

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 846**

51 Int. Cl.:

<b>C10G 3/00</b>	(2006.01)
<b>C11C 3/12</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/02</b>	(2006.01)
<b>C07C 9/00</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/06</b>	(2006.01)
<b>C11B 3/00</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2014 PCT/EP2014/055828**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14161736**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2014 E 14713797 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2981595**

54 Título: **Composición de hidrocarburos renovable**

30 Prioridad:

**02.04.2013 FI 20135310**

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

**25.09.2017**

73 Titular/es:

**UPM-KYMMENE CORPORATION (100.0%)  
Alvar Aallon katu 1  
00100 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**NOUSIAINEN, JAAKKO;  
RISSANEN, ARTO;  
LAUMOLA, HELI y  
LINDBERG, TEEMU**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 633 846 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**

Composición de hidrocarburos renovable

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de hidrocarburos. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición que contiene una variedad de hidrocarburos y puede obtenerse a partir de una materia prima biológica renovable. La composición puede usarse como componente de combustible.

10

**Antecedentes de la invención**

Los combustibles se producen convencionalmente refinando crudo (petróleo). Esto implica normalmente separar diversas fracciones de crudo mediante destilación. Una fracción de este tipo es nafta, que es una fracción líquida volátil destilada entre los componentes gaseosos ligeros del crudo y la fracción de queroseno más pesada. La nafta contiene una mezcla de hidrocarburos (alcanos lineales, alcanos ramificados, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos) que tienen un punto de ebullición de entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 200 °C. La densidad de nafta es normalmente de 750-785 kg/m<sup>3</sup>.

15

20

La nafta tiene muchos usos, uno de los cuales es como combustible de automóviles. También se usa nafta como fluido para mecheros y como combustible para infiernillos de acampada.

25

Los combustibles renovables derivados de materia biológica ("biocombustibles") están ganando popularidad como alternativa más respetuosa con el medio ambiente a los combustibles fósiles. Los ejemplos de biocombustibles incluyen biodiésel, que se produce normalmente mediante transesterificación de triglicéridos contenidos en aceites vegetales (por ejemplo, aceite de semilla de soja). Esto proporciona una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos (por ejemplo, éster metílico de ácido graso (FAME)). También puede producirse biodiésel a partir de grasas animales (por ejemplo, sebo).

30

El documento US2011/0319683 divulga una composición de nafta renovable.

El documento US2009/0253947 divulga una composición de combustible renovable.

35

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de hidrocarburos renovable que sea útil como componente de combustible.

**Sumario de la invención**

40

La presente invención es una composición según la reivindicación 1.

45

La composición anterior tiene un alto contenido de hidrocarburos y un bajo contenido de oxígeno y compuestos que contienen oxígeno. En particular, la composición no contiene compuestos de éster o contiene una cantidad despreciable de compuestos de éster. La composición también tiene una buena estabilidad. El contenido total de hidrocarburos es comparable al de combustibles derivados de petróleo. Esto hace que la composición sea altamente adecuada para su uso como sustituto de combustibles de petróleo o un componente de biocombustible para combinarse con un combustible de petróleo. La composición es particularmente adecuada para su uso como sustituto de nafta de petróleo debido a los contenidos en carbono y las cantidades de los diversos hidrocarburos.

50

Una característica clave de la composición de la invención es que puede producirse a partir de una materia prima biológica renovable. Más particularmente, es posible producir la composición sometiendo una materia prima biológica (por ejemplo, tall oil (lejía celulósica) en bruto) a hidrot ratamiento (es decir, tratamiento con gas hidrógeno) usando un catalizador. El hidrot ratamiento altera químicamente los compuestos en la materia prima; pueden eliminarse heteroátomos (por ejemplo, azufre y oxígeno) de compuestos de materia prima y pueden hidrogenarse compuestos insaturados.

55

Otra realización de la invención es un método para producir una composición tal como se definió anteriormente, comprendiendo el método la etapa de someter a hidrot ratamiento una materia prima biológica usando uno o más catalizadores y fraccionar el producto sometido a hidrot ratamiento. Tal como se mencionó anteriormente, la capacidad de producir la composición de la invención a partir de una materia prima biológica permite usar la composición como componente de combustible renovable.

60

65

Una realización adicional de la invención es el uso de una composición tal como se definió anteriormente como combustible o componente de combustible. La composición es adecuada para su uso como biocombustible por sí misma o como componente renovable de un combustible debido a su alto contenido en hidrocarburos y bajo contenido en oxígeno.

Todavía una realización adicional de la invención es una combinación de combustible que comprende una composición tal como se definió anteriormente. Tal como ya se mencionó, la composición es compatible con combustibles de petróleo, particularmente nafta de petróleo y gasolina de petróleo. La composición también puede combinarse con compuestos distintos de hidrocarburos tales como etanol, que pueden producirse mediante un procedimiento biológico. Por tanto, es posible producir un combustible que contiene una alta proporción de componentes renovables.

### Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Diagrama esquemático que ilustra un reactor de hidrotreamiento adecuado para su uso en el método de producción de la presente invención.

### Descripción detallada

En esta solicitud, los términos “que comprende”, “comprender/comprendido”, “que contiene” y “contener/contenido” en el contexto de uno o más componentes de la composición cubren el caso en el que los componentes mencionados son los únicos componentes de la composición así como el caso en el que están presentes otros componentes. Cuando la composición se define como que contiene una determinada cantidad de un compuesto definido en términos genéricos (por ejemplo, alcanos lineales C<sub>4-12</sub>), la definición de un subconjunto de compuestos (por ejemplo, alcanos lineales C<sub>5-9</sub>) o un compuesto específico (por ejemplo, n-hexano) que se encuentra dentro de la clase genérica significa que el subconjunto de compuestos o el compuesto específico está presente en dicha cantidad y otros compuestos (por ejemplo, alcanos lineales C<sub>8</sub>) dentro de la clase genérica pueden estar contenidos en la composición o no.

A continuación se describe en detalle la composición de la invención. A menos que se especifique lo contrario, todas las cantidades son en % en masa basándose en la masa de la composición.

La composición comprende el 8-30 % en masa de alcanos lineales C<sub>4-12</sub>. El contenido de alcanos lineales C<sub>4-12</sub> es preferiblemente del 10-20 % en masa, más preferiblemente del 12-18 % en masa. Los alcanos lineales son preferiblemente alcanos lineales C<sub>5-10</sub>, más preferiblemente alcanos lineales C<sub>5-9</sub>, es decir la composición comprende preferiblemente el 8-30 % en masa de alcanos lineales C<sub>5-10</sub>, más preferiblemente el 8-30 % en masa de alcanos lineales C<sub>5-9</sub>.

En una realización, la composición contiene el 10-20 % en masa de alcanos lineales C<sub>5-10</sub>. En otra realización, la composición contiene el 10-20 % en masa de alcanos lineales C<sub>5-9</sub>. En una realización adicional, la composición contiene el 12-18 % en masa de alcanos lineales C<sub>5-10</sub>. Todavía en una realización adicional, la composición contiene el 12-18 % en masa de alcanos lineales C<sub>5-9</sub>.

La composición comprende 20-50 % en masa de alcanos ramificados C<sub>4-12</sub>. El contenido de alcanos ramificados C<sub>4-12</sub> es preferiblemente del 20-40 % en masa, más preferiblemente del 30-40 % en masa desde el punto de vista de las propiedades reológicas en frío de la composición. Los alcanos ramificados son preferiblemente alcanos ramificados C<sub>5-11</sub>, más preferiblemente alcanos ramificados C<sub>5-10</sub>.

En una realización, la composición contiene el 20-40 % en masa de alcanos ramificados C<sub>5-11</sub>. En otra realización, la composición contiene el 20-40 % en masa de alcanos ramificados C<sub>5-10</sub>. En una realización adicional, la composición contiene el 30-40 % en masa de alcanos ramificados C<sub>5-11</sub>. Todavía en una realización adicional, la composición contiene el 30-40 % en masa de alcanos ramificados C<sub>5-10</sub>.

La composición comprende el 25-60 % en masa de cicloalcanos C<sub>5-12</sub>. El contenido de cicloalcanos C<sub>5-12</sub> es preferiblemente del 30-50 % en masa, más preferiblemente del 35-45 % en masa. Los cicloalcanos son preferiblemente cicloalcanos C<sub>6-10</sub>, más preferiblemente cicloalcanos C<sub>6-9</sub>.

En una realización, la composición contiene el 30-50 % en masa de cicloalcanos C<sub>6-10</sub>. En otra realización, la composición contiene el 30-50 % en masa de cicloalcanos C<sub>6-9</sub>. En una realización adicional, la composición contiene el 35-45 % en masa de cicloalcanos C<sub>6-10</sub>. Todavía en una realización adicional, la composición contiene el 35-45 % en masa de cicloalcanos C<sub>6-9</sub>.

La composición comprende el 1-25 % en masa de hidrocarburos aromáticos C<sub>6-12</sub>. El contenido de hidrocarburos aromáticos C<sub>6-12</sub> es preferiblemente del 2-15 % en masa, más preferiblemente del 5-10 % en masa. Los hidrocarburos aromáticos son preferiblemente hidrocarburos aromáticos C<sub>6-10</sub>, más preferiblemente hidrocarburos aromáticos C<sub>7-10</sub>. Los números de carbono indican el número total de átomos de carbono contenidos en los hidrocarburos aromáticos, incluyendo los átomos de carbono contenidos en constituyentes no aromáticos (por ejemplo, sustituyentes alquilo de un anillo aromático). Los ejemplos de los hidrocarburos aromáticos incluyen etilbenceno, xilenos, butilbenceno y etilbutilbenceno.

En una realización, la composición contiene el 2-15 % en masa de hidrocarburos aromáticos C<sub>6-10</sub>. En otra

realización, la composición contiene el 2-15 % en masa de hidrocarburos aromáticos C<sub>7-10</sub>. En una realización adicional, la composición contiene el 5-10 % en masa de hidrocarburos aromáticos C<sub>6-10</sub>. Todavía en una realización adicional, la composición contiene el 5-10 % en masa de hidrocarburos aromáticos C<sub>7-10</sub>.

5 La cantidad total de alcanos C<sub>4-12</sub> en la composición es del 40-70 % en masa, más preferiblemente del 40-60 % en masa y lo más preferiblemente del 45-55 % en masa. "Alcanos" cubre alcanos tanto lineales como ramificados.

10 La composición comprende preferiblemente al menos el 80 % en masa en total de alcanos C<sub>4-12</sub> y cicloalcanos C<sub>5-12</sub>, más preferiblemente al menos el 85 % en masa, todavía más preferiblemente al menos el 90 % en masa y lo más preferiblemente el 90-95 % en masa en total de alcanos C<sub>4-12</sub> y cicloalcanos C<sub>5-12</sub>.

15 La composición contiene alcanos C<sub>4-12</sub>, cicloalcanos C<sub>5-12</sub> e hidrocarburos aromáticos C<sub>6-12</sub> en una cantidad total de al menos el 95 % en masa. Por consiguiente, la composición contiene no más del 5 % en masa de otros hidrocarburos. En particular, la composición contiene no más del 1 % en masa de alquenos. Tal bajo contenido en alquenos puede lograrse usando el método de hidrotatamiento de la invención. Un bajo contenido en alquenos es beneficioso en cuanto a la estabilidad frente a la oxidación de la composición.

20 La composición contiene no más del 0,5 % en masa en total de compuestos que contienen oxígeno, cumpliendo así con la norma EN 228. Esto garantiza que la composición es estable durante el almacenamiento y es compatible con combustibles derivados de petróleo, particularmente nafta de petróleo. La cantidad total de compuestos que contienen oxígeno (por ejemplo, ésteres) contenidos en la composición es preferiblemente de no más del 0,2 % en masa, más preferiblemente no más del 0,1 % en masa. En términos de elementos, se prefiere que la composición no contenga más del 0,1 % en masa de oxígeno, más preferiblemente no más del 0,05 % en masa de oxígeno y lo más preferiblemente no más del 0,02 % en masa de oxígeno.

25 La densidad de la composición es normalmente de 720-775 kg/m<sup>3</sup>, medida a 15 °C mediante el método de la norma EN ISO 12185. Esto es comparable a la densidad de nafta de petróleo.

30 La composición tiene propiedades de destilación únicas. En una realización, la composición comienza a destilar a una temperatura de aproximadamente 30 °C y la destilación se completa a una temperatura de no más de 210 °C, preferiblemente no más de 200 °C, medida mediante el método de la norma EN ISO 3405. Es preferible que al menos el 95 % en vol. de la composición se destile a temperaturas de hasta 180 °C, más preferiblemente hasta 170 °C.

35 Como propiedad adicional, el peso molecular medio de la composición puede ser de tan sólo 100 g/mol. En una realización, el peso molecular promedio es de 90-110 g/mol. En otra realización, el peso molecular promedio es de 98-108 g/mol.

40 A continuación se explica en detalle el método para producir la composición de la invención.

45 El método comprende la etapa de someter a hidrotatamiento una materia prima biológica usando uno o más catalizadores. El hidrotatamiento altera químicamente compuestos contenidos en la materia prima. Las reacciones típicas incluyen hidrogenación de dobles enlaces, desoxigenación (por ejemplo, mediante descarboxilación), desulfuración, desnitrificación, isomerización, apertura de anillo, aromatización, desaromatización y craqueo. Por ejemplo, cualquier terpeno contenido en la materia prima puede convertirse en hidrocarburos no terpénicos acíclicos y/o cíclicos (por ejemplo, 1-isopropil-4-metilciclohexano y 2,6-dimetiloctano) mediante hidrogenación de enlaces olefínicos y apertura de anillo. Pueden producirse hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, 1,1,2,5-tetrametilbenceno, 1,1,2,3-tetrametilbenceno y 1-isopropil-4-metilbenceno) mediante deshidenación de compuestos que contienen ciclohexano derivados de terpenos. Pueden convertirse contaminantes unidos, tales como azufre, en compuestos gaseosos (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno), que pueden eliminarse en una etapa posterior.

50 La materia prima biológica puede seleccionarse de una gama de materias primas. Los siguientes son ejemplos particulares:

55 i) grasas, aceites y ceras de plantas (vegetales) y animales (incluyendo pescado);

ii) ácidos grasos libres obtenidos mediante hidrólisis o pirólisis de grasas, aceites y ceras vegetales y animales;

60 iii) ésteres de ácidos grasos obtenidos mediante transesterificación de grasas, aceites y ceras vegetales y animales;

iv) sales de metales de ácidos grasos obtenidas mediante saponificación de grasas, aceites y ceras vegetales y animales;

65 v) anhídridos de ácidos grasos obtenidos a partir de grasas, aceites y ceras vegetales y animales;

vi) ésteres obtenidos mediante esterificación de ácidos grasos libres de origen vegetal y animal con alcoholes;

vii) alcoholes o aldehídos grasos obtenidos como productos de reducción de ácidos grasos a partir de grasas, aceites y ceras vegetales y animales;

5 viii) aceites y grasas de calidad alimentaria reciclados;

ix) grasas, aceites y ceras obtenidos mediante ingeniería genética;

10 x) ácidos dicarboxílicos, polioles (incluyendo dioles), hidroxicetonas, hidroxialdehídos, ácidos hidroxicarboxílicos y compuestos que contienen azufre y nitrógeno di y multifuncionales correspondientes;

xi) compuestos derivados de algas; y

15 xii) mezclas de los mismos.

En una realización, la materia prima comprende o consiste en uno o más de tall oil, componentes de tall oil (por ejemplo, ácidos grasos de tall oil) y derivados de tall oil (por ejemplo, ácidos resínicos de tall oil y alquitrán de tall oil). El tall oil se obtiene a partir de pulpa kraft de madera, especialmente madera de conífera. En general, el tall oil contiene compuestos orgánicos que contienen oxígeno saturados e insaturados tales como ácidos resínicos (principalmente ácido abiético y sus isómeros), ácidos grasos (principalmente ácido linoleico, ácido oleico y ácido linolénico), compuestos no saponificables, alcoholes grasos, esteroides y otros derivados hidrocarbonados de alquilo, así como pequeñas cantidades de impurezas orgánicas (por ejemplo, compuestos de metales alcalinos, compuestos de hierro, azufre, silicio, fósforo y calcio). Habitualmente el tall oil no contiene una cantidad significativa de triglicéridos ya que estos compuestos se descomponen durante el procedimiento de obtención de pulpa. "Tall oil" cubre aceite de jabón así como tall oil en bruto.

En una realización preferida, la materia prima comprende al menos el 15 % en masa, de manera más adecuada al menos el 25 % en masa, al menos el 35 % en masa o al menos el 45 % en masa, de ácidos grasos C<sub>12-18</sub> (por ejemplo, ácido linoleico, ácido oleico y ácido linolénico); al menos el 5 % en masa, de manera más adecuada al menos el 15 % en masa, al menos el 20 % en masa o al menos el 25 % en masa, de ácidos resínicos (por ejemplo, ácido abiético, ácido pimárico e isómeros de los mismos); y al menos el 10 % en masa, de manera más adecuada al menos el 15 % en masa o al menos el 20 % en masa, de productos neutros (por ejemplo, esteroides) basándose en la masa de la materia prima. Esta materia prima es de manera adecuada tall oil.

35 El hidrotreamiento se realiza usando uno o más catalizadores. Los catalizadores eficaces comprenden uno o más metales seleccionados de metales del grupo VIA y el grupo VIII, ejemplos particularmente útiles de los cuales son Mo, W, Co, Ni, Pt y Pd. El/los catalizador(es) también puede(n) contener uno o más materiales de soporte, ejemplos de los cuales son zeolita, alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zeolita-alúmina, alúmina-sílice (SiO<sub>2</sub>), alúmina-sílice-zeolita y carbón activado.

40 El método usa de manera adecuada un catalizador de hidroxigenación (HDO), que se pretende que elimine oxígeno pero que también es capaz de eliminar otros heteroátomos tales como azufre y nitrógeno de compuestos orgánicos así como catalizar la hidrogenación de enlaces insaturados. Los catalizadores de HDO eficaces incluyen aquellos que contienen una mezcla de CoO y MoO<sub>3</sub> ("CoMo") y/o una mezcla de NiO y MoO<sub>3</sub> ("NiMo"), y uno o más materiales de soporte seleccionados de zeolita, alúmina, zeolita-alúmina, alúmina-sílice, alúmina-sílice-zeolita y carbón activado. Una mezcla de NiO y MoO<sub>3</sub> sobre un soporte de alúmina es particularmente eficaz.

Otro catalizador de hidrotreamiento eficaz es un catalizador multifuncional. Este tipo de catalizador es capaz de catalizar las mismas reacciones que los catalizadores de HDO. Además, los catalizadores multifuncionales pueden realizar la isomerización (por ejemplo, conversión de alcanos lineales en alcanos ramificados) y el craqueo, lo que disminuye la longitud de la cadena de hidrocarburo. Tanto la isomerización como el craqueo pueden mejorar las propiedades reológicas en frío.

55 Los catalizadores multifuncionales útiles incluyen aquellos que contienen NiW y uno o más materiales de soporte seleccionados de zeolita, alúmina, zeolita-alúmina, alúmina-sílice, alúmina-sílice-zeolita y carbón activado. Se prefiere un soporte de alúmina con propiedades ácidas adecuadas. La acidez puede ajustarse añadiendo zeolitas al soporte. Por ejemplo, el soporte comprende zeolita-alúmina o alúmina-sílice-zeolita.

60 Un catalizador de hidrotreamiento adecuado adicional es un catalizador de hidroisomerización (HI). Los catalizadores de HI son capaces de provocar reacciones de isomerización. Catalizadores a modo de ejemplo contienen un metal del grupo VIII (por ejemplo, Pt, Pd, Ni) y/o un tamiz molecular. Tamices moleculares preferidos son zeolitas (por ejemplo, ZSM-22 y ZSM-23) y silicoaluminofosfatos (por ejemplo, SAPO-11 y SAPO-41). Los catalizadores de HI también pueden contener uno o más de los materiales de soporte descritos anteriormente. En una realización, el catalizador de HI comprende Pt, un tamiz molecular de zeolita y/o silicoaluminofosfato, y alúmina. El soporte puede contener alternativa o adicionalmente sílice.

Según una realización preferida, la etapa de hidrot ratamiento se realiza usando uno o ambos de los siguientes catalizadores (i) y (ii), y opcionalmente el siguiente catalizador (iii):

(i) un catalizador que comprende  $\text{MoO}_3$ , uno o ambos de  $\text{CoO}$  y  $\text{NiO}$ , y uno o más materiales de soporte;

(ii) un catalizador que comprende  $\text{NiW}$  y uno o más materiales de soporte;

(iii) un catalizador que comprende un metal del grupo VIII y/o un tamiz molecular;

en la que los materiales de soporte se seleccionan de zeolita, alúmina, zeolita-alúmina, alúmina-sílice, alúmina-sílice- zeolita y carbón activado.

Combinaciones de catalizadores adecuadas son (i) y (ii), (i) y (iii), (ii) y (iii), y (i), (ii) y (iii). Sin embargo, también es posible llevar a cabo la etapa de hidrot ratamiento usando catalizador (i) solo o catalizador (ii) solo.

Es preferible eliminar compuestos de azufre de la materia prima antes de hacerla reaccionar con catalizador (iii) en el caso de que el catalizador (iii) contenga un metal del grupo VIII (por ejemplo, Pt). Esto evita el envenenamiento del catalizador (iii) por compuestos de azufre. Preferiblemente, se pone en contacto la materia prima con catalizador (i) antes que con catalizador (iii).

El hidrot ratamiento se realiza usando un reactor o usando dos o más reactores (es decir, recipientes a presión separados). En el caso de emplear una pluralidad de reactores de hidrot ratamiento, los reactores pueden estar conectados en serie de modo que el producto de un reactor se alimenta a otro reactor. Cada reactor puede contener un único "lecho" que comprende uno o más catalizadores y opcionalmente otros materiales tales como un material inerte (por ejemplo, para el control de la temperatura). Alternativamente, cualquier reactor dado puede contener una pluralidad de lechos de catalizador que contienen, cada uno, uno o más catalizadores y opcionalmente otros materiales tales como un material inerte. Los ejemplos del material inerte incluyen alúmina, carburo de silicio y perlas de vidrio. Los reactores que contienen más de un lecho de catalizador pueden comprender una entrada de gas de extinción y un distribuidor entre dos lechos de catalizador cualesquiera.

Los lechos de catalizador pueden ser de una sola capa (por ejemplo, que contiene un catalizador o una mezcla de catalizadores) o comprender una pluralidad de capas que contienen diferentes proporciones de dos o más catalizadores. El tamaño de las capas puede variar.

Pueden usarse capas que contienen material inerte para separar lechos de catalizador. Además, puede insertarse una capa inerte antes del primer lecho de catalizador y/o después del lecho de catalizador final. Pueden usarse capas inertes para capturar determinadas sustancias y proporcionar una distribución uniforme de la materia prima/mezcla de reacción. También puede usarse una capa inerte ubicada aguas arriba del primer lecho de catalizador para precalentar la materia prima.

Las capas inertes también pueden contener material de catalizador activo que tiene la función de eliminar componentes perjudiciales (por ejemplo, metales) de la materia prima/mezcla de reacción.

El hidrot ratamiento puede realizarse usando un reactor que contiene un único catalizador tal como el catalizador (i). Este catalizador puede estar contenido en un único lecho o en múltiples lechos en el reactor.

En una realización más preferida, el hidrot ratamiento se realiza usando uno o más reactores que contienen, cada uno, catalizador (i) y uno o ambos de los catalizadores (ii) y (iii). En este caso, el catalizador (i) y el catalizador (ii) y/o (iii) pueden estar contenidos en el mismo lecho (por ejemplo, en un reactor que tiene un único lecho de catalizador), lechos separados o una mezcla de los mismos en cualquier reactor dado. Preferiblemente, al menos un reactor contiene catalizador (i) así como catalizador (ii) y/o catalizador (iii), y la cantidad total de catalizador (ii) y/o catalizador (iii) con respecto a la cantidad total de catalizadores (i), (ii) y (iii) aumenta de manera continua en la dirección de flujo de la materia prima biológica en el reactor. Esto puede producirse sobre un único lecho de catalizador que contiene todos los catalizadores (dispuestos en capas o en forma mezclada) o sobre una pluralidad de lechos de catalizador (por ejemplo, dos lechos) que contienen, cada uno, uno o todos los catalizadores. Las proporciones exactas de los catalizadores pueden variarse según la naturaleza de la materia prima. Pueden usarse cantidades aumentadas de catalizadores (ii) y (iii) para aumentar los niveles de craqueo e isomerización.

En un ejemplo particular, un reactor de hidrot ratamiento contiene dos o tres lechos de catalizador y la proporción de catalizador (ii) y/o (iii) aumenta al moverse entre los lechos de catalizador en el sentido de flujo. El primer lecho sólo contiene catalizador (i) o una mezcla de catalizadores (i) y (ii) en una razón de masas particular (por ejemplo, 70-99:1-30), el segundo lecho contiene una mezcla de catalizador (i) y uno o ambos de catalizadores (ii) y (iii) en una razón de masas inferior (por ejemplo, 30-70:30-70 (total de (ii) y (iii)), y el tercer lecho (cuando está presente) contiene una mezcla de catalizador (i) y uno o ambos de catalizadores (ii) y (iii) en una razón de masas todavía inferior (por ejemplo, 2-15:85-98) o sólo contiene catalizador (ii) y/o catalizador (iii).

En otra realización, un reactor sólo contiene dos lechos de catalizador, conteniendo el primer lecho (más próximo a la entrada de materia prima) catalizador (i) y no catalizador (ii) ni catalizador (iii), y conteniendo el segundo lecho catalizador (ii) y/o catalizador (iii) pero no catalizador (i).

- 5 En una realización alternativa preferida, las cantidades relativas de los catalizadores varían a lo largo de dos o más reactores interconectados. Por ejemplo, un primer reactor contiene un lecho de catalizador que sólo comprende catalizador (i) o una mezcla de catalizadores (i) y (ii) en una razón de masas particular (por ejemplo, 70-95:5-30), y un segundo reactor conectado aguas abajo del primer reactor contiene un lecho de catalizador que comprende una mezcla de catalizador (i) y uno o ambos de catalizadores (ii) y (iii) en una razón de masas inferior (por ejemplo, 1-15:85-99 (total de (ii) y (iii)) o que sólo comprende catalizador (ii) y/o catalizador (iii).

10 Se prefiere que los reactores de hidrotreamiento estén conectados de tal manera que no se elimine ningún componente de la mezcla de reacción que sale de un primer reactor (por ejemplo, un reactor que contiene catalizador (i)) antes de pasar la mezcla al siguiente reactor (por ejemplo, un reactor que contiene catalizador (ii)). De esta manera, hay un único sistema de hidrotreamiento cerrado (aparte de las entradas y salidas de los reactores) dividido a lo largo de más de un reactor. De manera similar, se prefiere que el producto que ha pasado a través de uno o más lechos de protección (véase a continuación) pase al/a los lecho(s) de hidrotreamiento sin la eliminación de subproductos u otros componentes. En general, todos los lechos de catalizador están preferiblemente conectados de esta manera.

15 La figura 1 ilustra un reactor de hidrotreamiento adecuado para su uso en el método de fabricación de la presente invención. El reactor 1 de hidrotreamiento contiene tres lechos de catalizador (lechos 2, 2' y 2''), que están opcionalmente separados mediante distribuidores de gas de extinción. El lecho 2 de catalizador está ubicado el más próximo a la entrada de materia prima biológica, y el lecho 2'' de catalizador está ubicado el más próximo a la salida, que está conectada a la línea 5. Al menos el lecho 2 contiene catalizador (i) descrito anteriormente (por ejemplo, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), al menos el lecho 2'' contiene catalizador (ii) descrito anteriormente (por ejemplo, NiW/zeolita/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y al menos un lecho contiene catalizador (i) en combinación con catalizador (ii). Por ejemplo, los lechos 2 y 2' contienen catalizadores (i) y (ii), siendo la proporción de catalizador (ii) en el lecho 2' superior a la del lecho 2. Razones de contenido adecuadas son el 70-99 (catalizador (i)):1-30 % en masa (catalizador (ii)) y el 30-70:30-70 % en masa para los lechos 2 y 2' respectivamente. La proporción de catalizador (ii) en el lecho 2'' es aún superior (por ejemplo, el 85-100 % en masa), preferiblemente del 100 % en masa.

20 La línea 3 suministra la materia prima al reactor 1, mientras que la línea 4 suministra hidrógeno puro o un gas que contiene hidrógeno al reactor 1. La línea de hidrógeno 4 se conecta con la línea 3 de alimentación poco antes de que la línea de alimentación entre en el reactor 1, permitiendo así un mezclado previo de la materia prima e hidrógeno. En una realización alternativa, las líneas 3 y 4 están conectadas por separado con el reactor 1.

25 La línea 4 de suministro de hidrógeno se divide opcionalmente para formar una o más líneas de ramificación que se conectan con el reactor 1 aguas abajo de la entrada de materia prima. En la figura 1, líneas de gas de extinción opcionales están conectadas entre los lechos de catalizador para permitir el control del contenido en hidrógeno de los lechos de catalizador y el control de la temperatura de reactor.

30 Los catalizadores de HDO y multifuncionales (catalizadores (i) y (ii)) pueden beneficiarse de la adición de azufre antes de introducir la materia prima en el reactor. Un agente de sulfuración adecuado es disulfuro de dimetilo. Por otro lado, el rendimiento de un catalizador de HI (catalizador (iii)) puede potenciarse impidiendo que el catalizador entre en contacto con azufre. Por consiguiente, tal como se mencionó anteriormente, si un reactor de hidrotreamiento contiene un catalizador de HI, preferiblemente se proporcionan medios para impedir que el catalizador entre en contacto con azufre. Puede eliminarse azufre del reactor aguas abajo de un catalizador de HDO/multifuncional pero aguas arriba de un catalizador de HI.

35 Una temperatura de reactor adecuada durante el hidrotreamiento es de 280-450 °C, preferiblemente de 350-420 °C y lo más preferiblemente de 350-390 °C. Una presión de reactor adecuada es de 10-250 bar, preferiblemente de 30-130 bar y lo más preferiblemente de 80-110 bar.

40 Los productos de hidrotreamiento se ven influidos por la tasa de alimentación de la materia prima. La velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de la materia prima puede ser de 0,1-5,0 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 0,2-0,8 h<sup>-1</sup> y lo más preferiblemente de 0,3-0,7 h<sup>-1</sup>. WHSV se define de la siguiente manera:

$$\text{WHSV} = V / m$$

45 donde "V" es la tasa de alimentación de la materia prima (g/h) y "m" es la masa del catalizador (g).

50 La razón de la cantidad de hidrógeno suministrada al/a los reactor(es) de hidrotreamiento con respecto a la cantidad de la materia prima suministrada al/a los reactor(es) también puede afectar a la reacción. Se prefiere que esta razón sea de 600-4000 NI/l (NI = litro normal), más preferiblemente de 1300-2200 NI/l.

La cantidad de hidrocarburos monoaromáticos puede controlarse mediante una selección apropiada de las condiciones de hidrot ratamiento. Por ejemplo, la cantidad de compuestos monoaromáticos puede aumentarse aumentando la temperatura de reactor de hidrot ratamiento. Reducir la presión de reactor también provoca un aumento en el contenido de compuestos monoaromáticos.

5 El procedimiento de la invención puede incluir etapas adicionales antes y/o después de la etapa de hidrot ratamiento. Tales etapas opcionales incluyen purificación de la materia prima y purificación del producto de hidrot ratamiento antes del fraccionamiento.

10 La materia prima puede purificarse mediante evaporación. Esto puede lograrse en una o más etapas. En el caso en el que se emplean dos o más evaporadores, normalmente la temperatura se aumenta sucesivamente desde el primero hasta el segundo y posteriores evaporadores. En una realización, la materia prima se calienta hasta 110-230 °C a una presión de 40-80 mbar con el fin de eliminar compuestos ligeros tales como agua e hidrocarburos de cadena corta. En otra realización, se emplean dos evaporadores, funcionando el primer evaporador (por ejemplo, un evaporador de película delgada) a 150-230 °C y 40-80 mbar, y funcionando el segundo evaporador a 300-390 °C y 0,01-15 mbar. En una realización adicional, se emplean tres evaporadores, funcionando el primer evaporador a 150-230 °C y 40-80 mbar, funcionando el segundo evaporador a 200-280 °C y aproximadamente 2-3 mbar, y funcionando el tercer evaporador a 250-360 °C y aproximadamente 0,3 mbar. Estas realizaciones son particularmente adecuadas para la purificación de tall oil en bruto. El residuo del primer evaporador se alimenta al segundo evaporador, y el destilado del segundo evaporador se alimenta al tercer evaporador. El uso de una etapa de evaporación inicial permite realizar la ebullición en la etapa posterior de una manera controlada ya que los compuestos de bajo punto de ebullición se eliminan en la primera etapa.

25 Antes del hidrot ratamiento, puede hacerse pasar la materia prima a través de una o más unidades de protección junto con hidrógeno con el fin de eliminar sustancias peligrosas tales como residuos de metales, protegiendo así los catalizadores de hidrot ratamiento frente al envenenamiento y ensuciamiento. Para ello, las unidades de protección pueden comprender un catalizador de H<sub>2</sub>O y/o multifuncional dispuesto en uno o más lechos. Estos catalizadores son tal como se describieron anteriormente para la etapa de hidrot ratamiento, siendo la diferencia que los catalizadores usados en la(s) unidad(es) de protección tienen normalmente una actividad inferior; por ejemplo, un catalizador de NiMo usado en una unidad de protección tiene una actividad de hidrogenación relativamente baja.

30 Las unidades de protección están normalmente separadas del/de los reactor(es) de hidrot ratamiento. Sin embargo, es posible incluir uno o más lechos de protección aguas arriba del/de los lecho(s) de catalizador de hidrot ratamiento en la misma unidad (recipiente de presión).

35 La composición sometida a hidrot ratamiento puede enfriarse y compuestos gaseosos ligeros tales como agua, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono pueden eliminarse de la composición. Los gases eliminados pueden hacerse pasar a través de un lavador químico de amina con el fin de separar sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de los gases restantes. El hidrógeno puede separarse y volver a usarse como gas de extinción en el reactor de hidrot ratamiento.

40 La composición de la invención se aísla mediante fraccionamiento de la composición sometida a hidrot ratamiento, preferiblemente tras la eliminación de gases tal como se describió anteriormente. El fraccionamiento separa la composición de la invención de hidrocarburos relativamente pesados tales como aquellos en el rango de combustible diésel. La etapa de fraccionamiento aprovecha normalmente las propiedades de destilación comentadas anteriormente. La composición puede destilarse dentro del intervalo de temperatura de 30-210 °C, preferiblemente de 40-200 °C.

45 La composición de la invención puede usarse como biocombustible puro o como componente renovable de un combustible. La composición es muy particularmente adecuada para su uso como sustituto de nafta de petróleo. La composición puede combinarse con un combustible derivado de petróleo tal como nafta de petróleo o gasolina de petróleo con el fin de reducir la proporción de componentes no renovables. De manera adicional o alternativa, la composición puede combinarse con etanol, que puede ser bioetanol (es decir producido a partir de una fuente renovable). Otros compuestos que pueden incluirse en una combinación de combustible junto con la composición de la invención incluyen compuestos que contienen oxígeno tales como alcoholes superiores (C<sub>3-8</sub>) (por ejemplo, isobutanol) y éteres (por ejemplo, etil terc-butil éter). Una combinación de combustible también puede contener hidrocarburos adicionales tales como butano.

50 Una combinación de combustible puede contener la composición de la invención en diversas cantidades dependiendo de las propiedades deseadas de la combinación y la identidad de los otros componentes de la combinación. Por ejemplo, una combinación de combustible puede contener la composición en una cantidad del 2-85 % en vol., preferiblemente del 3-25 % en vol. Puede contenerse etanol en la combinación de combustible en una cantidad de hasta el 85 % en vol., preferiblemente el 60-85 % en vol., más preferiblemente el 70-85 % en vol. y lo más preferiblemente el 75-85 % en vol. La combinación de combustible también puede contener hasta el 2 % en vol. de alcoholes superiores (C<sub>3-8</sub>).

En una realización, una combinación de combustible comprende el 2-25 % en vol. de la composición de la invención, el 75-85 % en vol. de etanol, el 1-5 % en vol. de compuestos de éter que comprenden cinco o más átomos de carbono (por ejemplo, etil terc-butil éter) y hasta el 2 % en vol. de alcoholes superiores (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>) (por ejemplo, isobutanol), siendo la cantidad total de butano contenido en la combinación de combustible del 2-10 % en vol. La combinación puede contener adicionalmente el 0,5-2 % en vol. de metanol, y la combinación puede contener gasolina de petróleo y/o nafta de petróleo, preferiblemente en una pequeña cantidad.

En otra realización, una combinación de combustible comprende el 2-25 % en vol. de la composición de la invención y el 75-86 % en vol. en total de etanol y alcoholes superiores (C<sub>3-8</sub>), siendo la cantidad de alcoholes superiores de hasta el 2 % en vol., y siendo la cantidad total de butano contenido en la combinación del 2-10 % en vol. La combinación puede contener adicionalmente uno o más de gasolina de petróleo, nafta de petróleo, el 0,5-2 % en vol. de metanol, y compuestos de éter que comprenden cinco o más átomos de carbono, preferiblemente en cantidades pequeñas. Puede no necesitarse butano adicional si la composición de la invención contiene una cantidad suficiente de butano.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Se produjo una composición de hidrocarburos sometiendo tall oil en bruto a un tratamiento de hidrotratamiento. El tall oil en bruto se originó a partir de jabón de tall oil obtenido a partir de digestión química de una mezcla de madera blanda del norte (pino y abeto) y abedul. El tall oil en bruto contenía el 51 % en masa de ácidos grasos, el 26 % en masa de ácidos resínicos y el 23 % en masa de compuestos neutros.

Se purificó el tall oil en bruto mediante un procedimiento de evaporación en tres etapas para eliminar el 4 % del tall oil como fracción ligera y el 6 % del tall oil como fracción de alquitrán pesada. Se alimentó el tall oil purificado a un sistema de reactor piloto junto con hidrógeno. El sistema de reactor piloto contenía una unidad de protección que tenía dos capas de catalizador dispuestas en serie. Las capas de catalizador contenían, cada una, Ni, Mo y W como metales activos y SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como materiales de soporte y eliminadores de metales.

Desde la unidad de protección, se hizo pasar la composición a un reactor de hidrotratamiento junto con hidrógeno. El reactor de hidrotratamiento comprendía cuatro lechos de catalizador de una sola capa a través de los cuales se hizo pasar la mezcla de reacción de una manera en serie. Las composiciones de los lechos de catalizador se detallan en la tabla 1 a continuación. También se introdujo hidrógeno entre las capas de catalizador.

Tabla 1

N.º de lecho de catalizador	NiW/zeolita/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en masa)	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en masa)
1	20	80
2	90	10
3	95	5
4	100	0

Las condiciones de hidrotratamiento se detallan en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

WHSV	0,60
Tasa de alimentación de H <sub>2</sub> /CTO (NI/I)	1480
Presión (bar)	90
Temperatura (°C)	365

Se hizo pasar la composición sometida a hidrotratamiento a un separador para la eliminación de agua y gases ligeros. Después se hizo pasar la composición a un fraccionador, en el que se recogió una fracción que se destilaba en el intervalo de temperatura de 80-190 °C. La tabla 3 a continuación detalla las cantidades de los diversos componentes del destilado, determinados mediante cromatografía de gases. (ASTM D6729, cromatografía de gases de alta resolución, capilar, de 100 metros).

Tabla 3

Componente	Contenido (%en masa)
Alcanos lineales C <sub>4-12</sub>	15,9
Alcanos lineales C <sub>5-9</sub>	15,9
Alcanos lineales C <sub>6-9</sub>	15,6
Alcanos ramificados C <sub>4-12</sub>	34,3

## ES 2 633 846 T3

Alcanos ramificados C <sub>5-11</sub>	34,3
Alcanos ramificados C <sub>6-10</sub>	33,5
Cicloalcanos C <sub>5-12</sub>	41,2
Cicloalcanos C <sub>6-10</sub>	40,9
Cicloalcanos C <sub>6-9</sub>	39,7
Hidrocarburos aromáticos C <sub>6-12</sub>	6,1
Hidrocarburos aromáticos C <sub>6-10</sub>	5,9
Hidrocarburos aromáticos C <sub>7-10</sub>	5,5
Alcanos lineales C <sub>4-12</sub> + Alcanos ramificados C <sub>4-12</sub>	50,2
Alcanos lineales C <sub>4-12</sub> + Alcanos ramificados C <sub>4-12</sub> + Cicloalcanos C <sub>5-12</sub> + Hidrocarburos aromáticos C <sub>6-12</sub>	97,5
Alquenos	0,2
Oxigenatos	<0,1

La densidad de la composición era de 740 kg/m<sup>3</sup> cuando se midió a 15 °C usando el método de la norma EN ISO 3675.

- 5 El punto de ebullición inicial de la composición era de 84,6 °C, el 10 % en vol. de la composición se destiló a temperaturas de hasta 98,4 °C, el 50 % en vol. de la composición se destiló a temperaturas de hasta 115,9 °C, el 90 % en vol. de la composición se destiló a temperaturas de hasta 146,2 °C, y la temperatura de corte (punto de ebullición final) era de 185,7 °C.

## REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende el 8-30 % en masa de alcanos lineales  $C_{4-12}$ , el 20-50 % en masa de alcanos ramificados  $C_{4-12}$ , el 25-60 % en masa de cicloalcanos  $C_{5-12}$ , el 1-25 % en masa de hidrocarburos aromáticos  $C_{6-12}$ , no más del 1 % en masa de alquenos, y no más del 0,5 % en masa en total de compuestos que contienen oxígeno;
- 5
- en la que la cantidad total de alcanos  $C_{4-12}$  es del 40-70 % en masa, y la cantidad total de alcanos  $C_{4-12}$ , cicloalcanos  $C_{5-12}$  e hidrocarburos aromáticos  $C_{6-12}$  es de al menos el 95 % en masa; y
- 10
- en la que las cantidades se basan en la masa de la composición.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que:
- 15
- la cantidad de alcanos lineales  $C_{4-12}$  es del 10-20 % en masa, y/o
- la cantidad de alcanos ramificados  $C_{4-12}$  es del 20-40 % en masa, y/o
- 20
- la cantidad de cicloalcanos  $C_{5-12}$  es del 30-50 % en masa, y/o
- la cantidad de hidrocarburos aromáticos  $C_{6-12}$  es del 2-15 % en masa.
3. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que:
- 25
- los alcanos lineales son alcanos lineales  $C_{5-10}$ , y/o
- los alcanos ramificados son alcanos ramificados  $C_{5-11}$ , y/o
- 30
- los cicloalcanos son cicloalcanos  $C_{6-10}$ , y/o
- los hidrocarburos aromáticos son hidrocarburos aromáticos  $C_{6-10}$ .
4. Método para producir una composición según se define en cualquier reivindicación anterior, que comprende las etapas de:
- 35
- (i) someter a hidrotratamiento una materia prima biológica usando uno o más catalizadores; y
- (ii) fraccionar el producto de la etapa (i).
- 40
5. Método según la reivindicación 4, en el que la materia prima biológica comprende un aceite vegetal y/o una grasa animal, o la materia prima biológica comprende al menos el 15 % en masa de ácidos grasos  $C_{12-18}$ , al menos el 15 % en masa de ácidos resínicos y al menos el 10 % en masa de compuestos neutros basándose en la masa de la materia prima.
- 45
6. Método según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que la etapa de hidrotratamiento se realiza usando uno o más catalizadores que comprenden, cada uno, uno o más metales seleccionados de metales del grupo VIA y el grupo VIII y uno o más materiales de soporte seleccionados de zeolita, alúmina, zeolita-alúmina, alúmina-sílice, alúmina-sílice-zeolita y carbón activado, seleccionándose preferiblemente los metales de Mo, W, Co, Ni, Pt y Pd.
- 50
7. Método según la reivindicación 6, en el que la etapa de hidrotratamiento se realiza usando uno o ambos de los siguientes catalizadores (i) y (ii), y opcionalmente el siguiente catalizador (iii):
- 55
- (i) un catalizador que comprende  $MoO_3$ , uno o ambos de CoO y NiO, y uno o más materiales de soporte;
- (ii) un catalizador que comprende NiW y uno o más materiales de soporte;
- (iii) un catalizador que comprende un metal del grupo VIII y/o un tamiz molecular;
- 60
- en el que los materiales de soporte se seleccionan de zeolita, alúmina, zeolita-alúmina, alúmina-sílice, alúmina-sílice-zeolita y carbón activado.
8. Método según la reivindicación 7, en el que:
- 65
- la etapa de hidrotratamiento se realiza usando uno o más reactores que comprenden cada uno catalizadores (i) y (ii), o

la etapa de hidrotratamiento se realiza usando dos o más reactores, comprendiendo al menos un reactor catalizador (i) y comprendiendo al menos otro reactor catalizador (ii) y/o catalizador (iii).

- 5 9. Método según la reivindicación 8, en el que la etapa de hidrotratamiento se realiza usando un reactor que comprende catalizadores (i) y (ii) y que comprende dos o tres lechos de catalizador en los que la proporción de catalizador (ii) aumenta al moverse entre ellos en el sentido de flujo, conteniendo el primer lecho únicamente catalizador (i) o una mezcla de catalizadores (i) y (ii) en una primera razón de masas, conteniendo el segundo lecho una mezcla de catalizadores (i) y (ii) en una segunda razón de masas, y conteniendo el tercer lecho opcional una mezcla de catalizadores (i) y (ii) en una tercera razón de masas o conteniendo únicamente catalizador (ii), en el que la segunda razón de masas es menor que la primera razón de masas y la tercera razón de masas es menor que la segunda razón de masas.
- 10
- 15 10. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 como combustible o un componente de combustible.
11. Combinación de combustible que comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
- 20 12. Combinación de combustible según la reivindicación 11, en la que la cantidad de la composición es del 2-85 % en vol., preferiblemente el 5-25 % en vol., basándose en el volumen de la combinación de combustible.
- 25 13. Combinación de combustible según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, que comprende además un combustible derivado de petróleo, en la que el combustible derivado de petróleo es preferiblemente nafta de petróleo y/o gasolina de petróleo.
- 30 14. Combinación de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 11-13, que comprende además etanol, en la que la cantidad de etanol es preferiblemente de hasta el 85 % en vol. basándose en el volumen de la combinación de combustible.
- 35 15. Combinación de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, que comprende además al menos uno de butano, isobutanol y etil terc-butil éter.
16. Combinación de combustible según cualquiera de las reivindicaciones 11-15, que comprende el 2-25 % en vol. de la composición, el 75-85 % en vol. de etanol, el 1-5 % en vol. de compuestos de éter que contienen cinco o más átomos de carbono, hasta el 2 % en vol. de alcoholes superiores C<sub>3-8</sub>, y el 2-10 % en vol. de butano.

Figura 1

