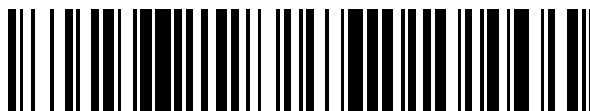


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 369**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.12.2015** **E 15202930 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019** **EP 3187570**

54 Título: **Método para producir una mezcla de combustible**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.06.2020

73 Titular/es:
NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo , FI

72 Inventor/es:
KIISKI, ULLA;
LINDBLAD, MARINA;
MYLLYOJA, JUKKA y
KARVO, ANNA

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 767 369 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 mezcla de combustible

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al uso de una composición de biohidrocarburos como material de ajuste de DVPE (equivalente de presión de vapor seco). El biohidrocarburo se produce a partir de una fuente de carbono renovable.

10 **Técnica anterior**

El DVPE (equivalente de presión de vapor seco) es un parámetro que indica la facilidad de uso de un combustible en diversas condiciones de temperatura. Cuanto mayor sea el DVPE, mayor es la tendencia a la volatilización del combustible con el efecto de que aumenta la pérdida por evaporación del combustible y la contaminación ambiental a temperaturas elevadas. En consecuencia, el DVPE es un parámetro especialmente relevante para los combustibles ligeros, tales como gasolina. Aparentemente, el combustible de verano y el combustible designado para países en los que predominan las altas temperaturas deben tener un DVPE más bajo que el combustible de invierno.

20 Dado que los componentes volátiles del combustible ligero generalmente están disponibles en grandes cantidades, es un deseo general incorporar el mismo al combustible en grandes cantidades, hasta un nivel que cumpla con los requisitos respectivos del mercado objetivo. En otras palabras, los combustibles convencionales (fósiles) se producen cerca de los límites de requisitos de DVPE respectivos, de modo que no hay mucha tolerancia para los materiales que aumentan el DVPE.

25 Etanol, que hoy en día se agrega regularmente al combustible como material renovable (material basado en una fuente de carbono renovable), como material neto tiene un DVPE muy bajo de aproximadamente 16 kPa a 37,8 °C (Owen K., Coley T., Automotive fuels reference book, 2a ed., 1995). Sin embargo, cuando se mezcla con combustible convencional, tiene el efecto de aumentar significativamente el DVPE, especialmente en el intervalo de mezcla de 0,1 a 30 % en volumen. Es decir, incluso las cantidades más pequeñas de etanol conducen a un aumento significativo del DVPE de los combustibles fósiles, mientras que el DVPE permanece casi constante en un intervalo de aproximadamente 5 a 10 % en volumen, y luego disminuye nuevamente al aumentar el contenido de etanol (véase la Figura 1).

35 La adición de etanol, que es deseable en vista de aumentar el contenido renovable de combustible, por lo tanto da como resultado problemas con respecto al DVPE. La técnica anterior propone varios enfoques para resolver este problema.

40 El documento EP 1 252 268 B1 desvela un componente que contiene oxígeno como material para ajustar el DVPE de una composición de combustible que contiene hasta 20 % en volumen de etanol. El componente que contiene oxígeno es preferentemente un alcohol distinto del etanol.

45 El documento US 5,015,356 B desvela la eliminación de componentes pesados y ligeros del combustible convencional para dar combustible que contiene principalmente alcanos C6-10. Por tanto, el DVPE se reduce, lo que permite la adición de etanol.

50 El documento US 7,981,170 B1 desvela una mezcla de combustible que contiene al menos 2 corrientes de hidrocarburos y 1 corriente oxigenada (por ejemplo, etanol), en la que el contenido total de alcohol es > 5,0 % en volumen con la intención de evitar la adición de MTBE como un componente oxigenado. Las mezclas permiten la adición de etanol sin dejar de cumplir con los requisitos reglamentarios con respecto al DVPE.

55 Adicionalmente, el documento US 2002/035802 A1 desvela una composición de combustible para motor de encendido por chispa que consiste esencialmente en un componente de hidrocarburo, un alcohol de calidad de combustible y un codisolvente están presentes en cantidades seleccionadas para proporcionar un DVPE máximo de 15 psi (1 atm.). El documento US 2003/154649 A1 desvela un método para reducir la presión de vapor de una mezcla de combustible de motor a base de hidrocarburos C3 a C12 que contiene etanol.

60 El documento US 2013/237728 A1 desvela un método para convertir oxigenados de biomasa en combustibles de hidrocarburos que comprenden hidrogenación, condensación y pulido.

El documento US 2006/101712 A1 se refiere a combustibles ecológicos, en particular, que comprenden menos de o igual a aproximadamente 1 por ciento en volumen de líquido de hidrocarburos aromáticos.

65 El documento WO 2014/161736 A1 desvela una mezcla de combustible que comprende un combustible renovable compatible con combustibles de petróleo y con etanol.

Divulgación de la invención

Los enfoques de la técnica anterior, sin embargo, todavía se enfrentan con algunos problemas.

- 5 El enfoque seleccionado por el documento EP 1 252 268 B1 aumenta el contenido total de compuestos oxigenados y requiere la adición de compuestos específicos que tienden a aumentar los costes.

10 Los enfoques de los documentos US 5.015.356 B y US 7.981.170 B1 se basan en el hecho de que algunas corrientes de hidrocarburos de refinado de combustible o subdestilados de las mismas tienen un DVPE bajo. Por tanto, combinando adecuadamente estas (sub)corrientes, es posible proporcionar una composición de base de combustible que tolera la adición de etanol. Sin embargo, utilizando este enfoque, el contenido de material renovable en el combustible sigue siendo el mismo y, además, las (sub)corrientes que no son utilizables en estos enfoques permanecen como un material de bajo valor de origen fósil. Por tanto, estos enfoques reducen efectivamente el contenido de combustibles fósiles en la gasolina, mientras se obtienen grandes cantidades de subproductos fósiles de valor BAJO (y, por lo tanto, baratos) que luego se utilizan para otras aplicaciones en lugar de materiales renovables más caros.

20 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es aumentar el contenido de material renovable en EL combustible mientras se siguen cumpliendo los requisitos reglamentarios para EL DVPE. Además, la presente invención tiene como objetivo cumplir estos requisitos cuando se usa combustible fósil convencional (que no contiene oxígeno) como material base, para facilitar la producción paralela de combustible fósil y combustible modificado con bioetanol en la misma planta mientras se obtienen propiedades similares (al menos UN DVPE similar) para ambos combustibles.

25 La presente invención resuelve estos problemas al proporcionar un material de ajuste de DVPE renovable que está disponible de fuentes renovables en grandes cantidades y permite el ajuste de DVPE en combustibles que contienen etanol en un amplio intervalo de contenido.

30 La presente invención se refiere a un método para producir un combustible ligero como se define en la reivindicación 1. Otros desarrollos beneficiosos se exponen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

35 La figura 1 es un diagrama que muestra el cambio de DVPE del combustible fósil convencional con la adición de etanol

La figura 2 es un diagrama que muestra los efectos de reducción de DVPE logrados en mezclas de combustible que contienen el material de ajuste de DVPE de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención se refiere a un método para producir una composición de combustible ligero (preferentemente una composición de gasolina) que comprende combustible fósil, etanol y un material de ajuste de DVPE, en el que el material de ajuste del DVPE es una composición de biohidrocarburo.

45 En la presente invención, la expresión composición de biohidrocarburos significa una composición de hidrocarburo derivada de una fuente renovable. En particular, significa que los átomos de carbono de la composición de hidrocarburo derivan de una fuente de carbono renovable. Dicha fuente de carbono renovable incluye todo tipo de aceites y grasas (de origen biológico) (por ejemplo, aceites/grasas vegetales, aceites/grasas animales), material a base de madera (por ejemplo, celulosa, lignocelulosa), azúcares, etc. En la presente invención, la materia prima obtenida de una fuente biológica contiene ácido levulínico o un derivado del mismo.

La expresión combustible ligero (composición) se refiere a un combustible (composición) que tiene un punto de ebullición final (según la norma EN ISO 3405) de, como máximo, 210 °C.

55 Muchos materiales renovables que están disponibles en una gran cantidad (principalmente aceites, grasas y materiales a base de madera) tienen una composición bastante bien definida. Por tanto, tratando adecuadamente el material renovable, es posible producir una composición de hidrocarburos que tiene una composición de producto bien definida, en particular una estrecha distribución del número de carbonos. Los inventores de la presente invención han descubierto, sorprendentemente, que los materiales renovables son una materia prima adecuada para composiciones de hidrocarburos que tienen propiedades bien definidas y que son adecuados para ajustar el DVPE de combustibles que contienen etanol, lo cual era difícil hasta ahora.

El etanol en la presente invención es, preferentemente, bioetanol.

65 Preferentemente, el material de ajuste de DVPE está contenido en el combustible ligero de la presente invención en una cantidad tal que se cumple la siguiente fórmula (1):

$$D_g \leq D_f + (1 - x) * (D_{fe} - D_f) \quad (1)$$

5 En la Fórmula (1), D_g es el DVPE del combustible ligero de la presente invención, D_{fe} es el DVPE de una mezcla (fe) del combustible fósil y el etanol, la mezcla (fe) que tiene un contenido de etanol (% en volumen) que es el mismo que el del combustible ligero de la presente invención, y D_f es el DVPE del combustible fósil solo, y x es 0,30 o más, preferentemente 0,35 o más, 0,40 o más, 0,50 o más, 0,60 o más, 0,70 o más, 0,80 o más, 0,90 o más, o 1,0 o más.

10 En la presente invención, El DVPE se mide de acuerdo con la norma EN 13016-1.

15 En la fórmula anterior (1), x es un factor de compensación e indica el grado de compensación alcanzado mediante la adición del material de ajuste de DVPE en relación con el aumento de DVPE causado por la adición de etanol al combustible fósil (crudo). De manera específica, el valor D_g indica el DVPE del combustible ligero de la presente invención, que contiene etanol en una cantidad específica (y % en volumen), combustible fósil y el material de ajuste de DVPE. D_{fe} indica el valor absoluto de DVPE de una composición que contiene el combustible fósil anterior y que tiene el mismo contenido de etanol (% en volumen). ($D_{fe}-D_f$) indica el aumento absoluto de DVPE que se produce al incluir el % en volumen de etanol en el combustible fósil anterior.

20 En consecuencia, un valor de $x = 0,5$ significa que el 50 % del aumento (absoluto) de DVPE causado por la adición de etanol al combustible fósil se compensa intercambiando una parte del combustible fósil por el material de ajuste de DVPE (de modo que el contenido relativo de etanol sigue siendo el mismo). Un valor de $x = 1,0$ significa compensación completa, es decir, el DVPE del combustible ligero de la presente invención es el mismo que el del combustible fósil solo. Un valor mayor que 1,0 significa que el DVPE del combustible ligero es incluso más bajo que el del combustible fósil solo.

25 En términos de valores absolutos, es preferible que el DVPE del combustible ligero, medido de acuerdo con la norma EN 13016-1, es inferior a 90 kPa, preferentemente inferior a 80,0 kPa, inferior a 75,0 kPa, inferior a 70,0 kPa, inferior a 69,0 kPa, inferior a 68,0 kPa, inferior a 67,0 kPa, inferior a 65,0 kPa o inferior a 63,0 kPa.

30 Para lograr los efectos de la invención, el contenido del material de ajuste de DVPE puede ser de 0,1 % en volumen o más, preferentemente 1,0 % en volumen o más, 3,0 % en volumen o más, 5,0 % en volumen o más, 7,0 % en volumen o más, 9,0 % en volumen o más, 15,0 % en volumen o más o 20,0 % en volumen o más. Adecuadamente, el contenido del material de ajuste de DVPE puede ser del 80 % en volumen o menos, 60 % en volumen o menos, 40 % en volumen o menos, 30 % en volumen o menos o 25 % en volumen o menos.

35 Aunque definir intervalos de contenido absoluto no es tan significativo como definir la disminución de DVPE en relación con el aumento causado por la adición de etanol, los intervalos mencionados anteriormente representan intervalos de adición habituales de la presente invención para combustibles que contienen 1-10 % en volumen de etanol. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el efecto de disminución de DVPE del material de ajuste de DVPE de la presente invención depende no solo del contenido de etanol sino también del tipo de combustible base (combustible fósil) utilizado.

40 En una realización de la presente invención, es preferible que el contenido de etanol en el combustible ligero sea de 0,1 en volumen o más, preferentemente 0,5 % en volumen o más, 1,0 % en volumen o más, 1,2 % en volumen o más, 1,6 % en volumen o más, 2,0 % en volumen o más, 3,0 % en volumen o más o 5,0 % en volumen o más. El contenido de etanol en el combustible ligero puede ser además del 40,0 % en volumen o menos, preferentemente 35,0 % en volumen o menos, 30,0 % en volumen o menos, 25,0 % en volumen o menos, 20,0 % en volumen o menos, 15,0 % en volumen o menos u 11,0 % en volumen o menos.

50 En otras palabras, el material de ajuste de DVPE de la presente invención es adecuado para un amplio intervalo de contenidos de etanol.

55 En una realización de la presente invención, el contenido de etanol en el combustible ligero puede ser de 0,1 por volumen o más, preferentemente 0,5 % en volumen o más, 1,0 % en volumen o más, 1,2 % en volumen o más o 1,6 % en volumen o más y, particularmente, 7,0 % en volumen o menos, preferentemente 6,0 % en volumen o menos, 5,5 % en volumen o menos, 5,0 % en volumen o menos, 4,0 % en volumen o menos, 3,5 % en volumen o menos u 3,0 % en volumen o menos.

60 Es decir, el material de ajuste de DVPE de la presente invención es particularmente adecuado para combustible que tiene un bajo contenido de etanol, donde hasta ahora el ajuste del valor de DVPE era muy difícil. Es decir, dado que el DVPE de un combustible que contiene pequeñas cantidades (en particular 0,1-7,0 % en volumen, más específicamente de 0,1 a 3,0 % en volumen) tiende a cambiar fuertemente incluso si solo ocurren cambios menores en el contenido de etanol, las propiedades de ajuste fino del material de ajuste de DVPE de la presente invención pueden ser de particular valor.

65 La composición de biohidrocarburos que constituye el material de ajuste de DVPE tiene, preferentemente, un

contenido de naftenos de 30 % en peso o más, preferentemente 35 % en peso o más, 40 % en peso o más, 45 % en peso o más, 50 % en peso o más o 52 % en peso o más. Aunque sin ninguna limitación en particular, el material de ajuste de DVPE puede tener un contenido de naftenos de 90 % en peso o menos, 80 % en peso o menos, 70 % en peso o menos o 66 % en peso o menos.

5 Los inventores de la presente invención descubrieron, sorprendentemente, que una gran cantidad de naftenos (hidrocarburos cíclicos) es beneficiosa para lograr la propiedad de ajuste de DVPE de la presente invención. Adicionalmente, los hidrocarburos que tienen un alto contenido de naftenos están disponibles a partir de materiales renovables a través de una gran variedad de rutas de producción.

10 La composición de biohidrocarburos puede tener un contenido de parafinas (alcanos no cíclicos) del 15 % en peso o más, preferentemente 20 % en peso o más, 25 % en peso o más, 30 % en peso o más o 32 % en peso o más. Adicionalmente, la composición de biohidrocarburos puede tener un contenido de parafinas de 70 % en peso o menos, preferentemente 60 % en peso o menos, 55 % en peso o menos, 50 % en peso o menos o 46 % en peso o menos. Aunque el contenido de parafinas no está particularmente limitado, se prefiere que las parafinas constituyan el principal grupo hidrocarbonado, aparte de los naftenos.

15 Es particularmente preferible que la suma de naftenos y parafinas en la composición de biohidrocarburos sea del 85 % en peso de más, preferentemente 90 % en peso o más o 95 % en peso o más de la composición de biohidrocarburos en total.

20 El contenido de compuestos aromáticos y/u olefinas en la composición de biohidrocarburos no está particularmente limitado, pero se prefiere que al menos el contenido de olefinas sea bastante bajo. Preferentemente, la composición de biohidrocarburos tiene un contenido de aromáticos de 35,0 % en peso o menos, preferentemente 30,0 % en peso o menos, 25,0 % en peso o menos, 20,0 % en peso o menos, 15,0 % en peso o menos, 10,0 % en peso o menos, 7,0 % en peso o menos, 6,0 % en peso o menos, 5,0 % en peso o menos, 4,0 % en peso o menos, 3,0 % en peso o menos, 2,5 % en peso o menos, 2,0 % en peso o menos o 1,6 % en peso o menos. El contenido de olefinas es, preferentemente, del 12,0 % en peso o menos, preferentemente 8,0 % en peso o menos, 5,0 % en peso o menos, 4,0 % en peso o menos, 3,5 % en peso o menos o 3,0 % en peso o menos. Aunque el contenido de aromáticos y olefinas no tiene una influencia decisiva en la propiedad de ajuste de DVPE de la composición de biohidrocarburos, un bajo contenido de aromáticos y olefinas permite intervalos de adición más amplios de la composición de biohidrocarburos al combustible fósil, dado que los requisitos reglamentarios a menudo establecen un límite superior para estos componentes. Por otro lado, un alto contenido de aromáticos es adecuado para aumentar el nivel de octanaje. En consecuencia, los altos contenidos de aromáticos pueden ser favorables en algunos casos. El contenido de aromáticos puede estar influido, entre otros, por la temperatura en el tratamiento HDO.

25 Adicionalmente, se prefiere que la composición de biohidrocarburos en la presente invención contenga principalmente hidrocarburos que tengan un número de carbonos en el intervalo de 5 a 12, preferentemente 6 o más, más preferentemente 7 o más, incluso más preferentemente 8 o más, y preferentemente 11 o menos, más preferentemente 10 o menos. Con contener principalmente hidrocarburos en los intervalos mencionados anteriormente, se entiende que los hidrocarburos que tienen un número de carbonos en el intervalo establecido representan al menos el 75 % en peso, preferentemente al menos el 80 % en peso, más preferentemente, al menos el 90 % en peso, incluso más preferentemente al menos 95 % en peso, o al menos 97 % en peso de toda la composición de hidrocarburos.

30 Se ha descubierto que los hidrocarburos que tienen números de carbono en los intervalos identificados anteriormente tienen un fuerte efecto de ajuste de DVPE. Adicionalmente, las composiciones de hidrocarburos que tienen distribuciones de número de carbono bien definidas (y estrechas) están fácilmente disponibles a partir de material renovable dependiendo del método de producción real sin la necesidad de complicadas operaciones de destilación fraccionada y mezcla.

35 En la presente invención, el contenido de parafinas, naftenos, aromáticos y/u olefinas, así como la distribución del número de carbonos de los mismos, pueden determinarse usando cualquier método adecuado. Por ejemplo, los contenidos relativos de hidrocarburos pueden detectarse con GC-FID (cromatografía de gases - detector de ionización de llama). Se puede suponer que los factores de respuesta de peso relativo en el análisis GC-FID para todos los hidrocarburos (excepto el benceno y el tolueno) son 1. Los contenidos de benceno, tolueno y otros aromáticos, así como el contenido de oxigenados, si está presente, puede determinarse utilizando métodos estándar (por ejemplo, las normas EN12177, EN 13132).

40 La composición de biohidrocarburos de la presente invención se obtiene sometiendo una composición de bioprecursor que contiene oxígeno a un tratamiento de hidrodeseoxigenación (HDO).

45 La mayoría de las fuentes de carbono renovables contienen una cantidad significativa de oxígeno. Por tanto, antes de usar una composición precursora (obtenida pretratando opcionalmente una materia prima renovable) como una composición de biohidrocarburos de la presente invención, Es necesario eliminar el oxígeno. La forma más conveniente de hacer esto es una reacción de HDO (hidrodeseoxigenación) usando hidrógeno y un catalizador de la

HDO.

La composición bioprecursora se obtiene sometiendo una materia prima obtenida de una fuente renovable a al menos una reacción de acoplamiento de C-C. En muchos casos, las materias primas renovables tienen un número
5 de carbonos que no es adecuado para los fines de la presente invención. A este respecto, el "número de carbono" de la materia prima en el presente documento se relaciona con el número de carbonos en la molécula conectada con enlaces C-C, ya que esto refleja el número de carbonos del hidrocarburo después de una reacción de HDO.

De manera específica, las materias primas derivadas de la madera, que está disponible en grandes cantidades, tal
10 como celulosa o lignocelulosa, a menudo dan como resultado materias primas (material preprocesado) que tienen un número de carbonos de 4 a 6.

En consecuencia, se lleva a cabo una reacción de acoplamiento de C-C para llevar el número de carbonos a intervalos que son más adecuados para el propósito de la presente invención (en particular de 8 a 10). Los métodos
15 específicos se describirán más adelante.

La composición de biohidrocarburos deriva de una materia prima que contiene un cetoácido o un derivado del mismo que deriva de una fuente renovable. El cetoácido o el derivado del mismo es ácido levulínico (número de carbonos:
20 5) o un derivado del mismo.

El ácido levulínico está disponible en grandes cantidades a partir de material lignocelulósico, lo que lo convierte en un buen candidato para una materia prima para la composición de biohidrocarburos de la presente invención. Adicionalmente, la presencia de un grupo ceto y un grupo ácido (o grupo aldehído) en un cetoácido permite una gran
25 variedad de reacciones de acoplamiento de C-C que producen longitudes de cadena de carbono bien definidas. Cuando se emplean β -, γ o δ -cetoácidos, la probabilidad de formación de estructuras de anillo durante las reacciones de acoplamiento de C-C es alta, que tiende a aumentar el contenido de naftenos en la composición de hidrocarburos. Además, la alta reactividad de estos compuestos tiende a producir compuestos cíclicos a altas temperaturas, es decir, HDO a alta temperatura de estas moléculas.

En el combustible ligero de la presente invención, el combustible fósil es, preferentemente, una fracción de hidrocarburos fósiles en la que el 90 % en peso de todos los hidrocarburos tiene un número de carbono en el
30 intervalo de 3 a 13. Es particularmente preferible que el combustible fósil sea una fracción de hidrocarburo que hierva en el intervalo de hasta 210 °C. El DVPE del combustible fósil puede estar en el intervalo de 50 a 90 kPa y es, preferentemente, 55 o más, 60 o más o 63 o más, más preferentemente de 75 kPa o menos, 70 kPa o menos o 67
35 kPa o menos.

El método de la presente invención comprende mezclar un combustible fósil, etanol y el material de ajuste del DVPE.

De acuerdo con una realización adicional, la presente invención proporciona un uso de una composición de biohidrocarburos como un material de ajuste de DVPE. Es preferible que el material de ajuste de DVPE tenga las
40 mismas propiedades y/o se produzca de la misma manera que el material de ajuste de DVPE contenido en el combustible ligero de la presente invención.

A continuación se presentarán detalles de los aspectos de la presente invención que se han mencionado anteriormente. A continuación, el término "cetoácido" se usa tanto para cetoácidos como para derivados de
45 cetoácidos.

Primero, se describirán algunos métodos para producir una composición de biohidrocarburos.

Un ejemplo de un método para producir la composición de biohidrocarburos en la presente invención que comprende las etapas de someter una materia prima que comprende al menos un cetoácido a una reacción de acoplamiento CC para producir un dímero cetoácido, y luego someter el dímero cetoácido al menos a una etapa de
50 hidroxidesoxigenación (HDO). Usando este método, se puede producir una composición de hidrocarburos que tiene una distribución de número de carbonos muy estrecha.

Como alternativa, el dímero de cetoácido mencionado anteriormente puede someterse a una reacción de acoplamiento de C-C adicional con un cetoácido (monómero). Esta reacción puede producir principalmente trímeros
55 cetoácidos.

La reacción de acoplamiento de C-C para producir dímeros cetoácidos se puede llevar a cabo utilizando una resina de intercambio iónico ácida como catalizador, opcionalmente en presencia de hidrógeno. La resina de intercambio iónico puede transportar un metal hidrogenante. Una etapa de separación puede seguir a la etapa de acoplamiento de C-C para la eliminación de eductos (por ejemplo, monómeros cetoácidos) y subproductos. Al menos, los dímeros cetoácidos (derivados) pueden someterse a una reacción de hidroxidesoxigenación (HDO) para obtener un producto
60 de HDO. El producto de HDO puede usarse como la composición de biohidrocarburos tal como es o puede someterse a separación (por ejemplo, destilación) para eliminar subproductos y eductos.
65

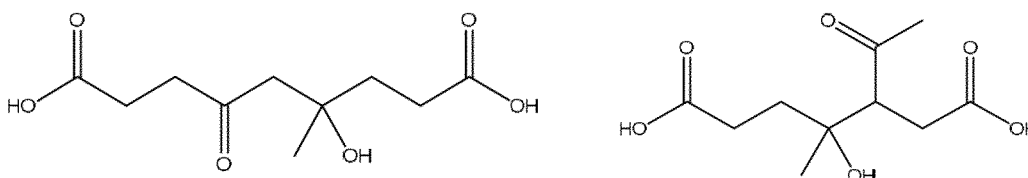
En la presente invención, el cetoácido empleado es un cetoácido que tiene un grupo ceto y un grupo ácido. El cetoácido puede emplearse en forma ácida o como derivado. Es decir, se puede emplear cualquier modificación del grupo -OH del grupo ácido (que da como resultado ésteres, amidas, anhídridos, por ejemplo) o del grupo =O del grupo ceto del grupo ácido (que da como resultado semi-acetales, acetales o lactonas, por ejemplo). Los derivados preferidos son aquellos seleccionados del grupo de ésteres del cetoácido y/o lactonas del cetoácido.

En la reacción de dimerización, el cetoácido (o derivado de cetoácido) sufre una reacción de acoplamiento de C-C con otro cetoácido (o derivado de cetoácido) presente en la materia prima para producir un dímero cetoácido. Los cetoácidos que participan en la reacción de acoplamiento de C-C pueden ser del mismo tipo que tengan la misma fórmula química o de un tipo diferente. En otras palabras, los dímeros pueden ser homodímeros o heterodímeros, pero son, preferentemente, homodímeros.

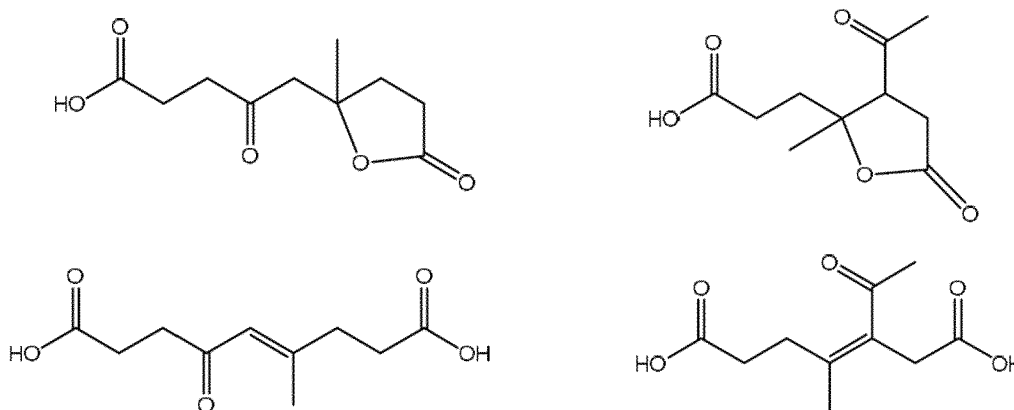
Dependiendo de las condiciones de reacción reales, el cetoácido puede sufrir diferentes reacciones de acoplamiento de C-C. En particular, las reacciones de acoplamiento de C-C pueden ser reacciones de cetonización o reacciones que se desarrollan a través de un intermedio enol o enolato. En consecuencia, las reacciones de acoplamiento de C-C pueden ser reacciones de tipo aldol y condensaciones, cetonizaciones, reacciones en las que el acoplamiento de C-C implica un alqueno, así como otras reacciones de dimerización.

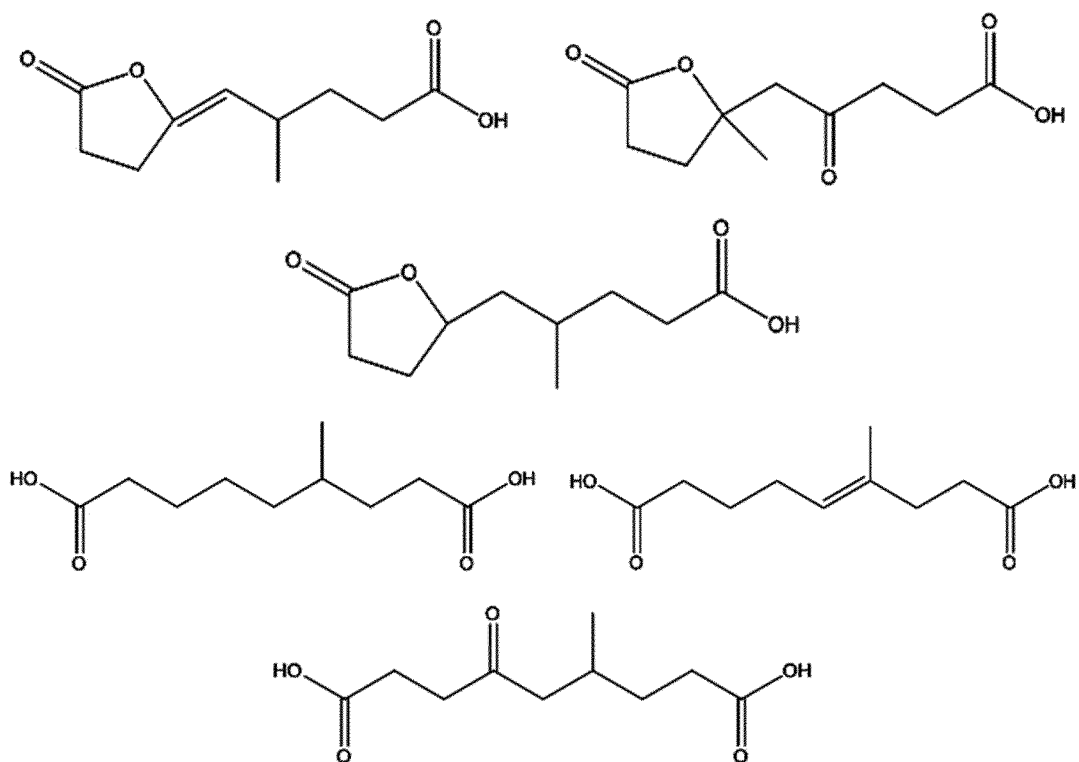
Adicionalmente, la descarboxilación y/o hidrogenación puede ocurrir durante o después de la reacción de acoplamiento de C-C, proporcionando así un derivado de dímero que tiene menos átomos de oxígeno y/o carbono que se espera de la reacción de acoplamiento de C-C solamente. La reacción de descarboxilación no requiere hidrógeno y elimina el oxígeno en forma de CO₂. Si el grupo carboxílico de un dímero LA se elimina como CO₂, el dímero LA puede producir un hidrocarburo C9 mientras se usa menos hidrógeno (que generalmente se produce a partir de una fuente fósil). En este caso, el potencial de reducción de GEI (gas de efecto invernadero) en comparación con el combustible fósil es de aproximadamente el 65 %, que es superior a lo requerido por las regulaciones actuales de la UE para nuevos biocombustibles. De manera adicional, si ambos grupos carboxílicos de un dímero LA intermedio se eliminan por descarboxilación (como CO₂), se forma una parafina C8 y el potencial de reducción de GHG calculado mejora a más del 70 %. Por tanto, la ruta de reacción de desoxigenación es importante para mejorar los potenciales calculados de reducción de GEI. Al controlar la ruta de reacción de desoxigenación, es posible controlar el potencial de reducción de GEI, lo cual es muy importante para el combustible de base biológica.

En vista de las rutas de reacción mencionadas anteriormente, el dímero cetoácido (derivado) incluye además todos los compuestos directamente obtenibles del dímero cetoácido por otras reacciones tales como lactonización, deshidroxilación o descarboxilación. Los ejemplos de dímeros cetoácidos de acuerdo con la invención se muestran mediante las siguientes fórmulas, utilizando dímeros de reacción aldo de ácido levulínico como ejemplos:



Dado que estos dímeros no son muy estables en las condiciones de reacción de la reacción de acoplamiento de C-C, estos dímeros sufren reacciones adicionales, tales como lactonización, deshidroxilación e hidrogenación parcial. Los ejemplos de derivados de dímero cetoácido de acuerdo con la invención se muestran mediante las siguientes fórmulas, utilizando dímeros de ácido levulínico como ejemplos:





5

10 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se considera que un catalizador de IER cataliza principalmente reacciones de condensación aldólica de cetoácidos. Cuando la reacción de acoplamiento de C-C se lleva a cabo utilizando β -, γ -, δ o ϵ -cetoácidos, los dímeros resultantes se someten fácilmente a lactonización en el procedimiento posterior.

15 Cuando se emplea un cetoácido C5 (como el ácido levulínico), los productos obtenidos por este método son particularmente adecuados como gasolina y/o combustible diésel (preferentemente después del fraccionamiento). De manera específica, en este caso, el método proporciona principalmente hidrocarburos que tienen de 8 a 10 átomos de carbono, en el que la mayoría del producto tiene 9 o 10 átomos de carbono.

20 Como reacción alternativa de acoplamiento de C-C con una materia prima de cetoácido, es posible utilizar un sistema de catalizador ácido sólido que comprende dos óxidos metálicos (diferentes), a saber, un primer óxido metálico y un segundo óxido metálico. Preferentemente, el sistema catalítico tiene un área superficial específica de 10 a 500 m²/g, y/o la cantidad total de los sitios ácidos del sistema catalizador oscila entre 30 y 500 μ mol/g.

25 El primer óxido metálico puede comprender un óxido de uno de W, Be, B, Mg, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Bi, La, Ce, Th, K y el segundo óxido metálico pueden comprender un óxido de uno de Zr, Ti, Si, Al, V, Cr o una combinación de estos. El primer óxido metálico puede estar soportado sobre un vehículo de óxido metálico, en el que el vehículo se selecciona preferentemente del grupo que consiste en óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de silicio, óxido de vanadio u óxido de cromo, preferentemente óxido de circonio u óxido de titanio.

30 De manera específica, el sistema catalítico puede comprender óxido de tungsteno u óxido de cerio soportado en un vehículo de óxido metálico, en el que el vehículo se selecciona preferentemente del grupo que consiste en óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de silicio, óxido de vanadio u óxido de cromo, preferentemente óxido de circonio u óxido de titanio.

35 La reacción o reacciones de acoplamiento de C-C que usan el sistema de catalizador ácido sólido pueden realizarse a una temperatura de 200-400 °C, preferentemente a 210-300 °C, más preferentemente a 220-280 °C y, lo más preferentemente, a 220-260 °C, y/o bajo una presión de 0,5-100 bares, preferentemente 1,0-50 bares, más preferentemente 1,0-20 bares (absoluto).

40 El sistema de catalizador ácido sólido (óxido) puede comprender además al menos un metal de hidrogenación, preferentemente seleccionado del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Elementos, preferentemente de Co, Ni, Ru, Rh, Pd y Pt.

45 Usando el sistema de catalizador ácido sólido que comprende el primer óxido metálico y el segundo óxido metálico, es posible producir oligómeros cetoácidos, en el que la mayoría de los oligómeros están presentes en forma de

dímeros y la mayoría del resto está presente en forma de trímeros. Por tanto, aunque el producto de reacción tiene una distribución del número de carbono ligeramente más amplia, este enfoque es preferible en vista de la eficiencia del procedimiento, ya que la reacción puede proceder a casi el 100 % de conversión. En consecuencia, la eliminación de eductos sin reaccionar no es necesaria o al menos es mucho más fácil.

5 Como alternativa adicional, la reacción de C-C puede llevarse a cabo utilizando una base como catalizador, es decir, someter el cetoácido a una o más reacciones de condensación catalizadas por bases.

10 Las reacciones de acoplamiento de C-C catalizadas por bases pueden realizarse a una temperatura de al menos 65 °C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 70 a 195 °C, más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 160 °C, incluso más preferentemente a una temperatura en el intervalo de 90 a 140 °C y, lo más preferentemente, a una temperatura en el intervalo de 100 a 120 °C. La base puede ser un hidróxido, carbonato o fosfato de un metal alcalino o alcalinotérreo, preferentemente un hidróxido, carbonato o fosfato de uno de Na, Li, Be, Mg, K, Ca, Sr o Ba, o una combinación de estos, más preferentemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio o una combinación de estos.

20 Preferentemente, el contenido de la base en la materia prima (es decir, el material líquido que se someterá a la reacción de acoplamiento de C-C) se ajusta de modo que el pH de la materia prima sea al menos 8,0, preferentemente al menos 10,0, más preferentemente al menos 12,0. Se puede usar una mezcla de al menos dos compuestos básicos como base.

25 La reacción de hidrodeshidrogenación (HDO) después de cualquier reacción de acoplamiento de C-C se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 200 °C o más, más preferentemente de 240 °C o más, 260 °C o más, 280 °C o más, 290 °C o más, 300 °C o más, 305 °C o más o 310 °C o más.

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.

30 Los presentes inventores han descubierto ahora, sorprendentemente, que mediante hidrogenación preliminar de los oligómeros/dímeros cetoácidos (ya sea como una etapa preliminar o en el curso de la reacción de acoplamiento de C-C), la oligomerización adicional se puede suprimir hasta cierto punto. Por tanto, la composición del producto puede controlarse utilizando esta medida.

35 El ácido levulínico es un γ -cetoácido que tiene 5 átomos de carbono y tiene un grupo CH_2 y un grupo CH_3 en la posición α del grupo ceto. Por tanto, como se ha descrito anteriormente, los efectos de la presente invención son particularmente pronunciados para el ácido levulínico y los productos resultantes son además muy adecuados como componentes de gasolina diésel y combustible de aviación. Además, el ácido levulínico está disponible a partir de fuentes renovables (de material lignocelulósico) en grandes cantidades y a costes razonables, por lo que es una molécula plataforma interesante para la producción de productos petroquímicos renovables.

40 El producto de reacción de acoplamiento de C-C puede fraccionarse para eliminar los posibles cetoácidos (monómeros) no reaccionados y otros componentes ligeros, tales como agua y el CO_2 formados en la reacción de acoplamiento de C-C. El cetoácido sin reaccionar puede reciclarse a la reacción de acoplamiento de C-C.

45 A menos que se indique explícitamente, los valores de presión en la presente invención se refieren a presiones absolutas. Adicionalmente, 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).

50 En el método para producir la composición de biohidrocarburos, el metal hidrogenante empleado en la etapa de hidrogenación/HDO y/o el metal hidrogenante opcionalmente transportado por el catalizador de acoplamiento de C-C puede seleccionarse de 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 dos o más de estos. Estos metales, en particular Pd, se ha descubierto que proporcionan buenas propiedades de hidrogenación y, en particular, es muy compatible con los requisitos de las reacciones de acoplamiento de C-C utilizando un IER.

55 Preferentemente, una reacción de acoplamiento de C-C usando un catalizador IER se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100-200 °C, preferentemente a 120-180 °C, más preferentemente 120-160 °C, más preferentemente 120-140 °C. Se ha descubierto que este intervalo de temperatura es particularmente adecuado para obtener un alto rendimiento de dímeros cetoácidos (o derivados de dímero) que son adecuados para usarse en la siguiente etapa del método.

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). En el presente documento, la materia prima incluye todo el material líquido alimentado al reactor, excluyendo el catalizador (sistema).

65

El cetoácido 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. Por ejemplo, el ácido levulínico se puede producir 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, titania, circonia, carbono o una combinación de los mismos. Un catalizador de HDO altamente preferible comprende NiMo sulfurado, que está preferentemente soportado en un óxido inorgánico, tal como alúmina.

15 El agua y los gases ligeros se pueden separar del producto de la HDO con cualquier medio convencional, tal como destilación. Después de la eliminación de agua y gases ligeros, el producto de la HDO puede fraccionarse en una o más fracciones.

20 El método puede llevarse 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. Adicionalmente, las etapas individuales del método 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. La etapa de acoplamiento de C-C y una etapa de hidrogenación preliminar opcional pueden llevarse a cabo en el mismo o en diferentes reactores, en la que, en el último caso, la etapa de hidrogenación preliminar también puede llevarse a cabo en el mismo reactor que la etapa de HDO (una después de la otra).

25 El producto de la etapa de HDO puede someterse a una etapa de isomerización en presencia de un catalizador de isomerización y, opcionalmente, hidrógeno. Tanto la etapa de hidrodeshidrogenación como la etapa de isomerización pueden llevarse a cabo en el mismo reactor. El catalizador de isomerización puede ser 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 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.

Ejemplos

35 Ejemplo 1

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 20 bares, el WHSV fue 0,2 h⁻¹ y la relación de flujo de hidrógeno a materia prima (materia prima líquida) fue de 1170 NI/l.

45 El producto de conversión obtenido después del reactor tubular contenía 44 % en peso de ácido levulínico no reaccionado (LA) y γ -valerolactona (GVL), 53 % en peso de dímeros y aproximadamente 2 % en peso de oligómeros. La LA sin reaccionar (+ GVL) así como los productos de reacción ligera (por ejemplo, CO₂) y el agua se separaron por destilación.

50 El producto de destilación que contiene los dímeros y oligómeros de LA se sometió a hidrogenación preliminar/HDO con un catalizador de Pd/C a 235 °C, WHSV 1/h, utilizando una presión del reactor de 50 bares y con una relación H₂/aceite de 700 NL H₂/l de aceite. El producto de conversión se hidrodeshidrogenó después a 310 °C, 80 bares, WHSV 0,5 y una relación de H₂/aceite de 2200.

El producto hidrogenado se ha destilado hasta el punto de ebullición final de 180 °C.

55 El producto de la HDO destilado (material de ajuste de DVPE) se mezcló con etanol y combustible fósil convencional (gasolina basada en fósiles sin oxígeno) para dar un combustible ligero (designado como E1D5) que tiene un contenido de etanol de 1 % en volumen y un contenido del material de ajuste de DVPE de 5 % en volumen.

Los resultados de la medición del DVPE (según la norma EN 13016-1) se muestran en la Tabla 1.

60 Adicionalmente, los resultados del análisis de hidrocarburos del material de ajuste del DVPE se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 1

65 A efectos de comparación, se midió el DVPE de un combustible (designado como E0) que consiste en el

combustible fósil convencional usado en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos de referencia 2 a 4

5 A efectos de comparación, se midió el DVPE de un combustible (designado como E1, E3, E10) que comprende el combustible fósil convencional usado en el Ejemplo 1 y 1 % en volumen, 3 % en volumen y 10 % en volumen de etanol, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 2 a 6

10 Se produjeron combustibles ligeros obtenidos mediante la mezcla del combustible fósil convencional utilizado en el Ejemplo 1, el material de ajuste de DVPE usado en el Ejemplo 1 y etanol en cantidades variables. Las composiciones, así como los resultados de la medición del DVPE se muestran en la Tabla 1.

15 Ejemplo 7

Se obtuvo un material de ajuste de DVPE usando la misma ruta en conversión que en el Ejemplo 1. Tras ello, el producto de destilación que contiene los dímeros y oligómeros LA se sometió a HDO en un reactor tubular a una presión de hidrógeno de 80 bares, una temperatura de 306 °C, WHSV de 0,3 h⁻¹, un catalizador de hidrogenación de NiMo sulfurado soportado en alúmina y una velocidad de flujo de hidrógeno en producto de conversión de 2100 NI/l.

La composición del material de ajuste de DVPE se analizó usando análisis de hidrocarburos GC/MS. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

25 Tabla 1: Composición y resultados de medición del DVPE

Ejemplo	Designación de combustible	Contenido de etanol	Contenido de material de ajuste de DVPE	DVPE (kPa)	factor comp. x
Ej. ref. 1	E0	0 % vol	0 % vol	66,0	--
Ej. ref. 2	E1	1 % vol	0 % vol	69,6	--
Ej. 1	E1D5	1 % vol	5 % vol	67,3	0,64
Ej. 2	E1D10	1 % vol	10 % vol	64,5	1,42
Ej. ref. 3	E3	3 % vol	0 % vol	72,0	--
Ej. 3	E3D5	3 % vol	5 % vol	69,4	0,43
Ej. 4	E3D10	3 % vol	10 % vol	66,9	0,85
Ej. ref. 4	E10	10 % vol	0 % vol	73,4	--
Ej. 5	E10D5	10 % vol	5 % vol	70,7	0,36
Ej. 6	E10D10	10 % vol	10 % vol	68,2	0,70

Los resultados de la Tabla 1 se ilustran adicionalmente en la figura 2. Tal como se puede observar, el incremento del DVPE inducido por etanol puede reducirse significativamente incluyendo 5 % en vol del material de ajuste del DVPE para 1 % en vol y 3 % en vol de etanol y se puede compensar añadiendo 10 % en vol. En el caso de un combustible de 10 % en vol de etanol, se puede esperar una adición de 15 % en volumen del material de ajuste de DVPE para compensar el aumento de DVPE inducido por etanol. En consecuencia, se ha demostrado que el material de ajuste de DVPE puede usarse adecuadamente para un ajuste fino del DVPE de combustible que tiene un contenido de etanol en un amplio intervalo.

35 Tabla 2: Análisis de hidrocarburos del material de ajuste de DVPE del Ejemplo 1

		Ejemplo 1
COMPOSICIÓN		
Parafinas	% en peso	46,2
Olefinas	% en peso	0,0
Oxigenados	% en peso	0,1
Dienos	% en peso	0,0
Naftenos	% en peso	52,5
Aromáticos	% en peso	1,2
DISTRIBUCIÓN		
C1-C7	% en peso	0,9
C8	% en peso	5,3
C9	% en peso	39,7
C10	% en peso	53,8
C11-C18	% en peso	0,4
Desconocido	% en peso	0,0

Tabla 3: Resultados del análisis de las composiciones de hidrocarburos del Ejemplo 7

		Ejemplo 7
COMPOSICIÓN		
Parafinas	% en peso	32,2
Olefinas	% en peso	<0,1
Oxigenados	% en peso	<0,1
Dienos	% en peso	<0,1
Naftenos	% en peso	66,2
Aromáticos	% en peso	1,5
DISTRIBUCIÓN		
C1-C7	% en peso	2,6
C8	% en peso	8,9
C9	% en peso	52,8
C10	% en peso	35,0
C11-C18	% en peso	0,7
Desconocido	% en peso	0,1

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un combustible ligero, comprendiendo el procedimiento

5 someter una materia prima obtenida de una fuente renovable a al menos una reacción de acoplamiento de C-C para obtener una composición bioprecursora que contenga oxígeno, en donde la materia prima obtenida de una fuente renovable contiene ácido levulínico o un derivado del mismo
10 someter la composición bioprecursora que contiene oxígeno a un tratamiento de hidrodesoxigenación (HDO) para obtener un material de ajuste del equivalente de la presión de vapor seco (DVPE) que es una composición de biohidrocarburos y mezclar un combustible fósil, etanol y el material de ajuste del equivalente a presión de vapor seco (DVPE).

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

15 el combustible fósil, el etanol y el material de ajuste del equivalente a presión de vapor seco (DVPE) se mezclan de manera que el contenido del material de ajuste del DVPE en el combustible ligero es del 0,1 % en volumen o más, preferentemente el 1,0 % en volumen o más, el 3,0 % en volumen o más, el 5,0 % en volumen o más, el 7,0 % en volumen o más, el 9,0 % en volumen o más, el 15,0 % en volumen o más o el 20,0 % en volumen o más.

3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que

20 el combustible fósil, el etanol y el material de ajuste del equivalente de presión de vapor seco (DVPE) se mezclan de manera que el contenido de etanol en el combustible ligero es del 0,1 % en volumen o más, preferentemente del 0,5 % en volumen o más, del 1,0 % en volumen o más, del 1,2 % en volumen o más, del 1,6 % en volumen o más, del 2,0 % en volumen o más, del 3,0 % en volumen o más, o del 5,0 % en volumen o más, y/o
25 el combustible fósil, el etanol y el material de ajuste del equivalente de presión de vapor seco (DVPE) se mezclan de tal manera que el contenido de etanol en el combustible ligero es del 40,0 % en volumen o menos, preferentemente del 35,0 % en volumen o menos, del 30,0 % en volumen o menos, del 25,0 % en volumen o menos, del 20,0 % en volumen o menos, del 15,0 % en volumen o menos, o del 11,0 % en volumen o menos.

4. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que

30 el combustible fósil, el etanol y el material de ajuste del equivalente de presión de vapor seco (DVPE) se mezclan de manera que el contenido de etanol en el combustible ligero es del 0,1 en volumen o más, preferentemente del 0,5 % en volumen o más, del 1,0 % en volumen o más, del 1,2 % en volumen o más, o del 1,6 % en volumen o más, y/o
35 el combustible fósil, el etanol y el material de ajuste del equivalente de presión de vapor seco (DVPE) se mezclan de tal manera que el contenido de etanol en el combustible ligero es del 7,0 % en volumen o menos, preferentemente del 6,0 % en volumen o menos, del 5,5 % en volumen o menos, del 5,0 % en volumen o menos, del 4,0 % en volumen o menos, del 3,5 % en volumen o menos, o del 3,0 % en volumen o menos.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que

40 el combustible fósil es una fracción de hidrocarburos fósiles, en el que el 90 % en peso de todos los hidrocarburos tienen un número de carbono en el intervalo de 3 a 13.

FIG. 1

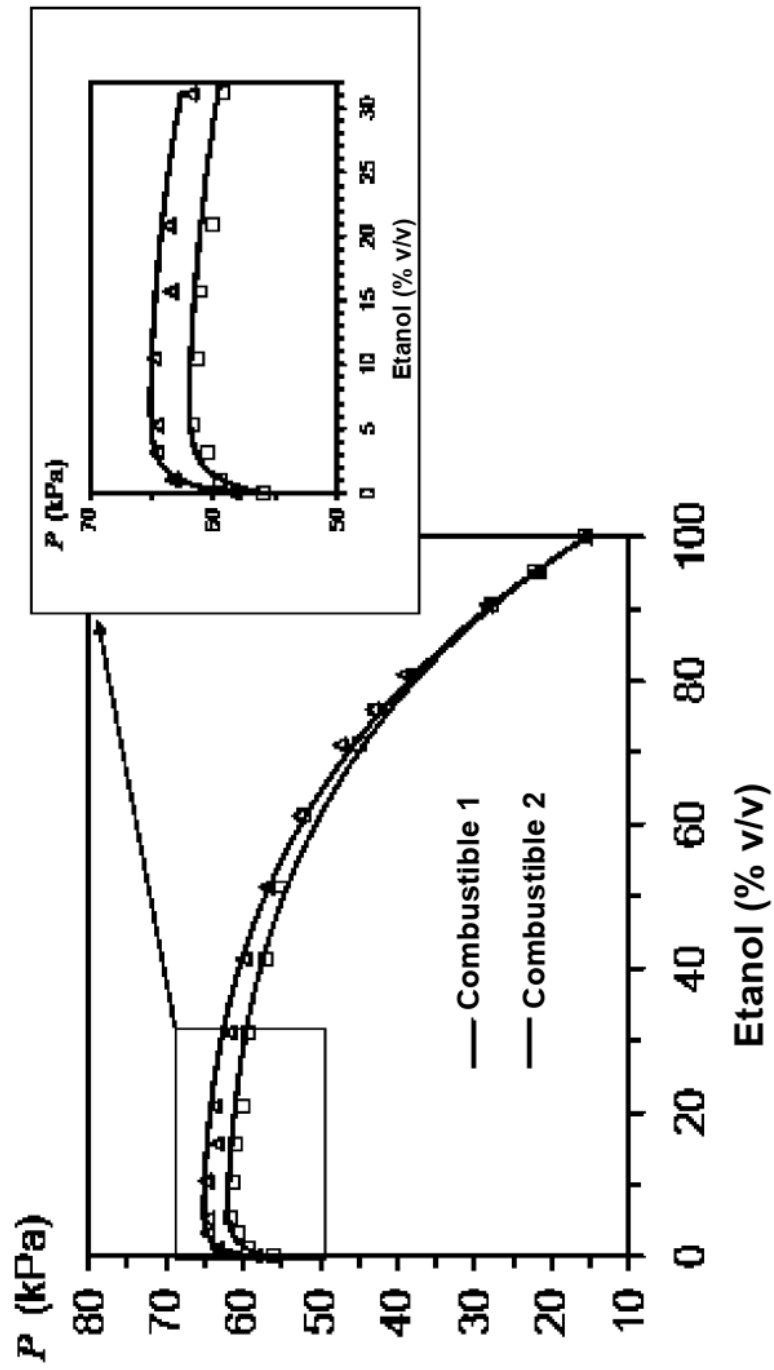


FIG. 2

