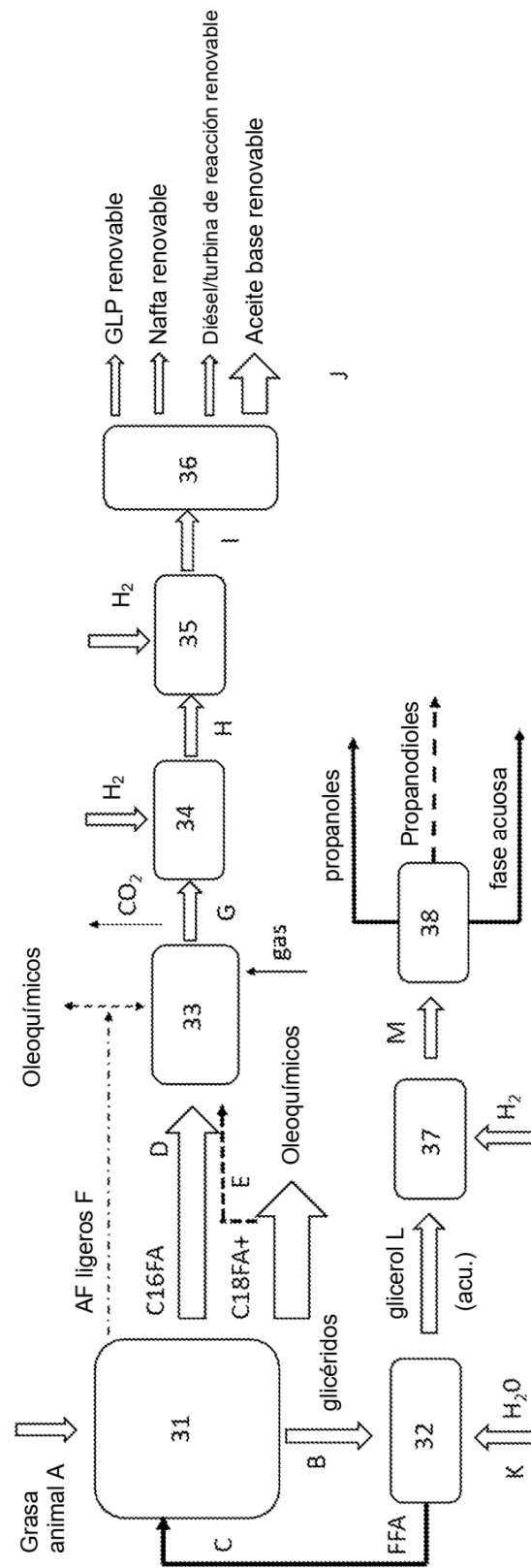


FIGURA 3