

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 866 043**

51 Int. Cl.:

**C10G 3/00** (2006.01)  
**C10L 1/04** (2006.01)  
**C10L 1/08** (2006.01)  
**B01J 23/44** (2006.01)  
**B01J 35/06** (2006.01)  
**C10L 10/08** (2006.01)  
**C10L 10/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2015** **E 15202931 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.03.2021** **EP 3187567**

54 Título: **Método para producir una composición de destilado medio renovable, uso de la composición y combustible que la contiene**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.10.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SANDBERG, KATI;**  
**KIISKI, ULLA;**  
**LINDBLAD, MARINA y**  
**MYLLYOJA, JUKKA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 866 043 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 una composición de destilado medio renovable, uso de la composición y combustible que la contiene

5

### Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir una composición de hidrocarburo de destilado medio renovable, al uso de la composición y al combustible que contiene la composición. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de hidrocarburos obtenidas por hidrot ratamiento de dímeros/oligómeros de ácido levulínico derivados de fuentes renovables para la producción de combustible o componentes de combustible, al combustible que contiene estas composiciones de hidrocarburos y al uso de estas composiciones de hidrocarburos como combustible de aviación.

10

### 15 Antecedentes de la técnica

El documento US 2012/0283493 A1 desvela varios métodos para el tratamiento de ácidos grasos y material lignocelulósico, incluyendo un tratamiento de hidrodeseoxigenación.

20

El documento WO 2006/067171 A1 desvela la conversión de un reactivo seleccionado de entre una lactona, un ácido carboxílico que tiene un grupo  $\gamma$ -ceto o su éster a un ácido o éster carboxílico saturado no cíclico, en donde los ésteres saturados no cíclicos se pueden utilizar en combustible diésel.

25

El documento EP 2 924 097 A2 desvela una reacción de acoplamiento de C-C de una materia prima que comprende al menos un cetoácido. El producto puede someterse a un tratamiento de HDO. El documento además desvela combustible diésel, de aviación o gasolina.

30

El documento WO 2015/144994 A1 desvela el acoplamiento térmico de C-C de una materia prima que comprende al menos un cetoácido. El producto puede someterse a HDO. Las fracciones de la gama de aviación y diésel se pueden obtener mediante fraccionamiento.

### Divulgación de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir una composición de hidrocarburo de destilado medio renovable, al uso de la composición y al combustible que contiene la composición. La composición de destilado medio renovable de la presente invención se selecciona de una fracción de la gama de combustibles de aviación y es particularmente adecuada como componente en combustible de aviación/combustible para aviones. En particular, la presente invención se refiere a composiciones obtenidas por hidrot ratamiento de dímeros/oligómeros de ácido levulínico derivados de fuentes renovables para la producción de combustible o componentes de combustible, al combustible que contiene estas composiciones y al uso de estas composiciones como combustible de aviación.

35

40

A día de hoy, hay tres rutas de producción certificadas por ASTM para combustible de aviación renovable: síntesis de Fischer-Tropsch, hidrot ratamiento de ésteres y ácidos grasos (HEFA) y conversión directa de azúcar en hidrocarburo (DSHC). Según una visión del Ministerio de Transporte y Comunicaciones de Finlandia, el 40 % de los combustibles de aviación utilizados actualmente serán reemplazados por biokerosina en 2050. Esta gran cantidad requiere fuentes alternativas para la producción de combustible de aviación renovable, en particular, combustible de alta calidad que satisface las más altas exigencias.

45

En consecuencia, la producción de combustible de aviación de alta calidad a partir de fuentes renovables que están disponibles en grandes cantidades sigue siendo un problema por resolver. De forma adicional, el uso creciente de biodiésel plantea el problema de encontrar fuentes adecuadas para la producción de biodiésel o aditivos de biodiésel que tengan características de combustible deseables.

50

Estos problemas se resuelven con los métodos, los productos y el uso tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

55

Específicamente, la presente invención proporciona una composición de destilado medio renovable, seleccionándose la composición de destilado medio renovable de una fracción del intervalo de combustible de aviación (en lo sucesivo a veces denominada simplemente "composición de destilado medio") que puede usarse como componentes de combustible sin purificación adicional debido a su bajo contenido de componentes no deseados.

60

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra la lubricidad de BOCLE (mm) en función del contenido de la composición de destilado medio renovable de la presente invención en mezclas con combustible fósil (ejemplo 3)

65

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de destilado medio renovable utilizable como componente de combustible de aviación, que se obtiene por hidrotratamiento de dímeros/oligómeros obtenidos a partir del ácido levulínico o un derivado del mismo seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico que se obtienen a partir de una fuente renovable.

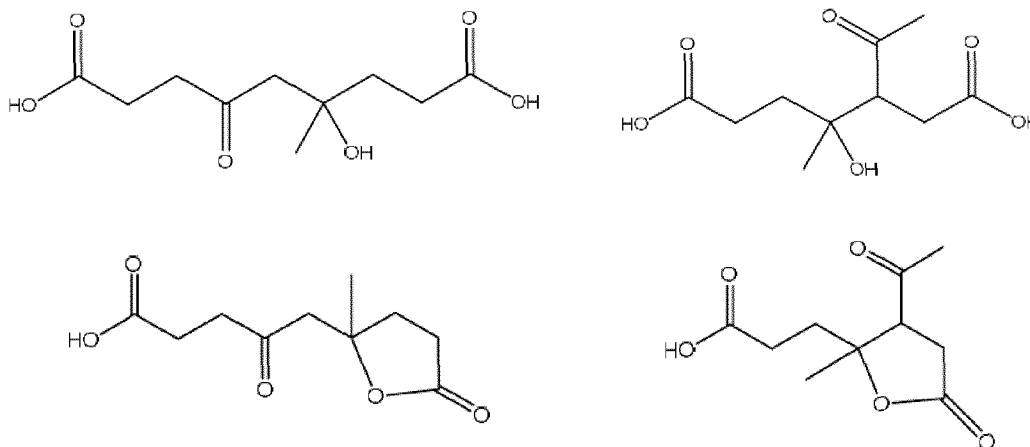
Específicamente, la presente invención se refiere a un combustible que comprende la composición de destilado medio renovable, en donde la composición de destilado medio renovable se selecciona de una fracción de la gama de combustibles de aviación y en donde la composición de destilado medio renovable se puede obtener por hidrodesoxigenación (o hidrotratamiento) de una materia prima que comprende dímeros/oligómeros obtenidos a partir del ácido levulínico o un derivado del mismo seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico (en lo sucesivo, algunas veces se denominará simplemente "dímeros/oligómeros de ácido levulínico"), seguido de destilación fraccionada. La destilación fraccionada se lleva a cabo para obtener la fracción de destilado medio del producto obtenido después de la hidrodesoxigenación. La composición de destilado medio renovable contiene menos del 10,0 % en peso de compuestos aromáticos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425.

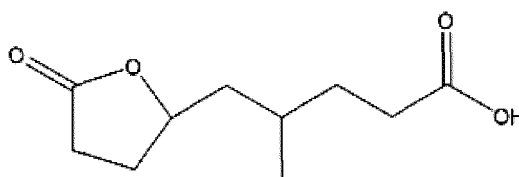
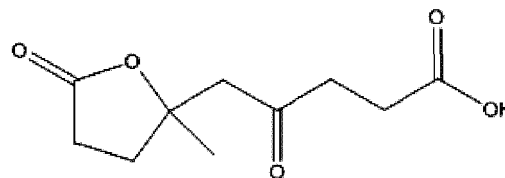
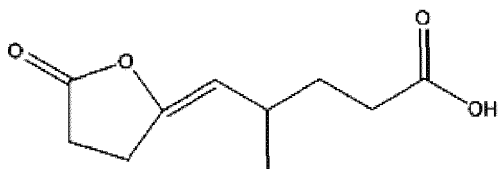
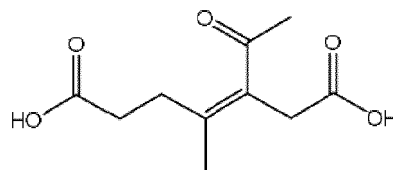
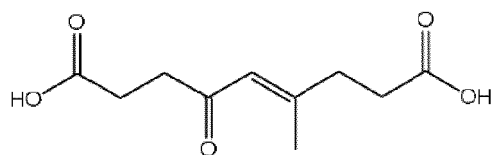
La composición de destilado medio renovable contiene, preferentemente, como máximo 9,5 % en peso, como máximo 9,3 % en peso, como máximo 9,0 % en peso, como máximo 8,0 % en peso, como máximo 7,0 % en peso, como máximo 6,0 % en peso, como máximo 5,0 % en peso, como máximo 4,0 % en peso o como máximo 3,0 % en peso de compuestos aromáticos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425. Los presentes inventores descubrieron sorprendentemente que se puede producir una fracción de destilado medio que tiene un contenido de compuestos aromáticos muy bajo a partir de dímeros/oligómeros de ácido levulínico. El bajo contenido de compuestos aromáticos es favorable en vista de las características de emisión y combustión.

Debido al uso de la materia prima que contiene dímeros/oligómeros de ácido levulínico, la distribución del producto es estrecha y las propiedades del producto se pueden controlar en un intervalo bien especificado. Además, el producto resultante (es decir, la fracción de destilado medio) proporciona un punto de congelación muy bajo cuando se usa solo o en combinación con combustible convencional. Además, el punto de turbidez del combustible diésel también es muy bajo cuando se emplea el destilado medio como mezcla. Por lo tanto, se puede producir combustible de alta calidad utilizando material lignocelulósico como fuente renovable que está disponible en grandes cantidades.

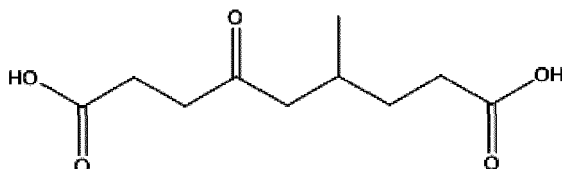
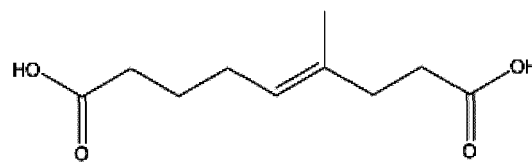
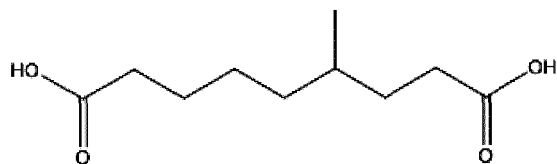
En la presente invención, el ácido levulínico puede emplearse en forma ácida o como un derivado seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico. En consecuencia, los dímeros/oligómeros de ácido levulínico incluyen todo tipo de dímeros/oligómeros obtenidos a partir del ácido levulínico (forma de ácido libre) solo, ésteres de ácido levulínico solos, lactonas de ácido levulínico solas y dímeros/oligómeros mixtos de estos. En la presente invención, la expresión "*que contiene dímeros/oligómeros de ácido levulínico*" significa que está contenido al menos un tipo de dímero/oligómero de ácido levulínico.

El dímero/oligómero de ácido levulínico incluye además todos los compuestos que se pueden obtener directamente a partir de un dímero/oligómero de ácido levulínico mediante otras reacciones en las condiciones de una reacción de acoplamiento de C-C o destilación, tales como lactonización (interna) y deshidratación y otras reacciones de condensación que producen, por ejemplo, trimeros de LA. Los ejemplos de dímeros/oligómeros de ácido levulínico según la invención se muestran mediante las siguientes fórmulas, utilizando dímeros de ácido libre como ejemplos:





5



10

En la presente invención, el punto de congelación de la composición de destilado medio renovable es, preferentemente,  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  o menos, según lo determinado conforme a la norma IP 529. De forma adicional, el punto de congelación de la composición de destilado medio renovable puede ser de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  o inferior,  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  o inferior o  $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$  o inferior. Los inventores de la presente invención descubrieron sorprendentemente que una composición de destilado medio obtenida a partir de dímeros/oligómeros de ácido levulínico proporciona un punto de congelación extremadamente bajo, lo que lo hace particularmente adecuado como componente de combustible de aviación.

15

En la presente invención, la "composición de destilado medio" se refiere generalmente a la fracción de destilado medio contenida en el combustible de la presente invención, a la fracción de destilado medio producida mediante el proceso de la presente invención ya la fracción de destilado medio usada según la presente invención. De forma adicional, la fracción de destilado medio es una fracción de la gama de combustibles de aviación.

20

preferentemente, la composición de destilado medio renovable contiene al menos 50 % en peso, preferentemente, al menos 55 % en peso, más preferentemente al menos 60 % en peso o al menos 65 % en peso de cicloparafinas, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425.

25

Un alto contenido de cicloparafinas proporciona, sorprendentemente, buenas propiedades de combustible (tales como bajo punto de congelación y bajo punto de turbidez) y se puede lograr cuando se utilizan dímeros/oligómeros de ácido levulínico como materia prima ajustando apropiadamente las condiciones de HDO.

30

La composición de destilado medio renovable contiene adecuadamente como máximo 80 % en peso, preferentemente como máximo 75 % en peso, más preferentemente como máximo 72 % en peso o como máximo 70 % en peso de cicloparafinas, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425. En general, los hidrocarburos de parafina

ofrecen las características de limpieza de combustión más deseables para los combustibles para aviones y los combustibles diésel. Las cicloparafinas son los siguientes hidrocarburos más deseables para este uso.

5 Aunque el contenido de la fracción de destilado medio en el combustible de la presente invención no está particularmente limitado y puede estar en el intervalo de 0,01 % en peso a 100 % en peso (fracción de destilado medio puro), con el fin de ajustar las propiedades del combustible (tal como la densidad, la lubricidad, la viscosidad, el punto de congelación y así sucesivamente) a valores deseados (y o para cumplir los requisitos reguladores), puede ser deseable mezclar la fracción de destilado medio con combustible fósil y/o con otro combustible renovable (que no sea el combustible renovable derivado de HDO de una materia prima que contenga dímeros/oligómeros de ácido levulínico).

10 Particularmente, el combustible puede contener además combustible fósil, combustible HEFA (ésteres y ácidos grasos hidroprocesados) y/o combustible HVO (aceite vegetal hidrotratado).

15 La lubricidad BOCLE de la composición de destilado medio renovable puede ser de 0,75 mm o menos, preferentemente 0,72 mm o menos, más preferentemente 0,70 mm o menos, 0,69 mm o menos, 0,68 mm o menos o 0,67 mm o menos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D5001-10 (2014). Uno de los hallazgos sorprendentes de los presentes inventores es que la lubricidad BOCLE de la fracción de destilado medio, particularmente de la fracción de combustible de aviación (LBAF; fracción de combustible de aviación a base de ácido levulínico), es muy favorable, es decir, la fracción de destilado medio alcanza valores de desgaste muy bajos.

20 Además, una mezcla de LBAF y combustible de aviación fósil puede lograr valores BOCLE aún más bajos, en particular para mezclas que contienen 1,5 % en peso de LBAF o más, preferentemente 2,5 % en peso de LBAF o más, 3,0 % en peso de LBAF o más o 4,0 % en peso de LBAF o más. El efecto es bien pronunciado incluso si el contenido de LBAF en la mezcla es 40,0 % en peso o menos, preferentemente 30,0 % en peso o menos, 20,0 % en peso o menos, 15,0 % en peso o menos, 12,0 % en peso o menos o 10,0 % en peso o menos. Preferentemente, la lubricidad BOCLE del combustible de la presente invención es 0,70 mm o menos, preferentemente 0,67 mm o menos, más preferentemente 0,66 mm o menos, 0,65 mm o menos o 0,64 mm o menos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D5001-10 (2014). La lubricidad es una propiedad muy importante en los combustibles diésel, pero también en el uso de combustible para aviones militares.

25 Por tanto, la presente invención proporciona adecuadamente un componente de combustible de aviación que tiene una lubricidad BOCLE muy favorable mientras que al mismo tiempo permite el hinchamiento deseable de los elastómeros de sello/junta y una combustión más limpia debido al bajo contenido de compuestos aromáticos.

30 A continuación se describe un método para producir una fracción de destilado medio. La fracción de destilado medio contenida en el combustible de la presente invención se produce, preferentemente, por el método de la presente invención. De forma adicional, la fracción de destilado medio producida por el método tiene, preferentemente, las propiedades de la fracción de destilado medio, como se ha definido anteriormente para la fracción de destilado medio contenida en el combustible de la presente invención.

35 El método para la producción de una composición de destilado medio renovable comprende las etapas de someter una materia prima que comprende dímeros/oligómeros de ácido levulínico a al menos una reacción de hidroxigenación (HDO) (etapa HDO) y fraccionar (por ejemplo, destilación fraccionada) el producto HDO resultante para obtener la composición de destilado medio (etapa de fraccionamiento).

40 Empleando dímeros/oligómeros de ácido levulínico, la composición de destilado medio de la presente invención es particularmente adecuada como componente de combustible de aviación. Esto es, la composición contiene una gran cantidad de hidrocarburos parafínicos (que tienen un alto contenido de cicloparafinas e isoparafinas) que tienen de 8 a 15 átomos de carbono, en donde la mayoría (50 % en peso o más) del producto tiene 9 o 10 átomos de carbono.

45 Específicamente, el método de la presente invención proporciona productos que tienen un alto contenido (normalmente más del 50 %) de hidrocarburos parafínicos derivados de dímeros/oligómeros de ácido levulínico, es decir, que tienen de 8 a 10 átomos de carbono. En este caso, 10 es el número total de dos cadenas de carbono de ácido levulínico y la reducción de 1 a 2 átomos de carbono tiene en cuenta las reacciones de pérdida de carbono (por ejemplo, descarboxilación) que ocurren en una etapa de acoplamiento de C-C o en la etapa de HDO. En este sentido, una cierta cantidad de compuestos de mayor peso molecular (a saber, hidrocarburos derivados de los trímeros de ácido levulínico) puede ser favorable en particular para aplicaciones de combustible, ya que tal distribución del número de carbono imita la de las fracciones de petróleo fósil (combustible fósil).

50 Preferentemente, el destilado medio de la presente invención tiene un intervalo de punto de ebullición de 150 °C a 370 °C, más preferentemente de 150 °C a 285 °C, de 155 °C a 260 °C o de 180 °C a 285 °C. El intervalo por debajo de 285 °C es generalmente adecuado como combustible de aviación, que se prefiere en la presente invención, en donde la fracción que hierve en el intervalo de 155 °C a 260 °C es particularmente preferible.

65 Los dímeros/oligómeros de ácido levulínico pueden obtenerse mediante dimerización/oligomerización de ácido

levulínico. Por lo tanto, el método de la presente invención puede comprender una etapa de someter una materia prima que comprende al menos ácido levulínico a una reacción de acoplamiento de C-C para producir los dímeros/oligómeros de ácido levulínico (etapa de acoplamiento de C-C). Como se ha dicho anteriormente, el ácido levulínico puede estar en cualquier forma, tal como la forma de ácido libre, la forma de éster o la forma de lactona.

5 La reacción de acoplamiento de C-C se puede realizar a una temperatura en el intervalo de 100-200 °C, preferentemente, 120-180 °C, más preferentemente 120-160 °C, lo más preferentemente 120-140 °C, especialmente cuando la reacción de acoplamiento de C-C se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y usando una resina de intercambio iónico ácida (IER). Se descubrió que este intervalo de temperatura era particularmente adecuado para  
10 obtener un alto rendimiento de dímeros/oligómeros de ácido levulínico que son adecuados para su uso en la materia prima.

Cabe señalar que los límites superiores e inferiores de cada intervalo mencionado en la presente descripción o reivindicaciones pueden combinarse para dar nuevos intervalos que se pretende que estén comprendidos en la  
15 divulgación de la presente invención.

En una realización, la presente invención proporciona un método para producir la fracción de destilado medio a partir de ácido levulínico. El método comprende las etapas de proporcionar una materia prima que comprende al menos ácido levulínico (etapa de preparación), someter la materia prima a una reacción de acoplamiento de C-C para producir  
20 un producto de acoplamiento de C-C que contiene dímeros/oligómeros de ácido levulínico (la etapa de acoplamiento de C-C mencionada anteriormente), en donde la reacción de acoplamiento de C-C se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y utilizando una resina de intercambio iónico ácida (IER) que lleva un metal de hidrogenación como catalizador, someter una materia prima que comprende al menos los dímeros/oligómeros de ácido levulínico a una reacción de hidrogenación para producir un producto de HDO (la etapa de HDO mencionada anteriormente) y  
25 fraccionar el producto de HDO para obtener la composición de destilado medio (la etapa de fraccionamiento mencionada anteriormente).

Este método es particularmente preferible porque asegura que se produzca una gran cantidad de dímeros de ácido levulínico en la etapa de acoplamiento de C-C además de una cantidad favorable de trímeros y oligómeros superiores,  
30 de modo que la etapa de HDO se pueda llevar a cabo sin más purificación/separación o con solo una pequeña purificación/separación (tal como la eliminación del monómero de ácido levulínico, productos de reacción gaseosos y/o agua). Sin embargo, la invención no se limita a este método y se puede aplicar cualquier método para producir los dímeros/oligómeros de ácido levulínico o se pueden adquirir los dímeros/oligómeros del ácido levulínico. Según sea el caso, la purificación/separación de los dímeros/oligómeros de ácido levulínico (por ejemplo, fraccionamiento) puede  
35 ser deseable para lograr contenidos favorables de dímeros/oligómeros de ácido levulínico en la materia prima.

En la etapa de someter la materia prima a la reacción de acoplamiento de C-C, el ácido levulínico experimenta una reacción de acoplamiento de C-C con otro ácido levulínico presente en la materia prima para producir un dímero/oligómero de ácido levulínico.  
40

Dependiendo de las condiciones de reacción reales, el ácido levulínico puede sufrir diferentes reacciones de acoplamiento de C-C. En particular, las reacciones de acoplamiento de C-C pueden ser reacciones de cetonización o reacciones que se desarrollan a través de un intermedio enol o enolato. En consecuencia, las reacciones de acoplamiento de C-C pueden ser reacciones de tipo aldol y condensaciones, cetonizaciones, reacciones en las que el  
45 acoplamiento de C-C implica un alqueno, así como otras reacciones de dimerización/oligomerización. De forma adicional, la descarboxilación, la descarboxilación y/o la hidrogenación puede ocurrir durante o después de la reacción de acoplamiento de C-C, proporcionando así un derivado de dímero/oligómero que tiene menos átomos de oxígeno y/o carbono que se espera de la reacción de acoplamiento de C-C solamente.

50 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se considera que un catalizador IER (resina de intercambio iónico) ácido cataliza principalmente reacciones de condensación aldólica del ácido levulínico. En las condiciones de reacción de la reacción de acoplamiento de C-C, los dímeros/oligómeros resultantes se someten fácilmente a lactonización.

La reacción de hidrogenación (HDO) puede realizarse a cualquier temperatura, preferentemente, a una temperatura de al menos 200 °C, al menos 250 °C, al menos 270 °C, al menos 290 °C, al menos 300 °C, al menos 305 °C o al menos 310 °C. Una temperatura de 280 °C o más en la etapa de HDO conduce a otras reacciones de acoplamiento de C-C (térmicas) (reacciones de oligomerización adicionales) en la etapa de la HDO.  
55

A menos que se indique explícitamente, los valores de presión en la presente invención se refieren a presiones absolutas. De forma adicional, cuando se habla de presión de hidrógeno o presión de un gas específico en general, se entiende la presión parcial de hidrógeno (o el gas especificado).  
60

Además, los dímeros/oligómeros de ácido levulínico en la materia prima pueden contener un grupo ceto, un grupo aldehído, un grupo ácido (forma de ácido libre, forma de éster o forma de lactona) y/o un grupo hidroxilo.  
65

En la presente invención, cabe señalar que la expresión "materia prima" incluye todo el material no gaseoso alimentado

al reactor, excepto por el material que constituye el sistema catalizador. Por lo tanto, el cálculo del contenido de dímero/oligómero de ácido levulínico en la materia prima no considera la cantidad de catalizador. Lo mismo se aplica a las cantidades de reactivos alimentados en la etapa de HDO o en cualquier otra etapa de los métodos de la presente invención.

5 El método de la presente invención puede comprender además una etapa de eliminar el ácido levulínico sin reaccionar y otros monómeros (etapa de separación) antes de llevar a cabo la reacción de HDO.

10 En condiciones de reacción prácticas, una reacción de dimerización/oligomerización que usa un sistema catalítico IER ácido alcanza una renovación de ácido levulínico de aproximadamente 50 % en peso. Por lo tanto, aproximadamente el 50 % en peso del producto de reacción de acoplamiento de C-C consiste en ácido levulínico sin reaccionar (monómero). Este monómero se elimina preferentemente antes de la etapa de HDO. Lo más adecuadamente, el monómero se elimina inmediatamente después de la reacción de acoplamiento de C-C. La destilación es un método adecuado para eliminar el monómero, pero también se pueden emplear otros métodos. Específicamente, el producto  
15 de la reacción de acoplamiento de C-C puede fraccionarse para eliminar los posibles monómeros de ácido levulínico sin reaccionar y otros componentes ligeros, tales como agua y CO<sub>2</sub> formados en la reacción de acoplamiento de C-C. El ácido levulínico sin reaccionar (monómero) puede reciclarse y combinarse con la materia prima.

20 Las reacciones de hidrogenación/hidrodeshidrogenación durante la etapa de condensación del ácido levulínico se pueden llevar a cabo utilizando un metal de hidrogenación como catalizador, en donde el metal de hidrogenación se selecciona de entre metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos, preferentemente Co, Ni, Ru, Rh, Pd y Pt, más preferentemente Pd, o una combinación de los mismos.

25 Estos metales, en particular Pd, se ha descubierto que proporcionan buenas propiedades de hidrogenación y que son muy compatibles con los requisitos de la reacción de acoplamiento de C-C utilizando un IER.

30 La presente invención se refiere además a un uso de una composición de destilado medio renovable obtenible mediante hidrodeshidrogenación de dímeros/oligómeros de ácido levulínico, seguido de destilación fraccionada, como combustible de aviación o componente de combustible de aviación. Cuando se utiliza como combustible de aviación, la fracción de destilado medio se prepara como una fracción de combustible de aviación, es decir, con un intervalo de punto de ebullición en el intervalo del combustible de aviación.

35 Preferentemente, la composición de destilado medio renovable según el uso mencionado anteriormente se puede obtener por el método de la presente invención y/o tiene las propiedades citadas para la fracción de destilado medio contenida en el combustible de la presente invención. En otras palabras, es preferible que las composiciones de destilado medio del combustible, el método y el uso de la presente invención sean los mismos.

40 Otros aspectos de la presente invención se describen a continuación, mientras que todos estos aspectos se pueden combinar con los aspectos mencionados anteriormente sin limitación.

45 En la etapa del método que emplea hidrógeno, el hidrógeno puede mezclarse con uno o más gases (gas de dilución), preferentemente un gas inerte, tal como nitrógeno, argón, helio u otro de los gases nobles, o gas que se comporta de forma inerte en las condiciones de reacción de la presente invención. Por comportarse de manera inerte se quiere decir que el gas no debe participar en gran medida como miembro de reacción y, preferentemente, el gas inerte debe participar lo menos posible, tal como no participar en absoluto.

50 Si bien una alta presión de hidrógeno en la etapa de acoplamiento de C-C requiere un equipo más sofisticado, no obstante, es posible omitir la etapa de hidrogenación suave sin necesidad de utilizar tiempos de reacción prolongados o catalizadores altamente reactivos. Además, se descubrió, sorprendentemente, que una alta presión de hidrógeno en la etapa de acoplamiento de C-C desplaza el producto de reacción de acoplamiento de C-C (dímero/oligómero) de la forma de lactona a la forma diácida. Dado que los dímeros/oligómeros de la forma lactona tienden a dar como resultado productos nafténicos o compuestos aromáticos después de la HDO, esta realización es particularmente adecuada para la producción de gasolina, componentes de combustible de aviación y componentes químicos.

55 La presión de hidrógeno en esta realización de la etapa de acoplamiento de C-C es, preferentemente, de al menos 3,5 x 10<sup>3</sup> kPa (35 bares), más preferentemente, al menos 4 x 10<sup>3</sup> kPa (40 bares), más preferentemente además en el intervalo de 4,5 x 10<sup>3</sup> a 5,5 x 10<sup>3</sup> kPa (45 a 55 bares). Sin embargo, la presión de hidrógeno superior no está necesariamente limitada y puede ser de 20 x 10<sup>3</sup> kPa (200 bares) o menos, 10 x 10<sup>3</sup> kPa (100 bares) o menos, 8 x 10<sup>3</sup> kPa (80 bares) o menos, 7 x 10<sup>3</sup> kPa (70 bares) o menos, o 6 x 10<sup>3</sup> kPa (60 bares) o menos.

60 La reacción de acoplamiento de C-C se puede controlar ajustando varios parámetros, incluso mediante la selección de condiciones de reacción tales como la velocidad espacial en peso por hora (WHSV) (kg de materia prima/kg de catalizador por hora).

65 La materia prima puede obtenerse a partir del procesamiento de material lignocelulósico y dicho material procesado puede usarse directamente, o purificarse en grados variables antes de usar como materia prima en el método de la

presente invención. El ácido levulínico se puede producir, por ejemplo, con el método Biofine desvelado en el documento US 5608105.

5 Preferentemente, en la etapa de hidrodeshidrogenación, se emplea un catalizador de la HDO que comprende un metal que tiene la función de catalizador de hidrogenación sobre un soporte, tal como, por ejemplo, un catalizador metálico de HDO seleccionado de un grupo que consiste en Pd, Pt, Ni, Co, Mo, Ru, Rh, W o cualquier combinación de estos. El metal que tiene la función de catalizador de hidrogenación puede transportarse sobre un soporte, preferentemente un soporte de óxido inorgánico, más preferentemente sílice, alúmina, titanía, circonia, carbono o una combinación de los mismos. Un catalizador de HDO altamente preferible comprende NiMo sulfurado, que está preferentemente  
10 soportado en un óxido inorgánico, tal como alúmina.

La etapa de hidrodeshidrogenación puede realizarse a una temperatura de hasta 500 °C y a una presión de  $10^3$ - $15 \times 10^3$  kPa (10-150 bares).

15 El método de la presente invención se puede llevar a cabo en un reactor, tal como un reactor de tanque agitado, preferentemente un reactor de tanque agitado continuo, o un reactor de flujo tubular, preferentemente un reactor de flujo continuo. De forma adicional, las etapas individuales de la presente invención pueden llevarse a cabo en el mismo reactor o en reactores diferentes. Preferentemente, la etapa de acoplamiento de C-C y la etapa de HDO se llevan a cabo en diferentes reactores.

20 El producto de la etapa de HDO puede someterse, opcionalmente, a una etapa de isomerización en presencia de hidrógeno y un catalizador de la isomerización. Tanto la etapa de HDO como la etapa de isomerización pueden llevarse a cabo en el mismo reactor. En algunas realizaciones, el catalizador de isomerización es un catalizador bifuncional de metal noble, por ejemplo, un catalizador de Pt-SAPO o Pt-ZSM-. La etapa de isomerización puede realizarse, por ejemplo, a una temperatura de 200-400 °C y a una presión de  $2 \times 10^3$ - $15 \times 10^3$  kPa (20-150 bares). El fraccionamiento puede llevarse a cabo antes o después de la isomerización, pero, preferentemente, se lleva a cabo después de la isomerización. Preferentemente, no se realiza ningún tratamiento de isomerización.

### 30 Ejemplos

#### Ejemplo 1 (Producción de dímero de ácido levulínico)

35 Se proporcionó una materia prima que contenía 98 partes en peso de ácido levulínico de calidad comercial (97 % en peso de pureza) y 2 partes en peso de agua. La materia prima y el hidrógeno se alimentaron a un reactor tubular que soporta el catalizador Amberlyst CH-34 (nombre comercial; resina de intercambio iónico dopada con Pd). La temperatura en el reactor se ajustó a 130 °C, la presión de hidrógeno fue de  $2 \times 10^3$  kPa (20 bares), el WHSV fue 0,2 h<sup>-1</sup> y la relación de flujo de hidrógeno a materia prima (materia prima líquida) fue de 1170 NI/l.

40 El producto de acoplamiento de C-C obtenido después del reactor tubular contenía 44 % en peso de ácido levulínico (LA) sin reaccionar y  $\gamma$ -valerolactona (GVL), 53 % en peso de dímeros y aproximadamente 2 % en peso de oligómeros. El LA sin reaccionar (+GVL), así como los productos de reacción ligera (por ejemplo, CO<sub>2</sub>) y el agua se separaron por destilación.

45 El producto destilado (acoplamiento de C-C) tenía un contenido de dímero de LA del 95 % en peso.

#### Ejemplo 2 (HDO de dímero/oligómero de LA)

50 El producto del ejemplo 1 se sometió a HDO en un reactor tubular a una presión de hidrógeno de  $8 \times 10^3$  kPa (80 bares), una temperatura de 306 °C y un WHSV de 0,3 h<sup>-1</sup>, utilizando un catalizador de hidrogenación de NiMo sulfurado soportado en alúmina y un caudal de hidrógeno al acoplamiento de C-C de 2100 NI/l.

55 El producto de HDO se fraccionó y se evaluó la composición de la fracción de LBAF así obtenida (fracción de combustible de aviación basada en ácido levulínico) (155-260 °C). Los resultados se muestran en la Tabla 1, que muestra además las propiedades típicas del combustible fósil Jet A-1 (de Neste) y los requisitos de combustible de aviación del componente HEFA (especificación ASTM D7566) y los requisitos convencionales de Jet A1. Este último cubre también el combustible Jet A1 que contiene hidrocarburos sintetizados (es decir, componente HEFA).

60 La viscosidad del combustible está estrechamente relacionada con la capacidad de bombeo en el intervalo de temperatura y la consistencia de los patrones de pulverización de las boquillas. Las principales especificaciones del combustible Jet permiten una viscosidad máxima (a -20 °C) de 8 mm<sup>2</sup>/s. Un valor de viscosidad máximo de 12 mm<sup>2</sup>/s a -40 °C es un límite de operación proporcionado por algunos de los fabricantes de equipos originales de la aviación.

65 Como puede verse, los resultados de la prueba cumplen con los requisitos de JET A-1, mientras que la lubricidad es incluso mejor que la de los combustibles fósiles convencionales. Sin embargo, cualquier nueva ruta y componente de producción requerirá de todos modos la certificación ASTM.

## ES 2 866 043 T3

### Ejemplo 3 (mezclas de LBAF y combustible fósil)

5 El LBAF se preparó de la misma manera que en el ejemplo 2. Se probaron mezclas de combustible fósil Jet A-1 (de Neste) y LBAF para determinar sus puntos de congelación y lubricidad BOCLE. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y en la Figura 1.

### Ejemplo 4 (mezclas de combustible LBAF y NEXBTTL)

10 El LBAF se preparó de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto para el uso de una fracción de combustible de aviación que tenga un punto de ebullición en el intervalo de 180-285 °C. Se realizaron pruebas de mezclas de combustible de aviación NEXBTTL 1 (combustible HEFA-SPK Jet A-1 de Neste; producidos según el Ejemplo 1 del documento EP 2141217 B1) y LBAF y los resultados se muestran en la Tabla 3.

### Ejemplo de referencia 5 (diésel a base de ácido levulínico)

15 Se preparó diésel a base de LA de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto por el uso de una fracción de combustible diésel que tiene un intervalo del punto de ebullición de 180-360 °C. Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 4.

20

Tabla 1

Análisis	Método de prueba	LBAF (Ej. 2)	ASTM D7566 A2 (componente HEFA)	Requisito JET A-1	Combustible fósil JET A-1 de Neste (valores típicos)
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	<b>785,4</b>	730-770	775-840	789,9
viscosidad -20 °C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	<b>2,849</b>	-	máx 8	2,828
viscosidad -40 °C, mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	<b>5,056</b>	-	-	-
Punto de congelación, °C	IP 529	<b>&lt;-80 *</b>	máx -40	máx -47	-68,7
destilación °C:					
10 % vol FBP residuo, % en volumen pérdida de vol en %	ASTM D86	<b>164,9</b>	máx 205	máx 205	163,6
		<b>247,2</b>	máx 300	máx 300	233,3
		<b>1,3</b>	máx 1,5	máx 1,5	1,3
		<b>0,6</b>	máx 1,5	máx 1,5	0,6
goma existente, mg/100 ml	IP 540	<b>5</b>	máx 7	máx 7	1
Lubricidad BOCLE, mm	ASTM D5001	<b>0,67</b>	-	máx 0,85	0,79
Lubricidad HFRR μm/60 °C	ENIS012156-1	<b>679</b>	-	-	-
Parafinas, % en peso ASTM D2425		<b>30,0</b>	notificado		
Cicloparafinas/naftenos % en peso ASTM D2425		<b>67,4</b>	máx 15		
Compuestos aromáticos, % en peso ASTM D2425		<b>2,6</b>	máx 0,5		
Olefinas, % en peso ASTM D2425		<b>&lt;0,1</b>			
*) Cristal no detectado hasta -100 °C					

Tabla 2

LBAF Ej. 3 (resto es fósil)	BOCLE (mm)
100 % en peso	0,67
70 % en peso	-
50 % en peso	0,67
30 % en peso	0,65
15 % en peso	-

ES 2 866 043 T3

(continuación)

LBAF Ej. 3 (resto es fósil)	BOCLE (mm)
10 % en peso	0,64
5 % en peso	0,63
1 % en peso	0,69
0 % en peso	0,71

Tabla 3

Propiedad	Método	Jet NEXBTL	LBAF (Ej. 3)	80 % de Jet NEXBTL 20 % de LBAF
Compuestos aromáticos totales, % en peso	EN12916, ASTM D2425	<0,5	7,6	1,52 (calculado)
compuestos monoaromáticos, % en peso	EN12916	N/A	7,6	
compuestos diaromáticos, % en peso	EN12916	N/A	<0,1	
compuestos triaromáticos, % en peso	EN12916	N/A	<0,1	
Naftenos, % en peso	ASTM D2425	0,88	61,1	12,92 (calculado)
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	ENISO12185, ASTM D4052	769,3	N/A	781,6
Punto de congelación, °C	IP529	-51,8	N/A	-54,1
Destilación	ASTM D7345, ASTM D86			
	IBP	N/A	N/A	155,1
	10 % (T10)	185,8	N/A	185,4
	50 % (T50)	260,1	N/A	253,7
	90 % (T90)	281,4	N/A	282,7
	FBP	289,2	N/A	300,0
	residuo	1,3	N/A	1,5
	pérdida	1,2	N/A	0,5
	T90-T10	95,6	N/A	97,3

Tabla 4

COMPOSICIÓN		Ej. de referencia 5
Compuestos aromáticos		11,8 % en peso
PROPIEDADES		
Índice de cetano		47
Densidad a 15 °C		854 kg/m <sup>3</sup>
Punto de turbidez		<-95 °C
Viscosidad a 40 °C		3,6 mm <sup>2</sup> /s
Poder calorífico bruto		45,9 MJ/kg
HFRR		496 µm (micro-m)
TAN		<0,1 mg de KOH/g

## REIVINDICACIONES

1. Un combustible que comprende una composición de destilado medio renovable, **caracterizado por que** la composición de destilado medio renovable se puede obtener mediante hidrogenación de una materia prima que comprende dímeros/oligómeros, obtenidos a partir del ácido levulínico o de un derivado del mismo seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico, seguida de destilación fraccionada, en donde la composición de destilado medio renovable contiene menos del 10,0 % en peso de compuestos aromáticos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425, y en donde la composición de destilado medio renovable se selecciona de una fracción de la gama de combustibles de aviación.
2. El combustible según la reivindicación 1, en donde la composición de destilado medio renovable contiene como máximo 9,5 % en peso, como máximo el 9,3 % en peso, como máximo el 9,0 % en peso, como máximo el 8,0 % en peso, como máximo el 7,0 % en peso, como máximo el 6,0 % en peso, como máximo el 5,0 % en peso, como máximo el 4,0 % en peso o como máximo el 3,0 % en peso de compuestos aromáticos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425.
3. El combustible según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el punto de congelación de la composición de destilado medio renovable es de -70 °C o menos, de -80 °C o menos, de -90 °C o menos o de -95 °C o menos, según lo determinado conforme a la norma IP 529.
4. El combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición de destilado medio renovable contiene al menos el 50 % en peso, preferentemente, al menos el 55 % en peso, más preferentemente al menos el 60 % en peso o al menos el 65 % en peso de cicloparafinas, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425.
5. El combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de destilado medio renovable contiene como máximo el 80 % en peso, preferentemente como máximo el 75 % en peso, más preferentemente como máximo el 72 % en peso o como máximo el 70 % en peso de cicloparafinas, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425.
6. El combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el combustible contiene además combustible fósil, combustible HEFA (ésteres y ácidos grasos hidroprocesados) y/o combustible HVO (aceite vegetal hidrotratado).
7. El combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la lubricidad BOCLE de la composición de destilado medio renovable es de 0,75 mm o menos, preferentemente de 0,72 mm o menos, más preferentemente de 0,70 mm o menos, de 0,69 mm o menos, de 0,68 mm o menos o de 0,67 mm o menos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D5001-10 (2014).
8. Un método para la producción de una composición de destilado medio renovable, comprendiendo el método las etapas de
- someter una materia prima que comprende dímeros/oligómeros, obtenidos a partir de ácido levulínico o de un derivado del mismo seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico, al menos a una reacción de hidrogenación (HDO), y fraccionar el producto de HDO resultante para obtener la composición de destilado medio, en donde la composición de destilado medio renovable contiene menos del 10,0 % en peso de compuestos aromáticos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425, y en donde la composición de destilado medio renovable se selecciona de una fracción de la gama de combustibles de aviación.
9. El método según la reivindicación 8, en donde la composición de destilado medio renovable contiene como máximo el 9,5 % en peso, como máximo el 9,3 % en peso, como máximo el 9,0 % en peso, como máximo el 8,0 % en peso, como máximo el 7,0 % en peso, como máximo el 6,0 % en peso, como máximo el 5,0 % en peso, como máximo el 4,0 % en peso o como máximo el 3,0 % en peso de compuestos aromáticos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425.
10. El método según las reivindicaciones 8 o 9, que comprende además la etapa de someter una materia prima, que comprende al menos ácido levulínico o un derivado del mismo seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico, a una reacción de acoplamiento de C-C para producir los dímeros/oligómeros.
11. El método según la reivindicación 10, en donde la reacción de acoplamiento de C-C se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100-200 °C, preferentemente, de 120-180 °C, más preferentemente de 120-160 °C, lo más preferentemente de 120-140 °C.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende las etapas de

5 proporcionar una materia prima que comprende al menos ácido levulínico o un derivado del mismo seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico,  
someter la materia prima a una reacción de acoplamiento de C-C, en donde la reacción de acoplamiento de C-C se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y usando una resina de intercambio iónico ácida que lleva un metal de hidrogenación como catalizador, para producir un producto de acoplamiento de C-C que contiene dímeros/oligómeros obtenidos a partir de ácido levulínico o un derivado del mismo seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico,  
10 someter una materia prima que comprende al menos los dímeros/oligómeros a una reacción de hidredesoxigenación (HDO) para producir un producto de HDO, y  
fraccionar el producto de HDO para obtener la composición del destilado medio.

13. El combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición de destilado medio se puede obtener por el método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12.

15 14. Un uso de una composición de destilado medio renovable que se puede obtener por hidredesoxigenación de dímeros/oligómeros obtenidos a partir de ácido levulínico o de un derivado del mismo seleccionado del grupo de ésteres de ácido levulínico y/o lactonas de ácido levulínico, seguido de destilación fraccionada, como combustible de aviación o componente de combustible de aviación, en donde la composición de destilado medio renovable contiene  
20 menos del 10,0 % en peso de compuestos aromáticos, según lo determinado conforme a la norma ASTM D2425, y en donde la composición de destilado medio renovable se selecciona de una fracción de la gama de combustibles de aviación.

**FIG. 1**  
 Lubricidad BOCLE (mm) como función del contenido  
 de la composición de destilado medio renovable % peso, resto es fósil

