

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 055**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2017 PCT/US2017/014582**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.08.2017 WO17136177**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2017 E 17703875 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3411462**

54 Título: **Químicos y componentes de mezcla de combustible por un proceso de pirólisis rápida catalítica**

30 Prioridad:

**05.02.2016 US 201662291615 P**

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

**23.07.2020**

73 Titular/es:

**ANELLOTECH, INC. (100.0%)  
401 N. Middletown Road, Bldg. 170A  
Pearl River, New York 10965, US**

72 Inventor/es:

**SORENSEN, CHARLES**

74 Agente/Representante:

**RIZZO, Sergio**

**ES 2 775 055 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

Químicos y componentes de mezcla de combustible por un proceso de pirólisis rápida catalítica

### CAMPO DE LA INVENCÓN

5 La presente invención hace referencia a químicos, componentes de mezcla de combustibles y composiciones de combustibles producidos a partir de un proceso mejorado de pirólisis rápida catalítica, particularmente un proceso mejorado para producir componentes de mezcla de combustibles y químicos a partir de materia prima renovable mediante pirólisis rápida catalítica.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCÓN

10 Una refinería de petróleo moderna convierte el petróleo crudo mediante numerosas operaciones de unidades y reacciones de conversión en varias corrientes individuales, denominadas que incluyen componentes de mezcla de diésel, combustible para reactores y gasolina que se almacenan en tanques separados de modo que puedan mezclarse juntos en proporciones calculadas para obtener varios grados de gasolina "terminada" que los consumidores compran en los surtidores de las estaciones de servicio. El producto de gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos que está sujeta a una variedad de limitaciones técnicas y reguladoras en las concentraciones de determinados compuestos químicos individuales, elementos químicos, y clases de componentes químicos. Ejemplos incluyen límites en la cantidad de benceno permitido en gasolina terminada (actualmente 0,62 % en volumen), límites en la cantidad de compuestos de órgano-azufre que se limitan indirectamente por una especificación de la cantidad total del elemento azufre (actualmente 30 ppm), y límites en las cantidades totales de hidrocarburos aromáticos y olefinas, ya sea directamente para gasolina reformulada o indirectamente mediante límites calculados por el denominado "modelo complejo" para tóxicos del aire administrados por la EPA [Agencia de Protección del Medio Ambiente] de EE.UU. También existen límites en las propiedades físicas respecto de la gasolina como su Presión de Vapor Reid (PVR), y puntos de destilación medio y final.

25 En Estados Unidos existen leyes adicionales que requieren que los combustibles de gasolina, para reactores y diésel contengan componentes de mezcla de fuentes renovables entre niveles específicos mínimo y máximo. Hoy en día tales límites los establece el Congreso mediante Estándares de Combustibles Renovables ("RFS"). Los RFS dictaminan que será necesario producir 21 mil millones de galones de biocombustibles avanzados para el año 2022. Una parte de estos biocombustibles avanzados serán combustibles de transporte fungibles como gasolina, combustible para reactores y diésel derivado de biomasa. Continúan los esfuerzos por producir tales combustibles a partir de biomasa para cumplir con el mandato y se percibe que habrá una fuerte demanda de combustibles de gasolina, para reactores y diésel producidos económicamente a partir de biomasa. El principal componente de mezcla de gasolina de fuentes renovables usado en EE.UU. para cumplir con el requisito de mezcla con gasolina es etanol, producido en gran medida a partir de la fermentación del maíz o azúcar. Una contribución secundaria, pero creciente, al grupo de gasolinas renovables de la nación es el denominado etanol celulósico "de segunda generación" realizado a partir de biomasa no comestible como rastrojo de maíz.

35 Existen varios problemas que hacen que el etanol sea un componente de mezcla de gasolina renovable menos deseable. Uno de estos es que la mayoría del etanol se produce a partir del maíz, que de otro modo podría usarse para alimento humano o animal. Adicionalmente, las tierras usadas para cultivar el maíz para la producción de etanol podrían reasignarse para cultivar otros tipos de cultivos si se pudieran producir otras fuentes de combustibles renovables además de etanol. Este es un problema social que es una desventaja para la producción de etanol; existen también varias desventajas técnicas del etanol.

40 Las desventajas técnicas del etanol como componente de mezcla de combustible incluyen el hecho de que el etanol es higroscópico y por ende no puede transportarse por tuberías que se usan para enviar gasolina convencional u otros productos de hidrocarburos puros, de otro modo pueden suceder problemas de sequía de agua y corrosión de las tuberías. Esto resultó en el establecimiento de una infraestructura y cadena de suministro de etanol separada, y la necesidad de "mezcla por salpique" para realizar la composición de gasolina final. La mezcla por salpique ocurre cuando se agrega etanol al depósito del camión cisterna y de distribución de gasolina, lo que dificulta a las refinerías optimizar sus formulaciones de gasolina "base" intermedias (p. ej. Componente de Mezcla de Gasolina Reformulada para Mezcla con Oxígeno o "RBOB", y Componente de Mezcla Convencional para Mezcla con Oxigenados o "CBOB") que se convierten en gasolina "terminada" luego de la adición de etanol. Esto puede resultar en composiciones sub-óptimas que provocan un "exceso de calidad de octano", lo que significa que los consumidores podrían recibir gasolina con un octanaje superior al especificado en la etiqueta de los surtidores de las estaciones de servicio.

Asimismo, se demostró que el etanol tiene un efecto perjudicial en determinados materiales sellantes con elastómeros usados en algunos sistemas de combustible y motores de gasolina. Este problema es peor para los motores más antiguos y para los motores no de carretera como los usados para vehículos recreativos como botes y cuatriciclos.

55 Otra desventaja del etanol como componente de mezcla de combustibles es que el etanol tiene menor densidad energética que los componentes de gasolina típicos debido a que es una molécula polar que contiene el elemento oxígeno. En comparación con la gasolina, el etanol tiene aproximadamente 32 % menos de densidad energética por volumen líquido

de producto. La densidad energética de la gasolina varía de 112.000 a 116.000 BTU/gal (44 - 46 MJ/kg), mientras que el etanol es 76.000 BTU/gal (30 MJ/kg).

Una importante desventaja técnica del etanol es su Presión de Vapor Reid (PVR) de mezcla muy elevada. PVR es la presión de vapor absoluta ejercida por un material a 100 °F (37,8 °C). La PVR de mezcla representa la contribución del material a la PVR de una mezcla de modo que la PVR para la mezcla sea igual a la suma de la PVR de mezcla de cada componente multiplicado por alguna función de la fracción de volumen de ese componente. Aunque el etanol puro tiene una PVR relativamente baja, las presiones de vapor de las mezclas de etanol y gasolina son mayores de lo esperado de la mezcla simple debido a la termodinámica de la solución de vapor-líquido no ideal que ocurre debido a la presencia del grupo funcional alcohol. El etanol tiene una PVR de mezcla de más de 20 psi al mezclarse a 10 por ciento en volumen en gasolina. Es importante destacar que no existe una única mejor volatilidad para la gasolina. La volatilidad debe ajustarse para la altitud y temperatura estacional del lugar donde se usará la gasolina. Para cumplir con los límites estrictos de la PVR en la gasolina terminada, especialmente para las mezclas de verano, los refinadores reducen las presiones de vapor de las mezclas de gasolina base a niveles bajos, antes de la mezcla por salpique con etanol. El límite de presión de vapor más bajo fuerza a los refinadores a "quitar" materiales de valor relativamente más bajo como los butanos, pentanos y otros componentes de hidrocarburo de la gasolina, lo que crea costos adicionales.

Debido a la limitación fundamental de la presión de vapor de mezcla de gasolina que contiene etanol, la EPA de EE.UU. ha flexibilizado la especificación de PVR de gasolina terminada para mezclas con 10 % (volumen) de etanol. Se permite que estas mezclas tengan un límite de PVR que sea 1 psi mayor que la gasolina que no contiene alcohol. La mayor presión de vapor de la gasolina que contiene etanol provoca emisiones más evaporativas y problemas de polución del aire resultantes.

En la fabricación de etanol por fermentación, están presentes varias fuentes de azufre que incluyen un nivel relativamente alto de azufre en la materia prima del maíz (p. ej. hasta 1200 ppm en maíz respecto de 500 ppm en pinos y maderas duras), azufre en la levadura de fermentación, y el uso de varios ácidos que contienen azufre para ajustar el pH, limpiar equipos, y retirar aldehídos de CO<sub>2</sub> (p. ej. ácido sulfúrico, ácido sulfámico, y bisulfito de sodio respectivamente). Estos contribuyen un nivel relativamente alto de azufre en los componentes de mezcla del etanol. Actualmente ASTM4806-15 es la norma que regula las especificaciones para el etanol combustible y permite un contenido total de azufre de hasta 30 ppm, y el sulfato se limita a 4 ppm máximo. Pronto, el límite de azufre permitido en la gasolina comercializada en Estados Unidos se reducirá a 10 ppm máximo. El límite de azufre reducido requerirá que los refinadores reduzcan el contenido de azufre de sus gasolinas base para adaptar el alto nivel de azufre en la mezcla por salpique con etanol.

El biodiésel es un combustible que tiene un componente de éster metílico de ácido graso (Éster Metílico de Ácido Graso: FAME) obtenido por la esterificación de metilo de grasas y aceites derivados de organismos vivos mediante diversos métodos. Sin embargo, si la cantidad de aditivo de biodiésel excede determinado valor, la cantidad de generación de calor por el motor diésel disminuirá, y no será posible calentar el filtro de partículas de diésel (DPF) a alta temperatura y se obstruirá. Asimismo, la generación de depósitos en el inyector y depósitos de combustión provoca el deterioro de algunas mangueras de combustible que conduce a un funcionamiento del vehículo inseguro. Las altas concentraciones de biodiésel pueden provocar la formación de lodo y degradación oxidativa, que puede inducir la obstrucción de los inyectores, filtro de combustible, tuberías y similares, además de afectar adversamente el rendimiento del vehículo. Como resultado, el uso del biodiésel requiere suplementos especiales y el remplazo frecuente de los componentes, y su uso se limita al 5 % en volumen. Por ende, se ha buscado un componente de mezcla de combustible diésel renovable que puede mezclarse en altas concentraciones y usarse sin consideraciones especiales.

Para las aeronaves civiles o comerciales, existen dos grados principales de combustible para reactores: Jet A-1 y Jet A. Los combustibles para reactores de ambos grados son combustibles de tipo queroseno y la diferencia entre estos es que Jet A-1 alcanza el requisito de punto de congelación de máximo -47 °C, mientras que Jet A alcanza el requisito de punto de congelación de máximo -40 °C. Existe otro grado de combustible para reactores: Jet B para usar en un clima muy frío, un combustible de alta volatilidad que abarca las fracciones de nafta y queroseno, que cumple el requisito de punto de congelación de máximo -50 °C. Los combustibles para reactores generalmente comprenden al menos 50 % en peso de compuestos de hidrocarburo con 5 a 16 átomos de carbono.

La pirólisis de biomasa se ha estado desarrollando como una alternativa al etanol para proveer componentes de mezcla de combustibles y combustibles renovables. El producto de pirólisis de biomasa es un complejo e inestable biopetróleo cuya composición varía ampliamente según las condiciones de materia prima y pirólisis, y que comprende cientos de compuestos que incluyen un sinfín de oxigenados. Generalmente el biopetróleo contiene 20-40 % en peso de oxígeno y un pequeño porcentaje de materiales que contienen azufre. El hidrotratamiento del biopetróleo, que incluye la hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesulfurización (HDS), e hidrogenación de olefinas, es necesario para adecuar el petróleo como componente de mezcla o combustible independiente. Mientras que el hidrotratamiento está bien desarrollado para las materias primas de petróleo que no contienen casi oxígeno, los retos del hidrotratamiento del biopetróleo son más considerables. A la fecha, el proceso preferido para hidrotratar el biopetróleo son sistemas multi-etapa que requieren alta presión de hidrógeno, catalizadores de metales preciosos, y múltiples operaciones de unidades (ver, por ejemplo, "Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: Fast Pyrolysis and Hydrotreating Bio-oil Pathway," S. Jones et al, PNNL-23053, noviembre de 2013, disponible electrónicamente en <http://www.osti.gov/bridge>).

La pirólisis rápida catalítica de la biomasa se desarrolló como un proceso térmico mejorado para la mejora de biomasa a químicos y combustibles. El proceso implica la conversión de la biomasa en un reactor de lecho fluidizado en presencia de un catalizador. El catalizador es generalmente un material ácido, microporoso cristalino, generalmente una zeolita. La zeolita está activa para la mejora de los productos de pirólisis primaria de descomposición de biomasa, y los convierte en hidrocarburos aromáticos, olefinas, CO, CO<sub>2</sub>, cok, coque, agua, y otros materiales útiles. Los hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos (en conjunto, BTX) y naftalenos, entre otros hidrocarburos aromáticos. Las olefinas incluyen etileno, propileno y cantidades menores de olefinas de peso molecular más elevado. Los hidrocarburos aromáticos BTX son productos deseables debido a su alto valor y facilidad de transporte. El tolueno y los xilenos son particularmente deseables como componentes de gasolina debido a su alto octanaje y densidad energética. Los hidrocarburos aromáticos más pesados son precursores adecuados para los combustibles para reactores y diésel. Al producirse en condiciones adecuadas, los productos de pirólisis rápida catalítica tienen un contenido de oxígeno muy bajo.

La patente estadounidense 9,062,264 describe un proceso y sistema para producir una gasolina renovable al separar una fracción de bio-gasolina del biopetróleo, y mezclarla directamente con una gasolina derivada del petróleo, sin ningún hidrotratamiento anterior. La descripción también describe composiciones de bio-gasolina derivadas de biomasa lignocelulósica catalíticamente pirolizada en un reactor de elevación en donde la bio-gasolina contiene hidrocarburos y oxigenados en donde los compuestos fenólicos comprenden al menos 10 % en peso, o los compuestos que contienen carbono y oxígeno comprenden al menos 15 % en peso de la bio-gasolina.

Las patentes estadounidenses 8,277,684 y 8,864,984 describen que los productos de un proceso de pirólisis rápida catalítica que usan zeolitas como HZSM-5 como catalizador contienen hidrocarburos aromáticos, que los productos tienen alto contenido de octano y pueden usarse directamente como combustibles o aditivos de combustibles, y un método para producir un biocombustible o composición de aditivo de combustible con un número de octano de al menos 90 a partir de un material de biomasa hidrocarbonáceo sólido. Sin embargo, sin un procesamiento adicional solo cantidades muy mínimas de la mezcla de producto bruto pueden mezclarse en la gasolina para producir una mezcla de gasolina que cumpla con las especificaciones reguladoras. Las descripciones no abordan las condiciones o procesos necesarios para producir un componente de mezcla de gasolina, la cantidad de aditivo de combustible que podría usarse en un componente base de mezcla de gasolina o en una composición de gasolina terminada, ni las propiedades de tal combustible mezclado. Las descripciones no sugieren la remoción de los contaminantes heteroátomos, como azufre, nitrógeno y oxigenados, cómo lograr un producto que cumpla con los límites permitidos de dienos, hidrocarburos aromáticos de vinilo (p. ej., estireno), y olefinas en el producto, ni cómo cumplir con varias especificaciones de la mezcla de gasolina. Las descripciones no sugieren configuraciones de conceptos o procesos para producir nafta C5/C6, ciclohexano, alquil bencenos lineales, o naftalenos.

En la publicación de patente estadounidense n.º 2014/0107306 A1, se describe un método y aparato para la pirólisis de biomasa y conversión de al menos un producto de pirólisis en otro compuesto químico. El último método comprende suministrar un material hidrocarbonáceo a un reactor, pirolizar dentro del reactor al menos una parte del material hidrocarbonáceo en condiciones de reacción suficientes para producir uno o más productos de pirólisis, hacer reaccionar catalíticamente al menos una parte de los productos de pirólisis, separar al menos una parte de los productos de hidrocarburo, y hacer reaccionar una parte de los productos de hidrocarburo para producir un intermedio químico.

En la patente estadounidense 8,277,643; patente estadounidense 8,864,984; publicación de patente estadounidense 2012/0203042 A1; publicación de patente estadounidense 2013/0060070 A1, publicación de patente estadounidense 2014/0027265 A1; y publicación de patente estadounidense 2014/0303414 A1, se describen condiciones de aparatos y procesos adecuadas para pirólisis rápida catalítica. En la publicación de patente estadounidense n.º 2016/002544 se describe una composición de combustible obtenida a partir de pirólisis de biomasa catalítica.

A la luz de las prácticas comerciales actuales y las descripciones de la técnica, es necesario un proceso económico simple para producir componentes de mezcla de gasolina renovables, combustibles diésel, o combustibles para reactores que cumplan con las limitaciones técnicas y reguladoras por el uso de pirólisis catalítica de biomasa. La presente invención provee composiciones de mezcla y químicos de tal proceso.

## COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

En un aspecto de la presente invención se provee un componente de mezcla de combustible que comprende de 25 a 60 % en volumen de tolueno, de 15 a 40 % en volumen de benceno, de 5 a 20 % en volumen de xilenos, de 0,01 a 15 % en volumen de hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub>+, de 0,5 a 10 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado ((R+M)/2) de al menos 100, y una PVR calculada de menos de 34,5 kPa (5 psia).

En un aspecto adicional de la presente invención se provee un componente de mezcla de combustible que comprende de 75 a 99,9 % en volumen de benceno, de 1 a 20 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 a 20 % en volumen de tolueno, xilenos, etilbenceno y trimetilbencenos totales, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en

peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 99 y una PVR calculada de menos de 48,3 kPa (7 psia).

5 En un aspecto adicional de la presente invención se provee un componente de mezcla de combustible que comprende 50 a 99 % en volumen de tolueno, 10 a 40 % en volumen de xilenos, de 0,1 a 15 % en volumen de benceno, de 1 a 15 % en volumen de hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub>+, de 0,01 a 2 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 100, y una PVR calculada de menos de 20,7 kPa (3 psia).

10 En un aspecto adicional de la presente invención se provee un componente de mezcla de combustible o componente químico que comprende de 1 ppm a 1 % en peso de benceno, de 1 a 10 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 ppm a 1 % en peso de tolueno, xilenos, trimetilbencenos y naftaleno totales, de 80 a 99 % en volumen de ciclohexanos que se seleccionan del grupo que consiste en ciclohexano, metil-ciclohexano, dimetil-ciclohexano, etil-ciclohexano, metil-etil-ciclohexano, propil-ciclohexanos, y combinaciones de los mismos, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla o componente químico tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 75 y una PVR calculada de menos de 48,3 kPa (7 psia).

20 En un aspecto adicional de la presente invención se provee un componente de mezcla de combustible que comprende de 30 a 60 % en volumen de tolueno, de 1 a 10 % en volumen de benceno, de 5 a 25 % en volumen de xilenos, de 0,1 a 5 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 a 10 % en volumen de trimetilbencenos y naftaleno totales, de 10 a 40 % en volumen de ciclohexanos que se seleccionan del grupo que consiste en ciclohexano, metil-ciclohexano, dimetil-ciclohexano, etil-ciclohexano, metil-etil-ciclohexano, propil-ciclohexanos, y combinaciones de los mismos, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 95 y una PVR calculada de menos de 34,5 kPa (5 psia).

25 En un aspecto adicional de la presente invención se provee un componente de mezcla de combustible que comprende 50 a 99 % en volumen de ciclohexano, metil-ciclohexano, dimetil-ciclohexano, etil-ciclohexano, metil-etil-ciclohexano, y propil-ciclohexanos totales, menos de 15 % en volumen de benceno, de 0,01 a 2 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 70, y una PVR calculada de menos de 48,3 kPa (7 psia).

30 Se describe un proceso que comprende los pasos de: a) suministrar biomasa, composición de catalizador, como una que comprende un tamiz molecular cristalino caracterizado por una relación molar de sílice/alúmina (SAR) mayor que 12 y un Índice de Restricción (CI) de 1 a 12, y fluido de transporte a un reactor de lecho fluidizado de proceso CFP mantenido en condiciones de reacción para fabricar una corriente de producto fluido bruto, b) suministrar la corriente de producto fluido bruto del paso a) a un sistema de separación y decapado de sólidos para producir sólidos separados y una corriente de producto fluido, c) suministrar la corriente de producto fluido del paso b) a un sistema de separación de vapor/líquido de inactivación utilizando inactivación con hidrocarburos o agua para producir una corriente de fase líquida que comprende agua, cok, coque, ceniza, finos de catalizador, oxigenados, e hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub>+, y una corriente de fase de vapor que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, olefinas, e hidrocarburos aromáticos, en donde tales hidrocarburos aromáticos de la corriente de fase de vapor se seleccionan del grupo que consiste en benceno, tolueno, xilenos, fenoles, naftoles, benzofurano, etilbenceno, estireno, naftaleno, metilnaftaleno y combinaciones de los mismos, d) suministrar la corriente de fase de vapor del paso c) a un sistema de condensación para producir una corriente de fase orgánica, e) suministrar la corriente de fase orgánica del paso d) a un sistema de separación para producir una fracción de ebullición alta, como una que hierve a 185 °C y más, y una fracción de ebullición baja, como una que hierve a menos de 185 °C, f) hidrotrear al menos una parte de la fracción de ebullición baja del paso e) en condiciones de hidrotreamiento para producir una fracción hidrotreada, y g) recuperar componente de mezcla de combustible, como gasolina, que comprende menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, de la fracción hidrotreada del paso f) en un sistema de recuperación de productos. Los intervalos de ebullición presentados en la presente invención hacen referencia a los intervalos de ebullición en funcionamiento a presión modesta, típicamente 0,1 MPa, o de 0,05 a 1 MPa.

35 En un aspecto de tal proceso, el componente de mezcla recuperado en el paso g) comprende además al menos 25, p. ej. 25 a 60, % en volumen de tolueno, al menos 15, p. ej. 15 a 40, % en volumen de benceno, al menos 5, p. ej. 5 a 20, % en volumen de xilenos, menos de 15, p. ej. 0,01 a <15, % en volumen de hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub>+, y menos de 10, p. ej. 0,5 a <10, % en volumen de parafinas, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 100, y una PVR calculada de menos de 5 psia.

55 En otro aspecto de tal proceso, el componente de mezcla recuperado en el paso g) comprende además al menos 75, p. ej. 75 a 99,9, % en volumen de benceno, menos de 20, p. ej. 1 a <20, % en volumen de pentanos y hexanos totales, y menos de 20, p. ej. 1 a <20, % en volumen de tolueno, xilenos, etilbenceno y trimetilbencenos totales, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 99, y una PVR calculada de menos de 7 psia.

En otro aspecto de tal proceso, el componente de mezcla recuperado en el paso g) comprende además al menos 50, p. ej. 50 a 99, % en volumen de tolueno, menos de 15, p. ej. 0,1 a <15, % en volumen de benceno, al menos 10, p. ej. 10 a 40, % en volumen de xilenos, menos de 15, p. ej. 1 a <15, % en volumen de hidrocarburos aromáticos C9+, y menos de 2, p. ej. 0,01 a <2, % en volumen de parafinas, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 100, y una PVR calculada de menos de 3 psia.

En otro aspecto de tal proceso, el componente de mezcla recuperado en el paso g) comprende además menos de 1, p. ej. 1 ppm a <1, % en volumen de benceno, menos de 10, p. ej. 1 a <10, % en volumen de pentanos y hexanos totales, menos de 1, p. ej. 1 ppm a <1, % en peso del total de la suma de tolueno, xilenos, trimetilbencenos y naftaleno, y al menos 80, p. ej. 80 a 99, % en volumen de ciclohexano, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 75, y una PVR calculada de menos de 7 psia.

En otro aspecto de tal proceso, el componente de mezcla recuperado en el paso g) comprende además menos de 1 % en volumen de benceno, menos de 10 % en volumen de pentanos y hexanos totales, menos de 1 % en peso de tolueno, menos de 1 % en peso de xilenos, menos de 1 % en peso de trimetilbencenos y naftaleno, y al menos 80 % en volumen de ciclohexanos que comprende ciclohexano, y ciclohexanos metil-, dimetil-, etil-, metil-etil- o propil- alquilados, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 70, y una PVR calculada de menos de 7 psia.

En otro aspecto de tal proceso, el componente de mezcla recuperado en el paso g) comprende además 50 a 99 % en volumen de la suma de ciclohexano, metil-ciclohexano, dimetil-ciclohexano, etil-ciclohexano, metil-etil-ciclohexano, y propil-ciclohexanos, menos de 15 % en volumen de benceno, de 0,01 a 2 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 70, y una PVR calculada de menos de 7 psia. Este componente de mezcla rico en ciclohexanos puede mezclarse con gasolina, o etanol, o diésel, o combustible para reactores para producir mezclas de combustibles renovables. Otra realización de la invención comprende una mezcla de 90 a 99,9 % en volumen de gasolina y de 0,1 a 10 % en volumen del componente de mezcla rico en ciclohexanos. Otra realización de la invención comprende una mezcla de 50 a 99 % en volumen de etanol y de 50 a 1 % en volumen del componente de mezcla rico en ciclohexanos. Otra realización de la invención comprende una mezcla de 50 a 99 % en volumen de combustible diésel y de 50 a 1 % en volumen del componente de mezcla rico en ciclohexanos. Otra realización de la invención comprende una mezcla de 50 a 99 % en volumen de combustible para reactores de 50 a 1 % en volumen del componente de mezcla rico en ciclohexanos.

En otro aspecto de tal proceso, el componente de mezcla recuperado en el paso g) comprende además al menos 30, p. ej. 30 a 60, % en volumen de tolueno, menos de 10, p. ej. 1 a <10, % en volumen de benceno, al menos 5, p. ej. 5 a 25, % en volumen de xilenos, menos de 5, p. ej. 0,1 a <5, % en volumen de pentanos y hexanos totales, menos de 10, p. ej. 1 a <10, % en volumen de trimetilbencenos y naftaleno totales, y al menos 10, p. ej. 10 a 40, % en volumen de ciclohexano, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 95, y una PVR calculada de menos de 5 psia.

En otro aspecto de tal proceso, el paso e) comprende hidrotatar la corriente de fase orgánica del paso d) en condiciones de hidrotatamiento para producir una corriente hidrotatada, y el paso f) comprende suministrar la corriente hidrotatada del paso e) a un sistema de separación para producir una fracción de ebullición alta hidrotatada, como una que hierve a 185 °C y más, y una fracción de ebullición baja hidrotatada, como una que hierve a menos de 185 °C, y el paso g) comprende recuperar un componente de mezcla de combustible que comprende menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno de la fracción de ebullición baja hidrotatada del paso f).

En otro aspecto de tal proceso, comprende los pasos de: i) suministrar biomasa, composición de catalizador, como una que comprende un tamiz molecular cristalino caracterizado por una SAR mayor que 12 y un CI de 1 a 12, y fluido de transporte a un reactor de lecho fluidizado de proceso CFP mantenido en condiciones de reacción para fabricar una corriente de producto fluido bruto, ii) suministrar la corriente de producto fluido bruto del paso i) a un sistema de separación y decapado de sólidos para producir sólidos separados y una corriente de producto fluido, iii) suministrar la corriente de producto fluido del paso ii) a un sistema de separación de vapor/líquido de inactivación utilizando inactivación con hidrocarburos o agua para producir una corriente de fase líquida que comprende agua, cok, coque, ceniza, finos de catalizador, oxigenados, e hidrocarburos aromáticos C9+, y una corriente de fase de vapor que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, olefinas, e hidrocarburos aromáticos, en donde tales hidrocarburos aromáticos de la corriente de fase de vapor se seleccionan del grupo que consiste en benceno, tolueno, xilenos, fenoles, naftoles, benzofurano, etilbenceno, estireno, naftaleno, metilnaftaleno y combinaciones de los mismos, iv) suministrar la corriente de fase de vapor del paso iii) a un sistema de condensación para producir una corriente de fase orgánica, v) suministrar la corriente de fase orgánica del paso iv) a un sistema de separación para producir una fracción de ebullición alta, como una que hierve a 185 °C y más, y una fracción de ebullición baja, como una que hierve a menos de 185 °C, vi) suministrar la fracción de ebullición baja del paso v) a un sistema de separación para producir una fracción que hierve a más de 85 °C y una fracción que hierve a menos de 85 °C, vii) alquilar al menos una parte de la fracción que hierve a menos de 85 °C del paso vi) al entrar en contacto con un agente alquilante en condiciones alquilantes para producir una fracción alquilada, o hidrogenar al menos una parte de la fracción que hierve a menos de 85 °C del paso vi) en condiciones de

hidrogenación para producir una fracción hidrogenada, o ambos, y viii) recuperar químicos que comprenden etilbenceno, cumeno, propilbencenos, alquilbencenos lineales en donde la cadena alquilo comprende de 10 a 16 átomos de carbono, o una combinación de estos, de la fracción alquilada del paso vii), o químicos que comprenden ciclohexano de la fracción hidrogenada del paso vii), o ambos, en un sistema de recuperación de productos.

5 En otro aspecto de tal proceso el tamiz molecular cristalino del catalizador del paso a) o i) tiene una estructura de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-50 o combinaciones de los mismos.

10 En otro aspecto de tal proceso,, el paso vi) comprende suministrar la fracción de ebullición baja del paso v) a un sistema de separación para producir una fracción que hierve a más de 78 °C y una fracción que hierve a menos de 78 °C, el paso vii) comprende alquilar al menos una parte de la fracción que hierve a menos de 78 °C del paso vi) al entrar en contacto con un agente alquilante en condiciones alquilantes para producir una fracción alquilada, o hidrogenar al menos una parte de la fracción que hierve a menos de 78 °C del paso vi) en condiciones de hidrogenación para producir una fracción hidrogenada, o ambos, y el paso viii) comprende recuperar químicos que comprenden etilbenceno, cumeno, propilbencenos, alquilbencenos lineales en donde la cadena alquilo comprende de 10 a 16 átomos de carbono de la fracción alquilada del paso vi), o químicos que comprenden ciclohexano de la fracción hidrogenada del paso vi), o ambos, en un sistema de recuperación de productos.

15 Una realización de la presente invención comprende un componente de mezcla de combustible que comprende de 25 a 60 % en volumen de tolueno, de 15 a 40 % en volumen de benceno, de 5 a 20 % en volumen de xilenos, de 0,01 a 15 % en volumen de hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub><sup>+</sup>, de 0,5 a 10 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado ((R+M)/2) de al menos 100, y una PVR calculada de menos de 5 psia.

20 Otra realización comprende un componente de mezcla de combustible que comprende de 75 a 99,9 % en volumen de benceno, de 1 a 20 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 a 20 % en volumen de tolueno, xilenos, etilbenceno y trimetilbencenos totales, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado ((R+M)/2) de al menos 99 y una PVR calculada de menos de 7 psia.

25 Otra realización comprende un componente de mezcla de combustible que comprende de 50 a 99 % en volumen de tolueno, 10 a 40 % en volumen de xilenos, de 0,1 a 15 % en volumen de benceno, de 1 a 15 % en volumen de hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub><sup>+</sup>, de 0,01 a 2 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado ((R+M)/2) de al menos 100, y una PVR calculada de menos de 3 psia.

30 Otra realización comprende un componente de mezcla de combustible que comprende de 1 ppm a 1 % en peso de benceno, de 1 a 10 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 ppm a 1 % en peso de tolueno, xilenos, trimetilbencenos y naftaleno totales, de 80 a 99 % en volumen de ciclohexano, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla o componente químico tiene un octanaje calculado ((R+M)/2) de al menos 75 y una PVR calculada de menos de 7 psia.

35 Otra realización comprende un componente de mezcla de combustible que comprende de 30 a 60 % en volumen de tolueno, de 1 a 10 % en volumen de benceno, de 5 a 25 % en volumen de xilenos, de 0,1 a 5 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 a 10 % en volumen de trimetilbencenos y naftaleno totales, de 10 a 40 % en volumen de ciclohexano, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado ((R+M)/2) de al menos 95 y una PVR calculada de menos de 5 psia.

40 En otro aspecto de tal proceso, el paso e) comprende suministrar la corriente de fase orgánica del paso d) a un sistema de separación para producir una fracción de ebullición alta, como una que hierve a 185 °C y más, y una fracción de ebullición baja, como una que hierve a menos de 185 °C, el paso f) comprende hidrogenar al menos una parte de la fracción que hierve a más de 185 °C del paso e) en condiciones de hidrogenación para producir una fracción hidrogenada, y el paso g) comprende recuperar componentes de mezcla de combustible de la fracción hidrogenada del paso f). El componente de mezcla de combustible preparado en esta realización puede comprender decalina, decalinas sustituidas, p. ej., metil decalina, tetralina, tetralinas sustituidas, p. ej. metil tetralina, y otros materiales aromáticos o de parafina bicíclicos. El componente de mezcla de combustible preparado en esta realización puede comprender hidrocarburos con de 5 a 16 átomos de carbono, o hidrocarburos con al menos 9 átomos de carbono, o ambos.

45 En otro aspecto de tal proceso, el gas de hidrógeno que se utiliza para el hidrotratamiento o hidrogenación en el paso f), o paso e), o paso g), o en cualquier otro paso, o en múltiples pasos, se separa de la corriente de gas del producto o se genera a partir de la corriente de gas del producto en una reacción de desplazamiento de agua gas, oxidación parcial, o gasificación de una fracción de producto más pesada, o se separa y se genera dentro del proceso.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Las Figuras 1, 2, 3 y 4 son ilustraciones del flujo de bloques de las realizaciones del presente proceso.

Las Figuras 5, 6 y 7 son ilustraciones del flujo de bloques de varias operaciones de unidades del presente proceso.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

5 Como resultado de la amplia investigación en vista de lo anterior, encontramos que los productos químicos y componentes de mezcla de combustible valiosos pueden producirse de manera económica y eficaz a partir de un proceso de CFP, mediante una serie de pasos secuenciales.

Se describe un proceso que comprende los pasos de: a) suministrar biomasa, como, por ejemplo, la provista a partir de fuentes renovables de materiales orgánicos, composición de catalizador, como una que comprende uno o más tamices moleculares cristalinos, por ejemplo, los caracterizados por una SAR mayor que 12 y un Índice de Restricción de 1 a 12, y fluido de transporte a un reactor de lecho fluidizado de proceso CFP mantenido en condiciones de reacción, por ejemplo, una temperatura de 300 a 1000 °C y presión de 0,1 a 1,5 MPa, para fabricar una corriente de producto fluido bruto, b) suministrar la corriente de producto fluido bruto del paso a) a un sistema de separación y decapado de sólidos, en lo sucesivo descrito más particularmente, para producir sólidos separados y una corriente de producto fluido, c) suministrar la corriente de producto fluido del paso b) a un sistema de separación de vapor/líquido de inactivación con hidrocarburos o agua, en lo sucesivo descrito más particularmente, para producir una corriente de fase líquida que comprende los componentes como los que se seleccionan del grupo que consiste en agua, cok, coque, ceniza, finos de catalizador, oxigenados, e hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub><sup>+</sup>, y combinaciones de los mismos, y una corriente de fase de vapor que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, olefinas, e hidrocarburos aromáticos, en donde tales hidrocarburos aromáticos de la corriente de fase de vapor se seleccionan del grupo que consiste en benceno, tolueno, xilenos, fenoles, naftoles, benzofurano, etilbenceno, estireno, naftaleno, metilnaftaleno y combinaciones de los mismos, d) suministrar la corriente de fase de vapor del paso c) a un sistema de condensación, en lo sucesivo descrito más particularmente, para producir una corriente de fase orgánica, e) suministrar la corriente de fase orgánica del paso d) a un sistema de separación para producir una fracción de ebullición alta, como una que hierve a 185 °C y más, y una fracción de ebullición baja, como una que hierve a menos de 185 °C, f) hidrotrotar al menos una parte de la fracción de ebullición baja, o una parte de la fracción de ebullición alta, o ambas, del paso e) en condiciones de hidrotrotamiento para producir una fracción o fracciones hidrotrotadas, y g) recuperar el componente de mezcla de combustible, como componente de mezcla de gasolina, o diésel, o combustible para reactores, que comprende menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, de la fracción hidrotrotada del paso f) en un sistema de recuperación de productos.

Las realizaciones de la invención incluyen los componentes de mezcla de combustible novedosos recuperados por el paso g) y mezclas de estos con combustibles, como gasolina, combustible para reactores, combustible diésel, u otros componentes de mezcla de combustible, como etanol.

35 En una realización de la invención el componente de mezcla de combustible comprende al menos 50, o al menos 75, o al menos 90, o de 50 a 99, o de 75 a 95 % en peso de hidrocarburos con de 5 a 16 átomos de carbono. Otra realización de la invención comprende la mezcla del componente de mezcla anterior con materiales derivados de petróleo en un producto con combustible para reactores. Otra realización de la invención comprende una mezcla de esta mezcla renovable con materiales derivados de petróleo como combustible para reactores en donde la mezcla renovable comprende de 0,1 a 50 % en volumen y el combustible para reactores comprende de 50 a 99,9 % en volumen de la mezcla.

40 En una realización de la invención el componente de mezcla de combustible comprende al menos 50, o al menos 75, o al menos 90, o de 50 a 99, o de 75 a 95 % en peso de hidrocarburos con 9 o más átomos de carbono. Otra realización de la invención comprende la mezcla del componente de mezcla anterior con materiales derivados de petróleo en un producto con combustible diésel. Otra realización de la invención comprende una mezcla de esta mezcla renovable con materiales derivados de petróleo como combustible diésel en donde la mezcla renovable comprende de 0,1 a 50 % en volumen y el combustible diésel comprende de 50 a 99,9 % en volumen de la mezcla.

45 Un aspecto del proceso descrito comprende los pasos de: i) suministrar biomasa, como, por ejemplo, la provista de fuentes renovables de materiales orgánicos, composición de catalizador, como la que comprende uno o más tamices moleculares cristalinos, por ejemplo, los caracterizados por una SAR mayor que 12 y un CI de 1 a 12, y fluido de transporte a un reactor de lecho fluidizado de proceso CFP mantenido en condiciones de reacción, por ejemplo, una temperatura de 300 a 1000 °C y presión de 0,1 a 1,5 MPa, para fabricar una corriente de producto fluido bruto, ii) suministrar la corriente de producto fluido bruto del paso i) a un sistema de separación y decapado de sólidos, en lo sucesivo descrito más particularmente, para producir sólidos separados y una corriente de producto fluido, iii) suministrar la corriente de producto fluido del paso ii) a un sistema de separación de vapor/líquido de inactivación, en lo sucesivo descrito más particularmente, utilizando inactivación con hidrocarburos o agua para producir una corriente de fase líquida que comprende agua, cok, coque, ceniza, finos de catalizador, oxigenados, e hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub><sup>+</sup>, y una corriente de fase de vapor que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, olefinas, e hidrocarburos aromáticos, en donde tales hidrocarburos aromáticos de la corriente de fase de vapor se seleccionan del grupo que consiste en benceno, tolueno, xilenos, fenoles, naftoles, benzofurano, etilbenceno, estireno, naftaleno, metilnaftaleno y combinaciones de los mismos, iv) suministrar la

corriente de fase de vapor del paso iii) a un sistema de condensación, en lo sucesivo descrito más particularmente, para producir una corriente de fase orgánica, v) suministrar la corriente de fase orgánica del paso iv) a un sistema de separación, en lo sucesivo descrito más particularmente, para producir una fracción de ebullición alta, como una que hierve a 185 °C y más, y una fracción de ebullición baja, como una que hierve a menos de 185 °C, vi) suministrar la fracción de ebullición baja del paso v) a un sistema de separación, en lo sucesivo descrito más particularmente, para producir una fracción que hierve a más de 85 °C y una fracción que hierve a menos de 85 °C, vii) alquilar al menos una parte de la fracción que hierve a menos de 85 °C del paso vi) al entrar en contacto con un agente alquilante en condiciones alquilantes para producir una fracción alquilada, o hidrogenar al menos una parte de la fracción que hierve a menos de 85 °C del paso vi) en condiciones de hidrogenación para producir una fracción hidrogenada, o ambos, y viii) recuperar químicos que comprenden etilbenceno, cumeno, propilbencenos, alquilbencenos lineales en donde la cadena alquilo comprende de 10 a 16 átomos de carbono, o una combinación de estos, de la fracción alquilada del paso vii), o químicos que comprenden ciclohexano de la fracción hidrogenada del paso vii), o ambos, en un sistema de recuperación de productos.

Como se emplea en esta memoria, los términos "hidrocarburos aromáticos" o "compuesto aromático" hacen referencia a un compuesto o compuestos hidrocarburos que comprenden uno o más grupos aromáticos como, por ejemplo, sistemas de anillos aromáticos simples (p. ej., bencilo, fenilo, etc.) y sistemas de anillos aromáticos policíclicos fusionados (p. ej., naftilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, etc.). Ejemplos de compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, indano, indeno, 2-etiltolueno, 3-etiltolueno, 4-etiltolueno, trimetilbenceno (p. ej., 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, etc.), etilbenceno, estireno, cumeno, n-propilbenceno, xilenos (p. ej., p-xileno, m-xileno, o-xileno), naftaleno, metilnaftaleno (p. ej., 1-metilnaftaleno), antraceno, 9,10-dimetilnaftaleno, pireno, fenantreno, dimetil naftaleno (p. ej., 1,5- dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,5-dimetilnaftaleno, etc.), etil naftaleno, hidroindeno, metilhidroindeno y dimetilhidroindeno. También se pueden producir hidrocarburos aromáticos de anillo simple y/o anillos mayores en algunas realizaciones. Los hidrocarburos aromáticos también incluyen compuestos de anillo simple y múltiple que contienen sustituyentes de heteroátomo, es decir, fenol, cresol, benzofurano, anilina, indol, etc.

Como se emplea en esta memoria, el término "biomasa" tiene su significado convencional en la técnica y hace referencia a cualquier fuente orgánica de energía o químicos que es renovable. Sus componentes principales pueden ser: (1) árboles (madera) y toda otra vegetación; (2) productos agrícolas y desechos (rastrajo de maíz, fruta, ensilaje de desechos, etc.); (3) algas y otras plantas marinas; (4) desechos metabólicos (estiércol, aguas residuales), y (5) desechos urbanos de celulosa. Ejemplos de materiales de biomasa se describen, por ejemplo, en Huber, G.W. et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," Chem. Rev. 106, (2006), págs. 4044-4098.

La biomasa se define convencionalmente como el material biológico vivo o recientemente muerto que se puede convertir para su uso como combustible o para producción industrial. El criterio aplicado a la biomasa es que el material debe haber participado recientemente del ciclo de carbono, de modo que la liberación de carbono en el proceso de combustión no produzca un aumento neto promedio durante un período de tiempo relativamente breve (por ese motivo, los combustibles fósiles como combustible fósil vegetal, lignita y carbón no se consideran biomasa conforme a esta definición dado que contienen carbono que no participó en el ciclo de carbono durante un período de tiempo extenso, de modo que su combustión produce un aumento neto de dióxido de carbono atmosférico). Más comúnmente, biomasa hace referencia a materia vegetal cultivada para su uso como biocombustible, pero también incluye materia vegetal o animal utilizada para producir fibras, químicos o calor. La biomasa también puede incluir desechos o subproductos biodegradables que se pueden quemar como combustible o se pueden convertir en químicos, que incluye desechos municipales, residuos verdes (los desechos biodegradables que comprenden desechos de jardines o parques, como recortes de pasto o flores y podas de arbustos), subproductos de cultivo de granja que incluyen estiércol animal, desechos de procesamiento de alimentos, aguas residuales, y licor negro de pulpa de madera o algas. La biomasa excluye material orgánico que se transformó mediante procesos geológicos en sustancias como carbón, esquisto petrolífero o petróleo. La biomasa se cultiva ampliamente y típicamente a partir de plantas, que incluye *Miscanthus*, *Euphorbia*, girasol, pasto varilla, cáñamo, maíz (choclo), álamo, sauce, caña de azúcar y palma aceitera (aceite de palma), en donde las raíces, tallos, hojas, cáscaras de semillas y frutos pueden ser todos útiles. El procesamiento del material crudo para introducirlo en la unidad de procesamiento puede variar según las necesidades de la unidad y la forma de la biomasa. La biomasa se puede distinguir del carbono derivado de fósiles mediante la presencia de <sup>14</sup>C en cantidades significativamente por encima de las que se observan en combustibles fósiles.

La biomasa usada en el proceso descrito puede ser lo más preferiblemente materiales sólidos elegidos de entre madera, desechos forestales, rastrajo de maíz, y combinaciones de los mismos.

Como se emplea en esta memoria, los términos "olefina" o "compuesto de olefina" (también conocidos como "alquenos") se emplean con su significado usual en la técnica, y hacen referencia a cualquier hidrocarburo insaturado que contiene uno o más pares de átomos de carbono enlazados por un enlace doble. Las olefinas incluyen tanto olefinas cíclicas como acíclicas (alifáticas), en donde el enlace doble se ubica entre átomos de carbono que forman parte de un grupo cíclico (anillo cerrado) o un grupo de cadena abierta, respectivamente. Además, las olefinas pueden incluir cualquier cantidad adecuada de enlaces dobles (p. ej., monoolefinas, diolefinas, triolefinas, etc.). Ejemplos de compuestos de olefina incluyen, pero no se limitan a, eteno, propeno, alieno (propadieno), 1-buteno, 2-buteno, isobuteno (2-metilpropeno), butadieno e isopreno, entre otros. Ejemplos de olefinas cíclicas incluyen ciclopenteno, ciclohexeno, y ciclohepteno, entre

otros. Los compuestos hidrocarburos aromáticos como tolueno no se consideran olefinas; sin embargo, las olefinas que incluyen restos hidrocarburos aromáticos se consideran olefinas, por ejemplo, acrilato de bencilo o estireno.

Como se emplea en esta memoria, el término "oxigenado" incluye cualquier compuesto orgánico que contiene al menos un átomo de oxígeno en su estructura como alcoholes (p. ej., metanol, etanol, etc.), ácidos (p. ej., ácido acético, ácido propiónico, etc.), aldehídos (p. ej., formaldehído, acetaldehído, etc.), ésteres (p. ej., acetato de metilo, acetato de etilo, etc.), éteres (p. ej., dimetiléter, dietiléter, etc.), hidrocarburos aromáticos con sustituyentes que contienen oxígeno (p. ej., fenol, cresol, ácido benzoico, etc.), éteres cíclicos, ácidos, aldehídos y ésteres (p. ej., furano, furfuralo, etc.), y similares.

Como se emplea en esta memoria, los términos "pirólisis" y "pirolizante" tienen su significado convencional en la técnica y hacen referencia a la transformación de un compuesto, p. ej., un material de hidrocarbono sólido, en una o más sustancias diferentes, p. ej., compuestos orgánicos volátiles, gases y coque, mediante calor, preferiblemente sin la adición, o en ausencia, de oxígeno molecular, es decir O<sub>2</sub>. Preferiblemente, la fracción en volumen de oxígeno presente en una cámara de reacción de pirólisis es de 0,5 % o menos. La pirólisis se puede producir con el uso de un catalizador o sin este. "Pirólisis catalítica" hace referencia a pirólisis realizada en presencia de un catalizador, y puede implicar los pasos que se describen en más detalle a continuación. La pirólisis rápida catalítica que implica la conversión de biomasa en un reactor de lecho fluidizado catalítico para producir una mezcla de hidrocarburos aromáticos, olefinas y una variedad de otros materiales es un proceso de pirólisis particularmente beneficioso. Ejemplos de procesos de pirólisis catalítica se describen, por ejemplo, en Huber, G.W. et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," Chem. Rev. 106, (2006), págs. 4044-4098.

Como se emplea en esta memoria, el término "recuperación" de un componente es la fracción (o porcentaje) de dicho componente que se encuentra presente en la(s) corriente(s) de producto recuperado en comparación con la cantidad de dicho componente que se encuentra presente en la corriente de efluente de reactor. Por ejemplo, si se encuentran presentes 10 gramos de "A" en el efluente del reactor y 8,5 gramos de "A" en la corriente de producto recuperado, entonces, la recuperación de "A" es 8,5/10 o 0,85 (85 %). Todos los porcentajes proporcionados en la presente son por masa a menos que se indique de otro modo.

Los componentes catalizadores útiles en el proceso descrito se pueden seleccionar de cualquier catalizador conocido en la técnica, o como lo entenderían los expertos en la técnica. Los catalizadores promueven y/u ocasionan reacciones. Por lo tanto, como se emplea en esta memoria, los catalizadores reducen la energía de activación (aumentan la velocidad) de un proceso químico, y/o mejoran la distribución de productos o intermedios en una reacción química (por ejemplo, un catalizador con selección de forma). Ejemplos de reacciones que es posible catalizar incluyen: deshidratación, deshidrogenación, isomerización, oligomerización, craqueo, transferencia de hidrógeno, aromatización, descarboxilación, condensación de aldeos, craqueo y descomposición molecular, combinaciones de las mismas, y otras reacciones. Los componentes catalizadores se pueden considerar ácidos, neutros o básicos, como lo comprenderían los expertos en la técnica.

En caso de pirólisis rápida catalítica, los catalizadores útiles incluyen aquellos que contienen la porosidad interna seleccionada según el tamaño del poro (p. ej., tamaños de poro y mesoporoso típicamente asociados con zeolitas), p. ej., tamaños de poro promedio de menos de 100 Angstroms (Å), menos de 50 Å, menos de 20 Å, menos de 10 Å, menos de 5 Å o menor. En algunas realizaciones, es posible usar catalizadores con tamaños de poro promedio de 5 Å a 100 Å. En algunas realizaciones, es posible usar catalizadores con tamaños de poro promedio de entre 5,0 Å y 6,5 Å, o entre 5,9 Å y 6,3 Å. En algunos casos, es posible usar catalizadores con tamaños de poro promedio de entre 7 Angstroms y 8 Å, o entre 7,2 Å y 7,8 Å.

La composición de catalizadores particularmente beneficiosa en el reactor de lecho fluidizado de CFP del proceso descrito comprende un tamiz molecular cristalino que se caracteriza por una SAR mayor que 12 y un CI de 1 a 12. Ejemplos no limitantes de estos tamices moleculares cristalinos son los que tienen la estructura de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50 o combinaciones de las mismas. Se describe una composición de catalizador que comprende un tamiz molecular cristalino caracterizado por una SAR de más de 12 a 240 y un CI de 5 a 10, como, por ejemplo, tamices moleculares que tienen la estructura de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23 o combinaciones de los mismos. El método mediante el que se determina el CI se describe en más detalle en la patente estadounidense n.º 4,029,716, mencionada para detallar el método.

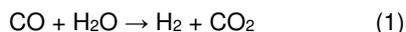
Un tamiz molecular para usar en el proceso descrito o la composición de catalizador que comprende el mismo pueden tratarse térmicamente a altas temperaturas. Este tratamiento térmico se realiza generalmente al calentar a una temperatura de al menos 370 °C durante al menos 1 minuto y generalmente no más de 20 horas (típicamente en una atmósfera que contiene oxígeno, preferiblemente aire). Mientras la presión subatmosférica puede emplearse para el tratamiento térmico, la presión atmosférica se desea por razones de conveniencia. El tratamiento térmico puede realizarse a una temperatura de hasta aproximadamente 925 °C. El producto tratado térmicamente es particularmente útil en el proceso descrito.

Para la composición de catalizador descrita anteriormente, el tamiz molecular adecuado puede emplearse en combinación con un material aglutinante o de soporte como, por ejemplo, un soporte de óxido inorgánico poroso o un aglutinante de arcilla. Ejemplos no limitantes de tales materiales aglutinantes incluyen alúmina, circonia, sílice, magnesia, toria, titanía, boria y combinaciones de los mismos, generalmente en forma de geles de óxido inorgánico seco y precipitados

gelatinosos. Los materiales de arcilla adecuados incluyen, a modo de ejemplo, bentonita, kieselgur y combinaciones de los mismos. La proporción relativa de tamiz molecular cristalino adecuado de la composición de catalizador total puede variar ampliamente con el contenido del tamiz molecular que varía de 30 a 90 por ciento en peso y más generalmente en el intervalo de 40 a 70 por ciento en peso de la composición. La composición de catalizador puede estar en forma de un material extruido, perlas o microesferas fluidizables.

El tamiz molecular para usar en el proceso descrito o la composición de catalizador que lo comprende puede tener cationes originales remplazados, según técnicas conocidas en la técnica, al menos en parte, por intercambio iónico con hidrógeno o cationes precursores de hidrógeno y/o iones metálicos no nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica, es decir, níquel, hierro y/o cobalto.

En aspectos del proceso descrito que requieren hidrógeno para el hidrot ratamiento o hidrogenación, el hidrógeno necesario puede separarse de los gases del producto o generarse a partir de los gases del producto mediante la reacción de desplazamiento de agua gas (WGSR), o a partir de la oxidación parcial de gases del producto, o a partir de la gasificación de una o varias fracciones de producto más pesadas.



La reacción clave del proceso de WGSR se describe en la ecuación (1). En la WGSR al menos una parte del monóxido de carbono reacciona con agua para desplazar el equilibrio para producir hidrógeno y dióxido de carbono. La WGSR es una reacción de equilibrio limitado, y la formación de hidrógeno se ve favorecida a menores temperaturas. La reacción se realiza generalmente sobre un catalizador; existen catalizadores de alta temperatura (HT), catalizadores de baja temperatura (LT), y catalizadores tolerantes al azufre. Los catalizadores de WGSR de alta temperatura típicos incluyen catalizadores a base de hierro como ferrita de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), óxidos de cromo, y mezclas como hierro/cromia (90-95 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 5-10 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). El desplazamiento de alta temperatura se realiza generalmente a 300-450 °C y presiones de 0,1 a 10 MPa (1 a 100 bar), aunque no es necesaria una alta presión. La presión se impone generalmente por las demás operaciones de unidad en el proceso o la presión a la que debe utilizarse el hidrógeno. Los catalizadores de desplazamiento empleados a menores temperaturas incluyen óxido de zinc promovido por cobre, cromia promovida por cobre, otros catalizadores con cobre soportado en óxidos metálicos, y mezclas de estos. El proceso de WGSR LT se realiza a 200-275 °C y 0,1 a 10 MPa. Los catalizadores de desplazamiento de temperatura baja se contaminan con compuestos de azufre y cloro, de modo que a menudo se usa un lecho de protección de ZnO u otro secuestrante de azufre o halógeno para retirar las trazas de estas impurezas. Por este motivo se han desarrollado catalizadores de WGSR tolerantes al azufre basados en Mo y Co para suministros que contienen azufre. La reacción de desplazamiento de agua gas es una reacción de equilibrio altamente exotérmica y requiere el control activo de la temperatura del reactor para producir los productos deseados.

Se describe un proceso en donde la corriente de proceso gaseoso restante luego de condensar la fracción orgánica en el paso d) o iv) comprende CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, olefinas livianas, y trazas de otros materiales. Para producir hidrógeno por la WGSR para usar en los pasos de hidrot ratamiento o hidrogenación, el CO puede separarse de los demás componentes, aunque según las concentraciones de estos puede no ser necesario. Una corriente de gas de producto típica puede comprender 30 a 60 % en volumen de CO, 20 a 45 % de CO<sub>2</sub>, 3 a 10 % de CH<sub>4</sub>, 2 a 7 % de etileno más propileno, 0,2 a 5 % de hidrógeno, y trazas de otros materiales. El dióxido de carbono inhibe la WGSR, de modo que puede retirarse en un depurador de amina o atraparse con CaO u otro absorbente. Las olefinas pueden retirarse por hidrogenación de las parafinas. Luego de la purificación preliminar la corriente CO puede mezclarse con vapor y hacerse pasar por un catalizador HT, un catalizador LT, o una serie de catalizadores HT y luego LT para producir hidrógeno. Las temperaturas inferiores favorecen la purificación del hidrógeno de modo que la temperatura de salida típica del sistema WGSR es 180 a 220 °C para el proceso LT. El hidrógeno producido del proceso WGSR puede usarse en los procesos de hidrot ratamiento o hidrogenación del proceso descrito.

Otra vía para producir hidrógeno para los procesos de hidrot ratamiento o hidrogenación del proceso descrito es la oxidación parcial de los hidrocarburos livianos en la corriente de producto gaseoso del paso d). En particular, el metano puede oxidarse parcialmente con oxígeno molecular para producir un producto gaseoso que comprende aproximadamente una mezcla 2:1 de hidrógeno y monóxido de carbono, aunque la mezcla de gas puede oxidarse sin separación o purificación. El contenido de H<sub>2</sub> de la mezcla de H<sub>2</sub> y CO obtenida de la oxidación parcial puede además aumentarse en un paso de WGSR, o el gas del producto puede usarse para el hidrot ratamiento o hidrogenación siempre que la actividad del catalizador elegido no esté contaminada o inhibida por la presencia de CO.

Otro aspecto del proceso descrito que utiliza hidrógeno generado a partir de subproductos de la pirólisis rápida catalítica para los pasos de hidrot ratamiento o hidrogenación comprende la gasificación de uno o más de diversas fracciones de producto más pesado. La gasificación es conocida en la técnica y se practica en todo el mundo con aplicación a sólidos y combustibles fósiles líquidos pesados, que incluye productos de fondo de refinería. El proceso de gasificación de la invención usa oxidación parcial para convertir materiales carbonáceos, como productos C<sub>9</sub><sup>+</sup>, oxigenados, cok, coque, biocombustible, o biomasa con oxidación a alta temperatura, es decir, más de 800 °C, en gas de síntesis (mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono), vapor, y electricidad. El gas de síntesis que comprende monóxido de carbono e hidrógeno puede enriquecerse en hidrógeno mediante WGSR descrito anteriormente, o utilizarse directamente en un

proceso de hidrotratamiento o hidrogenación siempre que el catalizador no sea sensible a la inhibición o contaminación con CO.

En otro aspecto del proceso descrito, el hidrógeno recuperado de dentro del proceso de la invención como por WGS de CO, oxidación parcial de hidrocarburos, o gasificación de materiales pesados, se utiliza para hidrocrackear uno de los varios oxigenados pesados, hidrocarburos aromáticos pesados, p. ej. C<sub>9</sub><sup>+</sup>, o los materiales que hierven a más de 185 °C recuperados de los pasos e) o f) u otros. En este aspecto del proceso descrito, los productos hidrocrackeados pueden en parte devolverse al reactor de pirólisis catalítica del paso a) o pueden en parte combinarse con uno de los componentes de mezcla de combustible.

Varios rasgos del proceso descrito se describen en las Figuras 1, 2, 3, y 4, en donde el proceso 100 es el proceso Bio-TCat™. Ejemplos de aparatos y condiciones del proceso adecuados para el proceso Bio-TCat™ 100 se describen en las patentes estadounidenses 8,277,643, 8,864,984, y 9,169,442, y publicaciones de patente estadounidenses 2014/0027265 A1, 2014/0303414 A1 y 2013/0060070A1. Las condiciones para la conversión de biomasa Bio-TCat™ pueden incluir uno o una combinación de los siguientes elementos (que no pretenden limitar los aspectos más amplios del proceso descrito): tratamiento de biomasa, una composición de catalizador; donde esa composición de catalizador comprende opcionalmente un metal; un lecho fluidizado, lecho con circulación, lecho móvil, o reactor de elevación; un fluido fluidizante; una temperatura de funcionamiento en el intervalo de 300 a 1000 °C y una presión en el intervalo de 0,1 a 3,0 MPa (1 a 30 atm); y una relación en masa de catalizador/biomasa sólida de 0,1 a 40. La biomasa sólida puede suministrarse al reactor de modo continuo o intermitente. El catalizador sólido puede regenerarse en un proceso oxidativo y en parte devolverse al reactor. El catalizador sólido puede retirarse del reactor, retirarse con vapor para desplazar los materiales orgánicos y gases reactivos, y luego regenerarse en un regenerador de catalizador de lecho fluidizado por tratamiento con un gas que contiene oxígeno, y en parte devolverse al reactor. Para reducir la fracción de componentes no aromáticos en los productos, y así beneficiar las tecnologías de conversión y separación corriente abajo, puede aumentarse la intensidad de la reacción en el reactor Bio-TCat™. Los métodos para lograr una mayor intensidad de reacción incluyen mayor temperatura de reacción, mayor actividad del catalizador que puede lograrse por mayor conformación de catalizador fresco y velocidades de remoción de catalizador usado, o por cambios al catalizador (p. ej., mayor contenido de zeolita, menor relación de sílice/alúmina, mayor macro y meso-porosidad, etc.), mayor presión, o más tiempo de residencia.

La biomasa puede no estar disponible de manera conveniente para el procesamiento en el reactor de lecho fluidizado del proceso Bio-TCat™. Mientras la biomasa sólida es el suministro preferido, la biomasa sólida puede comprender partes de líquidos en condiciones ambientales. La biomasa sólida puede tratarse en cualquier cantidad de modos para hacerla más adecuada para el procesamiento que incluye cortar, picar, tallar, triturar, pulverizar, moler, dimensionar, secar, asar, tostar, lavar, extraer, o alguna combinación de estos para lograr las propiedades deseadas del suministro de biomasa respecto del tamaño, humedad, contenido de impurezas de azufre y nitrógeno, densidad, y contenido de metales. Pueden emplearse procedimientos para inhibir la aglomeración y aglutinación de biomasa.

Luego de la conversión en el reactor de lecho fluidizado, los productos del proceso Bio-TCat™ 100 se recuperan por una combinación de separación de sólidos, inactivación con agua o hidrocarburos, separación de gas-líquido, enfriamiento por compresión, absorción de gas-líquido, condensación de compuestos condensables, u otros métodos conocidos en la técnica, para producir una mezcla de hidrocarburos C<sub>4</sub><sup>+</sup> que incluye especies que tienen puntos de ebullición superiores a los de la gasolina o combustibles diésel de transporte terrestre. La destilación puede usarse para separar el corte C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> deseable. Este producto puede estar sujeto a hidrotratamiento leve para retirar heteroátomos y reducir los dienos, hidrocarburos aromáticos de vinilo y olefinas presentes como contaminantes, y brindar una primera corriente líquida. De manera alternativa un producto Bio-TCat™ que tiene un intervalo de ebullición más amplio que C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> (p. ej. C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> o más) puede hidrotratarse primero antes de la destilación para recuperar la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>.

El producto líquido enriquecido con hidrocarburos aromáticos C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> que se produce por la pirólisis catalítica del material de biomasa sobre un catalizador de zeolita se denomina "AnelloMate". La concentración de hidrocarburo aromático en AnelloMate es extremadamente elevada en comparación con los procesos actuales a base de petróleo que convierten los hidrocarburos aromáticos, como gasolinas de pirólisis de craqueo de vapor y reformado de nafta. Se cree que es una consecuencia de la química de reacción, la intensidad de reacción alta, y la selectividad que el catalizador de pirólisis rápida catalítica tiene para los hidrocarburos aromáticos a expensas de especies no aromáticas como parafinas, olefinas, y dienos. La alta concentración de hidrocarburos aromáticos es ventajosa en procesos de conversión y separación corriente abajo posteriores.

Luego de la recuperación y separación de los sólidos, agua de subproducto, gases livianos, y oxigenados e hidrocarburos C<sub>10</sub><sup>+</sup> pesados, el producto de intervalo de nafta AnelloMate está sujeto al hidrotratamiento para retirar los niveles relativamente bajos de compuestos órgano-azufre y órgano-nitrógeno, y oxigenados que se coproducen en cantidades traza por el proceso de pirólisis. El paso de hidrotratamiento leve reduce la cantidad de hidrocarburos que contienen heteroátomos en el producto a menos de 1 ppm cada uno. El hidrotratamiento leve puede también hidrogenar dienos, hidrocarburos vinil-aromáticos y olefinas no deseados a sus análogos saturados, pero la saturación de los anillos aromáticos se evita para prevenir el consumo de hidrógeno innecesario y pérdida de octanaje de gasolina que ocurre cuando los anillos aromáticos se saturan hasta sus correspondientes anillos nafténicos. El hidrotratamiento puede llevarse a cabo al poner en contacto el líquido con un gas que contiene hidrógeno a una presión de 0,1 MPa a 40 MPa (1 a 400

atm), preferiblemente 0,2 a 2 MPa (2 a 20 atm) a una temperatura de 40 a 350 °C, preferiblemente de 40 a 250 °C, velocidad horaria espacial del líquido de 0,1 a 19 hr<sup>-1</sup>, preferiblemente 1 a 4 hr<sup>-1</sup>, relación de gas a líquido de 1 a 25 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, preferiblemente 5 a 20 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, en presencia de un catalizador sólido. El gas que contiene hidrógeno puede comprender al menos 90 %, o al menos 95 %, o al menos 98 % de H<sub>2</sub>. Los catalizadores sólidos útiles para el paso del proceso de hidrotratamiento incluyen Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Mo, W, o combinaciones de los mismos, depositados en soportes de óxido que incluyen óxidos de Al, Si, Ti, Zr, Th, Mg, Ca, o alguna combinación de estos, ya sea como sólidos cristalinos o como mezclas amorfas. En algunos casos, el catalizador puede comprender alúmina clorada, una zeolita, carbono activo, arcillas, cementos de aluminio, óxidos de tierras raras u óxidos alcalinotérreos. El hidrotratamiento puede llevarse a cabo en un lecho fijo, lecho de goteo, reactor de destilación catalítica, o reactor de lecho fluidizado, con flujo a corriente o contracorriente de suministro y H<sub>2</sub>. Para controlar el calor exotérmico de reacción, los recipientes de los reactores pueden diseñarse para contener varios lechos separados de catalizador con distribuidores de líquido y gas o redistribuidores entre estos. En estas condiciones la mayoría de los compuestos de heteroátomos se convierten en hidrocarburos y los heteroátomos se rechazan como H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, o agua. Las condiciones adecuadas y el funcionamiento de los reactores de destilación se describen en la patente estadounidense 8,808,533, y la publicación de patente estadounidense 2010/0063334. Los productos del reactor de hidrotratamiento se enfrían hasta 40 °C y la presión se reduce hasta 2,3 MPa (23 atm) antes de descargarse en un tambor ultrarrápido de separador de alta presión. En el tambor, el gas rico en hidrógeno se separa del producto líquido. El gas de escape que contiene hidrógeno del separador se envía al compresor de gas de recirculación que se usa para circular hidrógeno nuevamente al reactor. Una corriente de deslizamiento que contiene exceso de hidrógeno y los productos de gas ligero de las reacciones de hidrotratamiento se retiran y se vuelven a procesar para retirar los contaminantes en su interior (p. ej., agua, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, etc.) o se usan corriente abajo en el reactor de saturación de benceno. El producto líquido del separador de alta presión contiene algo de gases ligeros disueltos que se retiran corriente abajo en el fraccionador principal.

Los productos hidrotratados se separan en la fracción C<sub>10</sub><sup>+</sup> pesada y una fracción C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> en una torre empaquetada o con bandejas que funciona a aproximadamente 0,36 MPa (3,6 atm) de presión, contiene aproximadamente 25 etapas teóricas, un condensador superior que funciona a aproximadamente 40 °C y un calderín inferior que funciona a aproximadamente 264 °C. El suministro se calienta anteriormente en el calentador de suministro del fraccionador principal a 150 °C y se suministra a la columna en una bandeja intermedia. La relación de recirculación superior puede ser 2,5 en masa. El producto destilado contiene el producto AnelloMate C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> de intervalo completo, y el producto de fondo contiene una fracción pesada C<sub>10</sub><sup>+</sup>. Se genera una pequeña cantidad de gas residual y se retira del tambor de acumulación de condensador superior.

En algunos aspectos del proceso que se describen, se introduce un separador de C<sub>6</sub> en el procesamiento del producto Bio-TCat™ hidrotratado para mejorar la separación y recuperación de producto y permitir la producción de químicos y componentes de mezcla de combustible útiles. Al introducir un separador de C<sub>6</sub> en el proceso, la mayoría del benceno puede separarse y procesarse por diversos medios que incluyen: saturación de benceno con hidrógeno, como se muestra en la Figura 1, alquilación de benceno con olefinas de bajo peso molecular, ya sea producidas por el proceso Bio-TCat™ o suministradas de una fuente separada, como se muestra en la Figura 2, conversión de benceno en alquil bencenos lineales por alquilación con alfa-olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, como se muestra en la Figura 3, o recuperación de benceno como una corriente de alta pureza que puede usarse para varios procesos, como se muestra en la Figura 4.

Como se muestra en la Figura 1, la corriente de producto C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> AnelloMate de intervalo completo hidrotratada 2 puede separarse por destilación u otros medios en una segunda corriente de destilado líquida 4 que comprende nafta C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, benceno, y otros componentes de ebullición baja, y una tercera corriente de productos de fondo líquida 5 que comprende materiales C<sub>7</sub><sup>+</sup> que incluyen tolueno, xilenos, trimetilbencenos, y otros componentes de ebullición mayor pero que tiene una concentración de benceno muy baja. La cantidad de benceno en la tercera corriente líquida 5 que comprende materiales C<sub>7</sub><sup>+</sup> puede controlarse por el diseño de la torre de destilación, como por la cantidad de bandejas o altura del material de empaque usados en la torre para efectuar la separación, o por funcionamiento de la torre de destilación, o ambos. De manera similar, la cantidad de tolueno en la segunda corriente líquida 4 que comprende nafta C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> puede controlarse del mismo modo. Preferiblemente puede realizarse la destilación de la corriente 2 en dos fracciones de modo que los materiales con puntos de ebullición normales menores a aproximadamente 85 °C se recojan en el compartimiento superior y aquellos materiales con puntos de ebullición normales mayores a aproximadamente 85 °C se recojan en los productos de fondo de la columna. La relación de reflujo, que es la cantidad de material superior devuelto a la columna dividida entre la cantidad de producto superior retirado de la torre, es un parámetro operativo que puede usarse para controlar la concentración de benceno en el producto de fondo. La corriente de producto destilado de nafta 4 puede comprender al menos 85, o al menos 90, o al menos 94, o de 85 a 99,9, o de 90 a 99 % benceno en peso. La corriente de producto destilado de nafta 4 puede tener una concentración de tolueno de menos de 5 %, o de menos de 2 %, o de menos de 1 %, o de menos de 0,5, o de menos de 0,2, o de 0,01 a 5, o de 0,01 a 1 % en peso. La corriente de producto de fondo C<sub>7</sub><sup>+</sup> 5 puede tener una concentración de benceno de menos de 5, o de menos de 2, o de menos de 1, o de menos de 0,5, o de menos de 0,2, o de 0,01 a 5, o de 0,01 a 1 % en peso. La corriente C<sub>7</sub><sup>+</sup> 5 puede además separarse en una corriente de tolueno que comprende al menos 90 %, o al menos 95 %, o al menos 99,5 % tolueno, o una corriente de xilenos que comprende al menos 90 %, o al menos 95 %, o al menos 99,5 % xilenos en peso, o ambos.

Como se ilustra en la Figura 1, después de la separación de los materiales de C<sub>7</sub><sup>+</sup>, la corriente 4 se enruta opcionalmente a un reactor de saturación de benceno en donde el benceno en la corriente se satura por hidrógeno en presencia de un catalizador y se convierte con casi 100 % de selectividad en ciclohexano en una corriente 6. La composición de la corriente

6 puede ser al menos 85 %, o al menos 90 %, o al menos 95 % o al menos 99 % de ciclohexano. La nafta ligera sin benceno de la corriente 6 puede mezclarse después en gasolina, o usarse opcionalmente como materia prima en un proceso de conversión de ciclohexano tal como para la oxidación a ciclohexanol, ciclohexanona, o ambos, que es un paso en la secuencia de mejora que lleva a la fabricación de nailon. Un proceso de saturación de benceno comercial 120 que  
 5 podría usarse para tratar la nafta ligera Bio-TCat™ 4 es el proceso BenFree™ licenciado por Axens. La corriente 5 que comprende tolueno y xilenos puede usarse en un componente de mezcla o puede enviarse opcionalmente a un proceso de separación de hidrocarburos aromáticos 130, como se ilustra en la Figura 1, para producir materias primas químicas purificadas. Una parte de la nafta ligera sin benceno de la corriente 6 puede combinarse con una parte de la corriente 5 que comprende tolueno y xilenos en cualquier proporción que comprende al menos 1 % en volumen de la corriente sin  
 10 benceno y al menos 1 % en volumen de la corriente que contiene tolueno para formar un componente de mezcla de gasolina.

De manera alternativa, la corriente de nafta ligera rica en benceno 4 puede usarse como materia prima en una etapa de funcionalización y conversión de benceno para producir productos químicos útiles, o el benceno puede convertirse o retirarse para proporcionar un componente de mezcla de combustible con un menor contenido de benceno. La Figura 2  
 15 presenta un diagrama de flujo de bloques conceptual de un proceso para producir componentes de mezcla de gasolina y productos químicos que incluyen la alquilación de benceno con olefinas ligeras. Como se ilustra en la Figura 2, después de la separación, la corriente de nafta ligera rica en benceno 4 puede alquilarse con etileno, propileno o una mezcla de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> en presencia de un catalizador de alquilación en una unidad de alquilación de benceno 140 para hacer etilbenceno, propilbencenos (p. ej., 1- o 2-propilbenceno), o ambos, que pueden mezclarse en gasolina, corriente 9, u  
 20 opcionalmente mejorarse a una corriente de una variedad de productos químicos 8. Las corrientes de etilbenceno o propilbenceno de al menos 85 % o al menos 90 %, o al menos 95 % en peso de etilbenceno o propilbencenos, o ambos, pueden obtenerse por separación adicional por destilación u otros procesos de separación convencionales. Opcionalmente, el etilbenceno puede mejorarse por deshidrogenación a estireno y polimerización del estireno para producir polímeros. Opcionalmente, el cumeno puede separarse de la corriente de benceno alquilado y proporcionarse a  
 25 un proceso de oxidación para preparar fenol y acetona. Las olefinas usadas para la alquilación pueden ser olefinas recuperadas de los productos del proceso Bio-TCat™. Cualquier hidrocarburo no aromático C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> presente en la nafta original puede mezclarse también en gasolina y, por lo tanto, no se necesita ninguna purificación previa o posterior del producto alquilado para una aplicación en combustibles. La corriente 5 que comprende tolueno y xilenos puede usarse en un componente de mezcla u opcionalmente puede enviarse a un proceso de separación de hidrocarburos aromáticos 130,  
 30 como se ilustra en la Figura 2.

La Figura 3 presenta un diagrama de flujo de bloques conceptual de un aspecto del proceso descrito, para producir componentes de mezcla de gasolina y productos químicos que incluyen la alquilación de benceno con olefinas alfa lineales C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> para producir alquilbencenos lineales (LAB). Los LAB son intermediarios en la producción de tensioactivos para usarse en detergentes, particularmente detergentes biodegradables. Tal como se ilustra en la Figura 3, después de la  
 35 separación, la corriente de nafta ligera rica en benceno 4 puede alquilarse con una mezcla de alfa olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> en una unidad de alquilación de benceno 140 para hacer alquil-bencenos lineales que pueden separarse en un material C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> ligero para mezclarse en gasolina, corriente 11, y una mezcla de LAB, corriente 10. La mezcla de LAB puede comprender una mezcla en donde al menos 75 %, o al menos 85 %, o al menos 95 %, o al menos 99 % de los alquilbencenos lineales comprenden materiales con peso molecular de 218 a 302 gramos por mol. Opcionalmente, la corriente de LAB 10, o  
 40 alguna fracción de esta, puede sulfonarse con SO<sub>3</sub> o su equivalente para producir alquilbencenosulfonatos lineales. Cualquier hidrocarburo no aromático C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> presente en la nafta original puede mezclarse también en gasolina y, por lo tanto, no se necesita ninguna purificación previa o posterior del producto alquilado para una aplicación en combustibles. La corriente 5 que comprende tolueno y xilenos puede usarse en un componente de mezcla u opcionalmente puede enviarse a un proceso de separación de hidrocarburos aromáticos 130, como se ilustra en la Figura 3.

La Figura 4 presenta un diagrama de flujo de bloques conceptual de un proceso descrito para producir componentes de mezcla de gasolina y productos químicos que incluye la separación de materiales de bajo punto de ebullición de nafta ligera y gases disueltos de los productos C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> levemente hidrotratados, corriente 1, del proceso Bio-TCat™ 100. En la  
 45 Figura 4, una columna estabilizadora 150 ("de-hexanizadora") se coloca antes del separador de C<sub>6</sub> 110. La columna de-hexanizadora retira parte de las parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> más ligeras, corriente 12, en el producto C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> Bio-TCat™, antes de la separación del benceno. La separación de la corriente de mayor ebullición 13 en la de-hexanizadora 150 resulta en una corriente de benceno de mayor pureza 14 de la parte superior del separador de C<sub>6</sub> 110. La de-hexanizadora 150 está diseñada para separar compuestos con puntos de ebullición normales por debajo de 75 °C en la corriente superior 12 y recuperar compuestos con puntos de ebullición normales por encima de 75 °C en la corriente 13. Tal como se ilustra en  
 50 la Figura 4, la corriente rica en benceno 14 puede retirarse por destilación para proporcionar una corriente de nafta de bajo contenido de benceno 5 y una corriente de benceno de alta pureza 14 que puede mejorarse por operación de la unidad 160 por la hidrogenación a ciclohexano 16 o por un proceso de alquilación (no se muestra) como se presenta en las Figuras 2 o 3.

Otra opción para producir materiales de mezcla renovables adicionales que pueden verse favorecidos cuando los materiales renovables ordenan un valor superior, es hidrogenar una parte de la corriente aromática mezclada, ya sea las corrientes 1, 3 o 5 en las Figuras 1, 2, 3 y 4. La hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos mezclados puede realizarse en una forma similar al hidrotratamiento descrito anteriormente, excepto que las condiciones para la saturación de hidrocarburos aromáticos son generalmente más rigurosas que para hidrogenar olefinas. La temperatura de la  
 60

- 5 hidrogenación de hidrocarburos aromáticos puede ser entre 300 y 450 °C, presiones de 1,5 a 5,5 MPa (15 a 55 bar manométricos), velocidades espaciales horarias del líquido de 0,5 a 5 hr<sup>-1</sup>, presiones parciales de hidrógeno de 0,5 a 3,0 MPa (5 a 30 bar) y velocidades de circulación de hidrógeno totales de 25 a 350 nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> por m<sup>3</sup> de suministro. El catalizador puede ser del tipo convencional usado para los procesos de tratamiento previo de la nafta con fracciones de petróleo (p. ej., cobalto/molibdeno en alúmina, níquel/molibdeno en alúmina, níquel/tungsteno, etc.). La recuperación de los productos de la hidrogenación de los hidrocarburos aromáticos mezclados puede producir una mezcla de productos que consiste en compuestos elegidos de los ciclohexanos que incluyen ciclohexano y, ciclohexanos metil-, dimetil-, etil, metil-etil- o propil- alquilados, u otros ciclohexanos alquilados múltiples veces.
- 10 Se modeló la purificación y recuperación corriente abajo del efluente del reactor de un proceso como el que se describe, mediante el uso el paquete de software de simulación de proceso Aspen Plus™. Las Figuras 5-7 ilustran diagramas de flujo de proceso para el proceso. Estos diagramas de flujo de proceso representan optimizaciones preliminares para costos mínimos operativos y de capital y para otras prácticas de ingeniería comunes como integración de calor y energía. Al usar prácticas de ingeniería convencionales, un experto en la técnica podría lograr una optimización adicional de costos y energía en función de los diseños presentados.
- 15 Como se ilustra en la Figura 5, los vapores de productos de reacción en caliente a 3,2 barg de presión (0,42 MPa de presión absoluta) salen del reactor Bio T-Cat™ y pueden enfriarse de 575 °C a 475 °C en un intercambiador de calor (no se muestra en la Figura 5). El enfriamiento puede facilitarse por generación de vapor en el lado frío del intercambiador. El producto caliente del intercambiador se envía a una torre de inactivación con agua 200 en donde los vapores se enfrían a aproximadamente 75 °C, opcionalmente al usar agua que se produce por el proceso Bio-TCat™. La torre de inactivación en el modelo contiene cuatro bandejas teóricas, pese a que esto puede optimizarse para proporcionar la separación deseada. La mayoría de los hidrocarburos salen con los vapores superiores de la torre de inactivación. Los vapores superiores se comprimen en el compresor 201 a más de 8 bar manométricos (0,9 MPa) y se enfrían hasta 5 °C en un intercambiador de calor 202 y enfriador 203. Varios tipos de unidades de enfriamiento industrial comercialmente disponibles pueden usarse para lograr esto. A esta temperatura y presión, se condensa una cantidad considerable de hidrocarburos C5-C12 junto con algo de agua. Los hidrocarburos y el agua se separan en una capa superior rica en hidrocarburos y una capa inferior rica en agua en el tambor de separación de 3 fases 210. El producto líquido rico en hidrocarburos se envía corriente abajo al tambor de recolección de BTXN 220 antes del hidrotratamiento para retirar las impurezas de azufre, nitrógeno y oxígeno.
- 20
- 25 Todavía quedan hidrocarburos recuperables en la corriente de gas de escape que sale del separador de 3 fases. Esta corriente entra en contacto con el diésel pesado (p. ej., "petróleo pobre") en una torre de absorción de gas y líquido (p. ej., "amortiguador de petróleo pobre") 230. Los hidrocarburos en la fase de vapor se transfieren al líquido y se pierde una cantidad insignificante de diésel en la fase de vapor. El petróleo que sale de la parte inferior del amortiguador contiene la mayoría de los hidrocarburos que ingresaron como vapor y, por lo tanto, este petróleo se denomina "petróleo rico". La columna amortiguadora 230 es un contactor compacto o con bandejas modelado con 7 bandejas teóricas y que funciona a 7 barg (0,8 MPa). La bandeja superior del amortiguador funciona a aproximadamente 35 °C, debido al petróleo pobre caliente que entra, pero las secciones inferiores de la torre están más frías debido a la gran cantidad de gas de producto de baja temperatura que pasa a través de la torre. El diésel proveniente de petróleo convencional, o biodiésel renovable, o una corriente de subproducto del proceso pueden usarse como petróleo.
- 30
- 35 Los hidrocarburos ligeros en el petróleo rico se recuperan en un extractor de petróleo rico 240. Esta es una torre compacta o con bandejas de 20 etapas teóricas con un calderín 242 y un condensador superior 241. La torre 240 funciona a aproximadamente 2 barg (0,3 MPa) de presión y el suministro de petróleo rico entra en la torre en la etapa 5. Una relación de recirculación de 2:1 en masa se usa para controlar la temperatura superior de la columna a aproximadamente 130 °C. La temperatura de retorno del condensador superior 241 es de 40 °C y la temperatura del calderín 242 es 329 °C. El producto destilado líquido superior es rico en hidrocarburos BTX. Estos también se envían al tambor de recolección de BTXN 220. El producto de fondo del extractor de petróleo rico está sustancialmente libre de componentes de BTXN. Se enfría hasta 100 °C y se recircula al amortiguador de petróleo pobre 230 en un proceso continuo o se envía opcionalmente en parte a un tambor de recolección separado (no se muestra). Se usa un amortiguador y un intercambiador de calor de efluente de suministro de extractor de petróleo rico 243 y un enfriador de petróleo pobre 244 para ajustar la temperatura del petróleo pobre que se suministra al amortiguador.
- 40
- 45 El producto de fondo de la torre de inactivación sale de la torre a aproximadamente 115 °C y 3,3 bar manométricos (0,43 MPa) de presión. Este producto líquido se enfría hasta 40 °C y se envía a un tambor de separación de fases 250. Cualquiera hidrocarburos que formen una fase líquida superior ligera se retiran y envían al tambor de recolección de BTXN 220 o a un tambor de recolección de producto separado. Una gran cantidad de agua enfriada se vuelve a recircular a la parte superior de la torre de inactivación en donde se usa para remover el calor contenido en el efluente del reactor Bio-TCat™. De manera alternativa, la sección de recuperación de producto podría diseñarse para usar parte del producto de BTXN como un medio de inactivación de líquido para la torre de inactivación en vez de agua. En este caso, el líquido predominante que sale del tambor de separación de fases sería hidrocarburo y el producto de agua y humedad se removería como una fase líquida inferior.
- 50
- 55 La Figura 6 es un diagrama de flujo de proceso para el reactor de hidrotratamiento (HDT) y el fraccionador principal. El reactor de HDT usa hidrógeno para convertir los compuestos orgánicos que contienen heteroátomos en sus productos de
- 60

hidrocarburos correspondientes. El fraccionador principal se usa para separar el producto de hidrocarburos C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub> o C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub> de los productos C<sub>10</sub><sup>+</sup> pesados como indano, indeno, naftaleno y otros compuestos de múltiples anillos.

El producto de BTXN recolectado descrito en la Figura 5 se bombea a 25,5 bar manométricos (2,6 MPa) por la bomba de suministro 301. El hidrógeno de compensación a 98 % de pureza (el resto es monóxido de carbono) se usa como una compensación de hidrógeno fresco al reactor de HDT. Se usa un compresor 302 para elevar la presión de hidrógeno para equiparla con las condiciones de reacción. El producto de BTXN líquido no tratado se calienta en un intercambiador de efluente de suministro 303 y luego un calentador 304 para alcanzar temperaturas de hidrot ratamiento típicas (véase a continuación). El calentador puede usar cualquier método adecuado que incluye intercambio con un fluido más caliente, o en un calentador a fuego que usa un combustible como gas natural o uno de los gases residuales de BTU alto generados por el proceso Bio-TCat™ o sus secciones de recuperación corriente abajo.

En el reactor de hidrot ratamiento 300, los niveles de traza de compuestos de órgano-azufre, nitrógeno y oxígeno se remueven por reacción con hidrógeno. Las condiciones en el reactor son temperaturas entre 300 y 350 °C, presiones de 15 a 55 bar manométricos (1,6 a 5,6 MPa), velocidades espaciales horarias del líquido de 0,5 a 5 hr<sup>-1</sup>, presiones parciales de hidrógeno de 5 a 30 bar (0,5 a 3,0 MPa) y velocidades de circulación de hidrógeno totales de 25 a 350 nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> por m<sup>3</sup> de suministro líquido. El catalizador puede ser del tipo convencional usado para los procesos de tratamiento previo de la nafta con fracciones de petróleo (p. ej., cobalto/molibdeno en alúmina, níquel/molibdeno en alúmina, níquel/tungsteno, etc.). En estas condiciones, la mayoría de los compuestos de heteroátomos se convierten en hidrocarburos y los heteroátomos se rechazan como H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> o agua. Para controlar el calor exotérmico de reacción, los recipientes de los reactores pueden diseñarse para contener varios lechos separados de catalizador con distribuidores o redistribuidores de líquido y gas entre estos. Los lechos del reactor pueden hacerse funcionar en un modo "lecho de goteo" de 3 fases por el cual hay reactivos líquidos y de vapor en contacto con el catalizador sólido o en un modo de 2 fases en donde todos los reactivos están en la fase de vapor.

Los productos del reactor de hidrot ratamiento se enfrían en una enfriadora de producto 306 a 40 °C y la presión se reduce a 22 bar manométricos (2,3 MPa) antes de descargarse en un tambor ultrarrápido de separador de alta presión 310. En el tambor, el gas rico en hidrógeno se separa del producto líquido. El gas de escape que contiene hidrógeno del separador se envía al compresor de gas de recirculación 305 que se usa para circular hidrógeno nuevamente al reactor. Una corriente de deslizamiento que contiene exceso de hidrógeno y los productos de gas ligero de las reacciones de hidrot ratamiento se retira y se vuelve a procesar para retirar los contaminantes en su interior (p. ej., agua, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, etc.) o se usa corriente abajo en el reactor de saturación de benceno. El producto líquido del separador de alta presión contiene algo de gases ligeros disueltos que se retirarán corriente abajo en el fraccionador principal.

El fraccionador principal en el modelo 320, es una torre compacta o con bandejas que funciona a aproximadamente 2,6 bar manométricos (0,36 MPa) de presión, contiene 25 etapas teóricas, un condensador superior 321 que funciona a 40 °C y un calderín inferior 322 que funciona a aproximadamente 264 °C. El suministro se calienta previamente en el calentador de suministro del fraccionador principal a 150 °C y se suministra a la columna aproximadamente en la bandeja 18. La relación de recirculación superior es 2,5 en masa. El producto destilado contiene el "producto AnelloMate C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> de gama completa" y el producto de fondo contiene una fracción pesada C<sub>10</sub><sup>+</sup>. Se genera una pequeña cantidad de gas residual y se retira del tambor de acumulación de condensador superior 323.

El producto AnelloMate hidrot ratado de gama completa es adecuado como suministro para una planta de hidrocarburos aromáticos de refinería de petróleo, o para una planta de separación y mejora dedicada solamente al procesamiento de hidrocarburos aromáticos renovables. El producto también es aceptable como un componente de mezcla de gasolina.

Para reducir el contenido de benceno de los combustibles, o para proporcionar una materia prima de productos químicos rica en benceno, el producto de gama completa puede separarse adicionalmente en una fracción C<sub>6</sub><sup>-</sup> y una fracción C<sub>7</sub><sup>+</sup> mediante el uso de un separador de C<sub>6</sub>. La Figura 7 ilustra el flujo de proceso de un separador de C<sub>6</sub>, seguido de una unidad de saturación de benceno.

El separador de C<sub>6</sub> es una columna compacta o con bandejas 400 que funciona a aproximadamente 0,8 bar manométricos (0,18 MPa), que contiene 50 etapas teóricas, un condensador superior 401 que funciona a 40 °C y una temperatura de calderín 402 de aproximadamente 140 °C. La relación de reflujo varía entre 2 y 3. Se obtiene un producto C<sub>6</sub><sup>-</sup> de la parte superior y se obtiene la nafta pesada C<sub>7</sub><sup>+</sup> de la parte inferior. El diseño y funcionamiento del fraccionador puede optimizarse para minimizar la cantidad de tolueno o hidrocarburos aromáticos más pesados en el producto superior C<sub>6</sub><sup>-</sup> y minimizar la cantidad de benceno en el producto de nafta pesada C<sub>7</sub><sup>+</sup>.

La minimización del tolueno en el producto superior es necesaria para reducir la pérdida de tolueno por hidrogenación a metil-ciclohexano en la unidad de saturación de benceno, o reducir la producción de metil-etil- o metil-propil-bencenos por alquilación con etileno o propileno, o reducir la producción de metil-bencenos de cadena alquilo larga en alquilación de alquil-benceno lineal, o reducir la cantidad de consumo de hidrógeno debido a la reacción con tolueno, o para reducir la pérdida de octano cuando el tolueno se convierte en metil ciclohexano por hidrogenación, o varias de estas razones. De manera similar, las altas concentraciones de benceno en el producto C<sub>7</sub> y más pesado limitan la cantidad de ese producto que puede mezclarse en gasolina debido a límites estrictos de contenido de benceno.

La corriente de C<sub>6</sub> puede usarse como materia prima para un proceso de conversión de benceno tal como alquilación con etileno y/o propileno para hacer etilbenceno o propilbenceno, alquilarse con alfa olefinas de cadena larga para hacer alquil-benceno lineal o el benceno puede hidrogenarse para hacer ciclohexano. La Figura 7 muestra la unidad de saturación de benceno. El reactor de saturación de benceno 410 usa hidrógeno de alta presión para convertir el benceno en ciclohexano. La secuencia de flujo y el diseño de proceso es muy similar al usado para el hidrot ratamiento del producto de gama completa del reactor Bio-TCat™. Los catalizadores comunes para la conversión de benceno en ciclohexano incluyen níquel en alúmina o platino en alúmina. Las presiones operativas son 20-30 bar manométricos (2,1-3,1 MPa). El control de temperatura es muy importante para evitar reacciones de escape térmico debido a la gran liberación de calor exotérmico y para promover la alta conversión de benceno que se ve favorecida a menores temperaturas. Se prefieren temperaturas típicas de aproximadamente 150-205 °C. Pueden usarse varios tipos de reactor para convertir benceno en ciclohexano que incluye lechos de goteo o reactores multitubulares.

El producto de ciclohexano del reactor de saturación de benceno se enfría hasta 40 °C y el hidrógeno se despresuriza a una presión de 22 bar (2,3 MPa) en un tambor separador 420. El líquido de alta presión se envía luego a un tambor ultrarrápido 430 que funciona casi a presión atmosférica. El gas ligero adicional se despresuriza en estas condiciones. El producto rico en ciclohexano resultante puede usarse como solvente, como materia prima para elaborar precursores de nailon (p. ej., ciclohexanol y ciclohexanona) o usarse como fuente de componente de mezcla de gasolina renovable.

La Tabla 1 es un resumen de las puridades del producto obtenidas en la simulación. Cabe destacar que los rendimientos recuperados de ciertos productos del proceso Bio-TCat™ son más de los que realmente salieron del reactor. El aumento en los rendimientos y los altos valores de recuperación se deben a ciertos procesos de conversión que ocurrieron en el paso de hidrot ratamiento. Por ejemplo, el fenol puede convertirse en benceno y los cresoles pueden convertirse en tolueno por hidrogenación y eliminación del grupo alcohol del anillo. Esto aumenta el rendimiento del producto aromático deseable. También sirve para reducir el punto de ebullición de la mezcla, por ejemplo, el fenol hierve a 181 °C, pero el benceno hierve a 80 °C. De manera similar, los cresoles hierven en el intervalo de 190-205 °C, pero el tolueno hierve a 111 °C.

**Tabla 1** (Composición de las corrientes de Bio-TCat™)

Porcentaje en volumen	Corriente 2 gama completa	Corriente 4 menos C6	Corriente 6 ciclohexano	Corriente 5 más C7	Hidrocarburos aromáticos pesados
Benceno	34,4 %	94,8 %	0,0 %	0,5 %	0,0 %
Tolueno	44,9 %	0,0 %	1,3 %	70,3 %	0,0 %
Xilenos	13,8 %	0,0 %	0,1 %	21,7 %	0,0 %
EB	0,7 %	0,0 %	0,0 %	1,2 %	0,0 %
Estireno	0,5 %	0,0 %	0,0 %	0,8 %	0,0 %
C9	2,0 %	0,0 %	0,0 %	3,2 %	0,0 %
Hidrocarburos no aromáticos C4+	1,5 %	3,8 %	97,7 %	0,2 %	0,3 %
Hidrocarburos no aromáticos C5+	1,2 %	3,0 %	97,2 %	0,2 %	0,3 %
Pesados	1,4 %	0,0 %	0,0 %	2,2 %	100,0 %
Ligeros menos C3	0,6 %	1,4 %	0,8 %	0,0 %	0,0 %
Totales	99,9 %	100,0 %	100,0 %	99,9 %	100,3 %

En algunas realizaciones del proceso descrito, una fracción rica en benceno se mejora en un proceso de mejora de producto principal que comprende la alquilación catalítica de benceno con etileno para producir etilbenceno o la alquilación catalítica de benceno con propileno para producir cumeno y propilbenceno, o la alquilación catalítica de benceno con olefinas terminales C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> para producir LAB, o alguna combinación de los mismos. En la práctica, una parte del efluente de la zona de reacción de alquilación se vuelve a introducir en la zona de reacción de alquilación para potenciar el rendimiento de productos útiles mediante transalquilación. En aspectos del proceso que se describe que incluye la alquilación de benceno con etileno o propileno, la relación del peso de la olefina que ingresa en el lecho catalizador de alquilación en la corriente de suministro olefínico por unidad de tiempo a la suma de los pesos de los compuestos que ingresan en el lecho catalizador de alquilación por la misma unidad de tiempo, multiplicado por 100, es generalmente menor que 1,88, preferiblemente menor que 1,3 y más preferiblemente menor que 0,01. A veces se hace referencia a esta relación en la presente memoria como la relación de olefina. Cuando la alquilación de benceno incluye la reacción

con olefinas C<sub>10</sub>- C<sub>16</sub>, la relación en peso de olefina a benceno puede ser de 0,1 a 5, o la relación molar de olefina a benceno puede ser de 0,01 a 1. Las condiciones de alquilación pueden comprender una concentración máxima de olefina en función del peso de los compuestos que ingresan en el lecho catalizador de alquilación preferiblemente menor que 1,88 % en peso, lo más preferiblemente menor que 1,3 % en peso e incluso más preferiblemente menor que 0,01 % en peso.

La corriente de suministro aromático y la corriente de suministro olefínico se combinan preferiblemente corriente arriba del lecho catalizador de alquilación. La zona de reacción de alquilación puede comprender uno o más lechos catalizadores de alquilación y/o uno o más reactores catalizadores de alquilación y cada reactor puede contener uno o más lechos catalizadores de alquilación.

Las condiciones de alquilación para este proceso incluyen una relación molar de grupos fenilo por grupo alquilo típicamente de 1:1 a aproximadamente 25:1. En algunas realizaciones del proceso descrito, la relación molar puede ser menor que 1:1 y puede ser de hasta 0,75:1 o menor. Preferiblemente, la relación molar de los grupos fenilo por grupo etilo (o grupo propilo, en producción de cumeno) es menor que 6:1 y, en algunas realizaciones, en el intervalo de 2:1 a 4:1.

En general, para una relación molar dada de sustrato de alquilación por agente de alquilación, especialmente un agente de alquilación olefínico, cuanto mayor la relación molar de grupos fenilo a grupos alquilo en la corriente de suministro, menor es el aumento de temperatura en la zona de reacción que ocurre como un resultado de las reacciones de alquilación. Pese a que el reactor puede tener medios de intercambio de calor indirecto para retirar el calor a medida que se produce, el reactor es preferiblemente adiabático y, por lo tanto, la temperatura de salida de la corriente de efluente es mayor que la temperatura de entrada de los reactivos. La temperatura de reacción apropiada puede ser preferiblemente de 100 °C a la temperatura crítica del sustrato de alquilación, que puede ser 475 °C o incluso mayor, la temperatura de entrada en la zona de reacción es generalmente de 200 a 260 °C y preferiblemente de 230 a 250 °C. El aumento de temperatura es típicamente de 5 a 50 °C y preferiblemente menor que 20 °C. El aumento de la temperatura en la zona de reacción puede controlarse al ajustar la relación molar de grupos fenilo a grupos etilo en la corriente de suministro, por ejemplo, al recircular partes del efluente del reactor. Hacer recircular efluente del reactor a la zona de reacción del reactor de alquilación no interfiere de forma significativa con la medida de las reacciones de alquilación y transalquilación y hacer recircular efluente del reactor puede emplearse a efectos de controlar la temperatura de la zona de reacción.

Se describe un proceso en donde la alquilación se realiza preferiblemente en la fase líquida. Por consiguiente, la presión de reacción debe ser lo suficientemente alta como para asegurar al menos una fase líquida parcial. En los casos en que el etileno es el agente alquilante olefina, el intervalo de presión de las reacciones es habitualmente de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000 psi(g) (1,4 a 7,0 MPa(g)), más comúnmente de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 psi(g) (2,0 a 4,1 MPa(g)) e incluso más comúnmente de aproximadamente 450 a aproximadamente 600 psi(g) (3,1 a 4,1 MPa(g)). Preferiblemente, las condiciones de reacción son suficientes para mantener el benceno en una fase líquida y son condiciones supercríticas para etileno. Para olefinas que no son etileno, la presente invención puede ponerse en práctica generalmente a una presión de 50 a 1000 psi(g) (3,4 a 7,0 MPa(g)).

La velocidad espacial por hora en peso (WHSV) del agente alquilante etileno preferiblemente varía de 0,01 a 2,0 hr<sup>-1</sup>, mientras que para las olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> la WHSV es de 0,01 a 20 hr<sup>-1</sup>. La WHSV de los hidrocarburos aromáticos, que incluye benceno y un polialquil aromático con al menos dos grupos C<sub>2</sub><sup>+</sup>, si los hay, preferiblemente varía de 0,3 a 500 hr<sup>-1</sup>.

La volatilidad es la propiedad de un combustible líquido que define sus características de evaporación. PVR es una abreviatura de "presión de vapor Reid", una medida común de la volatilidad de la gasolina y un término genérico para esta. La PVR es una medida de la volatilidad de la mezcla, en función de las mediciones mediante el uso ASTM D-323, o posteriores métodos de ASTM que incluyen D-5191 y D-4814. La PVR se expresa habitualmente en unidades de psi debido a que la PVR se mide directamente del calibrador de presión y se informa sin la adición de presión atmosférica, pese a que las unidades a veces se designan psia. La PVR puede estimarse por cálculo mediante el ingreso de datos de composición química en software comercialmente disponible (p. ej., simulación de proceso Aspen™) para calcular la PVR de la mezcla. De manera alternativa, para mezclas de complejos (p. ej., "mezcla") en donde se conoce la PVR de corrientes individuales o componentes moleculares, ya sea por medición o por cálculo, y se desea estimar la PVR de la mezcla resultante, se puede usar el método del índice de PVR desarrollado por Chevron Inc (Fundamentals of Petroleum Refining, por Mohamed A. Fahim, Taher A. Al-Sahhaf, Amal Elkilani, Elsevier 2010). En este método, los valores de PVR de cada componente de mezcla individual o componente molecular se elevan al exponente 1,25, agregados mediante el uso de la contribución del volumen de mezcla correspondiente de cada corriente al grupo y luego al tomar la raíz de 1,25 de la suma. Esto se muestra a continuación en la Ecuación (2).

$$(RVP_{\text{mix}})^{1,25} = (\sum(RVP_i^{1,25} * v_i))/(\sum v_i) \quad (2)$$

En la ecuación (2), v<sub>i</sub> es la fracción de volumen de cada corriente que compone la mezcla de gasolina final y PVR<sub>i</sub> es la PVR de mezcla de cada corriente. PVR<sub>mezcla</sub> es la PVR de la mezcla final resultante.

En EE.UU., EPA ha establecido regulaciones para la presión del vapor de la gasolina vendida en estaciones al por menor para reducir las emisiones evaporativas de gasolina que contribuyen al ozono a nivel del suelo y para reducir los efectos

de los problemas de la salud relacionados con el ozono. Según el estado y el mes, la PVR de la gasolina no puede exceder 9,0 psi o 7,8 psi. EPA proporciona un margen de PVR de 1,0 psi, es decir, 1,0 psi mayor PVR, para la gasolina que contiene etanol a 9 a 10 por ciento en volumen, lo que significa que las mezclas de gasolina que contienen esta cantidad de etanol pueden venderse a 10,0 u 8,8 psi.

- 5 Además de los requisitos de volatilidad establecidos en ASTM 4814, las gasolinas típicamente deben alcanzar un octano mínimo colocado en la bomba, típicamente (R+M)/2 de 87 octanos para gasolina regular y 91 a 93 octanos para gasolina premium. En muchas regiones, los refinadores pueden ofrecer una gasolina de grado medio con octano y paquetes de aditivo que colocan la calidad de la gasolina en alguna parte entre los grados regular y superior. Un octano típico para una gasolina de grado medio es de aproximadamente 89.
- 10 El octanaje es una medida de la tendencia de golpe de los combustibles en motores de gasolina encendidos con chispa. Golpe se refiere al encendido prematuro de combustión inducido por termoquímicos que ocurre en el cilindro del motor antes de que se produzca la chispa eléctrica. No es deseable debido al posible daño a los componentes del motor. Cuanto mayor es el octanaje de un combustible, menos propenso es a golpear en el motor. Los combustibles con alto contenido de octano también pueden sostener una mayor compresión del cilindro que proporciona un mayor rendimiento de potencia por peso del motor (p. ej., potencia específica) a aquellos motores diseñados para una operación de relación de alta compresión.
- 15

En función de las composiciones químicas, el octanaje de una mezcla puede estimarse con exactitud razonable mediante el uso de modelos de mezcla existentes. Los octanos pueden calcularse mediante el uso del modelo de mezcla de octanaje de Jaffe et al. (Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 337-345). La Tabla 2 presenta el octanaje, el coeficiente de mezcla del octano "β" (véase Jaffe et al.), y la PVR de los compuestos usada en el cálculo. Aquí no se usó ningún parámetro de interacción como lo describieron Jaffe et al. (p. ej.,  $k_{12}$ ).

20

**Tabla 2** (Datos de propiedad física para componentes individuales usados para calcular las propiedades físicas de corrientes de productos)

Compuesto	Densidad g/cm3	RON	MON	β <sub>RON</sub>	β <sub>MON</sub>
i-pentano	0,6244	92,0	90,3	2,0204	0,4278
n-pentano	0,6311	62,0	62,6	2,0559	0,3092
hexanos y hexenos	0,6579	76,0	73,9	2,0204	0,4278
benceno	0,8846	102,7	105,0	3,3984	0,4773
ciclohexano	0,7834	82,5	77,2	1,6870	0,2821
heptanos y heptenos	0,6881	90,0	78,0	2,0559	0,3092
ciclohexano de metilo	0,7740	82,0	77,0	1,6870	0,2821
tolueno	0,8717	118,0	103,5	3,3984	0,4773
octanos y octenos	0,7068	90,0	77,0	2,0559	0,3092
etilbenceno	0,8717	112,0	105,0	3,3984	0,4773
o-xileno	0,8847	112,0	105,0	3,3984	0,4773
m-xileno	0,8689	112,0	105,0	3,3984	0,4773
p-xileno	0,8657	112,0	105,0	3,3984	0,4773
nonano y nonenos	0,7219	50,0	60,0	2,0559	0,3092
Hidrocarburos aromáticos C9	0,8664	110,0	101,0	3,3984	0,4773
Hidrocarburos aromáticos C10+	0,9650	105,0	94,0	3,3984	0,4773

25 Un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de componente de mezcla de gasolina valiosas, materias primas químicas, o ambos, a través de los procesos de mejora de biomasa ilustrados en las Figuras 1 a 7. Se contemplan las fracciones de producto aromático, producidas por pirólisis catalítica de biomasa, separación de materiales condensables del producto bruto, hidrotatamiento leve y separación de una fracción que tiene un punto de ebullición menor que aproximadamente 185 °C y una separación adicional de esta fracción en una fracción más ligera con un punto

de ebullición menor que aproximadamente 85 °C y una fracción más pesada con un intervalo de ebullición de aproximadamente 85 a aproximadamente 185 °C.

5 Una realización de la presente invención es un combustible renovable, p. ej., gasolina, que procesa materia prima que comprende una mezcla de hidrocarburos aromáticos y parafinas producidas por los pasos de: a) pirolizar y hacer reaccionar catalíticamente la biomasa en un reactor de lecho de fluido, b) enfriar la mezcla de producto al mezclar con agua o un líquido de hidrocarburo, c) separar vapores de la mezcla de inactivación de agua, d) condensar y separar una fase orgánica de los vapores, e) separar la fase orgánica en fracciones de mayor y menor ebullición, f) hidrotrear al menos una parte de la fracción de menor ebullición y g) recuperar componentes de mezcla de gasolina renovable y productos químicos de esta. Los pasos de separar la fase orgánica en fracciones de mayor y menor ebullición e hidrotrear (pasos e y f) pueden invertirse, es decir, el paso f) el hidrotreamiento de los materiales condensados puede llevarse a cabo antes o después del paso e) la separación en fracciones de mayor ebullición y menor ebullición.

10 En una realización de la invención, el paso e), separación de la fase orgánica en fracciones de mayor ebullición y menor ebullición, se lleva a cabo para separar los materiales que hierven a aproximadamente 185 °C y más de los que hierven a menor que 185 °C. Después de retirar los materiales que hierven a 185 °C y más, la mezcla puede comprender al menos 25, al menos 35, o al menos 40, o de 25 a 60, o de 35 a 55 % en volumen de tolueno y al menos 15, o al menos 20, o al menos 25, o de 15 a 40, o de 20 a 35 % en volumen de benceno, y al menos 5, o al menos 8, o al menos 10, o de 5 a 20, o de 8 a 15 % en volumen de xilenos, y menos de 10, o menos de 5, o de 0,01 a 15, o de 2 a 10 % en volumen de la suma de trimetilbencenos, naftaleno y otros materiales de alta ebullición, y menos de 10, o menos de 5, o menos de 3, o de 0,5 a 10, o de 1 a 5 % en volumen de parafinas, y menos de 0,4, o menos de 0,1 % en peso, o menos de 100 ppm, o menos de 25 ppm, o de 0,1 a 4000 ppm, o de 1 a 1000 ppm olefinas en peso de olefinas, y menos de 10, o menos de 5, o menos de 2 ppm, o de 0,1 a 10 ppm, o de 0,2 a 5 ppm en peso de azufre, y menos de 10, o menos de 5, o menos de 2 ppm, o de 0,1 a 10 ppm, o de 0,2 a 5 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1, o menos de 0,1, o menos de 0,01 % en peso, o menos de 100 ppm, o menos de 10 ppm, o menos de 1 ppm, o de 0,1 a 10000 ppm, o de 0,2 a 1000 ppm de oxígeno en peso. La mezcla puede tener un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 100, o al menos 103, o al menos 105, o de 103 a 111, o de 105 a 109. La mezcla puede tener una PVR calculada menor que 5, o menor que 3 o menor que 2 psi.

15 Otras realizaciones de la presente invención son componentes de mezcla de combustible renovable o materias primas de procesamiento que comprenden una mezcla de hidrocarburos aromáticos y parafinas producidas por los pasos de: pirolizar y hacer reaccionar catalíticamente la biomasa en un reactor de lecho de fluido, inactivar la mezcla de producto al mezclar con agua o un líquido de hidrocarburo, separar vapores de la mezcla de inactivación de agua, condensar y separar una fase orgánica de los vapores, separar la fase orgánica en una fracción de mayor y una de menor ebullición, hidrotrear al menos una parte de la fracción de menor ebullición, recuperar productos condensables de la misma y separar los productos condensables en una fracción que hierve a menos de aproximadamente 85 °C y una fracción que hierve a más de aproximadamente 85 °C. La fracción de menor ebullición puede comprender al menos 75, o al menos 85, o al menos 90, o de 75 a 99,9, o de 85 a 99 % en volumen de benceno en volumen, y menor que 20 %, o menor que 15 %, o menor que 10, o de 1 a 20, o de 5 a 10 % en volumen de pentanos, hexanos y heptanos en volumen, y menor que 20, o menor que 15, o menor que 10, o de 1 a 20, o de 2 a 15 % en volumen de la suma de tolueno, xilenos, etilbenceno y trimetilbencenos, y menor que 0,4 %, o menor que 0,1 % en peso, o menor que 100 ppm, o menor que 25 ppm, o de 1 a 1000 ppm, o de 2 a 25 ppm de olefinas en peso, y menor que 10, o menor que 5, o menor que 2 ppm, o de 0,01 a 10, o de 0,01 a 5 ppm en peso de azufre, y menor que 10, o menor que 5, o menor que 2, o de 0,01 a 10, o de 0,01 a 5 ppm en peso de nitrógeno, y menor que 1 %, o menor que 0,1 %, o menor que 0,01 % en peso, o menor que 100 ppm, o menor que 10 ppm, o menor que 1 ppm, o de 0,01 a 1000 ppm, o de 0,01 a 10 ppm de oxígeno en peso. La mezcla puede tener un octanaje calculado  $(R+M/2)$  de al menos 99, o al menos 100, o al menos 101, o de 99 a 103, o de 101 a 103. La mezcla puede tener una PVR calculada menor que 7, o menor que 5 o menor que 4 psi. La fracción de mayor ebullición puede comprender al menos 50 %, o al menos 60 %, o al menos 65 % en volumen de tolueno y al menos 10, o al menos 15, o al menos 20 % en volumen de xilenos y menos de 15, o menos de 10, o menos de 5 % en volumen de benceno, y menos de 15, o menos de 10, o menos de 6 % en volumen de  $C_9$  e hidrocarburos aromáticos mayores y menos de 2, o menos de 1, o menos de 0,5 % en volumen de parafinas y menos de 0,4, o menos de 0,1 % en peso, o menos de 100 ppm, o menos de 25 ppm de olefinas en peso, y menos de 10, o menos de 5, o menos de 2 ppm en peso de azufre y menos de 10, o menos de 5, o menos de 2 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1, o menos de 0,1, menos de 0,01 % en peso, o menos de 100 ppm, o menos de 10 ppm, o menos de 1 ppm de oxígeno en peso. La mezcla puede tener un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 100, o al menos 105, o al menos 107, o de 100 a 117, o de 105 a 111. La mezcla puede tener una PVR calculada menor que 3, o menor que 2 o menor que 1,5 psi. Otra realización de la invención comprende una mezcla de la fracción de mayor ebullición con materiales derivados de petróleo como gasolina en donde la fracción de mayor ebullición comprende de 0,1 a 10 % en volumen y la gasolina comprende de 90 a 99,9 % en volumen de la mezcla. Otra realización de la invención comprende una mezcla de la fracción de mayor ebullición con etanol en donde la fracción de mayor ebullición comprende de 1 a 25 % en volumen y el etanol comprende de 75 a 99 % en volumen de la mezcla.

20 Otra realización de la presente invención es un componente de mezcla de combustible renovable o materia prima de procesamiento que comprende una mezcla de hidrocarburos producida por los pasos de: pirolizar y hacer reaccionar catalíticamente la biomasa en un reactor de lecho de fluido, inactivar la mezcla de producto al mezclar con agua o un líquido de hidrocarburo, separar vapores de la mezcla de inactivación de agua, condensar y separar una fase orgánica de

los vapores, separar la fase orgánica en una fracción de mayor ebullición y una de menor ebullición, hidrotatar al menos una parte de la fracción de menor ebullición, recuperar productos condensables de la misma, separar los productos condensados en una fracción que hierve a menos de aproximadamente 85 °C y una fracción que hierve a aproximadamente 85 °C, y más, e hidrotatar la fracción que hierve a menos de aproximadamente 85 °C. La mezcla comprende al menos 80, o al menos 85, o al menos 90, o al menos 95, o de 80 a 99 % en volumen de ciclohexano, y menos de 1 %, o menos de 0,1 % en peso, o menos de 100 ppm, o menos de 10 ppm, o de 1 ppm a 1 % en peso de benceno, y menos de 10, o menos de 7, o menos de 5, o de 1 a < 10 % en volumen de pentanos, hexanos, y heptanos, y menos de 1, o menos de 0,1 % en peso, o menos de 100 ppm, o menos de 10 ppm, o de 1 ppm a <1 % en peso por peso de la suma de tolueno, xilenos, trimetilbencenos y naftaleno y menos de 100 ppm, o menos de 10 ppm, o menos de 1 ppm, o de 0,1 a <100 ppm de olefinas en peso y menos de 5, o menos de 2, o menos de 1 ppm, o de 0,1 a <5 ppm en peso de azufre y menos de 10, o menos de 5, o menos de 2 ppm, o de 1 a <10 ppm en peso de nitrógeno y menos de 1 %, o menos de 0,1 %, o menos de 0,01 % en peso, o menos de 100 ppm, o menos de 10 ppm, o menos de 1 ppm, o de 1 ppm a <0,1 % en peso de oxígeno. La mezcla puede tener un octanaje calculado ((R+M)/2) de al menos 70, o al menos 75, o al menos 80, o de 75 a 80, o de 76 a 77. La mezcla puede tener una PVR calculada menor que 7, menor que 5, o menor que 4, o de 2 a <7, o de 3 a 5 psi. Otra realización de la invención comprende una mezcla de la fracción de menor ebullición hidrotatada con materiales derivados de petróleo. La mezcla también puede purificarse para proporcionar un ciclohexano de calidad de materia prima química de alta pureza que comprende al menos 95, o al menos 99 o al menos 99,5 % de ciclohexano. Otra realización de la invención comprende una mezcla de la fracción hidrotatada con materiales derivados de petróleo como gasolina en donde la fracción hidrotatada comprende de 0,1 a 10 % en volumen y la gasolina comprende de 90 a 99,9 % en volumen de la mezcla. Otra realización de la invención comprende una mezcla de la fracción hidrotatada con etanol en donde la fracción hidrotatada comprende de 1 a 25 % en volumen y el etanol comprende de 75 a 99 % en volumen del % de la mezcla o al menos 99 %, o al menos 99,5 % de ciclohexano.

El hidrotatamiento de la fracción de menor ebullición puede llevarse a cabo al poner en contacto el líquido con un gas que contiene H<sub>2</sub> a una presión de 0,1 MPa a 10 MPa (1 a 100 atm), preferiblemente 0,2 a 2 MPa (2 a 20 atm) a una temperatura de 40 a 350 °C, preferiblemente de 40 a 200 °C, en presencia de un catalizador sólido. Los catalizadores sólidos útiles para el proceso de hidrotatamiento incluyen Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Mo, W, o combinaciones de los mismos, depositados en soportes de óxido que incluyen óxidos de Al, Si, Ti, Zr, Th, Mg, Ca, o alguna combinación de los mismos, ya sea como sólidos cristalinos o como mezclas amorfas. En algunos casos, el catalizador puede comprender alúmina clorada, una alúmina zeolítica, carbono activo, arcillas, cementos de aluminio, óxidos de tierras raras u óxidos alcalinotérreos. El hidrotatamiento puede llevarse a cabo en un lecho fijo, lecho de goteo, reactor de destilación catalítica, reactor multitubular o reactor de lecho fluidizado, con flujo a corriente o contracorriente de suministro e hidrógeno. Las condiciones adecuadas y el funcionamiento de los reactores de destilación se describen en la patente estadounidense 8,808,533 y la publicación de patente estadounidense 2010/0063334.

Otra realización de la presente invención es un componente de mezcla de combustible renovable que comprende una mezcla de hidrocarburos aromáticos y parafinas producida por los pasos de pirolizar y hacer reaccionar catalíticamente la biomasa en un reactor de lecho de fluido, inactivar la mezcla de producto al mezclar con agua o un líquido de hidrocarburo, separar vapores de la mezcla de inactivación de agua, condensar y separar una fase orgánica de los vapores, separar la fase orgánica en una fracción de mayor y una de menor ebullición, hidrotatar al menos una parte de la fracción de menor ebullición, recuperar productos condensables de la misma, separar los productos condensados en una fracción que hierve a menos de aproximadamente 85 °C y una fracción que hierve a más de aproximadamente 85 °C, hidrotatar la fracción que hierve a menos de aproximadamente 85 °C y combinar la fracción de mayor ebullición separada y la fracción hidrotatada que hierve a menos de aproximadamente 85 °C. La mezcla puede comprender de 1 a 99 % en volumen de los materiales hidrotatados que hierven a menos de 85 °C y de 1 a 99 % en volumen del material que hierve a 85 °C o más. La mezcla comprende al menos 10, o al menos 20, o al menos 25, o al menos 27, o de 10 a 40 % en volumen de ciclohexano, y al menos 30, o al menos 35, o al menos 40, o al menos 45, o de 30 a 60 % en volumen de tolueno, y al menos 5, o al menos 10, o al menos 14, o de 5 a 25 % en volumen de xilenos, y menor que 10, o menor que 5, o menor que 3, o de 1 a <10 % en volumen de benceno, y menor que 5, o menor que 3, o menor que 2, o de 0,1 a <5 % en volumen de hexanos y pentanos, y menor que 1, o menor que 7, o menor que 5, o de 1 a <10 % en volumen de la suma de trimetilbencenos y naftaleno, y menor que 0,4, o menor que 0,1 % en peso, o menor que 100 ppm, o menor que 25 ppm, o menor que 1 ppm, o de 0,1 ppm a <0,4 % en peso de olefinas, y menor que 5, o menor que 2, o menor que 1 ppm, o de 0,1 a <5 ppm en peso de azufre, y menor que 10, o menor que 5, o menor que 2 ppm, o de 0,1 a <10 ppm en peso de nitrógeno, y menor que 1, o menor que 0,1, o menor que 0,01 % en peso, o menor que 100 ppm, o menor que 10 ppm, o menor que 1 ppm, o de 0,1 ppm a <1 % en peso, o de 0,1 a 100 ppm de oxígeno en peso. La mezcla puede tener un octanaje calculado ((R+M)/2) de al menos 95, o al menos 97, o al menos 100, o de 95 a 110, o de 97 a 105. La mezcla puede tener una PVR calculada menor que 5, o menor que 3, o menor que 2, o de 0,1 a <5 psi. Otra realización de la invención comprende la mezcla de la mezcla anterior con materiales derivados de petróleo, o etanol, o ambos, en un producto de gasolina. Otra realización de la invención comprende una mezcla de esta mezcla renovable con materiales derivados de petróleo como gasolina en donde la mezcla renovable comprende de 0,1 a 10 % en volumen y la gasolina comprende de 90 a 99,9 % en volumen de la mezcla. Otra realización de la invención comprende una mezcla de la mezcla renovable con etanol en donde la mezcla renovable comprende de 1 a 25 % en volumen y el etanol comprende de 75 a 99 % en volumen de la mezcla.

La gasolina es una mezcla compleja de muchos cientos de productos químicos individuales, hechos de varios componentes de mezcla que se producen en una refinería o que se producen en otra parte y se mezclan en la refinería o en la terminal de distribución (p. ej., mezcla por salpique con etanol). Para cumplir con los requisitos técnicos, normativos y comerciales, la mezcla terminada de gasolina debe cumplir con varias restricciones que incluyen límites de presión de vapor, contenido de benceno, azufre, octano, etc. y volúmenes mínimos para vender en el mercado de consumo mientras se obtiene una ganancia. Por lo tanto, es posible que más de una combinación y proporción de varios componentes de mezcla pueden resultar en una gasolina terminada que cumple con todas las restricciones y requisitos. Debido tanto a la importancia y a la dificultad para identificar las mezclas rentables que cumplen con las especificaciones, los refinadores en general dependen de herramientas informáticas avanzadas, principalmente métodos de programación lineal o no lineal ("LP"), para lograr sus objetivos.

En una realización, un sistema de mezcla de gasolina puede usarse para combinar una gasolina derivada de petróleo con al menos una parte de los componentes de mezcla derivados de biomasa renovable del proceso de la invención para producir composiciones de gasolina renovable. La composición de gasolina renovable puede comprender gasolina derivada de petróleo en una cantidad de al menos 80, 85, 90, o 95 % en volumen, y/o hasta 96, 98, 99, 99,5, % en volumen; o de 80 a 99,5, de 90 a 98 % en volumen y la fracción de componente de mezcla renovable en una cantidad de al menos 0,1, 0,5, 1, o 5, % en volumen y/o hasta 20, 15, 10, o 5, % en volumen, o de 0,1 a 20, o de 1 a 10 % en volumen. Las composiciones de gasolina renovable pueden tener clasificaciones de octano  $((R+M)/2)$  de al menos 87, al menos 90, al menos 92, PVR menor que 10, menor que 9, menor que 8, o de 5 a 10 psi, contenidos de azufre de menos de 30, menos de 20, menos de 10, o de 1 a 30, o de 2 a 20 ppm, contenidos de hidrocarburos aromáticos de menos de 30, o menos de 25 o menos de 16 % en volumen, o al menos 5, al menos 10, al menos 15, o de 5 a 30, o de 15 a 25 % en volumen.

Alternativamente, en otra realización, un sistema de mezcla de gasolina puede usarse para combinar una gasolina derivada de petróleo con etanol y al menos una parte de los componentes de mezcla derivados de biomasa renovable del proceso de la invención para producir composiciones de gasolina renovable. La composición de gasolina renovable puede comprender gasolina derivada de petróleo en una cantidad de al menos 80, o 85, o 90, o 95 por ciento en volumen, y/o como máximo 96, o 98, o 99, o 99,5, por ciento en volumen; o de 80 a 99,5, o de 90 a 98 % en volumen, etanol en una cantidad de al menos 1, o al menos 5, o al menos 10, o hasta 25, o hasta 20, o hasta 15 o hasta 10 por ciento en volumen, o de 1 a 20, o de 5 a 15 % en volumen, y la fracción de componente de mezcla renovable en una cantidad de al menos 0,1, o 0,5, o 1, o 5, o 8, % en volumen o hasta 20, o 15, o 10, o 5, o de 0,1 a 20, o de 1 a 10 % en volumen. Las composiciones de gasolina renovable pueden tener clasificaciones de octano  $((R+M)/2)$  de al menos 87, o al menos 90, o al menos 92, PVR menor que 10, o menor que 9, o menor que 8, o de 5 a <10 psi, contenidos de azufre de menos de 30, o menos de 20, o menos de 10, o de 1 a <30, o de 2 a 20 ppm, contenidos de hidrocarburos aromáticos de menos de 30, o menos de 25 o menos de 16 por ciento en volumen, o al menos 5, o al menos 10, o al menos 15, o de 5 a 30, o de 15 a 25 % en volumen.

Alternativamente, en otra realización, un sistema de mezcla de gasolina puede usarse para combinar etanol y al menos una parte de los componentes de mezcla derivados de biomasa renovable del proceso de la invención para producir esencialmente composiciones de gasolina 100 % renovables. La composición de gasolina renovable puede comprender etanol en una cantidad de al menos 60, o 70, o 80, o 85 por ciento en volumen, y/o hasta 90, o 95, o 99, por ciento en volumen; o de 70 a 99, o de 80 a 90 % en volumen y la fracción de componente de mezcla renovable en una cantidad de al menos 1, o al menos 5, o al menos 10, o al menos 15, o hasta 40, o hasta 30, o hasta 20, o hasta 15 % en volumen, o de 1 a 40, o de 5 a 15 % en volumen. Las composiciones de gasolina renovable pueden tener clasificaciones de octano  $((R+M)/2)$  de al menos 87, o al menos 90, o al menos 92, o al menos 100, PVR menor que 10, o menor que 9, o menor que 8, o menor que 6, o de 3 a 9 psi, contenidos de azufre de menos de 30, o menos de 20, o menos de 15, o de 1 a <30, o de 2 a 20 ppm, contenidos de hidrocarburos aromáticos de menos de 30, o menos de 25 o menos de 16 % en volumen, o al menos 5, o al menos 10, o al menos 15, o de 5 a <30, o de 10 a 25 % en volumen.

Los siguientes Ejemplos demuestran la presente invención y su capacidad de uso. La invención es capaz de otras realizaciones diferentes y sus distintos detalles pueden modificarse en varios aspectos aparentes, sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Por consiguiente, debe entenderse que los Ejemplos son de naturaleza ilustrativa y no restrictiva. Todos los porcentajes son en peso a menos de se indique lo contrario.

#### 50 **Ejemplo 1**

Se preparó un modelo Aspen™ para evaluar el proceso Bio-TCat™ y los procesos de mejora y separación del producto en las Figuras 1, 2, 3 y 4. En el modelo, una mezcla de materiales que simulan el producto líquido bruto condensado del proceso Bio-TCat™ se hidrotrató en condiciones leves para producir una corriente de producto con concentraciones reducidas de azufre, nitrógeno, olefinas, dienos, oxigenados y otras impurezas. Toda la corriente hidrotratada puede identificarse como el "producto líquido C<sub>5</sub><sup>+</sup>" y una fracción cuyos materiales con mayor ebullición por destilación puede identificarse como un "corte de producto C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>", identificado como corriente 1 en las Figuras 1, 2, 3 y 4. El producto líquido C<sub>5</sub><sup>+</sup> comprende todas las moléculas con números de carbono de 5 o más, que incluye moléculas que hierven fuera del intervalo de gasolina. El corte de producto C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> hierva en el intervalo de gasolina y es un producto parcialmente refinado contenido en el producto C<sub>5</sub><sup>+</sup>. Se obtiene por destilación del producto C<sub>5</sub><sup>+</sup>. Luego de un hidrotratamiento leve, los cálculos del modelo muestran que la concentración de las especies de heteroátomos en el corte de producto C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> es menor que

1 ppm de azufre, menor que 1 ppm de nitrógeno y los contenidos de olefinas, dienos y estirenos también se reducen a menos de 100 ppm. El producto C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> Bio-TCat™ después de un leve hidrotratamiento se denomina "producto de gama completa AnelloMate". Las composiciones de las diversas fracciones se calcularon mediante el uso del modelo y se recopilan en la Tabla 3 (todos los valores son ppm en peso).

5 **Tabla 3** (Composición de producto Bio-TCat™ (producto líquido C<sub>5</sub><sup>+</sup>) y producto de gama completa AnelloMate (corte de producto C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) antes y después de un hidrotratamiento leve (HDT))

Heteroátomos e insaturados ppmw	Composición de producto líquido antes de HDT		Composición de producto líquido después de HDT	
	Producto líquido C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Corte de producto C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	Producto líquido C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Corte de producto C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>
Oxígeno	7.959	3.479	< 1	< 1
Azufre	59	74	< 1	< 1
Nitrógeno	335	434	< 1	< 1
Olefinas C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	6.958	8.994	< 100	< 100
Dienos C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	0	0	< 100	< 100
Estirenos	4.727	6.134	< 100	< 100

10 Los resultados en la Tabla 3 muestran que el hidrotratamiento leve de todo el producto líquido del proceso Bio-TCat™ y el corte de producto C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> separado de este resulta en una corriente de producto que tiene concentraciones de azufre, nitrógeno y oxígeno inferiores al límite de detección, es decir, menores que 1 ppm y que la concentración de olefinas y dienos es menor que 100 ppm, lo que indica que la corriente es un suministro valioso para los componentes de mezcla de gasolina o la producción de productos químicos.

### Ejemplo 2

15 Se desarrolló un modelo informático del proceso de la invención como se ilustra en la Figura 1 en Aspen™. Las conversiones y selectividades del proceso de hidrogenación de benceno Benfree™ se obtuvieron de fuentes comerciales. En la Tabla 4 se recogen las composiciones de las diversas corrientes de producto como se calculan en el modelo informático. La sección inferior de la Tabla 4 incluye las propiedades físicas relevantes para el combustible de las diversas corrientes que incluye densidad, el porcentaje en volumen de cada corriente respecto del producto de gama completa Bio-TCat™ de partida y los números de octano y presiones de vapor calculadas.

20 Los porcentajes en volumen después de la separación, hidrogenación y recombinación ascienden a un número mayor que 100 %. Este fenómeno es conocido en la industria de refinería de petróleo en donde se denomina "aumento de volumen". Si bien la masa se conserva en cualquier sistema, el volumen no necesariamente se conserva. El aumento de volumen ocurre debido a los cambios de densidad que ocurren cuando las moléculas se convierten de un tipo a otro. En este caso, el aumento de volumen se atribuye a la conversión del benceno en ciclohexano, en donde las densidades de los compuestos puros son 885 y 785 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente (referencia base de datos de referencia estándar de NIST 25 69: NIST Chemistry WebBook).

En función de las composiciones químicas, se estimaron los números de octano de las mezclas obtenidas del modelo de proceso mediante el uso de las composiciones químicas en la Tabla 3 con el modelo de mezcla de octanaje de Jaffe et al. (Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 337-345).

30 En función de las composiciones químicas obtenidas del modelo de proceso, las presiones de vapor Reid de las mezclas de producto se presentan en la Tabla 4. El cálculo se realizó mediante el uso de la Ecuación 2, anterior, en donde  $v_i$  es la fracción de volumen de cada corriente que compone la mezcla de gasolina final,  $PVR_i$  es la PVR de mezcla de cada corriente y  $PVR_{mezcla}$  es la PVR de la mezcla final resultante. La PVR calculada de cada corriente de AnelloMate basada en la PVR de cada compuesto químico identificable se presenta en la Tabla 4 (porcentajes en volumen).

**Tabla 4** (Composiciones y propiedades de las corrientes de producto del proceso en la Figura 1)

	Corrientes				
	1	4	6	5	5+6
<b>Compuesto, % en volumen</b>	<b>Producto de gama completa AnelloMate</b>	<b>Nafta ligera de separador de C6 AnelloMate</b>	<b>Nafta ligera AnelloMate después de la saturación de benceno</b>	<b>Nafta pesada C7-C9 AnelloMate del separador de C6</b>	<b>Ciclohexano combinado + C7-C9 AnelloMate</b>
i-pentano	0,1 %	0,2 %	0,1 %	0,0 %	0,0 %
n-pentano	0,3 %	0,8 %	0,5 %	0,0 %	0,2 %
hexanos y hexenos	0,6 %	1,7 %	1,4 %	0,0 %	0,5 %
benceno	34,9 %	97,0 %	0,0 %	1,9 %	1,2 %
ciclohexano	0,0 %	0,0 %	97,8 %	0,0 %	36,3 %
heptanos y heptenos	0,2 %	0,3 %	0,3 %	0,2 %	0,2 %
ciclohexano de metilo	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
tolueno	45,5 %	0,0 %	0,0 %	69,6 %	43,8 %
octanos y octenos	0,2 %	0,0 %	0,0 %	0,2 %	0,1 %
etilbenceno	0,8 %	0,0 %	0,0 %	1,2 %	0,7 %
o-xileno	2,9 %	0,0 %	0,0 %	4,4 %	2,8 %
m-xileno	6,7 %	0,0 %	0,0 %	10,3 %	6,5 %
p-xileno	4,4 %	0,0 %	0,0 %	6,7 %	4,2 %
nonano y nonenos	0,1 %	0,0 %	0,0 %	0,1 %	0,1 %
Hidrocarburos aromáticos C9	2,1 %	0,0 %	0,0 %	3,2 %	2,0 %
Hidrocarburos aromáticos C10+	1,4 %	0,0 %	0,0 %	2,2 %	1,4 %
<b>Total</b>	<b>100,0 %</b>	<b>100,0 %</b>	<b>100,0 %</b>	<b>100,0 %</b>	<b>100,0 %</b>
Densidad a 15C/4, kg/m3	873	878	781	871	837
RON calculada	111	102	82	116	108
MON calculada	104	104	77	103	97
(R+M/2) calculada	107	103	80	110	102
PVR calculada, psia	1,9	3,2	3,1	1,0	1,9

<b>Hidrocarburos aromáticos totales</b>	98,6 %	97,0 %	0,0 %	99,5 %	62,6 %
---	--------	--------	-------	--------	--------

Los datos en la Tabla 4 muestran que los componentes de mezcla de gasolina valiosos pueden prepararse a partir de los productos del proceso Bio TCat™ según el esquema ilustrado en la Figura 1. Los datos en la Tabla 4 muestran que los componentes de mezcla preparados por el proceso de la invención que incluye pirolizar y hacer reaccionar catalíticamente la biomasa en un reactor de lecho de fluido, inactivar la mezcla de producto al mezclar con agua o un líquido de hidrocarburo, separar vapores de la mezcla de inactivación de agua, condensar y separar una fase orgánica de los vapores, hidrotatar al menos una parte de la fase orgánica condensada, tiene propiedades físicas que pueden ser útiles para mezclar con gasolina para proporcionar mezclas de combustible que cumplen con los estándares normativos respecto de octano, contenido de benceno, contenido de azufre, o PVR.

**Ejemplo 3**

Un modelo de Programación lineal de mezcla de gasolina se escribió en Excel-Solver para describir una operación de refinería genérica y los diversos componentes de mezcla que se producen dentro de esta al usar fuentes de bibliografía de rendimientos de corriente de refinería y propiedades de mezcla. Luego este modelo se usó para crear mezclas de gasolina terminada que contienen porcentajes objetivo de contenido renovable al usar etanol y productos AnelloMate, ya sea solos o como combinaciones de cada uno, mezclados en una mezcla base de gasolina (“BOB” o componente de mezcla para mezcla oxigenado”). En el modelo LP, se supone que la refinería tiene una fuente de n-butano para el control de PVR, un hidrotatador de nafta para reducir el azufre, una unidad de isomerización de parafina C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>, una unidad de saturación de benceno de nafta ligera, un craqueador catalítico fluido (FCC), una unidad posterior al hidrotatamiento de nafta FCC, una unidad de alquilación de ácido sulfúrico y un reformador de nafta. El funcionamiento de estas unidades está restringido por rendimiento y equilibrio de masas. El objetivo actual del EPA es que los renovables deberían contribuir al menos 10 por ciento en volumen al grupo. Para etanol, también hay un nivel mínimo regulado de 5,9 por ciento en volumen en algunos estados. Esto representa una restricción adicional a los cálculos de mezcla.

El modelo LP se ejecutó para hacer cantidades variables de una gasolina terminada con propiedades que cumplen con los requisitos normativos, técnicos y comerciales. Límites de especificación específicos incluidos;

- Contenido de benceno menor que 0,62 % en volumen (requisito de promedio de grupo de EE.UU.).
- Contenido de azufre menor que 10 ppm (requisito de EE.UU. 2017).
- PVR menor que 7,8 (requisito de temporada de verano).
- Hidrocarburos aromáticos totales menores que 25 % en volumen (requisito de gasolina CARB).
- 87 (R+M)/2 octano (gasolina de grado regular)

La Tabla 5 muestra las propiedades del componente de combustible renovable usado en el modelo de programación lineal para hacer la gasolina terminada. La Tabla 6 muestra varias composiciones de mezcla y propiedades de mezcla calculadas con el modelo de programación lineal para varias mezclas de BOB/etanol/AnelloMate. Para mezclas solo de etanol, no se usó el margen de renuncia de 1 psi.

**Tabla 5** (Propiedades de mezcla de gasolina para especificaciones de productos AnelloMate, etanol y gasolina)

	<b>BOB de gasolina de refinería</b>	<b>C5-C9 de gama completa AnelloMate</b>	<b>C6 hidrotatado AnelloMate</b>	<b>Nafta pesada C7-C9 AnelloMate</b>	<b>Etanol mezclado por salpique</b>
Contenido renovable, % en vol.	0 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Benceno, % en vol.	0,41 %	34,86 %	0,00 %	1,92 %	0,00 %
Azufre, ppm	7,0	0,5	0,0	0,5	20
PVR, psi	6,0	0,8	1,5	0,4	33,9
Índice de PVR	9,4	0,8	1,7	0,3	81,7
Olefinas totales, % en vol.	13,4 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %

	<b>BOB de gasolina de refinería</b>	<b>C5-C9 de gama completa AnelloMate</b>	<b>C6 hidrotratado AnelloMate</b>	<b>Nafta pesada C7-C9 AnelloMate</b>	<b>Etanol mezclado por salpique</b>
Hidrocarburos aromáticos totales, % en vol.	24,3 %	98,6 %	0,0 %	99,5 %	0,0 %
Octano (R+M)/2	85,4	107,4	79,7	109,6	113

**Tabla 6** (Composiciones de mezcla de combustible y propiedades de etanol y AnelloMate con gasolina)

<b>Combustible mezclado</b>	<b>Especificación objetivo</b>	<b>10 % de etanol</b>	<b>Gasolina de 87 octanos con AnelloMate y etanol</b>	<b>Gasolina de 90 octanos con AnelloMate y etanol</b>	<b>Gasolina 100 % renovable con 85 % de etanol y 15 % de AnelloMate</b>
<b>Componentes de mezcla, % en volumen</b>					
Gasolina de refinería, BOB	-	90 %	90 %	76,2 %	0,0 %
C6 hidrotratado AnelloMate	-	-	1,3 %	2,7 %	4,6 %
Nafta pesada C7-C9 AnelloMate	-	-	2,8 %	6,1 %	10,4 %
Etanol mezclado por salpique	-	10 %	5,9 %	15,0 %	85,0 %
<b>Parámetros de mezcla</b>					
Contenido renovable, % en vol.	10,0 %	10,0 %	10,0 %	23,8 %	100,0 %
Benceno máximo, % en vol.	0,62 %	0,37 %	0,42 %	0,43 %	0,20 %
Azufre máximo, ppm	10	8,3	7,5	8,4	17,1
PVR máxima, psi	7,8	7,8	7,8	8,5	5,6
Olefinas totales, % en vol.	-	12,1 %	12,1 %	10,2 %	0,0 %
Hidrocarburos aromáticos totales máximo, % en vol.	25 %	21,8 %	24,7 %	23,0 %	10,4 %
Octano mínimo (R+M)/2	87	87,5	87,6	90,3	110,7
Contenido de energía en contraste con gasolina, %	-	96,8 %	98,1 %	95,2 %	72,8 %

Los resultados en la Tabla 6 muestran que los componentes de mezcla de gasolina preparados por los pasos de pirolizar y hacer reaccionar catalíticamente la biomasa en un reactor de lecho de fluido, inactivar la mezcla de producto al mezclar con agua o un líquido de hidrocarburo, separar vapores de la mezcla de inactivación de agua, condensar y separar una fase orgánica de los vapores e hidrotar al menos una parte de los productos condensados, puede ser útil para mezclar

con gasolina para proporcionar mezclas de combustible que cumplen con los estándares normativos y en algunos casos tienen mayor contenido de octano, menos benceno, menos azufre, menor PVR, o menor índice de PVR, o algunas combinaciones de estos rasgos en comparación con 10 % de etanol en combustible de gasolina.

5 Cuando los límites inferiores y los límites superiores numéricos se enumeran en la presente memoria, se contemplan los intervalos de cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior.

Si bien las realizaciones ilustrativas de la invención se describieron con particularidad, se entenderá que varias otras modificaciones serán evidentes a las reivindicaciones y estarán dentro de su alcance.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un componente de mezcla de combustible que comprende de 25 a 60 % en volumen de tolueno, de 15 a 40 % en volumen de benceno, de 5 a 20 % en volumen de xilenos, de 0,01 a 15 % en volumen de hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub><sup>+</sup>, de 0,5 a 10 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 100, y una PVR calculada de menos de 34,5 kPa (5 psia).
- 10 2. Un componente de mezcla de combustible que comprende de 75 a 99,9 % en volumen de benceno, de 1 a 20 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 a 20 % en volumen de tolueno, xilenos, etilbenceno y trimetilbencenos totales, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 99 y una PVR calculada de menos de 48,3 kPa (7 psia).
- 15 3. Un componente de mezcla de combustible que comprende de 50 a 99 % en volumen de tolueno, de 10 a 40 % en volumen de xilenos, de 0,1 a 15 % en volumen de benceno, de 1 a 15 % en volumen de hidrocarburos aromáticos C<sub>9</sub><sup>+</sup>, de 0,01 a 2 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 100 y una PVR calculada de menos de 20,7 kPa (3 psia).
- 20 4. Un componente de mezcla de combustible o componente químico que comprende de 1 ppm a 1 % en peso de benceno, de 1 a 10 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 ppm a 1 % en peso de tolueno, xilenos, trimetilbencenos y naftaleno totales, de 80 a 99 % en volumen de ciclohexanos que se seleccionan del grupo que consiste en ciclohexano, metil-ciclohexano, dimetil-ciclohexano, etil-ciclohexano, metil-etil-ciclohexano, propil-ciclohexanos, y combinaciones de los mismos, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla o componente químico tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 75 y una PVR calculada de menos de 48,3 kPa (7 psia).
- 25 5. Un componente de mezcla de combustible que comprende de 30 a 60 % en volumen de tolueno, de 1 a 10 % en volumen de benceno, de 5 a 25 % en volumen de xilenos, de 0,1 a 5 % en volumen de pentanos y hexanos totales, de 1 a 10 % en volumen de trimetilbencenos y naftaleno totales, de 10 a 40 % en volumen de ciclohexanos que se seleccionan del grupo que consiste en ciclohexano, metil-ciclohexano, dimetil-ciclohexano, etil-ciclohexano, metil-etil-ciclohexano, propil-ciclohexanos, y combinaciones de los mismos, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 95 y una PVR calculada de menos de 34,5 kPa (5 psia).
- 30 6. Un componente de mezcla de combustible que comprende 50 a 99 % en volumen de ciclohexano, metil-ciclohexano, dimetil-ciclohexano, etil-ciclohexano, metil-etil-ciclohexano, y propil-ciclohexanos totales, menos de 15 % en volumen de benceno, de 0,01 a 2 % en volumen de parafinas, menos de 0,4 % en peso de olefinas, menos de 10 ppm en peso de azufre, menos de 10 ppm en peso de nitrógeno, y menos de 1 % en peso de oxígeno, en donde tal componente de mezcla tiene un octanaje calculado  $((R+M)/2)$  de al menos 70 y una PVR calculada de menos de 48,3 kPa (7 psia).
- 35 7. Una mezcla que comprende de 90 a 99,9 % en volumen de gasolina y de 0,1 a 10 % en volumen del componente de mezcla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Una mezcla que comprende de 75 a 99 % en volumen de etanol y de 1 a 25 % en volumen de componente de mezcla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 40 9. Una mezcla que comprende de 80 a 99,5 % en volumen de gasolina y de 0,5 a 20 % en volumen de componente de mezcla de la reivindicación 5;  
o  
una mezcla que comprende de 80 a 99,5 % en volumen de gasolina, de 1 a 20 % en volumen de etanol y de 0,1 a 20 % en volumen de componente de mezcla de la reivindicación 5.
- 45 10. Una mezcla que comprende de 1 a 99 % en volumen de componente de mezcla de la reivindicación 10 y de 1 a 99 % en volumen de componente de mezcla de la reivindicación 5.
11. Una mezcla que comprende de 80 a 99 % en volumen de gasolina y de 1 a 20 % en volumen de mezcla de la reivindicación 10;  
o  
50 una mezcla que comprende de 75 a 99 % en volumen de etanol y de 1 a 25 % en volumen de mezcla de la reivindicación 10.
12. Una mezcla que comprende de 50 a 99 % en volumen de etanol y de 1 a 50 % en volumen de componente de mezcla de la reivindicación 4 o la reivindicación 6.
- 55 13. Una mezcla que comprende de 50 a 99 % en volumen de combustible diésel y de 1 a 50 % en volumen del componente de mezcla de la reivindicación 4 o la reivindicación 6.

**14.** Una mezcla que comprende de 50 a 99 % en volumen de combustible para reactores y de 1 a 50 % en volumen de componente de mezcla de la reivindicación 4 o la reivindicación 6.

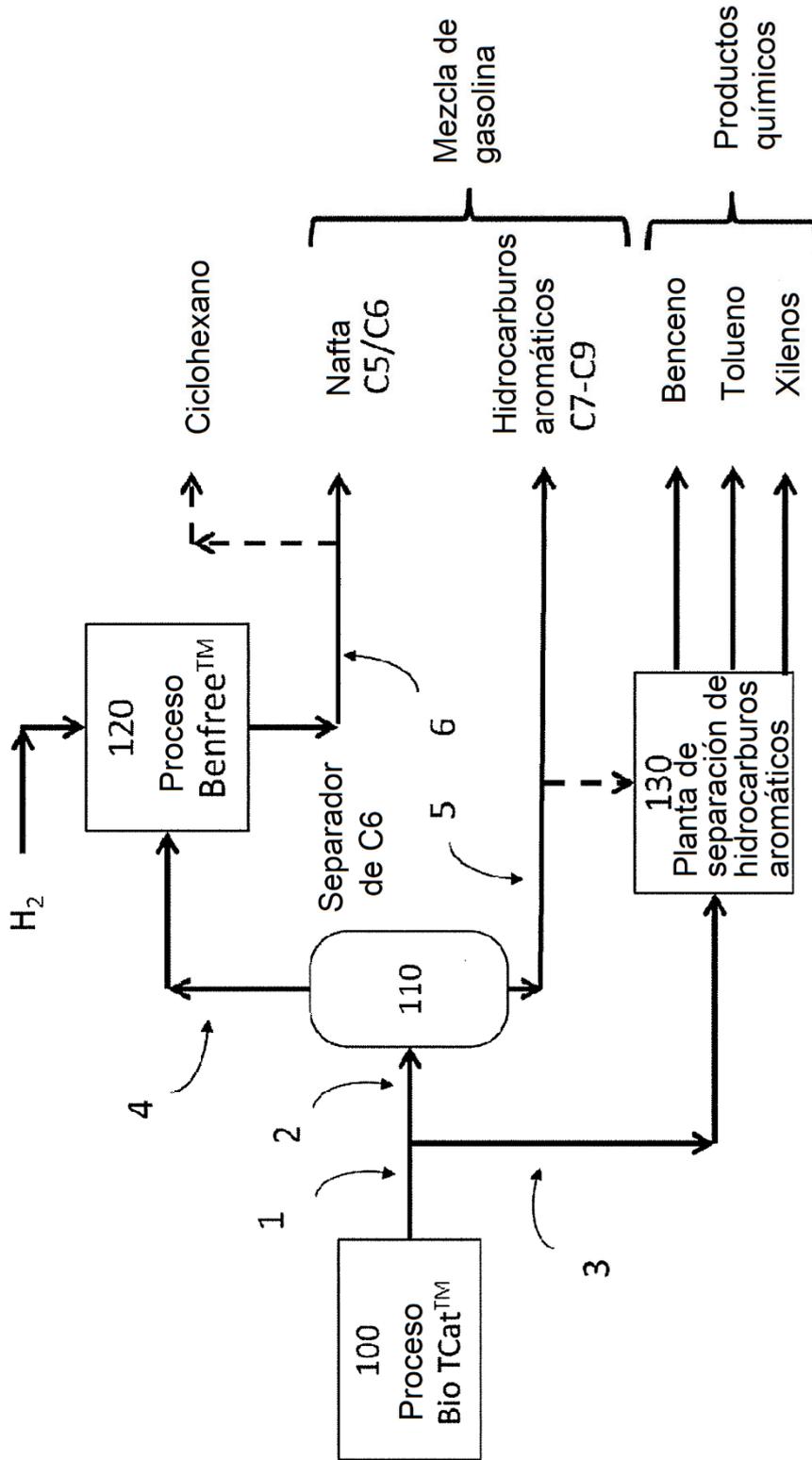


FIGURA 1

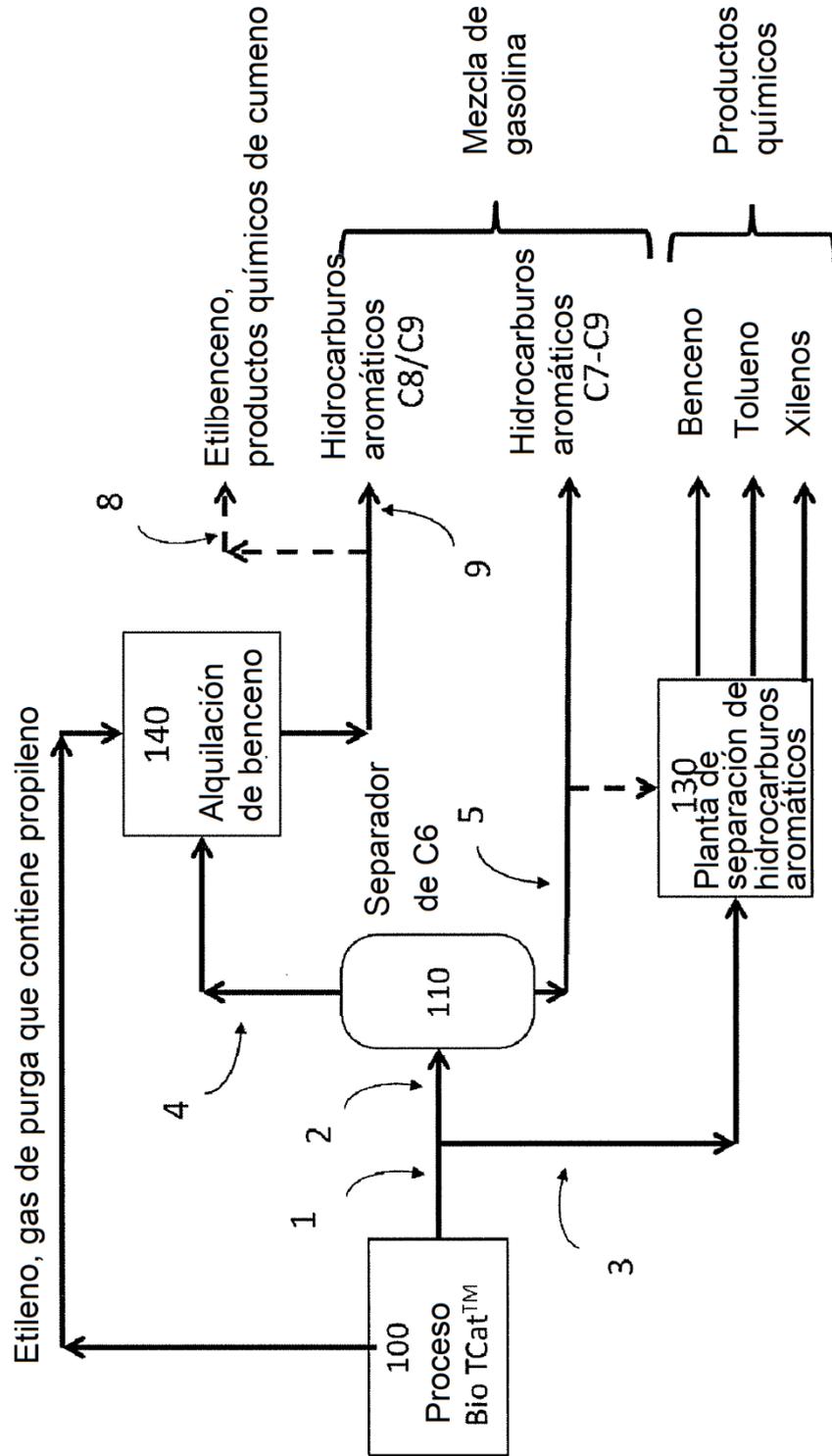


FIGURA 2

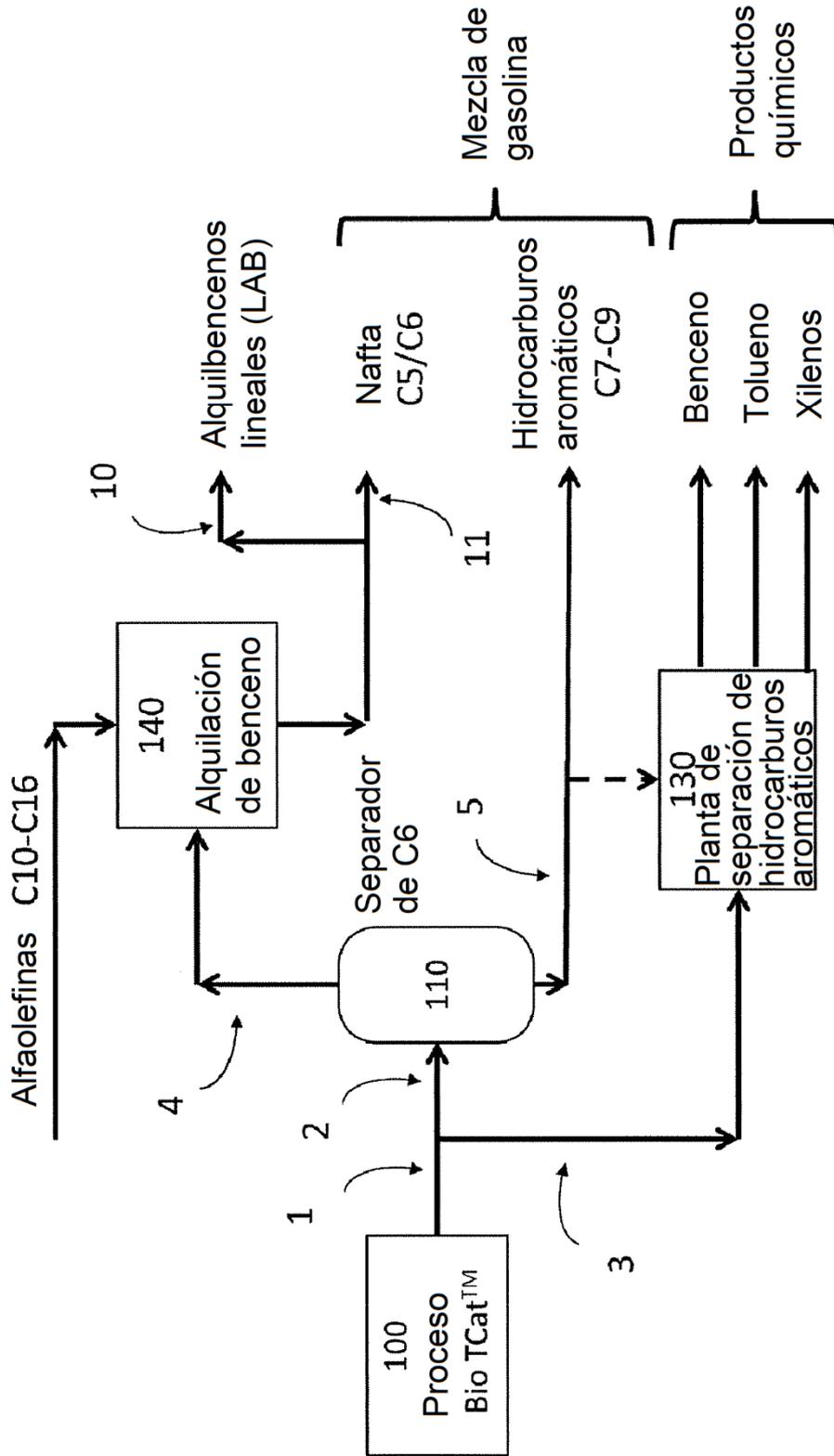


FIGURA 3

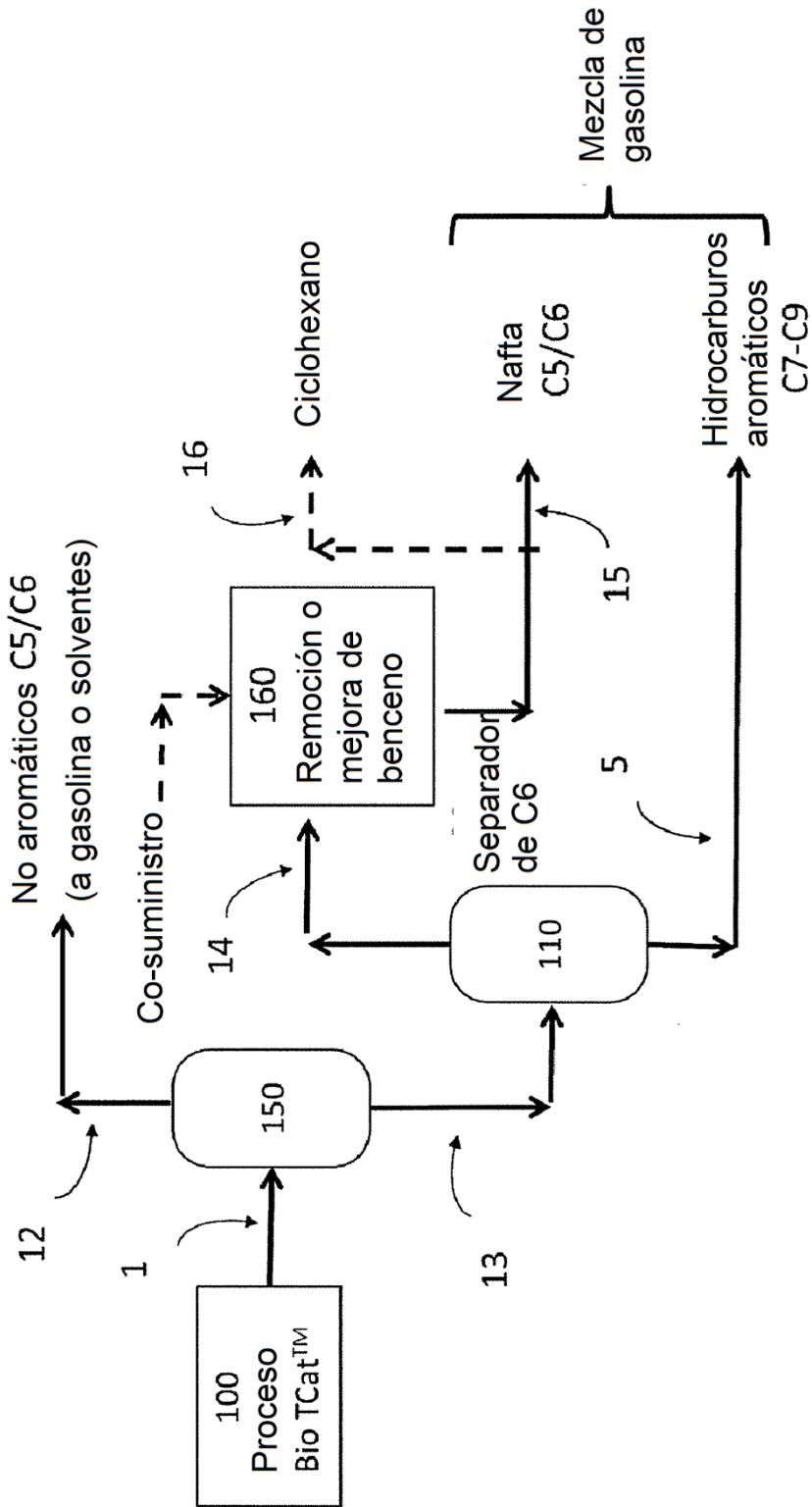


FIGURA 4

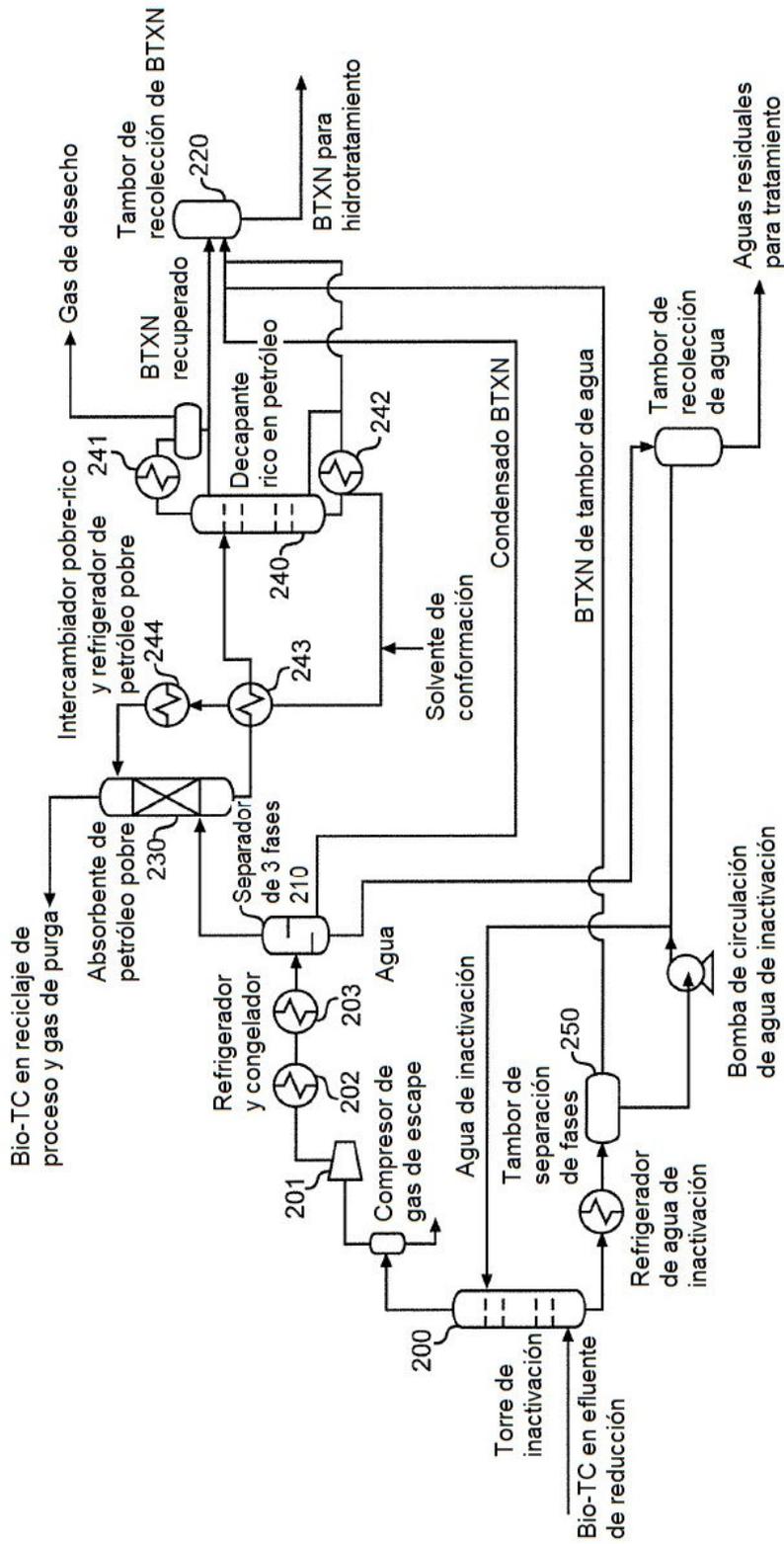


FIGURA 5

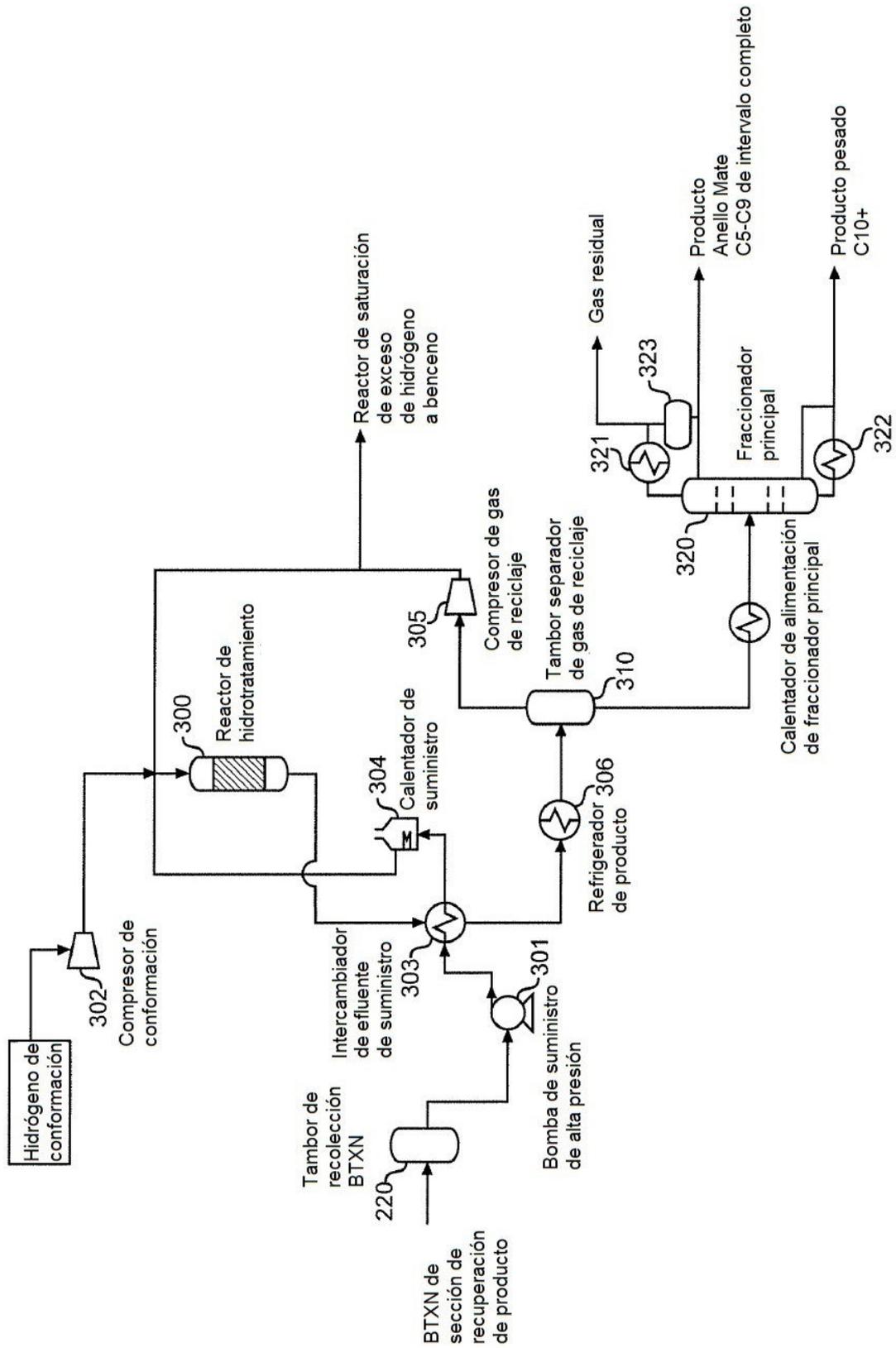


FIGURA 6

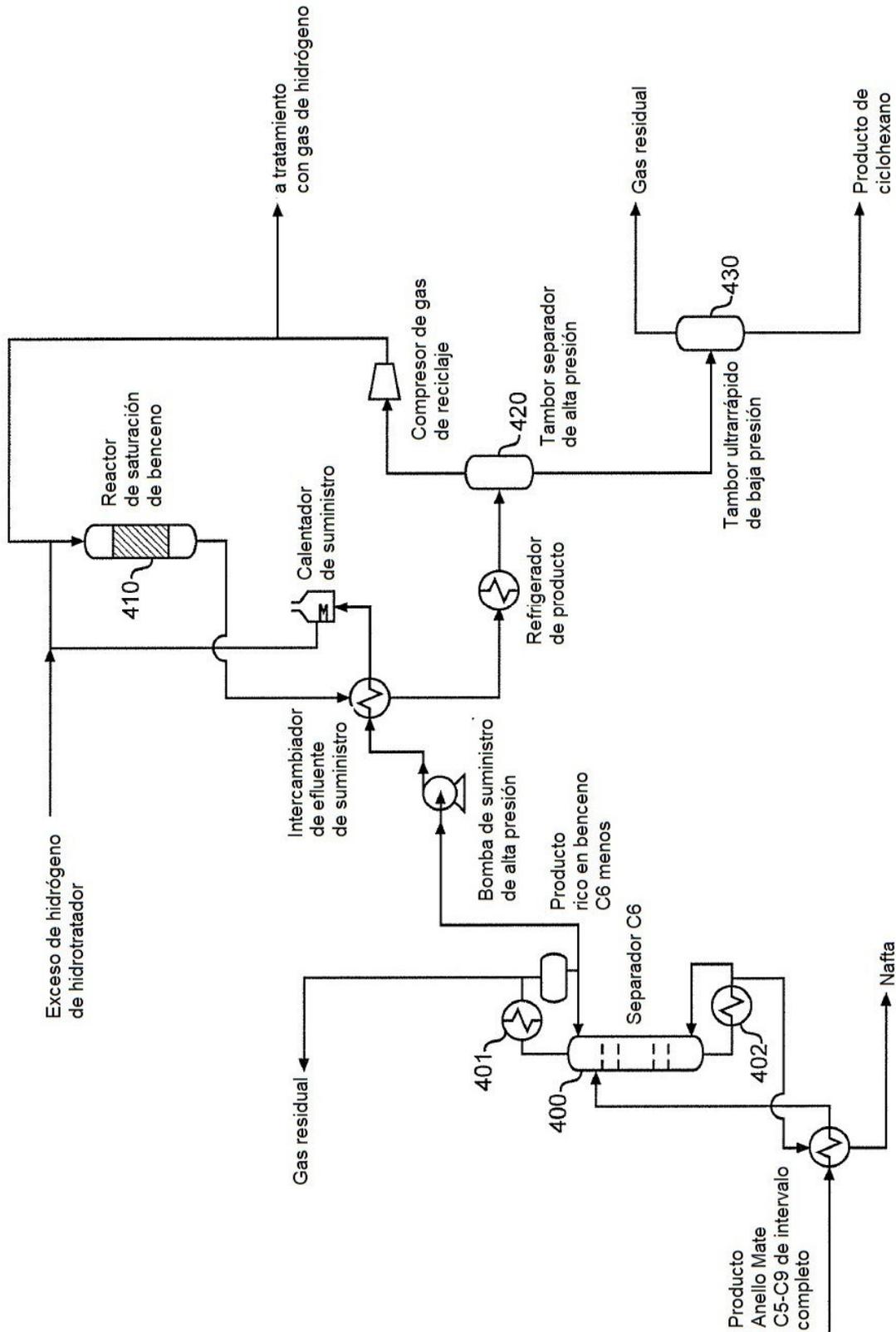


FIGURA 7