

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 882**

51 Int. Cl.:

B02C 23/18	(2006.01)	C10B 57/08	(2006.01)
C10B 53/02	(2006.01)	C10G 1/00	(2006.01)
C10G 1/06	(2006.01)	C10G 1/02	(2006.01)
C02F 1/42	(2006.01)	C02F 101/10	(2006.01)
C02F 1/04	(2006.01)	C02F 101/12	(2006.01)
C02F 1/44	(2006.01)	C02F 101/16	(2006.01)
C02F 9/00	(2006.01)		
C02F 11/10	(2006.01)		
C10B 49/22	(2006.01)		
C10B 57/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2016 PCT/US2016/038770**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17003790**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2016 E 16818490 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020 EP 3317020**

54 Título: **Proceso mejorado de pirólisis rápida catalítica con eliminación de impurezas**

30 Prioridad:

30.06.2015 US 201562186513 P

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

29.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHI, JIAN;
SORENSEN, CHARLES;
MAZANEC, TERRY;
SONG, RUOZHI;
GOUD, SANDEEP;
HAN, SCOTT;
CHENG, YU-TING;
FRANK, VICTORIA L.;
IGOE, WILLIAM F., JR. y
SCHNEIDKRAUT, MARC**

74 Agente/Representante:

FLORES DREOSTI, Lucas

ES 2 790 882 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

Proceso mejorado de pirólisis rápida catalítica con eliminación de impurezas

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso mejorado de pirólisis rápida catalítica. En concreto, se refiere a un proceso mejorado de pirólisis rápida catalítica para producir compuestos aromáticos, como, por ejemplo, benceno, tolueno y xilenos, a partir de biomasa que contiene impurezas, como metales alcalinos y alcalinotérreos, componentes azufrados y componentes nitrogenados.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 **[0002]** La obtención de energía, combustibles y productos químicos que sean de utilidad a partir de biomasa renovable supone un importante desafío, ya que las fuentes fósiles convencionales de estos materiales están disminuyendo lentamente. La biomasa lignocelulósica está siendo objeto de estudios pormenorizados como materia prima viable para productos químicos y biocombustibles líquidos renovables debido a su bajo coste y a su disponibilidad global. Asimismo, se prevé que los productos químicos y combustibles derivados de la biomasa reduzcan considerablemente las emisiones netas de CO₂ si se producen con un uso mínimo de combustibles fósiles.

15 **[0003]** Para hacer frente a este desafío, se han realizado considerables esfuerzos para convertir biomasa en combustibles y otros productos químicos de utilidad. Para producir combustibles y productos químicos a partir de biomasa se requieren procesos de conversión especializados distintos de los procesos de conversión convencionales basados en el petróleo, debido a la naturaleza de la materia prima y los productos. Unas temperaturas elevadas, alimentación sólida, altas concentraciones de agua, separaciones inusuales, contaminantes y subproductos oxigenados son algunas de las características de la conversión de biomasa que son distintas de las que se encuentran en el procesamiento del petróleo. Por lo tanto, existen muchos desafíos que han de superarse para producir de manera eficiente productos químicos a partir de biomasa.

20 **[0004]** La biomasa lignocelulósica (madera, pastos, residuos agrícolas, etc.) es una fuente de alimentación alternativa, renovable y sostenible con un potencial considerable para abordar la creciente demanda de combustibles líquidos alternativos y productos químicos «ecológicos». Estas materias primas no compiten directamente con el suministro de alimentos, sino que presentan una utilidad limitada a causa de sus características inherentes y sus limitaciones de almacenamiento. El suministro de materias primas y la logística de la mejora de la biomasa lignocelulósica son complejos debido a la baja densidad aparente, baja densidad energética y alto contenido en cenizas de la materia prima. Las incompatibilidades químicas y físicas de las materias primas suponen barreras considerables que limitan la capacidad de diseñar un único proceso de amplia aplicación para la mejora de la biomasa para obtener combustibles y productos químicos.

25 **[0005]** Los materiales de biomasa comprenden, por lo general, celulosa (35 % - 60 %), hemicelulosa (15 % - 40 %) y lignina (10 % - 40 %) como componentes principales, diversos materiales orgánicos menores, agua y algunos elementos minerales o metálicos. Se pueden pirolizar una serie de materiales derivados de biomasa para producir mezclas de hidrocarburos, compuestos oxigenados, CO, CO₂, agua, char, coque y otros productos. Una forma especialmente deseable de pirólisis se conoce como pirólisis rápida catalítica (CFP, por sus siglas en inglés), que implica la conversión de biomasa en un reactor de lecho fluido en presencia de un catalizador. El catalizador suele ser un material cristalino ácido y microporoso, normalmente una zeolita. La zeolita es activa para la mejora de los productos primarios de pirólisis de la descomposición de biomasa, y los convierte en aromáticos, olefinas, CO, CO₂, char, coque, agua y otros materiales de utilidad. Los aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos (en conjunto, BTX) y naftaleno, entre otros aromáticos. Las olefinas incluyen etileno, propileno y menores cantidades de olefinas con peso molecular más alto. Los aromáticos BTX son productos que se desean debido a su valor elevado y a la facilidad para transportarlos.

30 **[0006]** Los elementos minerales o metálicos presentes como contaminantes en la biomasa, denominados en ocasiones de manera conjunta elementos alcalinos y alcalinotérreos (AAEM, por sus siglas en inglés), aunque pueden contener muchos otros elementos, suponen un desafío para los procesos catalíticos. Estos elementos pueden desactivar el catalizador o interferir en el funcionamiento normal de un proceso CFP mediante una serie de mecanismos. Por consiguiente, se desea limitar la cantidad de los AAEM que se introducen en el proceso CFP, o eliminar los AAEM, o ambos, con el fin de ofrecer un proceso viable desde el punto de vista comercial para la mejora de la biomasa en combustibles y productos químicos. Otros elementos de impurezas presentes en la biomasa, principalmente azufre y nitrógeno, son también perjudiciales para la conversión de la biomasa en productos químicos y combustibles útiles. El azufre y el nitrógeno pueden inhibir la actividad del catalizador, complicar la purificación del producto y contaminar efluentes. También se necesitan procesos para eliminar azufre y nitrógeno. La presente invención aborda métodos para reducir impurezas, incluyendo los AAEM y azufre y nitrógeno, en la biomasa alimentada en un proceso CFP.

35 **[0007]** En la patente estadounidense n.º 8,022,260, se describe un proceso que emplea una etapa activadora de introducción de un aditivo para hacer que una biomasa sea más propensa a la conversión, y posteriormente se

convierte la biomasa activada en un producto que comprende bioaceite. En un ejemplo, se introducen sales de magnesio y aluminio en la biomasa en una etapa de molienda húmeda.

[0008] En la publicación de la solicitud de patente estadounidense 2013/0340746 se describe un proceso para convertir AAEM presentes en la biomasa en sales térmicamente estables y catalíticamente inertes utilizando ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico en la preparación para un proceso de pirólisis de biomasa.

[0009] En la patente estadounidense n.º 8,168,840, se describe un proceso que comprende: (i) hinchamiento de la biomasa con un disolvente, opcionalmente con la ayuda de control del pH, aplicación de acción mecánica, incorporación de aditivo(s) y control de la temperatura; (ii) extracción del disolvente del material sólido de biomasa hinchada mediante la aplicación de acción mecánica en el material sólido de biomasa para formar un material sólido modificado de biomasa lignocelulósica que presente una mayor porosidad aparente; y (iii) sometimiento del material sólido modificado de biomasa lignocelulósica a hidrólisis enzimática, conversión térmica o combinaciones de estas. Opcionalmente, el material se puede modificar mediante la incorporación de un catalizador soluble antes de su mejora. No se describe la mejora de manera catalítica de la biomasa hinchada, modificada y seca en un lecho fijo o fluido de catalizador sólido.

[0010] En la publicación de la solicitud de patente estadounidense 2012/0301928, se describe un método para pretratar biomasa lignocelulósica antes de la hidrólisis, que comprende: sumergir la biomasa lignocelulósica en agua para que la biomasa se hinche; someter la biomasa hinchada a molienda húmeda; y hacer estallar la biomasa sometida a molienda húmeda. No se menciona ni la eliminación de minerales ni la pirólisis catalítica. En la publicación de la solicitud de patente estadounidense n.º 2014/0161689, se describe un proceso para digerir biomasa con el fin de eliminar los compuestos azufrados o nitrogenados, modificar la solución resultante con un catalizador soluble para formar compuestos oxigenados y, a continuación, producir de forma catalítica un combustible líquido a partir de la solución modificada. En la patente estadounidense n.º 8,940,060, se describe un método para formar un aceite de pirólisis, donde la biomasa de alimentación se lava con una porción del condensado de pirólisis para producir una biomasa lavada que presenta un nivel reducido de metales, y pirolizar térmicamente la biomasa lavada. La reacción catalítica no se describe.

[0011] Se han presentado resultados experimentales (véase V. Paasikallio, C. Lindfors, E. Kuoppala, Y. Solantausta, A. Oasmaa, «Experiences from an extended catalytic fast pyrolysis production run», *Green Chem.*, 2014, 16, 3549-3559) en los que la cantidad de deposición de «alcalinos» en función del tiempo en la corriente en un proceso CFP mostró un incremento lineal con el tiempo. En la definición de «alcalinos» se incluyen K, Ca, Mg y P. Tras una prueba de cuatro días de pirólisis rápida catalítica de aserrín de pino con catalizador H-ZSM-5, el catalizador había acumulado un 1,1 % en peso de los «metales alcalinos» que incluyen K, Ca, Mg y P. La acidez del catalizador se redujo y la relación O/C del bioaceite producido se incrementó, lo cual se interpretó como indicador de una reducción de la actividad catalítica. No se han descrito intentos para eliminar metales alcalinos de la alimentación o del proceso.

[0012] Oudenhoven *et al.*, en «Deminerallization Of Wood Using Wood-Derived Acid: Towards a Selective Pyrolysis Process for Fuel and Chemicals Production», *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103 (2013) 112-118, describen el uso de una fase de producto bruto de agua de pirólisis para lavar la biomasa antes de una pirólisis térmica. Se informa de mayores rendimientos del bioaceite rico en productos oxigenados, esto es, levoglucosano, para los experimentos de madera lavada. No se ha descrito la pirólisis catalítica ni la producción de aromáticos. En cambio, Kasparbauer, en su tesis doctoral titulada «The effects of biomass pretreatments on the products of fast pyrolysis» (2009), Graduate Theses and Dissertations, Paper 10064 en la Iowa State University, concluye en la página 127 que: «El pretratamiento de lavado del agua no mostró diferencias significativas si se compara con la biomasa no lavada en lo que respecta a los rendimientos del producto».

[0013] Se ha informado a menudo de que se obtienen rendimientos mejorados de productos útiles cuando se introducen AAEM en la biomasa, o cuando estos no se extraen de la biomasa. La patente estadounidense n.º 5,865,898 describe un proceso para «pretratar una biomasa que contiene lignocelulosa comprendiendo las etapas de adición de óxido o hidróxido de calcio y agua y un agente oxidante a la biomasa» para obtener mejores rendimientos de azúcares, cetonas, ácidos grasos y alcoholes.

[0014] Wang *et al.* han informado de que los AAEM reducen los rendimientos de aromáticos y olefinas en reacciones de pirólisis catalizada *ex situ* en «The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation», *Applied Energy* 148 (2015) 115-120. Sus estudios emplearon reactores de mejora catalítica y de pirólisis separados para demostrar que el pretratamiento de la celulosa cargada con AAEM puede mejorar los rendimientos de aromáticos y olefinas. No se realizaron intentos para hacer reaccionar la biomasa en presencia de un catalizador en un único reactor.

[0015] Entre otros métodos de pretratamiento de biomasa, en la industria se utiliza habitualmente la molienda húmeda de maíz para separar los distintos componentes. Normalmente, la hemicelulosa y la celulosa se hidrolizan para su posterior mejora a etanol u otros productos. La molienda húmeda no se utiliza para la eliminación de minerales. Como se aplica para extraer azúcares del maíz, la molienda húmeda es un proceso en el que el material de alimentación se sumerge en agua, con o sin dióxido de azufre, para ablandar el núcleo de la semilla con el fin

de ayudar a separar los diversos componentes del núcleo. La hidrólisis de la hemicelulosa y la celulosa es perjudicial para una alimentación que se vaya a mejorar mediante el proceso CFP de la presente invención.

[0016] En la patente estadounidense 7,503,981 se explica la eliminación de minerales de la biomasa como parte de un proceso de sacarificación de biomasa que produce sacáridos (azúcares) diméricos y monoméricos a partir de celulosa y hemicelulosa utilizando ácido sulfúrico.

[0017] Se ha desarrollado ampliamente el pretratamiento de biomasa para la producción de azúcares monoméricos como precursores en los procesos de fermentación para producir etanol. Estos procesos de pretratamiento se optimizan para la deconstrucción hidrolítica de la celulosa y hemicelulosa, la separación de lignina y la eliminación de materiales contaminantes para proporcionar una solución rica en azúcares para la fermentación. Para un proceso de pirólisis rápida catalítica en el que la totalidad de la celulosa, hemicelulosa y lignina contribuyen al rendimiento de materiales valiosos como los BTX, no se pueden aplicar los procesos adaptados para el etanol, ya que en la producción y separación de los azúcares se pierde una cantidad muy significativa de materia orgánica en la lignina y otros componentes menores. Los rendimientos de los BTX que se pueden obtener a partir de estas materias primas deconstruidas en un proceso CFP están limitados fundamentalmente por la pérdida de carbono.

[0018] La transformación de madera u otras materias primas celulósicas en papel ha tenido carácter comercial desde hace más de cien años. El proceso Kraft es el proceso dominante utilizado para convertir madera en pulpa de madera, que consiste en fibras de celulosa casi puras. Se han desarrollado procesos de pretratamiento de madera para mejorar la calidad de la pulpa de madera obtenida en el proceso Kraft posterior. Por ejemplo, Lundquist *et al.* en «Removal of Nonprocess Elements From Hardwood Chips Prior to Kraft Cooking», presentado en la 59.^a Conferencia Appita, 16-19 de mayo de 2005, en Auckland (Nueva Zelanda), informaron de que una lixiviación ácida de virutas de abedul o eucalipto en una solución de ácido sulfúrico con pH 2,5 durante 24 h a temperatura ambiente (22 °C) dio como resultado una eliminación exhaustiva de iones K y una eliminación parcial de iones Ca. No obstante, los tiempos de lixiviación extremadamente largos que se necesitan hacen que el proceso resulte inadecuado para la fabricación continua o semicontinua a gran escala de productos químicos como BTX.

[0019] Teniendo en cuenta las prácticas comerciales actuales y las descripciones de la técnica, resulta necesario un proceso rápido, simple y económico para mejorar la producción de compuestos aromáticos, como, por ejemplo, benceno, tolueno y xilenos, a partir de un proceso de pirólisis catalítica utilizando biomasa que contiene impurezas, como componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos, compuestos azufrados y/o compuestos nitrogenados. La presente invención proporciona dicho proceso.

SUMARIO DE LA INVENCION

[0020] La invención expone un proceso según se describe en la reivindicación 1. Los aspectos de la presente invención incluyen un aumento de rendimiento de productos útiles y deseables de benceno, tolueno y xileno en un proceso CFP que utiliza biomasa que contiene componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos. Para ello, la presente invención proporciona un proceso económico mejorado. El presente proceso comprende las etapas de: **a)** tratamiento de biomasa que contiene componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, biomasa que contiene al menos 500 ppm de componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos, con el fin de reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos para dar como resultado biomasa tratada, **b)** alimentación de la biomasa tratada de la etapa a), composición de catalizador que comprende un catalizador sólido, como uno que comprende un tamiz molecular cristalino caracterizado por presentar poros con un tamaño medio de poro de aproximadamente 5,0 a aproximadamente 6,5 ángstroms (Å), una relación de moles de sílice/alúmina (SAR, por sus siglas en inglés) mayor de 5 y un Índice de Restricción (IR) de 1 a 12, y transportar fluido a un reactor de lecho fluidizado de proceso CFP mantenido con condiciones de reacción para fabricar una corriente de producto fluido bruto, **c)** alimentación de la corriente de producto fluido bruto de la etapa b) a un sistema de separación y extracción de sólidos para producir sólidos separados y una corriente de producto fluido, **d)** alimentación de la corriente de producto fluido de la etapa c) a un sistema de separación de vapor/líquido para producir una corriente de fase líquida que comprende componentes seleccionados del grupo que consiste en agua, char, coque, ceniza, finos de catalizador, materia orgánica hidroluble y materia orgánica pesada, y combinaciones de los mismos, y una corriente de fase de vapor que comprende benceno, tolueno, xilenos, olefinas que presentan números de carbono de 2 a 4, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y **e)** alimentación de la corriente de fase de vapor de la etapa d) a un sistema de recuperación de producto para recuperar benceno, tolueno, xilenos y, opcionalmente, olefinas. En algunas formas de realización, el proceso incluye la etapa opcional de **f)** reciclado de al menos una parte del tolueno o las olefinas recuperadas de la etapa e) al reactor de lecho fluidizado de la etapa b).

[0021] Otra forma de realización de la presente invención comprende un proceso en el que la etapa de tratamiento a) comprende las etapas de 1) dimensionamiento de la biomasa hasta un tamaño ≤ 20 cm (la granulometría se define como el diámetro máximo de una partícula), por ejemplo, un tamaño de 0,1 a 2,0 cm, 2) lavado de la biomasa con un fluido de lavado, por ejemplo, un fluido seleccionado del grupo que consiste en agua, agua ácida, agua alcalina y combinaciones de estas, lo suficiente como para reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos, 3) opcionalmente, enjuague de la biomasa lavada de la etapa 2) con fluido de enjuague, 4) secado de la biomasa para reducir el contenido de agua y, opcionalmente, 5) reducción de la granulometría seca hasta ≤ 1 cm.

[0022] Otra forma de realización de la presente invención comprende un proceso en el que el fluido de lavado de la etapa 2) comprende una solución acuosa de ácidos orgánicos o ácidos minerales, como ácido acético, ácido fórmico, ácido nítrico, ácido carbónico, ácido carboxílico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico, sal de amonio, sal de alquilamonio, sal de arilamonio, poliol, dióxido de carbono parcialmente licuado o amoníaco, o combinaciones de estos.

[0023] Otra forma de realización de la presente invención comprende un proceso en el que el tamiz molecular cristalino del catalizador de la etapa b) presenta una estructura de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-50, zeolita beta, mordenita o ferrierita, o combinaciones de las mismas.

[0024] Otra forma de realización del proceso de la invención comprende un proceso en el que el tamiz molecular cristalino del catalizador de la etapa b) está caracterizado por presentar una SAR de más de 5 a 240 y un IR de 5 a 10, tal como un tamiz molecular cristalino seleccionado de entre aquellos que presentan la estructura de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23 o combinaciones de las mismas.

[0025] Otra forma de realización del proceso de la invención comprende las etapas de: **a)** tratamiento de biomasa que contiene al menos 500 ppm de componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos, con el fin de reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos para dar como resultado biomasa tratada mediante un método que comprende las etapas de 1) dimensionamiento de la biomasa hasta un tamaño ≤ 20 cm, por ejemplo, de 0,1 a 2,0 cm, 2) lavado de la biomasa con un fluido de lavado, por ejemplo, un fluido seleccionado del grupo que consiste en agua, agua ácida, agua alcalina y combinaciones de estas, lo suficiente como para reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos, 3) opcionalmente, enjuague de la biomasa lavada de la etapa 2) con fluido de enjuague, 4) secado de la biomasa para reducir el contenido de agua y, opcionalmente, 5) reducción del tamaño de partículas secas para que sean ≤ 1 cm, **b)** alimentación de la biomasa tratada de la etapa a), composición de catalizador que comprende un tamiz molecular cristalino que posee la estructura de ZSM-5, y transporte de fluido a un reactor de lecho fluidizado de proceso CFP mantenido con condiciones de reacción que incluyen una temperatura de 300 a 1000 °C y una presión de 100 a 1500 kPa para fabricar una corriente de producto fluido bruto, **c)** alimentación de la corriente de producto fluido bruto de la etapa b) a un sistema de separación y extracción de catalizador para producir catalizador separado y una corriente de producto fluido, **d)** alimentación de la corriente de producto fluido de la etapa c) a un sistema de separación de vapor/líquido para producir una corriente de fase líquida que comprende componentes seleccionados del grupo que consiste en agua, char, coque, ceniza, finos de catalizador, materia orgánica hidroluble y materia orgánica pesada, y combinaciones de los mismos, y una corriente de fase de vapor que comprende benceno, tolueno, xilenos, olefinas que presentan números de carbono de 2 a 4, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, **e)** alimentación de la corriente de fase de vapor de la etapa d) a un sistema de recuperación de producto para recuperar benceno, tolueno, xilenos y, opcionalmente, olefinas y, opcionalmente, **f)** reciclado de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 99 % del tolueno o las olefinas recuperadas de la etapa e) al reactor de lecho fluidizado de la etapa b).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0026]

La figura 1 muestra la deposición de K en estado estable en el catalizador en función del contenido de K de la materia prima de biomasa.

La figura 2 es una representación en diagrama de bloques de una forma de realización del proceso de biomasa a aromáticos de la invención.

La figura 3 es una representación en diagrama de bloques de una forma de realización del método de tratamiento de biomasa del presente proceso.

La figura 4 es una representación en diagrama de bloques de una forma de realización del presente proceso.

La figura 5 es un gráfico de rendimiento de coque + char frente a los ciclos de proceso CFP para materia prima de biomasa tratada y sin tratar.

La figura 6 es un gráfico de rendimiento de aromáticos frente a los ciclos de proceso CFP para varias materias primas de biomasa.

La figura 7 representa un aparato de ensayo de enjuague por pulverización.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0027] Como resultado de una amplia investigación teniendo en cuenta lo anterior, se ha descubierto que se puede llevar a cabo un proceso CFP de manera efectiva y rentable con materia prima que comprende biomasa con componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, biomasa que contiene al menos 500 ppm de componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos y otras impurezas, como componentes azufrados y nitrogenados, para mejorar la fabricación de productos BTX valiosos mediante una serie de etapas sucesivas.

[0028] El presente proceso mejorado comprende las etapas de: **a)** tratamiento de biomasa que contiene componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, biomasa que contiene al menos 500 ppm de

componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos, como, por ejemplo, los que se obtienen a partir de fuentes renovables de materiales orgánicos, con el fin de reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos para dar como resultado biomasa tratada, **b)** alimentación de la biomasa tratada de la etapa a), composición de catalizador que comprende, por ejemplo, uno o varios de un grupo concreto de tamices moleculares cristalinos, por ejemplo, aquellos caracterizados por una SAR mayor de 5 y un IR de 1 a 12, y transporte de fluido a un reactor de lecho fluidizado de proceso CFP mantenido con condiciones de reacción tales como, por ejemplo, una temperatura de 300 a 1000 °C y una presión de 100 a 1500 kPa para fabricar una corriente de producto fluido bruto, **c)** alimentación de la corriente de producto fluido bruto de la etapa b) a un sistema de separación y extracción de sólidos, que se describirá posteriormente de manera más específica, para producir sólidos separados y una corriente de producto fluido, **d)** alimentación de la corriente de producto fluido de la etapa c) a un sistema de separación de vapor/líquido, que se describirá posteriormente de manera más específica, para producir una corriente de fase líquida que comprende diversos componentes, como los seleccionados del grupo que consiste en agua, char, coque, ceniza, finos de catalizador, materia orgánica hidroluble y materia orgánica pesada, y combinaciones de los mismos, y una corriente de fase de vapor que comprende benceno, tolueno, xilenos y otros compuestos aromáticos, **e)** alimentación de la corriente de fase de vapor de la etapa d) a un sistema de recuperación de producto, que se describirá posteriormente de manera más específica, para recuperar benceno, tolueno, xilenos y, opcionalmente, olefinas y **f)** opcionalmente, reciclado de al menos una parte del tolueno o las olefinas recuperadas de la etapa e) al reactor de lecho fluidizado de la etapa b).

[0029] Según se utiliza en el presente documento, el término «metales alcalinos y alcalinotérreos» (AAEM) comprende los metales de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica según lo acordado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), incluyendo Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra. El término AAEM puede comprender también elementos adicionales que se suelen encontrar en la biomasa junto con los elementos de los grupos 1 y 2, incluyendo Si, P, Al, Fe, Cu, Zn, Mn u otros metales en concentraciones pequeñas, o combinaciones de los mismos. Se pretende que el término AAEM exprese la suma de los elementos distintos de C, H, O, N y S que se encuentran en la biomasa y no son susceptibles de conversión a productos fluidos hidrocarbonados. Estos elementos se suelen encontrar en forma de sales, óxidos o bien combinados con varias moléculas orgánicas, y en ocasiones se les denomina minerales.

[0030] Según se utiliza en el presente documento, el término «impurezas» indica la combinación de AAEM con azufre y/o nitrógeno.

[0031] Según se emplean en el presente documento, los términos «aromáticos» o «compuesto aromático» hacen referencia a un compuesto o compuestos de hidrocarburos comprendiendo uno o varios grupos aromáticos como, por ejemplo, sistemas de un único anillo aromático (p. ej., bencilo, fenilo, etc.) y sistemas de anillos aromáticos policíclicos fusionados (p. ej., naftilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, etc.). Entre los ejemplos de compuestos aromáticos se incluyen, aunque sin carácter limitativo, 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-dimetilantraceno, pireno, fenantreno, dimetilnaftaleno (p. ej., 1,5-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,5-dimetilnaftaleno, etc.), etilnaftaleno, hidrindeno, metilhidrindeno y dimetilhidrindeno. En algunas formas de realización, también se pueden producir aromáticos de anillo único y/o de anillo superior. Los aromáticos también incluyen compuestos de anillo único y de múltiples anillos que contienen sustituyentes heteroátomos, esto es, fenol, cresol, benzofurano, anilina, indol, etc.

[0032] Según se utiliza en el presente documento, el término «biomasa» posee su significado convencional en la técnica y se refiere a cualquier fuente orgánica de energía o productos químicos que sea renovable. Sus componentes principales pueden ser: (1) árboles (madera) y resto de vegetación; (2) productos y residuos agrícolas (maíz, rastrojo de maíz, bagazo de azúcar, fruta, ensilado de residuos, etc.); (3) algas y otras plantas marinas; (4) desechos metabólicos (estiércol, lodos), (5) cultivos energéticos (p. ej., *Miscanthus*) y (6) residuos urbanos celulósicos. Se describen ejemplos de materiales de biomasa, por ejemplo, en Huber, G.W. *et al.*, «Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering», Chem. Rev. 106, (2006), pp. 4044-4098.

[0033] Convencionalmente, la biomasa se define como el material biológico vivo o recientemente muerto que puede ser transformado para su uso como combustible o para la producción industrial. El criterio como biomasa es que el material debería haber participado recientemente en el ciclo del carbono, de manera que la liberación de carbono en el proceso de combustión no dé como resultado un incremento neto medio durante un período de tiempo razonablemente breve (por este motivo, los combustibles fósiles, como turba, lignito y carbón, no se consideran biomasa según esta definición, ya que contienen carbono que no ha participado en el ciclo del carbono durante mucho tiempo, de manera que su combustión deriva en un incremento neto del dióxido de carbono atmosférico). Más frecuentemente, la biomasa hace referencia a la materia vegetal cultivada para su uso como biocombustible, aunque también incluye materia vegetal o animal utilizada para la producción de fibras, productos químicos o calor. La biomasa también puede incluir residuos o subproductos biodegradables que se pueden quemar como combustible o convertirse en productos químicos, incluyendo residuos urbanos, residuos verdes (los residuos biodegradables que constan de residuos de jardines o parques, como flores o hierba segada y restos de poda de setos), subproductos de ganadería, incluyendo estiércol animal, desechos del procesamiento de

alimentos, lodos de depuración y licor negro de pulpa de madera o algas. En la biomasa se excluye la materia orgánica que ha sido transformada mediante procesos geológicos en sustancias como carbón, esquisto bituminoso o petróleo. Normalmente, la biomasa se obtiene de manera generalizada a partir de plantas, incluyendo *Miscanthus*, *Euphorbia*, girasol, pasto varilla, cáñamo, maíz, álamo, sauce, caña de azúcar y palma aceitera (aceite de palma), siendo la totalidad de las raíces, tallos, hojas, cáscaras de semillas y frutos potencialmente útiles. El procesamiento de la materia prima para su introducción 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 combustibles fósiles por la presencia de ¹⁴C en cantidades significativamente superiores a las que se encuentran en combustibles fósiles.

[0034] Según se utiliza en el presente documento, los términos «olefina» o «compuesto de olefina» (también conocidos como «alquenos») poseen su significado corriente en la técnica, y hacen referencia a cualquier hidrocarburo insaturado que contiene uno o varios pares de átomos de carbono unidos mediante un enlace doble. Las olefinas incluyen olefinas tanto cíclicas como acíclicas (alifáticas), en las que el enlace doble se sitúa entre los átomos de carbono que forman parte, respectivamente, de un anillo cíclico (cerrado) o de un grupo de cadena abierta. Además, las olefinas pueden incluir cualquier número adecuado de enlaces dobles (p. ej., monoolefinas, diolefinas, triolefinas, etc.).

[0035] Según se utiliza en el presente documento, el término «oxigenado» incluye cualquier compuesto orgánico que contenga 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., éter dimetilico, éter dietílico, etc.), aromáticos con sustituyentes que contienen oxígeno (p. ej., fenol, cresol, ácido benzoico, etc.), éteres cíclicos, ácidos, aldehídos y ésteres (p. ej., furano, furfural, etc.) y similares.

[0036] Según se utiliza en el presente documento, los términos «pirólisis» y «pirolizar» poseen su significado convencional en la técnica, y hacen referencia a la transformación de un compuesto, p. ej., un material sólido hidrocarbonado, en una o varias sustancias distintas, p. ej., compuestos orgánicos volátiles, gases y coque, mediante calor, preferiblemente sin la adición de oxígeno, o en ausencia de oxígeno. Preferiblemente, la fracción volumétrica de oxígeno presente en una cámara de reacción de pirólisis es del 0,5 % o inferior. La pirólisis puede ocurrir con o sin el uso de un catalizador. El término «pirólisis catalítica» hace referencia a la pirólisis realizada en presencia de un catalizador, y puede implicar las etapas descritas con mayor detalle más adelante. La pirólisis rápida catalítica (CFP), que implica la transformación de biomasa en un reactor catalítico de lecho fluido para producir una mezcla de aromáticos, olefinas y varios materiales distintos es un proceso de pirólisis que resulta especialmente ventajoso. Se describen ejemplos de procesos de pirólisis catalítica, por ejemplo, en Huber, G.W. *et al.*, «Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering», *Chem. Rev.* 106, (2006), pp. 4044-4098, que se incorpora en el presente documento mediante referencia.

[0037] Según se utiliza en el presente documento, el término «rendimiento de carbono» alude al porcentaje de carbono en la alimentación de biomasa que se recupera en un producto concreto. El rendimiento de carbono se calcula dividiendo los moles de carbono que se encuentran en un producto (o productos) por los moles de carbono en la biomasa alimentada y multiplicando por 100 para obtener un porcentaje del rendimiento de carbono.

[0038] Según se utiliza en el presente documento, el término «carbohidratos» se refiere a los compuestos orgánicos presentes en alimentos y tejidos vivos, e incluyen azúcares, almidón, hemicelulosa y celulosa. Los carbohidratos contienen hidrógeno y oxígeno aproximadamente en la misma proporción que el agua (2:1).

[0039] Según se utiliza en el presente documento, el término «fluido de lavado» es generalmente una solución acuosa, aunque se pueden utilizar otros disolventes. El fluido de lavado se puede elegir de entre el grupo que comprende agua, agua ácida, agua alcalina, agua de proceso producida en el proceso CFP, agua de una torre de enfriamiento, agua de un depurador de enfriamiento, agua de un proceso de secado de biomasa, y combinaciones de estas. El fluido de lavado puede comprender soluciones acuosas de ácido acético, ácido fórmico, ácido nítrico, ácido carbónico, ácidos carboxílicos, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, sales de amonio, sales de alquilamonio, sales de arilamonio, polioles (p. ej., etilenglicol, glicerol), etc., o alguna combinación de los mismos. El fluido de lavado puede comprender componentes que no sean líquidos o que presenten presiones de vapor de equilibrio muy altas a temperatura y presión normales (25 °C, 1 bara), como dióxido de carbono o amoníaco, o mezclas de estos o similares, pero que comprendan al menos en parte una fase líquida en condiciones de lavado de temperatura y presión. El fluido de lavado puede comprender vapor, preferiblemente vapor húmedo, es decir, vapor que comprenda, al menos en parte, una fase líquida. El fluido de lavado puede comprender un disolvente que no sea agua, como un alcohol, poliol (p. ej., etilenglicol, glicerol), otros compuestos oxigenados, o una mezcla de un disolvente en agua. Preferiblemente, el fluido de lavado es una solución acuosa. El fluido de lavado puede comprender al menos una parte de una solución acuosa derivada del proceso CFP que puede contener una amplia variedad de componentes, incluyendo alcoholes alifáticos y aromáticos, cetonas, éteres, ácidos, ésteres, otros compuestos oxigenados, aminas, amidas, nitrilos, tioles, tioéteres o tiofenos. En algunas formas de realización, el fluido de lavado puede comprender al menos una parte de fluido de lavado usado que, opcionalmente, haya sido tratado y reciclado. En algunas formas de realización, el fluido de lavado puede comprender una fase acuosa que

haya sido expuesta a productos de combustión gaseosos, que comprenden un componente seleccionado del grupo NO, NO₂, CO₂, o combinaciones de estos o similares.

5 **[0040]** Los componentes de catalizador útiles en el contexto de la presente invención se pueden seleccionar de entre cualquier catalizador conocido en la técnica, o según entiendan los expertos en la materia. Para la presente
10 invención, los catalizadores útiles incluyen aquellos que contienen una porosidad interna seleccionada según el tamaño de poro (p. ej., mesoporoso y tamaños de poro normalmente asociados a las zeolitas), p. ej., se pueden utilizar tamaños medios de poro de menos de aproximadamente 100 ángstroms (Å), menos de aproximadamente 50 Å, menos de aproximadamente 20 Å, menos de aproximadamente 10 Å, menos de aproximadamente 5 Å, o inferiores, o entre aproximadamente 5,0 Å y aproximadamente 6,5 Å o entre aproximadamente 5,9 Å y aproximadamente 6,3 Å o entre aproximadamente 7,2 Å y aproximadamente 7,8 Å. Entre los ejemplos no limitativos de estos tamices moleculares cristalinos se encuentran aquellos que presentan la estructura de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, zeolita beta, mordenita, ferrierita o combinaciones de las mismas. Para las composiciones de catalizador útiles en la presente invención, se puede emplear el tamiz molecular adecuada junto con un material de soporte o aglutinante como, por ejemplo, un soporte de óxido inorgánico poroso o un aglutinante de arcilla, como alúmina, dióxido de zirconio, sílice, óxido de magnesio, dióxido de torio, dióxido de titanio, óxido de boro y combinaciones de los mismos.

20 **[0041]** El tamiz molecular para su uso en el presente documento o la composición de catalizador que lo comprende puede presentar cationes originales sustituidos, de acuerdo con técnicas conocidas en la materia, al menos parcialmente, mediante intercambio iónico con hidrógeno o cationes precursores de hidrógeno, mediante metales elegidos de entre Ni, Co, Fe, Ga, Ti, V, La, Ce, Cr y Mn, o alguna combinación de estos.

25 **[0042]** Se describen ejemplos de aparatos y condiciones de proceso adecuadas para el proceso CFP en la patente estadounidense n.º 8,277,643; 8,864,984; 9,169,442 y 9,249,080, y en la publicación de patente estadounidense n.º 2014/0027265 A1; 2014/0303414 A1 y 2013/0060070A1. Las condiciones para CFP de la biomasa pueden incluir una o una combinación de las siguientes características (que no se pretende que limiten los aspectos más amplios de la invención): una composición de catalizador; un lecho fluidizado, lecho circulante, lecho móvil o tubo vertical; una temperatura operativa situada en el rango de 300 a 1000 °C; y una relación de masa entre catalizador sólido y biomasa de 0,1 a 40.

30 **[0043]** Según se utiliza en el presente documento, el término «tasa de desactivación del catalizador» se define como la cantidad de pérdida del rendimiento de un producto (o productos) concreto(s) en un único ciclo de pirólisis catalítica y regeneración del catalizador dividida por el rendimiento de carbono de ese producto. La tasa de desactivación del catalizador se calcula tomando la pendiente de una línea que esté ajustada a un gráfico de Rendimiento de carbono de un producto o productos concreto(s) en el eje y frente al Número de ciclos en el eje x, donde los ciclos son todos de la misma duración para un proceso discontinuo o semicontinuo, o el tiempo en funcionamiento en el eje x para un proceso continuo. Cuando un catalizador se desactiva, la pendiente es negativa, aunque la tasa se suele describir en términos de su valor absoluto, esto es, una tasa de desactivación más rápida es la que tenga una pendiente más negativa. La figura 6 muestra los datos de desactivación del catalizador y las tasas de desactivación calculadas para varios experimentos.

40 **[0044]** El término «char» se refiere al material sólido rico en carbono (al menos un 10 % en masa de C) que ha sido convertido, al menos parcialmente, a partir de biomasa en un proceso de combustión, pirólisis o pirólisis catalítica. Normalmente, el char contiene un alto porcentaje de carbono, algo de hidrógeno y algo de oxígeno, y puede contener también algunos del resto de elementos que se encontraban en la biomasa que reaccionó en el proceso, como Ca, K, P, Na, Mg, Mn, Si, S, N, Fe u otros elementos. El char puede parecer similar en cuanto a la forma y a la estructura general a las partículas de la biomasa inicial que reaccionaron, o puede parecer que haya sido triturado hasta formar partículas más finas en el proceso, o puede estar aglomerado en partículas más grandes, o combinaciones de estos. En algunos casos, el char puede contener partes considerables de catalizador que se hayan entremezclado con el material carbonoso.

50 **[0045]** Según se utiliza en el presente documento, el término «coque» adquiere su significado convencional en la técnica, y se utiliza para hacer referencia a depósitos sólidos ricos en carbono en catalizadores u otros materiales. Los depósitos de coque se extraen normalmente mediante combustión en un proceso de regeneración de catalizador. El coque se distingue del char por el hecho de que el coque se deposita normalmente en los poros de catalizadores o en la superficie, es más altamente aromático y menos reactivo que el char. En muchos casos, la separación de coque y char no resulta sencilla, por lo que el coque y el char se suelen considerar juntos como productos sólidos, es decir, coque más char.

55 **[0046]** Según se utiliza en el presente documento, los términos «tiempo total transcurrido» o «tiempo de reloj» se refieren al tiempo real que pasa desde el momento en el que la biomasa se pone en contacto por primera vez con un fluido de lavado en la etapa 2) hasta el momento en el que la biomasa lavada, y opcionalmente enjuagada, se separa de los líquidos.

60 **[0047]** Según se utiliza en el presente documento, el término «tiempo de contacto» indica el tiempo durante el cual la biomasa está en contacto con el fluido de lavado o la solución de enjuague con la temperatura objetivo de lavado.

El tiempo de contacto se suma al número de ciclos de contacto, p. ej., tres ciclos de 40 minutos de contacto cada uno dan como resultado un tiempo de contacto de 120 minutos.

[0048] La biomasa contiene distintas cantidades de impurezas, como AAEM, en función del tipo de material, su recolección, almacenamiento y manipulación, que pueden afectar negativamente al proceso CFP. Los AAEM presentes en la biomasa se suelen cuantificar como la ceniza residual recuperada después de una combustión completa de los materiales combustibles en la biomasa. Si se estima de este modo, el contenido de AAEM de la biomasa varía en un amplio rango. La ceniza arrastrada, es decir, el suelo, es principalmente una propiedad de los métodos de manipulación de materias primas y se puede mitigar a través de operaciones de recolección, prácticas de manejo y separación mecánica. Los AAEM de enlace fisiológico, denominados «ceniza estructural», se derivan de propiedades intrínsecas de la biomasa, como el tipo de planta, la madurez y las fracciones anatómicas, y pueden requerir métodos de preprocesamiento avanzados para extraer de manera eficaz estos minerales unidos. La ceniza estructural puede variar ampliamente, tanto en cantidad como en composición, en distintos tipos de biomasa. Por lo general, la madera de pino presenta un bajo contenido de cenizas (-0,5 %), las maderas duras poseen contenidos de ceniza intermedios de un 0,5 a un 5 %, mientras que el *Miscanthus* y el rastrojo de maíz pueden presentar un contenido de cenizas de aproximadamente un 2 a un 10 %, y las cascarillas de arroz presentan un contenido de cenizas que puede alcanzar el 21 %.

[0049] En una forma de realización de la presente invención, la biomasa de alimentación antes del tratamiento de la etapa a) comprende al menos 100, o al menos 250, o al menos 500, o al menos 750, o al menos 1000, o al menos 2000, o al menos 5000, o al menos 10 000 ppm de potasio (K), como, por ejemplo, de 100 a 10 000, o de 250 a 1000 ppm de potasio. En una forma de realización, la biomasa de alimentación antes del tratamiento de la etapa a) comprende al menos 250, o al menos 500, o al menos 1000, o al menos 2000, o al menos 5000, o al menos 10 000, o al menos 15 000, o al menos 20 000 ppm de calcio (Ca), como, por ejemplo, de 250 a 20 000, o de 250 a 1000 ppm de calcio. En una forma de realización, la biomasa de alimentación antes del tratamiento de la etapa a) comprende al menos 250, o al menos 500, o al menos 1000, o al menos 2000, o al menos 5000, o al menos 10 000, o al menos 15 000, o al menos 20 000 ppm de AAEM, como, por ejemplo, de 250 a 20 000, o de 500 a 2000 ppm de AAEM. En una forma de realización, la biomasa de alimentación antes del tratamiento de la etapa a) comprende al menos 250, o al menos 500, o al menos 1000, o al menos 2000, o al menos 5000, o al menos 10 000, o al menos 15 000, o al menos 20 000 ppm de cloro (Cl), como, por ejemplo, de 250 a 20 000 ppm de cloro. El cloro se suele encontrar en la biomasa como ion de cloruro. Todos los valores de ppm son partes por millón en masa.

[0050] Del mismo modo, en una forma de realización, la biomasa de alimentación antes del tratamiento en la etapa a) comprende al menos 100, o al menos 250, o al menos 500, o al menos 750, o al menos 1000, o al menos 2000, o al menos 5000, o al menos 10 000 ppm of azufre (S), como, por ejemplo, de 100 a 10 000 ppm de azufre. En una forma de realización, la biomasa de la biomasa de alimentación antes del tratamiento de la etapa a) comprende al menos un 0,01, o al menos un 0,1, o al menos un 0,2, o al menos un 0,5, o al menos un 0,75, o al menos un 1,0, o al menos un 1,2, o al menos un 1,5 % en peso de nitrógeno (N), como, por ejemplo, de un 0,01 a un 1,5 % de nitrógeno.

[0051] Sin querer limitarse a la teoría, existen diversos mecanismos mediante los cuales se cree que las impurezas, como AAEM u otros metales, contaminan o desactivan el catalizador CFP o perjudican de otro modo la operatividad y/o la productividad de un proceso CFP. Los AAEM pueden reaccionar con materiales Al/Si, como zeolitas, para formar KAlSiO_4 (kaliofilita), o materiales similares que son refractarios, destruyendo así la estructura de zeolita y provocando una pérdida irreversible de la actividad del catalizador. Los iones de AAEM también pueden someterse a intercambio iónico con protones en los sitios ácidos de Brønsted de una zeolita para neutralizar su acidez. Además, minerales como KAlSiO_4 , K_2CO_3 , K_2SO_4 , CaCO_3 , CaSO_4 , CaO , Ca_2SiO_4 , o mezclas de estos u otros compuestos o minerales, pueden bloquear poros, impidiendo que los reactantes alcancen los sitios catalíticamente activos o modificando el transporte de materiales desde o hasta el catalizador o dentro del mismo. La reversibilidad del bloqueo de poros por minerales dependerá del compuesto concreto que se forme, aunque se formarán muchos compuestos fundamentalmente de manera irreversible.

[0052] Los minerales u otros compuestos se pueden acumular en las superficies de las partículas del catalizador, limitando el acceso a los sitios catalíticamente activos, reduciendo el transporte masivo de reactantes al catalizador, reaccionando con materiales de alimentación, provocando una acumulación de partículas, o actuando mediante una combinación de los mismos. Los sólidos formados por los AAEM simplemente pueden ocupar volumen en el sistema del reactor CFP, los separadores, regeneradores u otro equipo, reduciendo el rendimiento y complicando los procesos de separación, recuperación y purificación. Las impurezas, como AAEM, forman una fracción significativa de la ceniza producida en un regenerador o reactor de proceso CFP. Además, los AAEM pueden potenciar la corrosión del equipo en el que se llevan a cabo el proceso CFP y varias etapas auxiliares, acortando así la vida del equipo, aumentando los costes de mantenimiento e incrementando los costes de capital. Los AAEM pueden ser transportados a varios efluentes, donde pueden aumentar el coste y la complejidad de la limpieza del efluente. Se pueden obtener muchos beneficios eliminando o minimizando las concentraciones de los AAEM en la alimentación de la biomasa a un proceso CFP.

[0053] Sin querer limitarse a la teoría, existen muchas maneras por las que el azufre o el nitrógeno afectan a la operatividad, efectividad o viabilidad económica de un proceso CFP. El azufre y el nitrógeno pueden formar compuestos que incrementen la corrosión del equipo de proceso, reduzcan la efectividad del catalizador, contaminen efluentes o provoquen problemas de salud y/o seguridad para el personal. Los compuestos azufrados y nitrogenados son inhibidores o venenos de catalizador que pueden reducir significativamente la selectividad o actividad del catalizador en productos deseados. Los compuestos azufrados y nitrogenados pueden pasar por un equipo de purificación del producto, donde pueden incrementar el coste y/o la complejidad de los procesos de separación y recuperación. Las concentraciones de compuestos azufrados y nitrogenados toleradas en productos comerciales, como benceno, tolueno, xileno, naftaleno u olefinas, son limitadas, de manera que la presencia de estos productos puede resultar inaceptable para el mercado. Las concentraciones de compuestos azufrados y nitrogenados en diversos efluentes de proceso están limitadas por leyes y normativas, de manera que el hecho de extraer compuestos nitrogenados y azufrados puede aumentar los costes o hacer que un proceso sea inviable desde el punto de vista económico.

[0054] La presente invención describe una materia prima de biomasa lignocelulósica que presenta un contenido ultrabajo de potasio (K) y métodos para preparar una materia prima con un contenido ultrabajo de K a partir de fuentes disponibles de biomasa. Las materias primas de biomasa lignocelulósica presentes de forma natural presentan, normalmente, altos contenidos de potasio, que oscilan entre > 600 ppm para madera y > 10 000 ppm para el rastrojo de maíz. Por lo tanto, el uso de dichos materiales en la conversión de biomasa en productos útiles, p. ej., benceno, tolueno y xilenos (BTX), olefinas y otros productos que se deseen, en presencia de catalizadores ácidos, resulta poco ventajoso, ya que el K actúa como un veneno para la actividad y acidez del catalizador. En dicho proceso, los cationes de K valoran eficazmente los protones del catalizador ácido de manera equimolar, neutralizando su actividad y reduciendo así la eficacia del catalizador para la conversión de biomasa en productos químicos útiles. La recuperación de actividad del catalizador precisa, por lo tanto, de una adición significativa y costosa de catalizador activo nuevo u otros medios.

[0055] El craqueo catalítico fluido (FCC, por sus siglas en inglés) es un importante proceso utilizado en la refinación de petróleo para convertir gasóleos pesados en productos de menor peso molecular. Al igual que el CFP, el proceso FCC utiliza un lecho fluido de catalizador que comprende una zeolita ácida sólida para craquear catalíticamente las moléculas. El coque se deposita sobre el catalizador en el reactor, y el catalizador se quema para deshacerse de estos depósitos en un regenerador operativo en paralelo. El reactor y el regenerador intercambian corrientes secundarias de catalizador entre sí y todo el proceso funciona en estado fundamentalmente estable con respecto a la actividad del catalizador. Los contaminantes en las alimentaciones FCC, como AAEM y otros metales normalmente no presentes en cantidades significativas en la biomasa, se pueden acumular en el catalizador FCC, provocando su desactivación. Para gestionar las pérdidas de catalizador y la actividad catalítica del sistema completo, incluyendo la desactivación provocada por el metal, se extraen pequeñas cantidades de catalizador circulante (denominado «E-cat» para indicar que la actividad del catalizador se ha «equilibrado» con respecto a la desactivación del catalizador), y las pérdidas se sustituyen por catalizador nuevo con actividad completa. En función de las similitudes con el FCC, se puede estimar el nivel máximo de K permitido para que se deposite en o sobre la partícula de catalizador en el proceso CFP, de manera que la tasa de composición del catalizador se vuelva menos costosa y se encuadre en los límites de la práctica convencional, al mismo tiempo que se mantiene una adecuada actividad de catalizador para la conversión de reactantes. Para un catalizador ZSM-5 equilibrado del tipo utilizado para el proceso CFP de la presente invención, se puede calcular un objetivo de ≤ 600 ppm de K depositados en o sobre las partículas del catalizador en estado estable. Esto se corresponde con una pérdida de ≤ 8 % de los sitios ácidos disponibles en el catalizador. La formulación del catalizador desempeña un importante papel a la hora de determinar el nivel aceptable de deposición de potasio y, en consecuencia, el potasio máximo permitido en la materia prima de biomasa. Las variables importantes de composición del catalizador incluyen la relación molar de sílice/alúmina del ZSM-5 u otra zeolita y el porcentaje de cristal de zeolita en los materiales de la matriz del catalizador. En general, una menor proporción entre sílice y alúmina y una mayor carga en porcentaje en peso de zeolita dan como resultado una mayor densidad de sitio ácido y una mayor capacidad de intercambio con potasio, esto es, una mayor tolerancia a la deposición de potasio sin una pérdida significativa de acidez y actividad.

[0056] Además, en el FCC, las tasas de composición del catalizador normalmente aceptables (adición de nuevo catalizador por día) son del orden del 1-3 % por día del inventario de catalizador para minimizar los costes del catalizador y para mejorar el aspecto económico del proceso. Se desarrolló un modelo de equilibrio de masas para calcular la cantidad de K que se depositaría sobre el catalizador en estado estable en función del contenido de K en la materia prima y la tasa de composición del catalizador. Los resultados del modelo se muestran en la figura 1 (estado estable de deposición de K en catalizador en función del contenido de K de la materia prima de biomasa). A partir de la figura 1, se puede observar que, con el fin de mantener el catalizador en un estado estable de contenido de K de 600 ppm de K o menos, una materia prima de biomasa que contenga como máximo 25 ppm de K permitirá una tasa de composición del 1 % por día al convertir la materia prima de biomasa en productos, como BTX, sobre un catalizador ZSM-5. A partir de la figura, si se desea una tasa de composición de catalizador de un 2 % por día, entonces el contenido de K permitido en la alimentación de biomasa no sobrepasa los 50 ppm de K.

[0057] A pesar de que el sodio preocupa menos que el potasio, ya que normalmente es mucho menos abundante en la biomasa natural, cabe destacar que el sodio tiene un impacto similar en la actividad del catalizador a la del potasio, y que el límite de tolerancia y todos los rangos deseables de concentración para el potasio se pueden aplicar al sodio, ajustándose, por supuesto, para la diferencia de peso atómico del sodio (23 amu) en comparación con el potasio (39 amu), es decir, en unidades de masa, la tolerancia de Na es 23/39 de la de K. La tolerancia es de aproximadamente 360 ppm de Na en el catalizador de estado estable descrito anteriormente, frente a una tolerancia de 600 ppm de K. Además, el sodio y el potasio deben considerarse juntos cuando ambos están presentes en la alimentación, de manera que el número de moles de Na y K, considerados juntos, no sobrepase la tolerancia del catalizador. Para el catalizador E-Cat de este ejemplo, se puede calcular un límite de aproximadamente 0,015 moles de Na más K por kg de catalizador. En algunas formas de realización de la presente invención, la concentración media de Na más K en el inventario de catalizador en el reactor es $\leq 0,1$, $\leq 0,05$, $\leq 0,03$, $\leq 0,02$, $\leq 0,015$, o entre 0,001 y 0,5, o de 0,005 a 0,3 moles por kg de catalizador. En algunas formas de realización de la presente invención, la concentración media de Na más K en el inventario de catalizador en el reactor es ≤ 3000 ppm, ≤ 1500 ppm, ≤ 1000 ppm, ≤ 600 ppm, ≤ 360 ppm, o entre 10 y 3000 ppm, o de 100 a 1000 ppm.

[0058] Sin querer limitarse a la teoría, se cree que los sitios más importantes para la conversión de biomasa en BTX en el proceso CFP son los sitios ácidos de Brønsted en el catalizador. Por ejemplo, para un catalizador ZSM-5 que comprende aproximadamente 0,2 moles de sitios ácidos de Brønsted por kg de catalizador, la actividad del catalizador desciende por debajo del umbral de actividad aceptable cuando se neutraliza el 8 % o 0,016 moles/kg de sitios de Brønsted, dejando 0,184 moles/kg de sitios de Brønsted. El contenido de K objetivo de la alimentación de biomasa para un proceso que utiliza un catalizador con más o menos sitios ácidos de Brønsted tendrá que ser ajustado en consecuencia, de manera que al menos aproximadamente el 90 % de los sitios ácidos de Brønsted iniciales permanezcan activos en estado estable.

[0059] La densidad del sitio ácido de Brønsted se puede medir mediante la adsorción de una amina, como amoníaco o isopropilamina, en el catalizador. Una forma de realización de la invención es un proceso donde se añade catalizador nuevo al reactor a un ritmo suficiente como para mantener la densidad media del sitio ácido de Brønsted del inventario de catalizador en el reactor con no menos de un 75 %, o no menos de un 85 %, o no menos de un 92 %, o de un 75 a un 99 %, o de un 85 a un 95 % de la densidad de sitio ácido de Brønsted del catalizador nuevo medida mediante la adsorción de isopropilamina.

[0060] Las materias primas de biomasa tratada de la presente invención contienen un nivel ultrabajo de K (≤ 50 ppm) y, además, un nivel reducido de Ca (≤ 300 ppm). Estas materias primas reducen significativamente la desactivación catalítica en comparación con las materias primas similares sin tratar o tratadas de manera menos efectiva cuando se utilizan en un proceso catalítico para convertir biomasa en aromáticos con un catalizador ácido de zeolita, como el proceso CFP.

[0061] Una ventaja adicional del presente proceso de invención es que en la biomasa de potasio ultrabajo prácticamente no ha variado su contenido de celulosa y hemicelulosa. Cuando la biomasa se pone en contacto con ácido fuerte, como en hidrólisis ácida, o a altas temperaturas, se observan importantes cambios de composición debido a la hidrólisis de hemicelulosa. De hecho, el componente de hemicelulosa de la biomasa se reduce de manera significativa debido a la naturaleza más reactiva de la hemicelulosa en relación con la celulosa. De este modo, la proporción composicional de celulosa/hemicelulosa en la biomasa tras el contacto con ácido se ve seriamente afectada. Para un proceso como la conversión de biomasa en aromáticos sobre un catalizador ácido, los rendimientos de los aromáticos se ven afectados negativamente por dicho pretratamiento de la alimentación con ácido fuerte, así como otras formas duras de pretratamiento, como ácido fuerte, temperaturas elevadas o explosión de vapor.

[0062] El presente método de pretratamiento de materia prima de biomasa implica la extracción suave de K empleando soluciones de lavado, como solución ácida suave (pH -2,0 - 5,0) con una relación de masa entre solución y biomasa de al menos 1/1 tanto en tratamientos múltiples como con adición continua de solución nueva con la consiguiente retirada de solución usada. Esta etapa o etapas de lavado se puede(n) llevar a cabo en varios equipos, como un digestor que contenga biomasa con solución fluida, un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) que contenga la biomasa y la solución de lavado, o un filtro de cinta continua con pulverización de solución de lavado, o cualquier equipo similar que facilite el contacto de la solución de lavado con el catalizador y su separación. La biomasa resultante se puede poner en contacto con agua u otra solución de enjuague tras las etapas de lavado. La etapa o etapas de enjuague se puede(n) llevar a cabo en un digestor que contenga biomasa con solución fluida, un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) que contenga la biomasa y solución de enjuague, o un filtro de cinta continua con pulverización de solución de enjuague, o cualquier equipo similar.

[0063] Las condiciones del proceso de la invención para extraer AAEM de la biomasa pueden variar en un amplio rango. Las condiciones más deseables son las que extraen de manera eficaz los AAEM sin eliminar ni modificar químicamente la celulosa y/o hemicelulosa en la biomasa. Temperaturas más elevadas, soluciones ácidas o básicas más fuertes, reactivos o disolventes químicos reactivos (p. ej., oxidantes o reductores), tiempos de contacto más largos, mayores proporciones entre solución de lavado y biomasa, presiones más altas, o combinaciones de estos, pueden mejorar la eliminación de AAEM, aunque también pueden eliminar carbohidratos u otros materiales

carbonosos o modificar sus estructuras químicas. El tiempo total transcurrido para el proceso también supone un problema desde el punto de vista económico, ya que un mayor tiempo transcurrido precisa de un equipo mucho más grande y más caro, mayores volúmenes de soluciones de lavado y de enjuague, y no se pueden adaptar tan fácilmente al procesamiento continuo o semicontinuo de la biomasa en etapas posteriores.

5 **[0064]** Más concretamente en referencia a la figura 2, se muestra una representación conceptual de un proceso de mejora de biomasa para producir aromáticos mediante la presente invención. La biomasa se prepara en el sistema de preparación de biomasa (100), en el que se elimina al menos una parte de los AAEM de la biomasa. El efluente de la biomasa tratada procedente del sistema 100 se incorpora al reactor de proceso CFP (150) que contiene el catalizador. En el reactor CFP, la biomasa se piroliza para producir productos de pirólisis que se convierten posteriormente en aromáticos, olefinas, agua y otros productos por medio de la acción del catalizador. Inicialmente, los productos fluidos del reactor de proceso CFP se separan en un sistema de separación de productos (160) para producir una corriente acuosa, una corriente orgánica pesada que comprende materiales C_9^+ y una corriente de vapor que comprende los gases fijados CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , olefinas y parafinas ligeras que presentan números de carbono de 1 a 4, hidrocarburos no aromáticos que presentan 5 o más números de carbono, y BTX, que posteriormente se separan y se purifican en una serie de etapas en el sistema de recuperación de producto (170) en una corriente de vapor que comprende los gases fijados CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , olefinas y parafinas ligeras, y una o más fracciones aromáticas ligeras que comprenden BTX, y una o más fracciones líquidas (no representadas) que comprenden aromáticos más pesados. La corriente de producto bruto que sale del reactor CFP (150) se separa en uno o más separadores de sólidos (190) y una fracción de sólidos que comprende catalizador desactivado se regenera en un regenerador de catalizador (180) y vuelve al reactor CFP. Un catalizador adicional puede pasar del reactor CFP (150) a un separador mediante vapor (no representado) y al regenerador de catalizador (180). Opcionalmente, cualquier catalizador recuperado del reactor CFP (150) se puede lavar para eliminar los metales alcalinos y alcalinotérreos como parte del proceso de regeneración, ya sea antes o después de la regeneración oxidativa en el regenerador 180.

25 **[0065]** Se hace referencia ahora más concretamente a la figura 3, que muestra la representación de un diagrama de bloques de una forma de realización de las funciones que comprende la etapa a) de tratamiento de biomasa. La biomasa prevista como materia prima para un proceso CFP comprende a menudo partículas grandes o materiales que únicamente han sido separados y cortados para poder ser transportados al sitio de procesamiento. En algunos casos, la materia prima de biomasa inicial comprende virutas de al menos 2, o al menos 3, o al menos 5, o al menos 10, o al menos 15 cm, como diámetro máximo. Opcionalmente, se prefiere un sistema de dimensionamiento preliminar de biomasa (110) para reducir el tamaño del material de alimentación de biomasa, o para hacer que el rango de tamaño del material sea más homogéneo, o ambos. El dimensionamiento preliminar de la presente invención puede comprender cualquier tipo de segmentación, troceado, corte, trituración, pulverización, molienda u otro proceso de reducción de tamaño necesario para obtener un material que presente características de tamaño adecuadas para su procesamiento. En algunos casos, se dispone de una partícula muy pequeña de biomasa o biomasa en polvo, que preferiblemente se convierte en *pellets*, barras, pastillas, briquetas u otros tipos de partículas de un tamaño mayor que sean más adecuados para su manejo en el equipo subsiguiente. En este caso, el proceso de combinación de partículas pequeñas en partículas más grandes es una etapa opcional de la presente invención.

40 **[0066]** En algunas formas de realización, el tamaño medio de la composición de alimentación triturada que sale del sistema de dimensionamiento (110) puede comprender $\leq 50\%$, o $\leq 25\%$, o $\leq 5\%$, por ejemplo, $\leq 2\%$, del tamaño medio de la composición de alimentación incorporada al sistema de dimensionamiento (110). En algunas formas de realización, la granulometría media de la biomasa que sale del sistema de dimensionamiento (110) puede ser ≤ 20 cm (diámetro máximo de la partícula), o ≤ 15 cm, o ≤ 10 cm, o ≤ 5 , o ≤ 2 , por ejemplo, de 0,001 a ≤ 20 cm, o de 0,002 a 10 cm, o de 0,005 a 1 cm, o de 0,01 a 2 cm, o de 0,1 a 2 cm, o de 0,2 a 2 cm. En algunas formas de realización, las partículas que salen del sistema de dimensionamiento (110) pueden estar caracterizadas como las que pasan a través de un tamiz convencional con aberturas de 25,4 mm (1 pulgada), o 19 mm (0,75 pulgadas), o 12,7 mm (0,5 pulgadas), o 6,35 mm, (0,25 pulgadas) o 4 mm (5 *mesh*), o 2 mm (10 *mesh*), o 0,841 mm (20 *mesh*), o 0,42 mm (40 *mesh*), o 0,25 mm (60 *mesh*), o 0,149 mm (100 *mesh*), o aquellas partículas que pasan a través del más grande, pero no a través del más pequeño, de cualquiera de los filtros mencionados anteriormente. La siguiente convención se utiliza para caracterizar la granulometría por denominación de malla: un «+» (signo más) delante de la malla de tamiz indica que las partículas son retenidas por el tamiz; un «-» (signo menos) antes de la malla de tamiz indica que las partículas pasan a través del tamiz. En algunas formas de realización, la composición de alimentación triturada que sale del sistema de dimensionamiento puede comprender una distribución granulométrica en la cual al menos el 50 % de las partículas son ≤ 1400 , o ≤ 1000 , o ≤ 800 , o ≤ 600 , o ≤ 300 , o de 1 a 1400, o de 1 a 600, o de 1 a 300 micras, medida mediante difracción láser u otros métodos. En algunas formas de realización, al menos el 50 % o al menos el 65 %, o al menos el 75 %, o al menos el 85 %, o al menos el 95 %, por ejemplo, de un 50 a un 100 %, de las partículas en la biomasa que sale del sistema de dimensionamiento (110) pueden estar caracterizadas por el tamaño o las características del filtro descritas anteriormente. Según se utiliza en el presente documento, la granulometría se define como el diámetro máximo de una partícula que se puede determinar mediante el examen de una imagen de partículas o haciendo pasar las partículas a través de filtros caracterizados por un tamaño específico de filtro.

[0067] En algunas formas de realización, las partículas de biomasa incorporadas al sistema de lavado de biomasa (120) pueden comprender partículas con grandes relaciones de aspecto. La «relación de aspecto» en partículas sólidas tridimensionales es la longitud máxima de una partícula dividida por la menor de las dos dimensiones perpendiculares en su área más grande de sección transversal perpendicular al eje longitudinal. Una relación de aspecto media es la media de las relaciones de aspecto de una muestra representativa de partículas determinada mediante el análisis microscópico de al menos 50 partículas elegidas aleatoriamente. En algunas formas de realización, la relación de aspecto media de las partículas incorporadas al sistema de lavado (120) puede ser de al menos 1,1, o al menos 2, o al menos 3, o al menos 5, o al menos 10, o al menos 20, por ejemplo, de 1,1 a al menos 40, o de 3 a 20. En algunas formas de realización, la relación de aspecto media de las partículas de la biomasa dimensionada de la etapa 1) puede ser de al menos 1,1, o al menos 2, o al menos 3, o al menos 5, o al menos 10, o al menos 20, por ejemplo, de 1,1 a al menos 40, o de 3 a 20. En algunas formas de realización, la más pequeña de las dos dimensiones perpendiculares al eje longitudinal de las partículas es de menos de 25, o menos de 12, o menos de 6, o menos de 3, o menos de 2, o menos de 1 mm de longitud. El material de alimentación en partículas grandes se puede transportar más fácilmente que el material de alimentación en partículas pequeñas. Por otro lado, en algunos casos, puede resultar ventajoso alimentar el reactor CFP (150) con partículas pequeñas. El uso de uno o varios sistemas de dimensionamiento permite el transporte de alimentación en partículas grandes entre la fuente de biomasa y el proceso CFP, al mismo tiempo que se permite que se alimente el reactor CFP (150) con partículas más pequeñas.

[0068] Se pueden encontrar fácilmente equipos adecuados para dimensionar la composición de alimentación para su uso en el sistema de dimensionamiento 110 de la figura 3. Por ejemplo, el sistema de dimensionamiento puede comprender un molino industrial (p. ej., molino de martillos, molino de bolas, etc.), una unidad con cuchillas (p. ej., astilladora, trituradora, etc.), o cualquier otro tipo adecuado de sistema de trituración. En algunas formas de realización, el sistema de dimensionamiento puede comprender un sistema de refrigeración (p. ej., un sistema de refrigeración activo, como un intercambiador de calor fluido bombeado, un sistema de refrigeración pasiva, como uno que incluya finos, etc.), que se puede usar para mantener la composición de alimentación con una temperatura relativamente baja (p. ej., a temperatura ambiente) antes de introducir la composición de alimentación en el reactor CFP (150). El sistema de dimensionamiento puede estar conectado íntegramente al reactor, o se puede proporcionar como una unidad separada del reactor.

[0069] Aunque el sistema de dimensionamiento se muestra en la figura 3 precediendo al sistema de secado (130), el orden de estas operaciones puede estar invertido en algunas formas de realización. En otras formas de realización, las etapas de secado y dimensionamiento se pueden alcanzar utilizando una unidad integrada. En algunas formas de realización, puede haber una etapa de dimensionamiento antes de la etapa de lavado y una segunda etapa de dimensionamiento tras la etapa de lavado. En algunas formas de realización, una etapa de lavado puede seguir a la etapa de lavado y preceder a una segunda etapa de dimensionamiento o una etapa de secado puede seguir a una segunda etapa de dimensionamiento. En algunas formas de realización, la etapa de lavado, o etapa de secado, o ambas, preceden a la etapa de dimensionamiento final. En algunas formas de realización, puede haber múltiples etapas de secado antes o después de una segunda etapa de dimensionamiento.

[0070] La etapa de tratamiento de la biomasa a) incluye un sistema de lavado de fluido (120) que elimina o modifica al menos una parte de las impurezas (AAEM, azufre y/o nitrógeno) presentes en la alimentación de biomasa. El fluido de lavado para el sistema de lavado de fluido (120) se puede elegir de entre el grupo que comprende agua, agua ácida, agua alcalina y agua de proceso producida en el proceso CFP. Puede comprender soluciones acuosas de ácidos orgánicos o minerales, como ácido acético, ácido fórmico, ácido nítrico, ácido carbónico, ácidos carboxílicos, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, o sales de amonio, sales de alquilamonio, sales de arilamonio, o polioles orgánicos (p. ej., etilenglicol, glicerol), etc., o alguna combinación de los mismos. Preferiblemente, el fluido de lavado es una solución acuosa. El fluido de lavado podría comprender un disolvente que no sea agua, como un alcohol, poliol (p. ej., etilenglicol, glicerol), o una mezcla de un disolvente en agua. En algunas formas de realización, el fluido de lavado de la etapa 2) comprende agua obtenida de un suministro de agua municipal, río o lago de agua dulce, donde la dureza total (suma de concentración de Ca, Mg, K y Na) es \leq 181 ppm. La proporción entre la masa de fluido de lavado utilizado y la masa de la alimentación de biomasa utilizada puede oscilar entre 1 y 10 000, o entre 2 y 1000, o entre 5 y 100, o al menos 1, o al menos 2, o al menos 3, o al menos 5, o al menos 10, o al menos 20 gramos de solución por gramo de biomasa. En las formas de realización en las que se emplea más de una etapa de lavado, la proporción entre fluido de lavado y biomasa utilizada puede ser distinta en diferentes etapas, es decir, la proporción puede ser mayor en etapas posteriores o puede ser menor en etapas posteriores con respecto a la primera etapa. En algunas formas de realización, el fluido de lavado (solución) incorporado a la etapa 2) de lavado se procesa de una sola vez, se incorpora de forma semicontinua o se incorpora continuamente al proceso.

[0071] En una forma de realización de la presente invención, la temperatura de la(s) etapa(s) de lavado se mantiene a no más de 100, o 90, u 80, o 70, o 60, o 40, o 25 °C, o en el rango de 10 a 90, o de 10 a 80, o de 20 a 70 °C. Las temperaturas de las etapas pueden no ser iguales. Las temperaturas de etapas posteriores se puede mantener más bajas que en la primera etapa, o las temperaturas de etapas posteriores se pueden mantener más elevadas que en la primera etapa.

[0072] En algunas formas de realización de la invención, el pH de la solución de lavado no es superior a 5, o no es superior a 4, o no es superior a 3,5, o no es superior a 3,0, o no es superior a 2,5, o no es superior a 2,3, o no es superior a 2,0, o se sitúa en el rango de 2,0 a 5, o en el rango de 2,0 a 3,5, o en el rango de 2,5 a 3,0. En algunas formas de realización, la(s) solución(es) de lavado utilizada(s) en etapas de lavado posteriores presenta(n) un pH que es mayor que el que se ha utilizado en la primera etapa de lavado. En algunas formas de realización, el pH de la segunda etapa de lavado y de las siguientes no es superior a 5, o no es superior a 4, o no es superior a 3,5, o no es superior a 3,0, o no es superior a 2,5, o se sitúa entre 2,5 y 5,0, o entre 3,0 y 4,0. En algunas formas de realización, el pH de la solución de lavado en cualquier etapa de lavado se ajusta durante esa etapa de lavado mientras la biomasa está en contacto con la solución de lavado mediante la adición de una solución de pH menor que el pH medido para la solución de lavado que está en contacto con la biomasa. En algunas formas de realización, el fluido de lavado comprende agua ácida con un pH mayor de 2.

[0073] En algunas formas de realización de la presente invención, el tiempo total transcurrido para las etapas de lavado y enjuague no es superior a 10, o no es superior a 6, o no es superior a 4, o no es superior a 3, o no es superior a 2, o no es superior a 1, u oscila entre 0,1 y 6, o entre 0,1 y 4 horas. En algunas formas de realización, el tiempo de contacto de la biomasa con una solución de lavado en una etapa de lavado individual no supera los 60, o no supera los 40, o no supera los 20, o no supera los 10, o no supera los 5, o no supera los 2, u oscila entre 0,1 y 60, u oscila entre 0,5 y 40 minutos. En algunas formas de realización, la suma de tiempos de contacto de la biomasa con la solución de lavado en todas las etapas de lavado o en un proceso continuo no es superior a 120, o no es superior a 90, o no es superior a 60, o no es superior a 40, u oscila entre 1 y 120, o entre 2 y 90, o entre 2 y 30 minutos.

[0074] El sistema de lavado (120) puede constar de una única etapa de lavado, o múltiples etapas, o un proceso continuo de alimentación de solución de lavado a través de la biomasa hasta alcanzar la reducción deseada de impurezas medidas en la biomasa o en la solución de lavado. En algunas formas de realización, el sistema de lavado puede comprender múltiples etapas, cada una de las cuales utiliza un fluido de lavado distinto. En algunas formas de realización, el sistema de lavado comprende una etapa de lavado con un fluido de lavado ácido seguida de una etapa de lavado utilizando agua o un fluido acuoso con un pH mayor que el del fluido de lavado ácido.

[0075] La etapa o etapas de lavado puede(n) ir seguida(s) de una etapa de enjuague con una solución acuosa que contiene una baja concentración de AAEM, como agua desionizada (DI), o ácido diluido, o agua recuperada de una etapa de lavado, o una solución acuosa similar. En algunas formas de realización, la etapa de enjuague se puede llevar a cabo en múltiples etapas, utilizándose en cada etapa de enjuague la misma solución o una solución distinta, o como un proceso continuo. La solución de enjuague puede ser agua que se ha producido en el proceso y ha sido tratada para reducir el contenido de AAEM hasta un nivel aceptable. En algunas formas de realización, la solución de enjuague comprende menos de 5, o menos de 2, o menos de 1, o menos de 0,1, o menos de 0,05, o menos de 0,01 ppm, o de 0,001 a 2, o de 0,01 a 0,1 ppm de K. En algunas formas de realización, la solución de enjuague comprende menos de 20, o menos de 10, o menos de 5, o menos de 2, o menos de 1, o menos de 0,1, o menos de 0,05 ppm, o de 0,01 a 20, o de 0,01 a 5 ppm de Ca. El sistema de lavado se puede realizar como un proceso por lotes o como un proceso continuo. En algunas formas de realización, el tiempo de contacto de la biomasa con la solución de enjuague es de menos de 30, o menos de 10, o menos de 5, o menos de 3 minutos, o de 0,1 a 30, o de 1 a 10 minutos.

[0076] Una forma de realización de la presente invención comprende un proceso de molienda húmeda tanto para lavar como para triturar la alimentación de biomasa. La molienda húmeda de biomasa para eliminar metales contaminantes comprende normalmente la molienda de la biomasa que no se ha secado hasta obtener un bajo contenido de humedad, aunque, opcionalmente, puede comprender la exposición de la biomasa a un fluido de lavado según se ha descrito anteriormente o a agua u otros fluidos durante un período de tiempo y, a continuación, la molienda de la mezcla húmeda o la exposición de la biomasa al fluido de lavado y la molienda simultáneamente.

[0077] En una forma de realización, el fluido de lavado se añade continuamente a la biomasa previamente humedecida, seca o tal y como se ha recibido antes o durante el proceso de molienda. El producto de la molienda húmeda suele ser una lechada de material carbonoso triturado suspendido en el fluido de lavado o agua. El producto se puede separar mediante filtración o centrifugación con lavado continuo con agua y los sólidos se pueden lavar con un fluido de lavado adicional para eliminar otros elementos no deseados y para separarlos de las partículas de biomasa.

[0078] La biomasa se puede triturar hasta conseguir una granulometría reducida con el fin de mejorar el rendimiento de productos útiles en el proceso CFP, por lo que la molienda húmeda combina una etapa preferida de trituración con una etapa de eliminación de contaminantes para obtener una alimentación de biomasa con menores cantidades de contaminantes. La molienda húmeda no sufre los peligros del fuego o la explosión de cualquier biomasa en polvo que puede ocurrir en los procesos de molienda en seco, troceado o trituración. Con frecuencia, se produce fuego al manejar materiales carbonosos secos en polvo. Durante la molienda húmeda, la biomasa se calienta mucho menos que durante la molienda en seco; se cree que el calentamiento reduce el rendimiento de productos útiles (p. ej., aromáticos, olefinas) e incrementa el rendimiento del char. El hecho de incorporar una etapa de lavado a la molienda húmeda puede reducir más el contenido de contaminantes de la biomasa. El agua producida en el proceso CFP se puede utilizar, opcionalmente, para la etapa de molienda

húmeda, para la etapa de lavado o para ambas etapas, ofreciendo así un medio para reciclar parte de la materia orgánica disuelta en el proceso CFP y minimizando la demanda de agua.

5 **[0079]** El agua del proceso CFP se puede tratar antes de ser usada en el sistema de lavado de biomasa (120) para eliminar impurezas de la biomasa y/o para recuperar especies orgánicas que contenga el agua. Entre los métodos para separar las impurezas del agua se incluye la destilación, filtración, secado, filtración por membrana, precipitación, floculación, ósmosis inversa, intercambio iónico, ablandamiento con cal u otro tratamiento, o alguna combinación de estos. La eliminación de las impurezas, especialmente metales alcalinos, aumenta la vida del catalizador y mejora el rendimiento del producto del proceso CFP, y además reduce la corrosión aguas abajo de las impurezas.

10 **[0080]** En algunas formas de realización, el sistema de lavado (120) se puede realizar en una configuración a contracorriente, donde los flujos de biomasa para lavar y el fluido de lavado fluyen en direcciones opuestas conforme se encuentran entre sí. En esta configuración, la biomasa se encuentra e interactúa con el fluido de lavado de pureza aumentada conforme fluye desde la entrada del proceso de lavado hacia la salida del proceso de lavado. En un proceso de lavado a contracorriente, la biomasa que entra en el proceso de lavado y que presenta la concentración más alta de AAEM, azufre o nitrógeno se encontraría al principio con el fluido de lavado menos puro, es decir, el fluido de lavado con la concentración más alta de AAEM, azufre o nitrógeno retirados de la biomasa. A medida que la biomasa fluye a través del proceso, se encuentra con el fluido de lavado de pureza aumentada, es decir, un fluido de lavado con menores concentraciones de impurezas, de manera que se mejora la eficacia del lavado y la eliminación de impurezas.

20 **[0081]** En otra forma de realización de la presente invención, el agua de proceso CFP se purifica para poder reciclarse para el sistema de lavado de biomasa (110) mediante gasificación hidrotérmica. La gasificación hidrotérmica posee la ventaja de que, además de utilizar el agua para eliminar los AAEM, las especies carbonosas se pueden convertir en productos gaseosos útiles de H₂ y CO. Los compuestos azufrados y nitrogenados también pueden convertirse en compuestos que se separan más fácilmente de las especies carbonosas mediante gasificación. Durante la gasificación hidrotérmica, la corriente acuosa de agua residual de proceso CFP que contiene hidrocarburos se presuriza y se calienta, las moléculas de hidrocarburos se someten a reacciones de pirólisis térmica, hidrólisis, oxidación y gasificación hidrotérmica, dando como resultado la formación de H₂, CO, metano, CO₂ y otros gases. Normalmente, la gasificación hidrotérmica se lleva a cabo a temperaturas de al menos 200, al menos 300, al menos 350, al menos 400, por ejemplo, de 200 a al menos 450 °C, y con presiones de al menos 1, o al menos 2, o al menos 8, o de 1 a al menos 20 atmósferas, o la presión puede ser la presión autógena de la solución con la temperatura deseada. Opcionalmente, los catalizadores que incorporan metales elegidos de entre el grupo que comprende Ni, Pd, Ru, Rh, Pt u otros metales activos se pueden utilizar en el proceso de gasificación hidrotérmica. Los hidrocarburos que contienen heteroátomos también se descomponen para liberar moléculas más pequeñas, como sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Con un control adecuado de la temperatura y la presión del sistema, ciertos compuestos moleculares pequeños favorecerán la permanencia en la fase de agua líquida, mientras que otros se dividirán principalmente en la fase de vapor. Los compuestos en la fase de vapor, especialmente H₂, CO y metano, se pueden separar fácilmente y recuperarse para su posterior uso beneficioso como gas de síntesis, que se puede utilizar de diversas formas. Con una mayor reducción de presión, los componentes gaseosos disueltos en la fase líquida, como el CO₂ y otros, se pueden recuperar en posteriores etapas aguas abajo. Tras la extracción de gas, el agua procedente del proceso de gasificación hidrotérmica, ahora con hidrocarburos reducidos, se puede reciclar para la etapa a) del presente proceso CFP y utilizarse como fluido de lavado.

45 **[0082]** Más concretamente en referencia a la figura 4, se transporta una alimentación de biomasa a un sistema de dimensionamiento (110), donde se dimensiona hasta el tamaño deseado para su posterior procesamiento, según se ha descrito anteriormente. En algunas formas de realización, la biomasa incorporada a la etapa de lavado 2) se procesa de una sola vez, se incorpora de forma semicontinua o se incorpora de forma continua al proceso. La alimentación se lava en el sistema de lavado (120), por ejemplo, con agua reciclada (242), se seca en el sistema de secado (130), se dimensiona opcionalmente en una segunda etapa de reducción de tamaño (no representada) y, a continuación, se incorpora al reactor de proceso CFP (150). Los productos del proceso CFP se enfrían mediante intercambio de calor (no representado) y, posteriormente, se apagan con agua o un fluido de hidrocarburos en una torre de enfriamiento (200). El agua recuperada en la torre de enfriamiento se puede enfriar para reciclarse (no representado) como agua de apagado. El vapor recuperado de la torre de enfriamiento, incluyendo BTX (201) y otros productos, pasa a una sección de recuperación y purificación (no representada). Una parte del agua procedente de la torre de enfriamiento se separa en un separador (210), opcionalmente mediante calentamiento, y una parte del agua separada se calienta en el calentador (220) y se introduce en el reactor de hidrogasificación de alta presión (230). Los gases producidos en el reactor de gasificación (230), que incluyen H₂, CO y CH₄ (231), se separan y se recuperan. La fase líquida del reactor de gasificación (230) se enfría, se despresuriza y pasa a un depósito de vaporización (240) de segunda etapa, donde el CO₂, H₂S y NH₃ (241) se recuperan en la fase de vapor. El resto del agua (242) del depósito de vaporización (240) se enfría y se recicla para el sistema de lavado de biomasa (120) como un componente en un fluido de lavado.

60 **[0083]** En una forma de realización, el agua de proceso CFP se purifica para reciclarse para el sistema de lavado de biomasa (120) entrando en contacto con char producido en el proceso CFP. En algunas formas de realización,

el char que ha entrado en contacto con el agua de proceso se puede gasificar para formar CO, H₂, CO₂ y otros materiales. La gasificación de char puede incluir un gas que contenga oxígeno, como aire u oxígeno, con el fin de acelerar el proceso mediante las reacciones exotérmicas de oxidación.

5 **[0084]** En algunas formas de realización, por ejemplo, cuando se utilizan materiales de biomasa sólidos hidrocarbonados, se puede eliminar opcionalmente la humedad de la composición de alimentación de biomasa antes de incorporarse al reactor, p. ej., mediante un secador opcional (130). La eliminación de humedad de la corriente de alimentación puede resultar ventajosa por diversos motivos. Por ejemplo, la humedad en la corriente de alimentación puede precisar una aportación de energía adicional para calentar la alimentación hasta una temperatura lo suficientemente alta como para lograr la pirólisis. Las variaciones en el contenido de humedad de la alimentación pueden derivar en dificultades para controlar la temperatura del reactor. Además, la eliminación de humedad de la alimentación puede reducir o suprimir la necesidad de procesar el agua durante las últimas etapas de procesamiento.

15 **[0085]** En algunas formas de realización, la biomasa lavada para un proceso CFP puede tratarse mediante torrefacción u otro proceso de secado suave para secar la biomasa antes de alimentar el reactor CFP. En la torrefacción, la biomasa se calienta normalmente de 200 a 350 °C durante de 3 a 60 minutos en una atmósfera pobre en oxígeno. En función de las condiciones y la naturaleza de la biomasa, se elimina hasta aproximadamente un 25 % de la masa comprendiendo agua, CO, CO₂ y algunos compuestos oxigenados ligeros. Se puede recuperar una fase condensada a partir de torrefacción que comprenda compuestos oxigenados ligeros. Los compuestos oxigenados ligeros comprenden normalmente ácido acético y ácido fórmico, y pueden contener trazas de metanol, ácido láctico, furfural, ácido propiónico, 1-hidroxi-2-propanona, 4-etil-2-metoxifenol, guaiacol, eugenol, isoeugenol, vainillina, fenol, 4-metil guaiacol, p-etilguaiacol, o-propilguaiacol, guaiacilacetona, propioguaiacona, alcohol dihidroconiferílico e hidroxiacetona. El pH de la fase condensada recuperada de la etapa de torrefacción es normalmente menor de 5, y suele ser menor de 3. En algunas formas de realización, al menos una parte del condensado recuperado de la torrefacción se puede utilizar como parte del fluido de lavado para la etapa de lavado para eliminar de forma sustancial los minerales de la biomasa. En algunas formas de realización, al menos una parte del condensado recuperado de la torrefacción se puede incorporar al reactor CFP. El sistema de secado (130) se podría realizar en la biomasa cuando todavía se encuentre en trozos más grandes y antes de triturarse hasta el tamaño final para su alimentación al proceso CFP. El sistema de lavado (120) podría comprender una etapa de molienda húmeda con el condensado de la etapa de tratamiento térmico u otro fluido de lavado y se podría llevar a cabo a temperaturas elevadas de al menos 50, o al menos 75 o al menos 90 °C. Es posible que el proceso de molienda proporcione calor suficiente como para que no se necesite calor adicional o se necesite poco calor adicional para alcanzar la temperatura de eliminación óptima de impurezas. En algunas formas de realización, el agua residual caliente de la etapa de lavado se usa en un intercambiador de calor para calentar solución de lavado nueva utilizada para el lavado.

35 **[0086]** En algunas formas de realización, la composición de biomasa se puede secar hasta que comprenda menos de aproximadamente un 20, menos de aproximadamente un 15, menos de aproximadamente un 10, o menos de aproximadamente un 5 % de agua en peso. Los expertos en la materia conocen equipos adecuados para su uso en el sistema de secado (130) que pueden extraer agua de la composición. Por ejemplo, el sistema de secado (130) comprende un horno calentado hasta una temperatura concreta (p. ej., al menos aproximadamente 80, al menos aproximadamente 100, o al menos aproximadamente 150 °C o más), a través del cual pasa la composición de biomasa de forma continua, semicontinua o periódica. En otro ejemplo, el sistema de secado (130) puede comprender una cámara de vacío en la que la composición de biomasa se procesa de una sola vez. Otras formas de realización del sistema de secado (130) pueden combinar temperaturas elevadas con funcionamiento en vacío.

45 **[0087]** Para el pretratamiento de biomasa mediante lavado, enjuague y secado, los requisitos de energía incluirán la energía necesaria para bombear y calentar grandes volúmenes de soluciones de lavado y de enjuague, así como para calentar la biomasa hasta la temperatura de lavado. La presión del proceso de lavado será cercana a la atmosférica, de manera que la energía de bombeo será pequeña; como primera aproximación, puede ser ignorada. Sin embargo, para calentar grandes volúmenes de soluciones de lavado y de enjuague y biomasa hasta la temperatura de funcionamiento se necesita una cantidad significativa de energía, ya que las cantidades de material son considerables.

50 **[0088]** Para mejorar la rentabilidad económica del proceso general de pretratamiento de biomasa, resulta necesario optimizar las condiciones de las etapas de lavado, enjuague y secado en relación con su uso de energía al mismo tiempo que se tiene en cuenta su eficacia en la eliminación de AAEM. Los requisitos de energía y eficacia para las etapas de lavado, enjuague y secado pueden estar en conflicto. Por ejemplo, la etapa de lavado es más efectiva para eliminar AAEM a temperaturas más altas y con mayores proporciones entre solución de lavado y biomasa, pero los requisitos de energía son mayores a temperaturas más altas y con mayores proporciones entre solución de lavado y biomasa. Por lo tanto, se necesita una función de optimización que considere todas las variables de proceso importantes.

60 **[0089]** Entre los factores que se deben considerar se encuentran: la humedad y el contenido de AAEM en la biomasa entrante, la humedad meta y los contenidos de AAEM de la alimentación de biomasa al reactor, las temperaturas de las etapas de lavado, enjuague y secado, el pH de las soluciones de lavado y de enjuague, las

concentraciones de AAEM en las soluciones de lavado y de enjuague, y las proporciones entre solución y biomasa de las etapas de lavado y enjuague. Las funciones de optimización generalizadas para la energía utilizada en el proceso (E) y la concentración de AAEM en la alimentación de biomasa al reactor ([AAEMS]) pueden aparecer como:

$$E = f1 \{T \text{ lavado1, } T \text{ lavado2, } T \text{ enjuague}\} * f2 \{\text{proporción lavado/biomasa}\} * f3 \{\text{proporción enjuague/biomasa}\} * f4 \{\% \text{ H}_2\text{O final}\} * f5 \{\text{AAEM iniciales}\} * f6 \{\text{AAEM objetivos K, Ca, Na}\}$$

$$[[\text{AAEM}] = f7 \{T \text{ lavado1, } T \text{ lavado2, } T \text{ enjuague}\} * f8 \{\text{proporción lavado/biomasa}\} * f9 \{\text{proporción enjuague/biomasa}\} * f10 \{\text{AAEM iniciales}\} * f11 \{\text{AAEM objetivos K, Ca, Na}\} * f12 \{\text{pH lavado, pH enjuague}\} * f13 \{\text{lavado de AAEM, enjuague de AAEM}\}$$

[0090] La dificultad consiste en minimizar simultáneamente tanto la E como los [AAEM]. Los gráficos muestran que algunas de las dependencias no son lineales. Por ejemplo, el hecho de reducir el contenido de humedad por debajo del 40 % de la humedad entrante, y preferiblemente por debajo del 25 % de la humedad entrante, ahorraría mucha energía. No obstante, un parámetro muy importante que se obtiene es la entalpía de vaporización del agua cuando el agua está contenida en la biomasa. Se sabe que el calor de vaporización del agua en la biomasa es mayor que el del agua pura, debido a la interacción del agua con la matriz de biomasa que inhibe la vaporización del agua. Además de comprender cómo conservar energía e integrar las etapas de calentamiento de forma eficiente, se deben tener en cuenta otras prácticas de ingeniería, como evitar condensados ácidos de gases de combustión, el funcionamiento adecuado de la caldera, los coeficientes de transferencia de calor, los coeficientes de incrustación, las limitaciones de la torre de enfriamiento, etc.

[0091] Para un contenido de humedad meta del 6 % en la biomasa derivada del proceso de pretratamiento a), con el fin de secar la biomasa entrante hasta un 50, 40, 30, 20 o 6 % de humedad, se calcula que la cantidad de energía que se utiliza para secar la biomasa es de un 12, 8, 5, 3 y 0 %, respectivamente, de la energía contenida en la biomasa en bruto. Para una proporción entre solución de lavado y biomasa de 5:1, para calentar la solución de lavado para un único lavado a 70, 60, 50 o 40 ° C, se calcula que la cantidad de energía que se emplea para calentar la solución de lavado es de un 7, 6, 4 y 3 %, respectivamente, de la energía contenida en la biomasa en bruto. Con una temperatura de lavado fija de 50 ° C, si la proporción entre solución de lavado y biomasa es de 10, 9, 8, 7, 6, 5, la cantidad de energía que se utiliza para calentar la solución de lavado durante una única etapa de lavado es de un 10, 8, 7, 5, 4 %, respectivamente, de la energía contenida en la biomasa en bruto. La energía empleada para llevar a cabo las etapas de calentamiento y secado se puede obtener de diversas fuentes, incluyendo energía proveniente de fuentes externas al proceso, esto es, gas natural, electricidad, etc., o preferiblemente la energía necesaria se proporciona mediante la recuperación de uno o varios de los procesos de producción de energía en el proceso CFP.

[0092] La alimentación de biomasa tratada en la etapa a) de la presente invención presenta concentraciones reducidas de AAEM, nitrógeno y/o azufre en comparación con el material de biomasa tal y como se ha recibido. En una forma de realización, la concentración de K se reduce en al menos un 25 %, o al menos un 50 %, o al menos un 75 %, o preferiblemente al menos un 90 %, o más preferiblemente al menos un 95 %, por ejemplo, de un 25 a un 99 %, o de un 25 a un 100% de su concentración original en la biomasa seca tal y como se ha recibido. En otra forma de realización, la concentración de Ca se reduce en al menos un 10 %, o al menos un 20 %, o al menos un 50 %, o al menos un 65 %, o al menos un 80 %, o preferiblemente al menos un 95 %, por ejemplo, de un 10 a un 99 %, o de un 10 a un 100 %, con respecto a su concentración original en la biomasa seca tal y como se ha recibido. En otra forma de realización, la concentración de AAEM tomados en conjunto se reduce en al menos un 25 %, o al menos un 45 %, o al menos un 50 %, o al menos un 75 %, o al menos un 90 %, o preferiblemente al menos un 95 %, por ejemplo, de un 25 a un 99 %, o de un 25 a un 100 %, de sus concentraciones colectivas en la biomasa seca tal y como se ha recibido. En otra forma de realización, la concentración de cloro en la biomasa tratada se reduce en al menos un 10 %, o al menos un 20 %, o al menos un 50 %, o al menos un 90 %, por ejemplo, de un 10 a un 100 %, con respecto a su concentración en la biomasa tal y como se ha recibido. En otra forma de realización, la concentración de azufre en la biomasa tratada se reduce en al menos un 5 %, o al menos un 10 %, o al menos un 20 %, o al menos un 30 %, por ejemplo, de un 5 a un 90 %, o de un 5 a un 50 %, con respecto a su concentración en la biomasa tal y como se ha recibido. En otra forma de realización, la concentración de nitrógeno en la biomasa tratada se reduce en al menos un 1 %, o al menos un 5 %, o al menos un 9 %, por ejemplo, de un 1 a un 90 %, o de un 1 a un 50 %, con respecto a su concentración en la biomasa tal y como se ha recibido.

[0093] En diversas formas de realización, la biomasa tratada producida en la etapa a) comprende ≤ 5000 , ≤ 1000 , ≤ 500 , o ≤ 100 , o ≤ 50 , o más preferiblemente ≤ 25 ppm, o de 0,1 a 100, o de 0,1 a 50, o de 0,1 a 25, de 5 a 25 ppm de potasio; o $\leq 15\ 000$, $\leq 10\ 000$, ≤ 5000 , ≤ 2000 , ≤ 1100 , ≤ 1000 , o más preferiblemente ≤ 600 , o de 0,1 a 1500, o de 0,1 a 1100, o de 0,1 a 600, o de 10 a 1500, o de 10 a 600 ppm de calcio; o $\leq 15\ 000$, $\leq 10\ 000$, ≤ 5000 , ≤ 2000 , ≤ 1100 , ≤ 1000 , o ≤ 625 ppm de AAEM totales; o $\leq 15\ 000$, $\leq 10\ 000$, ≤ 5000 , ≤ 2000 , ≤ 1000 , ≤ 500 , ≤ 250 , o ≤ 100 ppm de cloro; o $\leq 15\ 000$, $\leq 10\ 000$, ≤ 5000 , ≤ 2000 , ≤ 1000 , ≤ 500 , o ≤ 200 ppm de azufre; o ≤ 5 , ≤ 3 , ≤ 2 , $\leq 1,5$, $\leq 1,1$, $\leq 1,0$, $\leq 0,5$, o $\leq 0,2$ % en peso de nitrógeno, o alguna combinación de estos.

- 5 **[0094]** En algunas formas de realización de la invención, la biomasa lavada conserva sustancialmente su integridad estructural y composición con respecto a la celulosa y hemicelulosa contenidas en ella. La relación de masa entre celulosa y hemicelulosa se puede usar como indicador de la conservación de los componentes de la biomasa. La relación de masa entre celulosa y hemicelulosa aumentará normalmente conforme reaccione la hemicelulosa más reactiva y desaparezca de la biomasa. En algunas formas de realización de la invención, la relación de masa entre celulosa y hemicelulosa en la biomasa lavada en comparación con la que se encuentra en la biomasa sin tratar ha cambiado en no más de un 10 %, o un 7 %, o un 5 %, o un 2 %, o de un 0,01 % a un 10 %, o de un 0,1 % a un 5 %.
- 10 En algunas formas de realización, la relación de masa entre celulosa y hemicelulosa no es superior a 1,5, o no es superior a 1,75, o no es superior a 1,9, o no es superior a 1,95 en la biomasa lavada de la etapa a).
- 15 **[0095]** En algunas formas de realización de la invención, la biomasa lavada únicamente pierde una cantidad muy pequeña de la materia orgánica en la biomasa en bruto durante el proceso de lavado de la etapa a). En algunas formas de realización, el porcentaje en masa de materia orgánica perdida en el proceso de la etapa a) es de ≤ 10 %, o ≤ 8 %, o ≤ 5 %, o ≤ 4 %, o ≤ 3 %, o ≤ 2 %, o ≤ 1 %, o $\leq 0,5$ %, o $\leq 0,3$ %, o $\leq 0,2$ %, o de un 0,01 % a un 5 %, o de un 0,01 % a un 3 %, o de un 0,01 % a un 1 % de la masa de materia orgánica en la biomasa en bruto, medida mediante la demanda química de oxígeno (DQO) de las soluciones de lavado y de enjuague.
- 20 **[0096]** En algunas formas de realización de la invención, la biomasa lavada muestra una superficie de BET (Brunauer-Emmet-Teller) que ha aumentado considerablemente en comparación con el material sin lavar, medida mediante adsorción de gases no corrosivos (p. ej., nitrógeno, argón, dióxido de carbono, etc.) como los adsorbentes para determinar la superficie, como resulta conocido en la técnica. En algunas formas de realización, la superficie de BET de la biomasa tratada es de al menos 10, o al menos 20, o al menos 30, o al menos 40, o de 10 a 200, o de 20 a 100 m²/g. En algunas formas de realización, la superficie de BET de la biomasa lavada es al menos 1,5, o al menos 2, o al menos 3, o al menos 4, o de 1,1 a 10, o de 1,5 a 5 veces la superficie de BET del material sin lavar.
- 25 **[0097]** En algunas formas de realización de la invención, la biomasa lavada muestra un volumen de poro aumentado significativamente en comparación con el material sin lavar, medido mediante técnicas convencionales de adsorción de gas o intrusión de mercurio, que resultan conocidas en la técnica. En algunas formas de realización, el volumen de poro de la biomasa tratada es de al menos 0,05, o de al menos 0,1, o al menos 0,15, o al menos 0,2, o de 0,01 a 0,5, o de 0,01 a 0,3 cc/g medido mediante adsorción de gas. En algunas formas de realización de la invención, el volumen de poro de la biomasa lavada es al menos 1,5, o al menos 2, o al menos 3, o al menos 4, o de 1,1 a 10, o de 1,1 a 5 veces el volumen de poro de la biomasa sin tratar.
- 30 **[0098]** En algunas formas de realización, se utiliza una función de control de la etapa 2) de lavado de la biomasa, donde se controlan los parámetros de proceso de la etapa de lavado en función de la concentración de AAEM de la biomasa lavada o del fluido de lavado usado, o bien en función del pH del fluido de lavado usado. El flujo de masa relativo del fluido de lavado en comparación con el flujo de masa de la biomasa se puede controlar en función de la concentración de AAEM de la biomasa lavada o del fluido de lavado usado. La temperatura del proceso de lavado se puede controlar en función de la concentración de AAEM de la biomasa lavada o del fluido de lavado usado. El proceso de lavado se puede controlar en función de cualquiera de los elementos AAEM individuales, es decir, potasio, calcio, sodio, magnesio, hierro, cobre, zinc, manganeso, silicio, fósforo, aluminio, azufre o nitrógeno, o alguna combinación de los mismos que se encuentre en la biomasa lavada o en el fluido de lavado usado. Los objetivos de concentración de control para los AAEM, azufre o nitrógeno que se van a usar como función de control se determinan fácilmente mediante experimentación. La concentración de AAEM, azufre o nitrógeno en el catalizador alimentado o que sale del reactor de proceso CFP o del regenerador se puede emplear para controlar el proceso de lavado. La densidad del sitio ácido de Brønsted del catalizador alimentado o que sale del proceso CFP se puede utilizar para controlar el proceso de lavado. La concentración de azufre o nitrógeno en el gas de escape de proceso o efluente líquido se puede emplear para controlar el proceso de lavado.
- 35 **[0099]** Cabe destacar que los AAEM del fluido de lavado usado se pueden utilizar como fertilizantes. El fluido de lavado usado se puede utilizar sin tratamiento adicional o puede tener su pH ajustado. El fluido de lavado usado se puede concentrar mediante evaporación, ósmosis, separación por membrana, destilación, intercambio iónico u otro tratamiento del agua para recuperar agua purificada y el fluido usado concentrado se puede aplicar como fertilizante. Los AAEM se pueden recuperar como solución de salmuera concentrada, o sólidos o lechada del fluido de lavado usado, y utilizarse sola o en una mezcla como fertilizante. El fluido de lavado recuperado se puede utilizar como agua de riego con fertilizante para uso agrícola, forestal o residencial. Las ventajas de utilizar el fluido de lavado como fertilizante incluyen la minimización o eliminación de la planta de tratamiento de agua, una mayor fertilidad del suelo y una reducción de los costes de eliminación de los elementos minerales. Otra ventaja radica en que la composición de los AAEM en el fluido de lavado usado comprende precisamente aquellos nutrientes que resultan más útiles desde el punto de vista agrícola para potenciar el crecimiento vegetal, por lo que se minimiza la necesidad de adquirir fertilizantes.
- 40 **[0100]** El reactor CFP 150 de la figura 4 (etapa b) puede funcionar con una temperatura de entre 300 y 1000 °C, y la corriente de producto fluido bruto proveniente del reactor 150 se encuentra normalmente a una temperatura de entre 300 y 620 °C, como de 400 a 575 °C, por ejemplo, de 500 a 550 °C, y una presión de 100 kPa a 1500 kPa, como de 200 kPa a 1000 kPa, por ejemplo, de 300 kPa a 700 kPa (presiones expresadas como presiones
- 45 **[0100]** El reactor CFP 150 de la figura 4 (etapa b) puede funcionar con una temperatura de entre 300 y 1000 °C, y la corriente de producto fluido bruto proveniente del reactor 150 se encuentra normalmente a una temperatura de entre 300 y 620 °C, como de 400 a 575 °C, por ejemplo, de 500 a 550 °C, y una presión de 100 kPa a 1500 kPa, como de 200 kPa a 1000 kPa, por ejemplo, de 300 kPa a 700 kPa (presiones expresadas como presiones
- 50 **[0100]** El reactor CFP 150 de la figura 4 (etapa b) puede funcionar con una temperatura de entre 300 y 1000 °C, y la corriente de producto fluido bruto proveniente del reactor 150 se encuentra normalmente a una temperatura de entre 300 y 620 °C, como de 400 a 575 °C, por ejemplo, de 500 a 550 °C, y una presión de 100 kPa a 1500 kPa, como de 200 kPa a 1000 kPa, por ejemplo, de 300 kPa a 700 kPa (presiones expresadas como presiones
- 55 **[0100]** El reactor CFP 150 de la figura 4 (etapa b) puede funcionar con una temperatura de entre 300 y 1000 °C, y la corriente de producto fluido bruto proveniente del reactor 150 se encuentra normalmente a una temperatura de entre 300 y 620 °C, como de 400 a 575 °C, por ejemplo, de 500 a 550 °C, y una presión de 100 kPa a 1500 kPa, como de 200 kPa a 1000 kPa, por ejemplo, de 300 kPa a 700 kPa (presiones expresadas como presiones
- 60 **[0100]** El reactor CFP 150 de la figura 4 (etapa b) puede funcionar con una temperatura de entre 300 y 1000 °C, y la corriente de producto fluido bruto proveniente del reactor 150 se encuentra normalmente a una temperatura de entre 300 y 620 °C, como de 400 a 575 °C, por ejemplo, de 500 a 550 °C, y una presión de 100 kPa a 1500 kPa, como de 200 kPa a 1000 kPa, por ejemplo, de 300 kPa a 700 kPa (presiones expresadas como presiones

absolutas). La corriente de producto fluido bruto proveniente del reactor 150 comprende aromáticos, olefinas, compuestos oxigenados, parafinas, H₂, CH₄, CO, CO₂, agua, char, ceniza, coque, finos de catalizador, materia orgánica hidrosoluble y materia orgánica pesada, y una gran cantidad de otros componentes. Sin agua y sin sólidos, la corriente de producto fluido bruto puede comprender de un 20 a un 60 %, como de un 25 a un 55 %, por ejemplo, de un 30 a un 50 % de CO; de un 10 a un 50 %, como de un 15 a un 40 %, por ejemplo, de un 20 a un 35 % de CO₂; de un 0,1 a un 10 %, como de un 0,2 a un 5 %, por ejemplo, de un 0,3 a un 1,0 % de H₂; de un 2 a un 15 %, como de un 3 a un 10 %, por ejemplo, de un 4 a un 8 % de CH₄; de un 2 a un 40 %, como de un 3 a un 35 %, por ejemplo, de un 4 a un 30 % de BTX; de un 0,1 a un 10 %, como de un 0,2 a un 5 %, por ejemplo, de un 0,3 a un 3 % de compuestos oxigenados; y de un 1 a un 15 %, como de un 2 a un 10 %, por ejemplo, de un 3 a un 6 % de olefinas C₂-C₄. Sin agua y sin sólidos, la corriente de producto fluido bruto puede comprender una mezcla de vapor en la que la suma de CO y CO₂ suponga de un 30 a un 90 %, como de un 40 a un 85 %, por ejemplo, de un 50 a un 80 %. Todos ellos se expresan en porcentaje en masa.

[0101] El sistema de separación de vapor/líquido (etapa d) del presente proceso puede incluir operaciones unitarias que se sabe que logran de manera efectiva la separación de la corriente de producto fluido de la etapa c) en una corriente de fase líquida que comprende componentes seleccionados del grupo que consiste en agua, char, coque, ceniza, finos de catalizador, materia orgánica hidrosoluble y materia orgánica pesada, y combinaciones de los mismos, y una corriente de fase de vapor que comprende benceno, tolueno y xilenos. Las formas de realización de dichas operaciones unitarias incluyen sistemas de efecto Venturi, sistemas de templado, compresores, condensadores, enfriadores, sistemas de absorción, depuradores, desnebulizadores o combinaciones de estos.

[0102] El enfriamiento con agua o líquidos orgánicos en el sistema de separación vapor/líquido en la torre de enfriamiento 200 (etapa d) se puede llevar a cabo en condiciones de temperatura de -5 a 200 °C, como de 10 a 100 °C, por ejemplo, de 40 a 80 °C, y una presión de 150 a 1500 kPa, por ejemplo, de 300 a 700 kPa. El producto de vapor derivado de dicha etapa de enfriamiento con agua o líquidos orgánicos se puede comprimir a continuación con condiciones de 100 a 8000 kPa, por ejemplo, de 600 a 2000 kPa y, a continuación, enfriarse en condiciones de -30 a 60 °C, por ejemplo, de 5 a 30 °C.

[0103] El sistema de separación y extracción de sólidos (etapa c) del presente proceso puede incluir operaciones unitarias conocidas para separar de forma eficaz el catalizador arrastrado y algunos otros componentes de la corriente de producto fluido bruto del proceso CFP. La corriente de producto fluido bruto puede comprender catalizador arrastrado, finos de catalizador, char, coque, ceniza, agua, aromáticos C₉⁺, compuestos oxigenados, benceno, tolueno, xilenos, CO, CO₂, CH₄, N₂, H₂, parafinas y olefinas C₂-C₄, y otros compuestos. Las formas de realización de dichas operaciones unitarias incluyen uno o varios ciclones (como, por ejemplo, en serie), filtros, rejillas o alguna combinación de los mismos. En una forma de realización, el sistema de separación y extracción de sólidos de la etapa c) comprende un ciclón o una serie de ciclones, el sistema de separación vapor/líquido de la etapa d) comprende sistemas de efecto Venturi, sistemas de temple, compresores, condensadores, enfriadores, sistemas de absorción, depuradores, desnebulizadores o combinaciones de los mismos, y el sistema de recuperación de producto de la etapa e) comprende compresores, condensadores, enfriadores, sistemas de absorción, desnebulizadores o combinaciones de los mismos.

[0104] El sistema de recuperación de producto (etapa e) del presente proceso puede incluir operaciones unitarias conocidas para lograr de manera eficaz la separación y recuperación de benceno, tolueno, xilenos y otros compuestos aromáticos de la fase de vapor de la etapa d). Las formas de realización de dichas operaciones unitarias incluyen compresores, condensadores, enfriadores, sistemas de absorción, desnebulizadores o combinaciones de estos.

[0105] Los siguientes ejemplos muestran la presente invención y su capacidad de uso. La invención se puede plasmar como otras formas de realización diferentes, y sus diversos detalles se pueden someter a modificaciones en diversos aspectos aparentes, sin alejarse del espíritu y el alcance de la invención. Por consiguiente, los ejemplos han de considerarse como de tipo ilustrativo y no limitativo. Todos los porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

[0106] Los *pellets* de *Miscanthus* adquiridos comercialmente se trituraron para hacerlos pasar a través de un tamiz de 20 *mesh* (0,841 mm). Se enjuagó una muestra de 21,4 g de los *pellets* de *Miscanthus* triturados utilizando agua desionizada (DI) hasta que el agua de lavado resultante se volvió incolora. Se utilizaron aproximadamente 500 ml de agua DI para que la proporción entre masa de solución de lavado y masa de biomasa fuera aproximadamente 25:1. La muestra lavada se separó mediante filtración y se secó a lo largo de la noche en una sartén a 105 °C dentro de un horno. Las muestras del material triturado sin lavar y del material seco lavado con agua se enviaron a un laboratorio independiente para realizar un análisis elemental. El contenido de cenizas del resto de la muestra se determinó siguiendo el protocolo NREL descrito en «Determination of Ash in Biomass» NREL/TP-510-42622 para determinar las cenizas.

[0107] Los análisis elementales de los resultados del *Miscanthus* triturado sin lavar y del *Miscanthus* seco lavado con agua se muestran en la Tabla 1 que se indica a continuación.

Tabla 1

	Triturado	Lavado con agua	Diferencia, %
K (ppm)	11 551	477	-95,9
Ca (ppm)	4400	4516	2,6
S (ppm)	1584	968	-38,9
Cl (ppm)	1232	494	-59,9
C (%)	47,57	48,83	2,6
H (%)	6,34	6,22	-1,9

Ejemplo 2

[0108] Se llevaron a cabo experimentos de pirólisis rápida catalítica (CFP) en un reactor de lecho fluidizado. El reactor de lecho fluidizado tenía un tamaño de 10 cm (4 pulgadas) (ID) y 55 cm (22 pulgadas) de altura y estaba hecho de acero inoxidable «316». Dentro del reactor, el lecho del catalizador, que comprendía ZSM-5, estaba soportado por una placa de distribución hecha de acero inoxidable «316» perforado. Se obtuvo biomasa de *pellets* de madera dura, y una parte de los *pellets* de madera dura triturados (46,99 % de C, 870 ppm de K, 1500 ppm de Ca, medidos vía ICP, 2370 ppm de AAEM totales) se pesaron y se cargaron en una tolva, y se controló su caudal mediante un tornillo sin fin situado en el interior de la tolva que distribuía la biomasa a un tubo de alimentación. Los *pellets* de madera dura se molieron en un molino de martillos a través de un filtro de 3,2 mm (1/8 pulgadas). El reactor, cargado con 1525 g del catalizador antes del experimento, habiéndose calcinado el catalizador *in situ* en aire con el caudal de 1,5 litros estándar por minuto (SLPM) de aire y 3,0 SLPM de N₂ durante 2 horas a 600 °C, se purgó con un flujo de N₂ a 3,0 SLPM durante 30 minutos antes de empezar la conversión de biomasa.

[0109] El reactor se calentó a 575 °C y la biomasa sólida se introdujo en el lado del reactor desde el tubo de alimentación con flujo de N₂. El caudal de gas a través del tubo de alimentación de biomasa era de 3,2 SLPM. El caudal de biomasa se ajustó a aproximadamente 9,4 g/minuto y se alimentaron 280,6 g de biomasa durante los 30 minutos del experimento. Durante la reacción, 2,3 SLPM de N₂ pasaron al reactor a través de la placa de distribución para fluidificar el catalizador además del flujo de N₂ del tubo de alimentación. Los vapores del producto pasaron a través de un ciclón mantenido a 450 °C para extraer los sólidos arrastrados. El efluente procedente del ciclón fluyó hacia un sistema colector de producto, en el que los productos condensables se enfriaron, se recogieron y se analizaron mediante GC, y el resto de productos del vapor se recogieron por separado y se analizaron mediante GC. A continuación, el reactor se purgó durante 15 minutos adicionales con N₂ para asegurar que los productos condensables habían sido barridos hacia el tren colector de producto, que incluye compresores, condensadores, borboteadores y un medidor de gas, y posteriormente se dejó enfriar. El rendimiento de coque y char se obtuvo mediante la combustión de una pequeña muestra del catalizador coquizado y de char para, acto seguido, determinar la masa de carbono. Se determinó que el rendimiento de carbono de aromáticos era del 24,76 % del carbono alimentado, y se determinó que el rendimiento de carbono del coque y el char era del 33,9 %.

[0110] El catalizador se regeneró haciendo pasar 6,0 SLPM de aire a través del reactor durante 2 horas mientras se mantenía la temperatura del reactor a 688 °C. La secuencia experimental de pirólisis rápida catalítica y regeneración de catalizador se repitió varias veces. Los datos de este ejemplo se presentan en las figuras 5 y 6.

Ejemplo 3

[0111] Se repitió el experimento del ejemplo 2, salvo porque se utilizó la biomasa lavada con agua DI como alimentación en lugar de simplemente *pellets* dimensionados. Una muestra de 1 kg de los *pellets* de madera dura utilizados en el ejemplo 2 se lavó con agua DI en una proporción de 24:1 entre masa de agua y madera dura durante una hora a temperatura ambiente, se filtró y se repitió el proceso de lavado dos veces más. La biomasa de madera dura lavada se secó a 100 °C durante la noche. La biomasa lavada y seca contenía 74 ppm de K y 1040 ppm de Ca determinados mediante ICP (1114 ppm de AAEM totales), representando un 91,5 % de eliminación de K, un 30,7 % de eliminación de Ca y un 53 % de eliminación de AAEM totales de la nueva madera dura. El análisis de los *pellets* de madera dura lavados y tal y como se han recibido se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Análisis de biomasa	Madera dura tal y como se ha recibido, Ejemplo 2	Madera dura lavada con DI, Ejemplo 3	Fracción de elemento de impureza eliminado
---------------------	--	--------------------------------------	--

Elemento de impureza	ppm	ppm	%
K	870	74	91,5
Ca	1500	1040	30,7

[0112] El reactor se cargó con 1536 g de un nuevo lote del mismo catalizador que el utilizado en el ejemplo 2. La velocidad de alimentación se ajustó a 10,8 g/minuto, y se alimentaron 325,2 g de biomasa de madera dura lavada y seca en un experimento de 30 minutos de duración. El rendimiento de aromáticos era del 24,6 % del carbono alimentado, y el rendimiento de coque y char era del 38,6 %. El ciclo experimental de pirólisis rápida catalítica y regeneración de catalizador se repitió varias veces. Los datos se presentan en la figura 5.

[0113] La figura 5 muestra el rendimiento de carbono de coque más char en función del número de ciclos de pirólisis catalítica y regeneración para los experimentos que utilizan la biomasa de madera dura sin lavar («madera dura») como en el ejemplo 2 y la biomasa de madera dura lavada («madera dura lavada con DI») como en el ejemplo 3. Los datos de la figura 5 muestran que el proceso que incluye una etapa de lavado con agua de la biomasa que reduce el contenido de AAEM de la alimentación de biomasa de madera dura da como resultado un proceso que produce menos char y coque que cuando el contenido de AAEM no se ha reducido como en el ejemplo comparativo 2 con una alimentación de biomasa de madera dura que no se ha lavado. El coque y el char son productos menos valiosos, por lo que el hecho de que se reduzca su rendimiento en un proceso CFP supone una ventaja.

Ejemplo 4

[0114] Se repitió el experimento del ejemplo 2, excepto por el hecho de que se utilizó celulosa adquirida comercialmente como alimentación de biomasa en lugar de los *pellets* de madera dura. El reactor se cargó con 1535 g de un nuevo lote del mismo catalizador que el utilizado en los ejemplos 2 y 3. La velocidad de alimentación se ajustó a 10,8 g/minuto, y se alimentaron 324 g de biomasa de celulosa en un experimento de 30 minutos de duración. Durante los posteriores experimentos, la velocidad de alimentación de la celulosa se ajustó a 10 g/minuto o 310 g de celulosa alimentada durante cada experimento. El ciclo experimental de pirólisis rápida catalítica y regeneración de catalizador se repitió varias veces. Los datos se presentan en la figura 6.

[0115] En la figura 6, los rendimientos de aromáticos se presentan como el porcentaje de carbono alimentado al reactor (% de rendimiento de carbono de aromáticos) para los ejemplos 2, 3 y 4 que utilizaron madera dura, madera dura lavada con DI y celulosa, respectivamente, como alimentación de biomasa para el proceso CFP. Los datos presentados en la figura 6 muestran que el proceso CFP que utiliza una alimentación de biomasa lavada («madera dura lavada con DI») que contiene 1114 ppm de AAEM ofrece rendimientos de carbono de aromáticos más elevados, que supone aproximadamente un 10 % más de aromáticos que el experimento con madera dura que no se ha lavado y contiene 2370 ppm de AAEM. Además, la pérdida de rendimiento aromático por ciclo, que es una medida de desactivación de catalizador, es de un 0,14 % por ciclo para la alimentación lavada en comparación con la pérdida de rendimiento de un 0,16 % por ciclo para la alimentación sin lavar. Por lo tanto, el lavado de la alimentación deriva en una tasa de desactivación un 12 % más lenta que la tasa de desactivación de la alimentación sin lavar. Del mismo modo, un proceso CFP que utiliza una alimentación que contiene solo sustancialmente celulosa da como resultado un rendimiento de aromáticos aproximadamente un 50 % más alto que la madera dura, así como una tasa de desactivación de solo un 0,12 % por ciclo. Mediante la comparación de los resultados de un proceso CFP con madera dura lavada del ejemplo 3 con un CFP de madera dura tal y como se ha recibido del ejemplo 2, se demuestra que el rendimiento de aromáticos se puede incrementar y la desactivación de producción de aromáticos puede disminuir reduciendo el contenido de AAEM de la alimentación en un proceso CFP. Mediante la comparación de los resultados del ejemplo 4 que utilizó celulosa con el ejemplo 2 que utilizó madera dura tal y como se ha recibido como alimentación (figura 5), se demuestra que la tasa de desactivación del proceso CFP se puede reducir más mediante el uso de una alimentación de biomasa que comprende celulosa. La figura 6 también evidencia que una alimentación de biomasa que comprenda sustancialmente celulosa ofrece un rendimiento de aromáticos más alto.

Ejemplo 5

[0116] Las virutas de madera de álamo y abedul adquiridas comercialmente se trituraron y se tamizaron para obtener fracciones de un tamaño del rango de 1,0 - 2,0 pulgadas (25-51 mm), 0,5-1,0 pulgadas (12,7-25,4 mm), 0,25 - 0,5 pulgadas (6,4-12,7 mm) y 0,1875 - 0,25 pulgadas (4,8-6,4 mm). Una muestra de las partículas de 1,0-2,0 pulgadas (25-51 mm) de madera dura triturada se mezcló con agua desionizada (DI) caliente (80 °C) en aproximadamente una proporción 24:1 entre agua y partículas de madera y se mantuvo a 80 °C durante 60 minutos. La biomasa de madera se separó mediante filtración, y se reservó una muestra para análisis. La biomasa de madera lavada una vez se lavó de nuevo empleando el mismo proceso para proporcionar un material lavado dos veces. La biomasa de madera lavada dos veces se lavó una tercera vez empleando el mismo proceso, y se reservó una muestra para análisis. El protocolo de lavado de tres etapas se aplicó en cada una de las fracciones

de tamaño. Las muestras del material sin lavar y de los materiales secos lavados con agua se enviaron a un laboratorio independiente para realizar un análisis elemental. Los resultados del análisis de potasio se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra	Tamaño en pulgadas (mm)	Etapas de lavado	ppm de K	Eliminación (%)
Virutas sin lavar	1/2"-2" (12,7-25)	na	707	na
Virutas A-1	3/16"-1/4" (4,8-6,4)	Primera	252	64 %
Virutas A-3		Tercera	83	88 %
Virutas B-1	1/4"-1/2" (6,4-12,7)	Primera	311	56 %
Virutas B-3		Tercera	123	83 %
Virutas C-1	1/2"-1" (12,7-25)	Primera	425	40 %
Virutas C-3		Tercera	235	67 %
Virutas D-1	1"-2" (25-51)	Primera	324	54 %
Virutas D-3		Tercera	263	63 %

- 5 **[0117]** Los resultados incluidos en la Tabla 3 muestran que una única etapa de lavado elimina al menos el 40 % del potasio en la muestra de biomasa, y las etapas de lavado adicionales eliminan el potasio adicional. Los resultados de la Tabla 3 muestran que la biomasa de madera dura que ha sido triturada en tamaños más pequeños se lava más eficazmente para eliminar potasio en un proceso de lavado de tres etapas.

Ejemplo 6

- 10 **[0118]** Se llevó a cabo un experimento de pirólisis rápida catalítica con el producto de reacción templado con agua en un depurador de Venturi. La fase acuosa obtenida en la salida del depurador se separó de la fase orgánica para su uso en el presente experimento. El pH de la fase acuosa era de aproximadamente 3,5. Una muestra de biomasa de madera dura obtenida comercialmente se trituró para pasar a través de un tamiz de 20 *mesh* (0,841 mm). Una muestra del material triturado se lavó con la fase acuosa obtenida del depurador de Venturi en una proporción de
- 15 aproximadamente 12:1 entre fase acuosa y madera dura a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). El sólido se separó y se repitió el lavado dos veces más para un total de 3 etapas de lavado. Una segunda fracción de biomasa de madera dura triturada se lavó 3 veces con agua desionizada (DI) empleando el mismo procedimiento. Las muestras lavadas se secaron durante la noche a 105 °C. Las muestras de los materiales de biomasa lavados y sin lavar fueron enviadas a un laboratorio independiente para la realización de un análisis
- 20 elemental. Los resultados del análisis de potasio y calcio se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4

Solución de lavado	K	Eliminación de K	Ca	Eliminación de Ca
	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)
Sin lavar	870		1500	
Agua DI	74	92	1040	31
Agua de depurador de Venturi	16	98	379	75

- 25 **[0119]** Los resultados de la Tabla 4 muestran que el lavado de la biomasa de madera dura con agua de depurador de Venturi elimina una porción muy sustancial de los AAEM (K y Ca) presentes en la biomasa de madera dura y que el lavado con agua de depurador de Venturi con un pH bajo resulta más efectivo que el lavado con agua desionizada.

Ejemplos 7, 8, 9 y 10

5 **[0120]** La ampliación del lavado de biomasa se llevó a cabo en una planta piloto de pretratamiento de biomasa que incluía una tolva de virutas, un tanque de lavado, un tanque de licor, un tanque de descarga de virutas y un tanque de composición química. Se utilizó una bomba de reciclaje para reciclar el líquido de lavado entre el tanque de lavado y el tanque de licor para simular una configuración CSTR (reactor de tanque agitado continuo). La capacidad de los tanques de lavado y licor era de aproximadamente 354 litros (12,5 ft³). El tanque de licor se proporcionó con un calentador para calentar el líquido de lavado hasta la temperatura deseada. El tanque de composición química contenía solución de lavado nueva adicional para añadirse en los sucesivos ciclos.

10 **[0121]** La biomasa utilizada para los ejemplos 7-10 era de pino taeda obtenido a través de un proveedor comercial. El material se obtuvo como microvirutas y virutas molidas de pulpa que habían sido producidas mediante la trituración de troncos de madera. Las distribuciones granulométricas de las virutas y microvirutas molidas de pulpa se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

Rango de tamiz (mm)	Fracción de tamiz (% en peso)						
	>25,4	25,4-19,1	19,1-15,9	15,9-12,7	12,7-6,4	6,4-3,2	<3,2
Microvirutas	0,93	1,51	2,91	4,66	53,08	29,34	7,57
Virutas molidas de pulpa	54,01	26,45	13,2	2,73	2,33	0,87	0,41

Ejemplo 7

15 **[0122]** El tanque de lavado se cargó con 97,8 lb (en seco, 44,5 kg) de microvirutas de pino taeda para lavar. La solución de lavado ácida (0,04 % de HNO₃, pH 2,5) se cargó en el tanque de licor y se calentó hasta la temperatura de lavado (58 °C) a lo largo de aproximadamente 45 minutos. Tras alcanzar la temperatura deseada, la solución de lavado se transfirió al tanque de lavado y se inició la bomba de recirculación. El experimento de lavado continuó durante 40 minutos. Durante el proceso de lavado, la temperatura de la solución de lavado se controló

20 manualmente para mantener la temperatura aproximadamente en el rango de +/- 2 °C con respecto a la temperatura deseada. Se tomaron muestras del líquido de lavado a intervalos de 5 minutos para su análisis.

[0123] Al final del período de lavado, la biomasa se drenó y se transfirió al tanque de descarga de virutas. El material se pesó y se extrajo una pequeña muestra para su análisis. Se conservó una muestra de la solución de lavado usada para su análisis. La biomasa se devolvió al tanque de lavado y se repitió el ciclo utilizando una nueva

25 porción de solución de lavado ácida. El proceso se repitió dos veces más para dar un total de tres ciclos de lavado. Tras el ciclo de lavado final, la biomasa se enjuagó con aproximadamente 109 litros (28,9 galones) de agua del grifo (2 ppm de K, 19 ppm de Ca, 21 ppm de Na, 25 ppm de Mg) a lo largo de dos minutos y, a continuación, se extrajo y se secó. El tiempo total transcurrido (tiempo de reloj desde la introducción del lavado a la biomasa hasta el momento en el que la biomasa se enjuaga y se separa de los líquidos) para el lavado y la separación de la

30 biomasa fue de 316 minutos. El tiempo de contacto total de la biomasa con la solución de lavado fue de 120 minutos. Todas las muestras se secaron a 105 °C hasta que estuvieron totalmente secas.

Ejemplo 8

[0124] El experimento del ejemplo 7 se repitió utilizando una nueva carga de 97,8 lb (en seco, 44,5 kg) de microvirutas de pino taeda y llevando a cabo el proceso a 70 °C. El tiempo total transcurrido (tiempo de reloj) para el lavado y la separación de la biomasa fue de 191 minutos. El tiempo de contacto total de la biomasa con la solución de lavado fue de 120 minutos. La superficie de BET de la biomasa se incrementó de 9 a 42,7 m²/g tras el lavado, y el volumen de poro de la biomasa aumentó de 0,049 cc/g a 0,212 cc/g tras el lavado.

Ejemplo 9

[0125] Se repitió el experimento del ejemplo 7 utilizando una nueva carga de 150,4 lb (68,4 kg) de microvirutas de pino taeda y una relación de masa de 6:1 entre solución de lavado y biomasa a 70 °C. El tiempo total transcurrido (tiempo de reloj) para el lavado y la separación de la biomasa fue de 266 minutos. El tiempo de contacto total de la biomasa con la solución de lavado fue de 120 minutos.

Ejemplo 10

[0126] Se repitió el experimento del ejemplo 8, salvo porque las microvirutas se sustituyeron por 119,2 lb (54,2 kg) de las virutas molidas de pulpa más grandes que no habían sido secadas por completo. Los datos analíticos que comparan los lavados de microvirutas y virutas molidas de pulpa se recogen en la Tabla 7 que se muestra a continuación. El tiempo total transcurrido (tiempo de reloj) para el lavado y la separación de la biomasa fue de 220 minutos.

[0127] El tiempo de contacto total de la biomasa con la solución de lavado fue de 120 minutos.

[0128] La Tabla 6 resume las condiciones para los ensayos de lavado en los ejemplos 7 a 10.

Tabla 6

Ejemplo	Temp, °C	Relación agua/biomasa (peso/peso)	Tiempo de lavado, min/ciclo	pH	Biomasa de pino taeda
7	58	10	40	2,5	Microvirutas
8	70	10	40	2,5	Microvirutas
9	70	6	40	2,5	Microvirutas
10	70	10	40	2,5	Virutas molidas de pulpa

5 [0129] Los resultados de la Tabla 7 muestran que se puede eliminar hasta un 88 % del potasio y un 30 % del calcio de partículas más grandes de biomasa en un protocolo de lavado de tres ciclos utilizando agua ácida. Los resultados muestran que con más ciclos de lavado se elimina más K y Ca que con menos ciclos. Los resultados muestran que el uso de partículas más pequeñas (ejemplo 8) permite que se elimine una fracción más grande de K y Ca que cuando se utilizan partículas más grandes (ejemplo 10). Los datos del enjuague de las partículas grandes lavadas con agua del grifo muestran que las partículas grandes pueden experimentar un incremento en el contenido de calcio incluso cuando el agua de enjuague contiene un mínimo de 19 ppm de calcio.

10

Tabla 7

	Ejemplo 8				Ejemplo 10			
Tamaño de las virutas	Microvirutas				Virutas molidas de pulpa			
Temp (°C)	70				70			
Relación de masa entre lavado y biomasa	10:1				10:1			
	K		Ca		K		Ca	
	ppm	eliminación	ppm	eliminación	ppm	eliminación	ppm	eliminación
Sin tratar	589	--	608		561	--	635	--
Primer ciclo	134	77 %	423	30 %	228	59 %	635	0,1 %
Segundo ciclo	29	95 %	254	58 %	133	76 %	540	15,1 %
Tercer ciclo	13	98 %	166	73 %	69	88 %	441	30,5 %
Enjuague	21	96 %	187	69 %	61	89 %	711	-11,8 %

15 [0130] La Tabla 8 resume los resultados de los análisis elementales mediante el análisis elemental de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP) de potasio de las muestras de biomasa que habían sido lavadas y enjuagadas. Los datos indican que una temperatura más alta o una mayor proporción entre solución de lavado y biomasa elimina más potasio en el primer ciclo de lavado. En los posteriores ciclos de lavado, el impacto de una temperatura más alta o de una mayor proporción entre solución de lavado y biomasa es más pequeño. Los datos indican que con un protocolo de lavado de múltiples ciclos se elimina al menos el 90 % del potasio, y con un ciclo de lavado con 3 ciclos se elimina al menos un 96 % del potasio en la biomasa. Los datos para la biomasa enjuagada con agua del grifo pueden experimentar un incremento en el contenido de potasio cuando el agua de enjuague

20 contiene un mínimo de 2 ppm de potasio.

Tabla 8

	Ejemplo 7		Ejemplo 8		Ejemplo 9	
Temp °C	58		70		70	
Relación de masa entre lavado y biomasa	10:1		10:1		6:1	
	K		K		K	
	ppm	eliminación	ppm	eliminación	ppm	eliminación
sin lavar	589	--	589	--	589	--
Primer ciclo	189	68 %	134	77 %	213	64 %
Segundo ciclo	38	94 %	29	95 %	61	90 %
Tercer ciclo	15	97 %	13	98 %	23	96 %
Enjuague	25	96 %	21	96 %	31	95 %

5 [0131] La Tabla 9 resume los resultados de los análisis elementales vía ICP de calcio de las muestras de biomasa que habían sido lavadas y enjuagadas. Los datos indican que con una temperatura más alta o una mayor proporción entre solución de lavado y biomasa se elimina más calcio en el primer ciclo de lavado y en posteriores ciclos de lavado. Los datos indican que con un protocolo de lavado de múltiples ciclos se elimina al menos el 39 % del calcio, y con un ciclo de lavado con 3 ciclos se elimina al menos el 59 % del calcio en la biomasa. Los datos del ejemplo 8 muestran que el 73 % del calcio en la biomasa se puede eliminar mediante un ciclo de lavado de 3 etapas utilizando agua ácida a 70 °C y una proporción entre solución de lavado y biomasa de 10:1. Los datos para la biomasa enjuagada con agua del grifo pueden experimentar un incremento en el contenido de calcio cuando el agua de enjuague contiene un mínimo de 19 ppm de calcio.

10

Tabla 9

	Ejemplo 7		Ejemplo 8		Ejemplo 9	
Temp °C	58		70		70	
Relación de masa entre lavado y biomasa	10:1		10:1		6:1	
	Ca		Ca		Ca	
	ppm	eliminación	ppm	eliminación	ppm	eliminación
sin lavar	608	--	608	--	608	--
Primer ciclo	496	18 %	423	30 %	448	26 %
Segundo ciclo	325	47 %	254	58 %	372	39 %
Tercer ciclo	211	65 %	166	73 %	250	59 %
Enjuague	253	58 %	164	73 %	326	46 %

15 [0132] Las muestras lavadas utilizadas en los ejemplos 7 a 10 se filtraron a través de un filtro de fibra de vidrio de 1,5 micras y se analizó su demanda química de oxígeno (DQO). La DQO es la cantidad de oxígeno que se necesita para oxidar todos los compuestos orgánicos en una solución a dióxido de carbono, amoníaco y agua. La DQO se expresa en unidades de mg/l, esto es, mg de oxígeno consumido por litro de muestra analizada. Para realizar el cálculo, se asume que el litro de solución posee una masa de 1000 g, por lo que la DQO se convierte a unidades

de mg/1000 g de solución, o simplemente ppm. Para calcular la pérdida orgánica del número DQO, se asume que todos los compuestos orgánicos perdidos con la corriente de agua residual presentan una fórmula de $C_n(H_2O)_n$. Se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Pérdida orgánica} = \text{DQO}/(\text{MW de O}_2) * (\text{MW de C}_n(\text{H}_2\text{O})_n) * \text{proporción lavado/biomasa}$$

- 5 donde MW es el peso molecular. Los porcentajes de pérdida orgánica para cada ciclo de lavado se resumen en la Tabla 10. Los datos incluidos en la Tabla 10 demuestran que con el proceso de lavado de 3 etapas de los ejemplos 7 a 10 únicamente se eliminan cantidades muy pequeñas de materia orgánica de la biomasa, en algunos casos menos del 0,5 % de la materia orgánica.

Tabla 10

Ejemplo	Etapas	DQO (mg/l)	Pérdida orgánica (% en peso)
7	1	215	0,20 %
7	2	112	0,11 %
7	3	106	0,10 %
7	Total		0,41 %
8	1	646	0,61 %
8	2	136	0,13 %
8	3	127	0,12 %
8	Total		0,86 %
9	1	145	0,08 %
9	2	146	0,08 %
9	3	65	0,04 %
9	Total		0,20 %
10	1	103	0,10 %
10	2	132	0,12 %
10	3	89	0,08 %
10	Total		0,30 %

10 **Ejemplos 11, 12 y 13**

[0133] Los siguientes ejemplos representan también la presente invención. En cada uno de estos experimentos, se puso en contacto 2,0-2,5 kg de biomasa con una solución de HNO₃ al 0,04 % en peso (pH = 2,5) en un recipiente agitado caliente durante 40 minutos. La biomasa se separó de la solución y se puso en contacto con una nueva solución de lavado ácida suave dos veces más para un total de tres tratamientos bajo las mismas condiciones y con el mismo proceso. Tras el tercer ciclo de tratamiento, la biomasa se lavó con agua desionizada. Los análisis minerales se llevaron a cabo vía ICP.

15 **Ejemplo 11**

[0134] Se utilizaron virutas de pino taeda (amarillo suave) que presentaban diámetros máximos de ≥ 25 mm y que contenían 412 ppm de K para preparar la biomasa con K ultrabajo. Se empleó una relación de masa de 10:1 entre solución de lavado y biomasa a 40 °C. La biomasa se separó y se secó a 105 °C durante la noche. Los datos analíticos para la biomasa lavada tres veces y secada se indican en la Tabla 11 que se muestra más adelante.

Ejemplo 12

[0135] Se utilizaron virutas de abedul amarillo que presentaban diámetros máximos de 10-12 mm y que contenían 454 ppm de K para preparar la biomasa con K ultrabajo. Se empleó una relación de masa de 10:1 entre solución de lavado y biomasa a 60 °C. La biomasa se separó y se secó a 105 °C durante la noche. Los datos analíticos se indican en la Tabla 11 que se muestra más adelante.

Ejemplo 13

[0136] Se utilizaron virutas de abedul amarillo que presentaban diámetros máximos de <10 mm y que contenían 454 ppm de K para preparar la biomasa con K ultrabajo. Se utilizó una relación de 10:1 entre solución y biomasa a 60 °C. Los datos analíticos se indican en la Tabla 11.

Tabla 11 (análisis minerales vía ICP de biomasa con K ultrabajo)

Ejemplo	Biomasa	Partículas	Ciclos de lavado	ppm de K	% de eliminación de K	ppm de Ca	% de eliminación de Ca
11	Pino taeda	≥ 25 mm	Ninguno	412	-	500	-
11	Pino taeda	≥ 25 mm	3	22	95	114	77
12	Abedul amarillo	10-12 mm	Ninguno	454	-	800	-
12	Abedul amarillo	10-12 mm	1	207	54	592	26
12	Abedul amarillo	10-12 mm	2	48	89	469	41
12	Abedul amarillo	10-12 mm	3	22	95	201	75
13	Abedul amarillo	≤ 10 mm	Ninguno	454	-	800	-
13	Abedul amarillo	≤ 10 mm	1	94	79	543	32
13	Abedul amarillo	≤ 10 mm	2	30	93	206	74
13	Abedul amarillo	≤ 10 mm	3	22	95	143	82

[0137] Los resultados de la Tabla 11 muestran que la extracción en múltiples etapas de maderas duras y blandas en condiciones suaves de temperatura y durante períodos de tiempo modestos produce con éxito materias primas de biomasa que presentan un contenido de K ultrabajo. Los resultados de la Tabla 11 también demuestran que menos de 3 etapas con las condiciones establecidas no son suficientes para reducir el contenido de K hasta el nivel deseado de ≤ 25 ppm.

Ejemplo comparativo 1

[0138] Los *pellets* de madera dura se trituraron hasta obtener una granulometría media de aproximadamente 1 mm y se sometieron a tres etapas de lavado con agua desionizada (DI) (sin adición de ácido) a 80 °C durante 60 minutos por etapa. Se analizó el contenido de minerales de la biomasa resultante mediante ICP. Los resultados se resumen en la Tabla 12. Los resultados demuestran que con las tres etapas de lavado con agua DI no se podría alcanzar el contenido de K objetivo inferior o igual a 25 ppm de K.

Ejemplo comparativo 2

[0139] Los *pellets* de pino se trituraron hasta una granulometría media de aproximadamente 1 mm y se sometieron a tres etapas de lavado con agua DI (sin adición de ácido) a 80 °C durante 60 minutos por etapa. Se analizó el contenido de minerales de la biomasa resultante mediante ICP. Los resultados se resumen en la Tabla 12. Los

resultados demuestran que con las tres etapas de lavado con agua DI no se podría alcanzar el contenido de K objetivo inferior o igual a 25 ppm de K.

Ejemplo comparativo 3

5 **[0140]** Las microvirutas de pino taeda se lavaron en un matraz de fondo redondo de 1 litro de capacidad que giraba lentamente en un baño caliente y provisto de un condensador enfriado por agua. El matraz se llenó con una solución de lavado de ácido acético al 10 % en masa y se calentó a 90 °C. Se añadió una muestra de 50 g de la biomasa a la solución (relación de 10:1 entre lavado y biomasa) y el experimento se llevó a cabo durante 120 minutos. Al final del experimento, los sólidos se separaron mediante filtración y se enjuagaron dos veces con agua DI. Las microvirutas lavadas con ácido acético se secaron a 105 °C y se analizaron mediante un análisis ICP. Los resultados se resumen en la Tabla 12. Los resultados demuestran que mediante el lavado con ácido acético caliente no se podría alcanzar el contenido de K objetivo inferior o igual a 25 ppm de K.

10 **[0141]** Los resultados de la Tabla 12 demuestran que, tanto lavando una madera dura (madera dura) o una madera blanda (pino) con una granulometría muy pequeña (1 mm) y múltiples ciclos de lavado con agua DI en condiciones suaves, como lavando con ácido acético caliente, no se alcanzó la concentración deseada de K (≤ 25 ppm). Esto muestra que las condiciones de lavado convencionales de la biomasa no son adecuadas para obtener una biomasa con un contenido de K ultrabajo para un proceso de mejora de biomasa.

Tabla 12 (resultados de lavado para los ejemplos comparativos 1, 2 y 3)

Comp. Ejemplo	Biomasa	Ciclos de lavado, solución	Tiempo de ciclo (min)	Temp °C	ppm de K	% de eliminación de K	ppm de Ca	% de eliminación de Ca
1	<i>Pellets</i> de madera dura triturados	Ninguno	-	-	870	-	1500	-
1	<i>Pellets</i> de madera dura triturados	3, agua DI	60	80	90	90	1040	31
2	<i>Pellets</i> de pino triturados	Ninguno	-	-	600	-	900	-
2	<i>Pellets</i> de pino triturados	3, agua DI	60	80	52	91	552	39
3	Microvirutas de pino taeda	Ninguno	-	-	589	-	608	-
3	Microvirutas de pino taeda	1, ácido acético	120	90	59	90	116	81

Ejemplos 14 y 15

20 **[0142]** Para determinar si la composición química de la madera, especialmente sus componentes principales, celulosa, hemicelulosa y lignina (p. ej., CHL), cuya integridad compositiva resulta necesaria para convertir la biomasa en los productos deseados mediante el proceso CFP, se ha visto afectada por el tratamiento de lavado, se realizó un análisis químico detallado que cuantificó los componentes CHL individuales en la biomasa inicial y en la biomasa lavada. En los análisis químicos, las muestras de los materiales sin lavar y lavados tres veces se trataron antes del análisis para eliminar los componentes no CHL que pudieran interferir potencialmente

25 posteriores análisis químicos. Para eliminar los componentes no CHL, en primer lugar, se molió una alícuota de cada muestra y se extrajo con diclorometano (DCM) para eliminar las sustancias solubles, como grasas, ceras, resinas, esteroides e hidrocarburos no volátiles. Las muestras extraídas con DCM se secaron al aire y, posteriormente, se extrajeron con agua caliente para eliminar componentes hidrosolubles, como taninos, gomas, azúcares, almidones y colorantes. Los residuos de la muestra se secaron al aire y se utilizaron para los ensayos de carbohidratos y lignina mediante cromatografía líquida. No se realizaron análisis para evaluar la eficacia de las extracciones.

30 **[0143]** Los resultados compositivos obtenidos para dos tipos de biomasa de madera inicial y sus correspondientes congéneres de potasio ultrabajo (los materiales lavados tres veces), preparados siguiendo los procedimientos indicados en los ejemplos 14 y 15 (utilizando HNO₃), se indican en la Tabla 13.

Tabla 13 (Desglose de composición principal de alimentaciones de biomasa)

Ejemplo	Biomasa	Ciclos de lavado	Celulosa (% en peso)	Hemicelulosa (% en peso)	Relación de peso celulosa/hemicelulosa (% en peso/% en peso)	Lignina insoluble en ácido (% en peso)	Desconocido (incluyendo lignina soluble en ácido) (% en peso)
14	Pino taeda	Ninguno	39,3	22,3	1,76	28,5	9,9
14	Pino taeda	3	36,3	20,6	1,76	29,8	13,3
15	<i>Pellets</i> de madera dura triturados	Ninguno	41,3	20,7	1,99	22,1	15,9
15	<i>Pellets</i> de madera dura triturados	3	42,8	22,0	1,95	23,8	11,4

[0144] Los resultados de la Tabla 13 demuestran que la relación de peso entre celulosa y hemicelulosa de la materia prima de biomasa lavada permanece prácticamente sin cambios con respecto al precursor inicial. Esto indica que el método de la presente invención no elimina de forma selectiva el material más fácilmente disuelto (hemicelulosa) y, por consiguiente, la biomasa lavada resultante ofrecerá sustancialmente el mismo rendimiento de productos deseables, como BTX, en un proceso de pirólisis rápida catalítica. Los resultados demuestran que los procesos de lavado de los ejemplos 11 y 13 pueden producir una alimentación de biomasa a partir de una madera blanda (pino) o de una madera dura que presente tanto un bajo contenido de K, es decir, ≤ 25 ppm de K, como una pérdida escasa o nula de celulósicos.

10 **Ejemplo 16**

[0145] Se repitió el experimento del ejemplo 2 utilizando madera dura que había sido lavada con agua DI como en el ejemplo 3, salvo porque la relación entre agua de lavado DI y biomasa era de 18:1 y el tiempo de contacto de cada ciclo de lavado era de 30 minutos. El análisis de la madera dura lavada y seca mediante ICP mostró que contenía 90 ppm de K y 1200 ppm de Ca. El reactor se cargó con una nueva muestra de 1500 g del mismo catalizador y la biomasa se alimentó a 8,7 g/minuto durante 30 minutos. La secuencia experimental de pirólisis rápida catalítica y regeneración de catalizador se repitió varias veces. La velocidad de alimentación de biomasa se ajustó a aproximadamente 8,7-10,0 g/minuto durante los sucesivos experimentos. Los datos de rendimiento de coque y char en función del número de ciclos se presentan en la figura 5. Los datos de rendimiento de los aromáticos recuperados se presentan en la figura 6.

[0146] Tras 50 ciclos, se mostró que una muestra del catalizador usado analizado mediante ICP contenía 1240 ppm de K, 5660 ppm de Ca y 1310 ppm de Na.

[0147] Los datos de la figura 5 demuestran que el uso de una biomasa lavada que contiene menores concentraciones de K y Ca produce menos coque y char que cuando se procesa biomasa sin lavar. Los datos de la figura 6 muestran que la biomasa lavada que contiene menores concentraciones de K y Ca desactiva el catalizador más lentamente que cuando se utiliza madera dura sin lavar con concentraciones más altas de K y Ca. Los resultados analíticos para el catalizador usado para 50 ciclos de mejora de biomasa muestran que un catalizador con 1240 ppm de K, 5660 ppm de Ca y 1310 ppm de Na había perdido aproximadamente un 5 % del rendimiento (absoluto) de los aromáticos y, aun así, ofrecía aproximadamente un 20 % de rendimiento de carbono de aromáticos.

30 **Ejemplo 17**

[0148] Se repitió el experimento del ejemplo 2 usando microvirutas de pino que habían sido lavadas con agua ácida en el ejemplo 8. Las microvirutas lavadas se molieron en seco en un molino de cuchillas utilizando un filtro trapezoidal de 1 mm, o en un molino de martillos utilizando un filtro de 3,2 mm (1/8 pulgadas). Tras la molienda, las partículas con un tamaño mayor de 14 *mesh* (1,4 mm) se eliminaron utilizando una malla filtrante. El reactor se

cargó con una nueva muestra de 1500 g de un catalizador que presentaba 0,133 moles/kg de sitios ácidos de Brønsted y se lavó, se molió en seco y, a continuación, la biomasa tamizada se alimentó a 13,3 g/minuto durante 30 minutos, y el catalizador se regeneró a 650 °C. La secuencia experimental de pirólisis rápida catalítica y regeneración de catalizador se repitió varias veces. La velocidad de alimentación de biomasa se ajustó a aproximadamente 8,5-11,0 g/minuto durante los sucesivos experimentos. Los datos de rendimiento de los aromáticos recuperados se presentan en la figura 6.

[0149] Los resultados que se presentan en la figura 6 muestran que el hecho de lavar las microvirutas de pino 3 veces con agua ácida a 70 °C da como resultado una menor tasa de desactivación de catalizador (0,0008 % C/ciclo) en un proceso de pirólisis catalítica que el hecho de lavar una alimentación de biomasa 3 veces con agua DI a temperatura ambiente (0,0014 % C/ciclo) o una alimentación de celulosa comercial (0,0012 % C/ciclo). Los resultados de la figura 6 demuestran que un catalizador con una densidad de sitios ácidos de Brønsted de solo 0,133 puede funcionar con una tasa de desactivación de catalizador baja cuando el reactante sea una alimentación de biomasa con K ultrabajo.

Ejemplo 18

[0150] Una muestra de partículas de biomasa de 12 mm de tamaño que había sido lavada se filtró y se cargó en una cesta de malla de alambre como masa de sólidos húmedos, es decir, sin secar. La biomasa contenía 323 ppm de K. Se instaló una boquilla de pulverización encima de la cesta de malla de alambre para asegurar que la solución de enjuague se distribuyera uniformemente sobre el lecho de biomasa en la cesta de malla de alambre, según se muestra en la figura 7. El caudal de la solución de enjuague se controló mediante una bomba peristáltica conectada a la boquilla de pulverización. La carga normal de biomasa en la cesta de malla de alambre era de aproximadamente 512 g (masa húmeda), y el caudal de la solución a través de la boquilla de pulverización era de 440 g/min.

[0151] El depósito de la bomba de enjuague se llenó con una solución de lavado usada que contenía 185 ppm de K y 470 ppm de Ca, la solución se pulverizó durante 120 minutos a 24 °C y se monitorizó periódicamente la concentración de la solución de lavado recogida. Se extrajeron muestras de la biomasa a intervalos de 1 minuto, se secaron y se analizó el contenido de K y Ca mediante ICP; los resultados se indican en la Tabla 14. Se analizó mediante ICP el contenido de K y Ca de las muestras de los líquidos de enjuague recogidos. Tras 10 minutos, la concentración de K de la solución de enjuague recogida había aumentado hasta 198 ppm de K, un incremento de 13 ppm de K, y tras 120 minutos había aumentado hasta 214 ppm de K, un incremento de 29 ppm de K. Tras 10 minutos, la concentración de Ca de la solución de enjuague recogida había aumentado a 485 ppm de Ca, un incremento de 15 ppm de Ca, y tras 120 minutos había aumentado a 505 ppm de Ca, un incremento de 29 ppm de Ca.

[0152] Los resultados del ejemplo 18 demuestran que se pueden eliminar AAEM, como K y Ca, mediante un enjuague que contenga K y Ca. Esto demuestra que una solución de lavado que ha sido usada para extraer AAEM como K y Ca puede ser reutilizada como solución de enjuague para eliminar más K y Ca de la biomasa lavada.

Ejemplo 19

[0153] Se repitió el experimento del ejemplo 18 con una nueva muestra de madera lavada húmeda que presentaba 323 ppm de K, salvo porque la temperatura del lavado se ajustó a 80 °C. Las muestras de la madera se extrajeron cada minuto. La Tabla 14 muestra los datos para la madera que se enjuagó a 80 °C junto con la que se enjuagó a 24 °C en el ejemplo 18. Los datos de la Tabla 14 demuestran que con una solución de enjuague caliente (80 °C) se elimina más K que con una solución de enjuague fría (24 °C).

Tabla 14 (Contenido de potasio (ppm) de madera enjuagada)

Temp. de enjuague, °C	Tiempo de enjuague, minutos				
	0	1	2	3	4
24	323	305	276	312	274
80	323	304	269	266	222

Ejemplo 20

[0154] Se repitió el experimento del ejemplo 18 en experimentos independientes en tres fracciones de tamaño distinto (12 mm, 10 mm, 5 mm) de biomasa lavada (323, 313, 454 ppm de K, respectivamente), salvo porque se empleó agua DI como solución de enjuague. Como en el caso anterior, se tomaron muestras de la biomasa a intervalos de un minuto, se secaron y se analizaron mediante ICP. Tras 5 minutos, la muestra de 12 mm contenía un 13 % menos de K, la muestra de 10 mm contenía un 25 % menos de K y la muestra de 5 mm contenía un 75 % menos de K.

[0155] Los resultados del ejemplo 20 muestran que con el enjuague de la biomasa lavada con agua DI se pueden eliminar cantidades significativas del potasio restante en la biomasa. Este hecho demuestra que el enjuague de biomasa con una granulometría más pequeña con agua DI es más efectivo que en el caso de las partículas más grandes.

5 **Ejemplo 21**

[0156] Se repitió el experimento del ejemplo 20 utilizando una muestra de 12 mm de la biomasa lavada (323 ppm de K) y HNO₃ diluido como solución de enjuague en lugar de agua DI. Se tomaron muestras de la biomasa enjuagada a intervalos de un minuto, se secaron y se analizaron igual que antes. La muestra de biomasa enjuagada durante 3 minutos con HNO₃ diluido contenía 131 ppm de K, mientras que la muestra enjuagada con agua DI durante 3 minutos contenía 282 ppm de K. Los resultados del ejemplo 21 demuestran que con el enjuague de biomasa lavada con HNO₃ diluido se elimina más K que con un enjuague con agua DI.

10 **Ejemplo 22**

[0157] El tamaño de los trozos de madera de pino taeda recién cortados se redujo en un molino de martillos comercial (molino de martillos Schutte Buffalo modelo 1320) provisto de un filtro con agujeros de 31,7 mm (1,25 pulgadas). El material se secó a 105 °C durante la noche. Se tamizó una muestra del material para obtener una distribución granulométrica que se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15

Rango de tamaño (micras)	Fracción de masa, %							
	2800-3500	2360-2800	1400-2360	850-1400	425-850	300-425	70-300	< 70
Virutas húmedas molidas en molino de martillos	45,4	10,1	26,2	11,9	5	0,7	0,6	0,1

[0158] Los trozos de madera de pino taeda molidos en un molino de martillos de forma comercial se trataron en un digestor, como en el ejemplo 8. Las virutas molidas en un molino de martillos se lavaron a 70 °C durante 40 minutos con una proporción de 10:1 entre solución y biomasa, se separaron de la solución y se devolvieron al tanque de lavado. Estas etapas se repitieron 3 veces. Tras el lavado con ácido diluido, la biomasa tratada se descargó en un depósito de soplado y se enjuagó con agua DI utilizando una ducha fija durante 15-30 minutos con un caudal de aproximadamente 75 l/min (20 gal/min).

20 **Ejemplo 23**

[0159] Se repitió el proceso del ejemplo 22 con una nueva muestra de biomasa molida en molino de martillos, salvo porque la etapa de lavado con ácido diluido se repitió dos veces.

[0160] Las muestras de biomasa tratada de los ejemplos 22 y 23 se secaron durante la noche y se analizaron mediante ICP. Los resultados se recogen en la Tabla 16.

Tabla 16

	Sin tratar	Ejemplo 22	Ejemplo 23
Tamaño de las virutas		Virutas húmedas molidas en molino de martillos	Virutas húmedas molidas en molino de martillos
Temperatura (°C)		70	70
Relación de masa entre agua y biomasa		10:1	10:1
Ciclos de lavado		3	2
K (ppm)	510	34	42
Ca (ppm)	503	42	45
Na (ppm)	30	36	38

[0161] Los resultados incluidos en la Tabla 15 y en la Tabla 16 muestran que la molienda con martillos del material de biomasa es suficiente para reducir el tamaño de las partículas de biomasa y para prepararla para el lavado con ácido diluido para obtener una biomasa de bajo potasio y bajo calcio sin incrementar significativamente el contenido de sodio.

5 **Ejemplo 24**

[0162] El pino taeda que primero había sido transformado en virutas molidas convencionales se cortó en un refinador de virutas de madera. Se repitió el proceso del ejemplo 8 utilizando este pino taeda cortado en forma de cerillas que presentaban relaciones de aspecto de aproximadamente 3 a 20 o más (normalmente, aproximadamente 0,125 x 0,125 x 1,0 pulgadas, 3,2 x 3,2 x 25,4 mm, relación de aspecto 8) con dos etapas de lavado de 40 minutos cada una a 70 °C utilizando una relación de masa de 16:1 entre solución y biomasa, y una solución de lavado de pH 2,5 (0,04 % en peso de ácido nítrico). El material lavado se enjuagó con agua DI y se secó a 105 °C durante la noche. Se analizó una muestra mediante ICP.

10 **Ejemplo 25**

[0163] Se repitió el proceso del ejemplo 24 con una nueva muestra de pino taeda cortado, salvo porque se eliminó continuamente una porción de la solución de lavado y se sustituyó por una muestra de tamaño similar de solución nueva durante 160 minutos. Durante el transcurso de los 160 minutos de tratamiento, la cantidad total de solución de lavado nueva añadida fue de aproximadamente el doble del volumen inicial de la solución de lavado. El material lavado se enjuagó con agua DI y se secó a 105 °C durante la noche. Se analizó una muestra mediante ICP.

[0164] Los resultados de los ejemplos 24 y 25 se recogen en la Tabla 17. Los resultados de la Tabla 17 muestran que con 2 ciclos de lavado con ácido se elimina al menos un 95 % de K y Ca, y que con una sustitución continua de solución de lavado se reduce el contenido de K en un 98 % y el contenido de Ca en un 96 %, y con el lavado de sustitución continuo se elimina al menos tanto K y Ca como con un proceso de lavado de dos ciclos. Asimismo, la contaminación por Na de la biomasa se mantuvo en un nivel bajo. Los resultados de la Tabla 17 muestran que con la primera etapa de trituración seguida por la etapa de lavado se puede producir biomasa dimensionada para obtener una excelente eliminación de K y Ca. Los resultados muestran también que se puede eliminar K y Ca de la biomasa de forma muy eficaz con una relación de aspecto alta.

Tabla 17

	Material sin tratar	Ejemplo 24	Ejemplo 25
Temperatura (°C)	-	70	70
Ciclos de enjuague	-	2	1 sustitución continua
Tiempo por ciclo, minutos	-	40	160
pH	-	2,5	2,5
Relación de masa entre solución de lavado y biomasa (peso/peso)	-	16	16
K (ppm) (% de eliminación)	649	25 (96)	14 (98)
Ca (ppm) (% de eliminación)	632	31 (95)	26 (96)
Na (ppm) (% de eliminación)	31	44 (-42)	40 (-29)

15 **Ejemplo 26**

[0165] Para este ejemplo, se utilizó pino taeda que había sido dimensionado en una primera etapa de dimensionamiento para proporcionar microvirutas. Se trató una muestra como en el ejemplo 8, es decir, 3 ciclos de lavado a 70 °C y enjuague con agua DI. Los materiales tratados y sin tratar se trituraron de la misma manera en un molino de martillos provisto de un filtro de 2,4 mm (3/32 pulgadas). Las distribuciones granulométricas determinadas mediante difracción láser de los dos materiales se resumen en la Tabla 18. Los parámetros (esto es, D(10), D(50), etc.) son los diámetros que, cuando todas las partículas en una muestra se disponen en orden de tamaño ascendente, dividen las granulometrías de la muestra en porcentajes determinados. El porcentaje de partículas por debajo del diámetro de interés es el número expresado tras la «D», es decir, D(10) = 145 significa que el 10 % de las partículas son menores o iguales a 145 micras. Un valor de D(10) menor describe una distribución granulométrica con partículas más pequeñas.

[0166] Los resultados de la Tabla 18 demuestran que con la trituración de una muestra de biomasa que ha sido tratada para eliminar AAEM mediante lavado con ácido diluido se consigue más material con una granulometría más pequeña que con la trituración de una muestra de biomasa sin tratar. Este hecho muestra que con una etapa de lavado que preceda a la etapa de dimensionamiento se mejora la etapa de dimensionamiento.

5

Tabla 18

Muestra	Sin lavar	Lavada
Distribución granulométrica	% en volumen	
< 63 µm	3,6 %	14,1 %
63-250 µm	15,5 %	32,6 %
250 - 425 µm	17,3 %	21,3 %
425 - 850 µm	36,1 %	24,7 %
850 - 1400 µm	21,4 %	6,8 %
> 1400 µm	6,2 %	0,5 %
Parámetros de distribución	micras	
D(10)	145	45
D(50)	556	273
D(90)	1239	767
D(99)	1911	1270
D(100)	2690	1830

[0167] Todas las patentes, solicitudes de patente, procesos de ensayo, documentos de prioridad, artículos, publicaciones, manuales y otros documentos citados en la presente memoria se incorporan por completo mediante referencia en la medida en que dicha memoria no se ajusta a la presente invención y para todas las jurisdicciones en las que se permita dicha incorporación.

10

[0168] Cuando en el presente documento se incluyan límites numéricos inferiores y límites numéricos superiores, se contemplarán rangos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior.

REIVINDICACIONES

1. Proceso mejorado de pirólisis rápida catalítica comprendiendo las etapas de:
- a) tratamiento de biomasa que contiene componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos para reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos para dar como resultado biomasa tratada,
 - b) alimentación de la biomasa tratada de la etapa a), composición de catalizador que comprende un catalizador sólido y transporte de fluido a un reactor de lecho fluidizado de proceso de pirólisis rápida catalítica mantenido con condiciones de reacción para fabricar una corriente de producto fluido bruto,
 - c) alimentación de la corriente de producto fluido bruto de la etapa b) a un sistema de extracción y separación de sólidos para producir sólidos separados y una corriente de producto fluido,
 - d) alimentación de la corriente de producto fluido de la etapa c) a un sistema de separación de vapor/líquido para producir una corriente de fase líquida que comprende componentes seleccionados del grupo que consiste en agua, char, coque, ceniza, finos de catalizador, materia orgánica hidroluble y materia orgánica pesada, y combinaciones de los mismos, y una corriente de fase de vapor que comprende benceno, tolueno, xilenos, olefinas que presentan números de carbono de 2 a 4, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y
 - e) alimentación de la corriente de fase de vapor de la etapa d) a un sistema de recuperación de producto para recuperar benceno, tolueno, xilenos y, opcionalmente, olefinas.
2. Proceso según la reivindicación 1, donde la etapa a) comprende las etapas de 1) dimensionamiento de la biomasa hasta una granulometría media de ≤ 20 cm medida en el diámetro máximo de la partícula, 2) lavado de la biomasa dimensionada de la etapa 1) en al menos un ciclo de lavado con un fluido de lavado lo suficiente como para reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos, 3) opcionalmente, enjuague de la biomasa lavada de la etapa 2) con fluido de enjuague, 4) secado de la biomasa para reducir el contenido de agua y, opcionalmente, 5) dimensionamiento de la biomasa seca hasta que su granulometría sea ≤ 1 cm.
3. Proceso según la reivindicación 2, donde la biomasa lavada de la etapa 2) comprende ≤ 50 ppm de potasio, o ≤ 100 ppm de calcio, o ambos.
4. Proceso según la reivindicación 2, donde el fluido de lavado de la etapa 2) se selecciona del grupo que consiste en agua, agua ácida, agua alcalina y combinaciones de las mismas.
5. Proceso según la reivindicación 2, donde el fluido de lavado de la etapa 2) comprende agua recuperada de la corriente de fase líquida de la etapa d) y/o agua recuperada de la etapa de secado 4).
6. Proceso según la reivindicación 2, donde el fluido de lavado de la etapa 2) comprende agua obtenida de un suministro de agua municipal, río o lago de agua dulce, donde la concentración total de Ca, Mg, K y Na del fluido de lavado es ≤ 181 ppm.
7. Proceso según la reivindicación 2, donde la etapa de lavado 2) comprende 2 o más ciclos de lavado, siendo cada ciclo ≤ 60 minutos.
8. Proceso según la reivindicación 7, donde el fluido de lavado de cada ciclo de lavado posterior presenta un pH mayor o igual al pH del fluido de lavado del ciclo de lavado anterior.
9. Proceso según la reivindicación 2, donde el porcentaje de materia orgánica perdida de la biomasa de la etapa a) es inferior al 5 % medido por la demanda química de oxígeno de los fluidos de lavado y enjuague.
10. Proceso según la reivindicación 2, donde el fluido de enjuague de la etapa 3) comprende agua ácida.
11. Proceso según la reivindicación 2, donde el fluido de lavado de la etapa 2) comprende agua, la cual, tras su uso en la etapa de lavado 2), se utiliza en un intercambiador de calor para calentar fluido de lavado nuevo.
12. Proceso según la reivindicación 1, donde la composición de catalizador de la etapa b) comprende un tamiz molecular cristalino que presenta la estructura de ZSM-5.
13. Proceso según la reivindicación 1, donde al menos el 35 % de los metales alcalinos y alcalinotérreos de la biomasa que contiene componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos se eliminan en la etapa de tratamiento a).
14. Proceso según la reivindicación 1, donde al menos el 35 % del cloro, al menos el 5 % del azufre y al menos el 5 % del nitrógeno de la biomasa que contiene componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos se eliminan en la etapa de tratamiento a).

15. Proceso según la reivindicación 1, donde al menos una parte del catalizador sólido se extrae del reactor de la etapa b) y se regenera en un proceso de oxidación para producir catalizador regenerado, y el catalizador regenerado se devuelve al reactor de lecho fluidizado de la etapa b).
- 5 16. Proceso según la reivindicación 1, donde al menos el 90 % de los metales alcalinos y alcalinotérreos de la biomasa que contiene componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos se eliminan en la etapa a).
17. Proceso según la reivindicación 2, donde el fluido de lavado se incorpora a la etapa b) de una sola vez, de forma semicontinua o de forma continua.
18. Proceso según la reivindicación 1, donde la concentración media de Na más K en el catalizador en el reactor de la etapa b) es menor de 3000 ppm.
- 10 19. Proceso según la reivindicación 1, donde la biomasa tratada de la etapa a) comprende ≤ 50 ppm de potasio, o ≤ 100 ppm de calcio, o ambos.
20. Proceso mejorado de pirólisis rápida catalítica según la reivindicación 1, comprendiendo las etapas de:
- 15 a) tratamiento de biomasa que contiene al menos 500 ppm de componentes de metales alcalinos y alcalinotérreos para reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos para dar como resultado biomasa tratada mediante un método que comprende las etapas de 1) dimensionamiento de la biomasa hasta que su granulometría sea ≤ 20 cm, 2) lavado de la biomasa dimensionada de la etapa 1) en al menos un ciclo de lavado con un fluido de lavado lo suficiente como para reducir el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos, incluyendo una relación de masa entre fluido de lavado y biomasa de al menos 5, 3) opcionalmente, enjuague de la biomasa lavada de la etapa 2) con fluido de enjuague, 4) secado de la biomasa para reducir el contenido de agua y, opcionalmente, 5) dimensionamiento de la granulometría de la biomasa seca hasta ≤ 1 cm,
- 20 b) alimentación de la biomasa tratada de la etapa a), composición de catalizador que comprende un tamiz molecular cristalino que presenta la estructura de ZSM-5, y transporte de fluido a un reactor de lecho fluidizado de proceso de pirólisis rápida catalítica mantenido con condiciones de reacción que incluyen una temperatura de entre 300 y 1000 °C, una presión de entre 100 y 1500 kPa y una relación de masa entre catalizador y biomasa de entre 0,1 y 40 para fabricar una corriente de producto fluido bruto,
- 25 c) alimentación de la corriente de producto fluido bruto de la etapa b) a un sistema de extracción y separación de sólidos para producir sólidos separados y una corriente de producto fluido,
- 30 d) alimentación de la corriente de producto fluido de la etapa c) a un sistema de separación de vapor/líquido para producir una corriente de fase líquida que comprende componentes seleccionados del grupo que consiste en agua, char, coque, ceniza, finos de catalizador, materia orgánica hidrosoluble y materia orgánica pesada, y combinaciones de los mismos, y una corriente de fase de vapor que comprende benceno, tolueno y xilenos, y
- 35 e) alimentación de la corriente de fase de vapor de la etapa d) a un sistema de recuperación de producto para recuperar benceno, tolueno y xilenos.

Figura 1

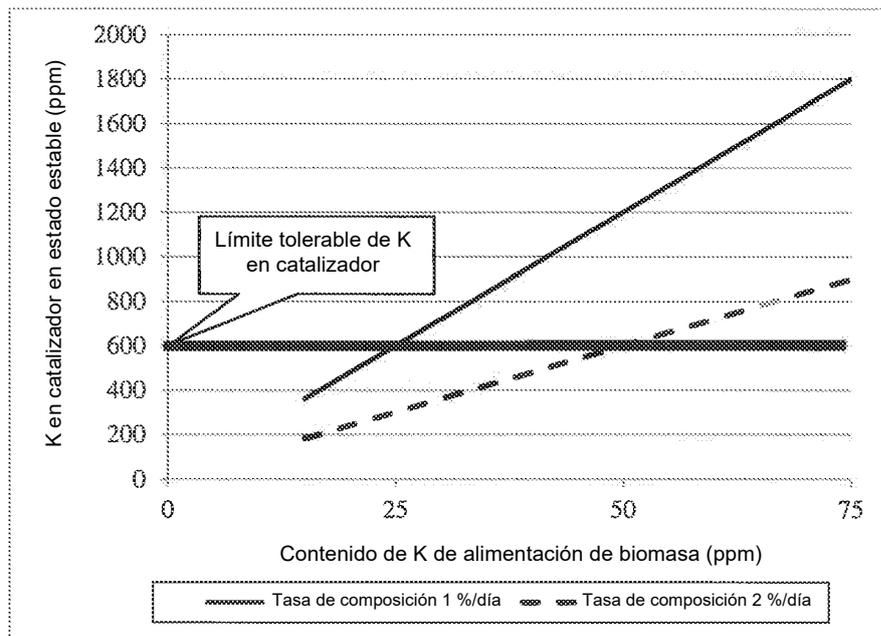


Figura 2

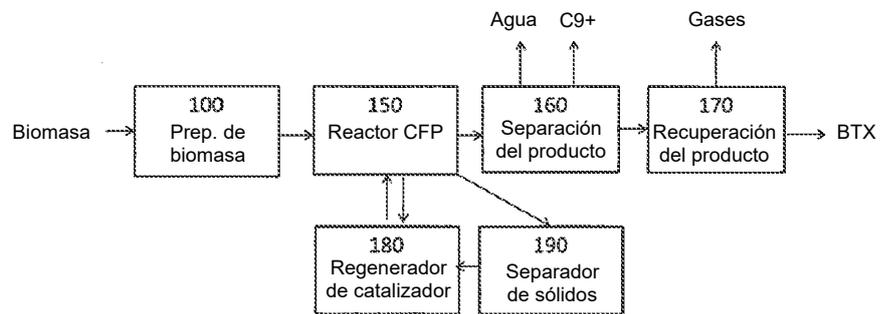


Figura 3

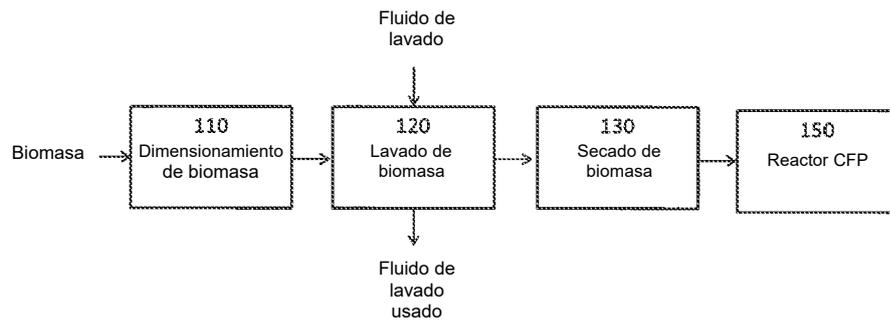


Figura 4

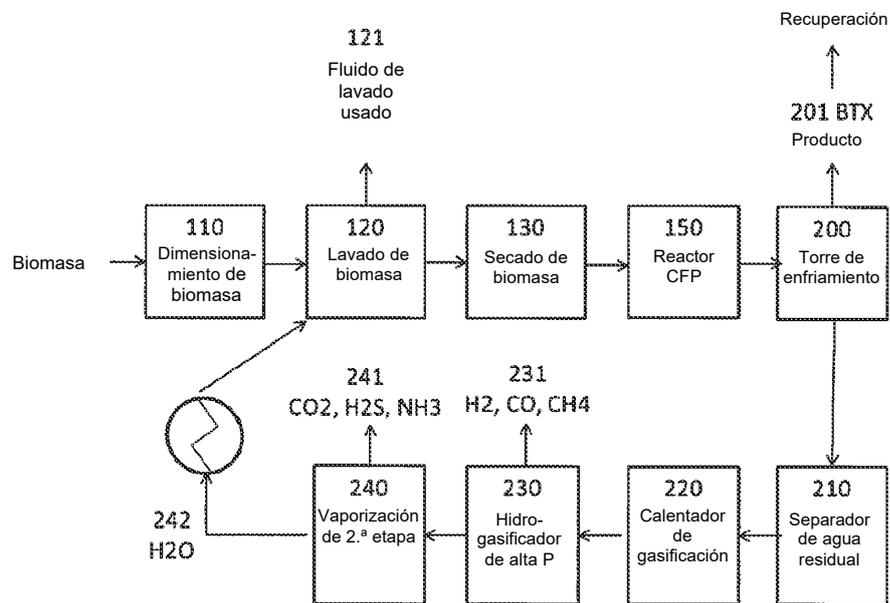


Figura 5

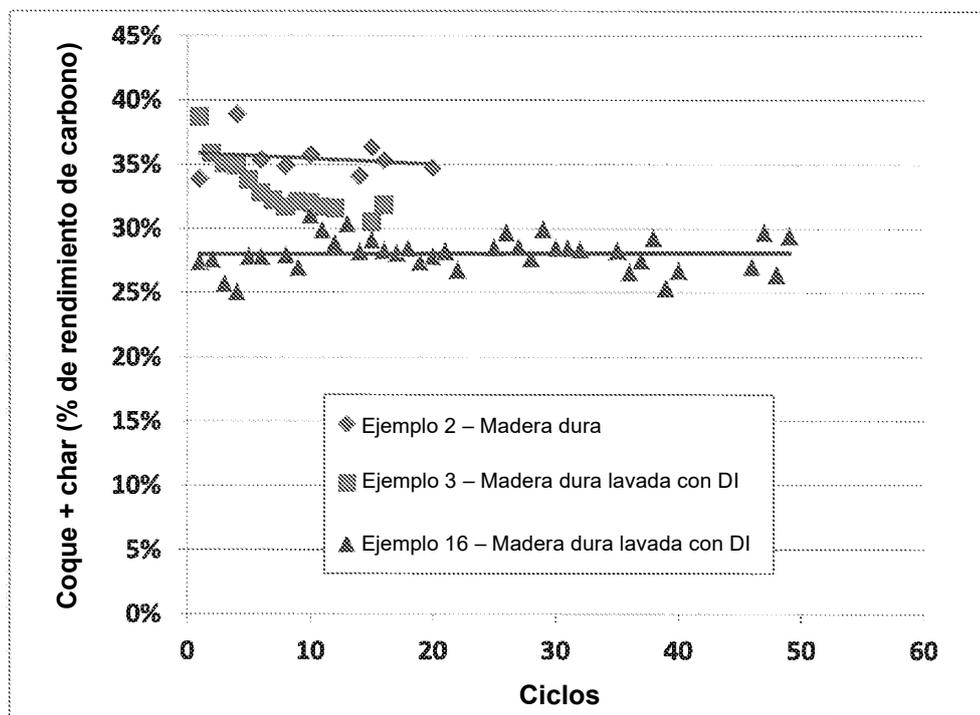


Figura 6

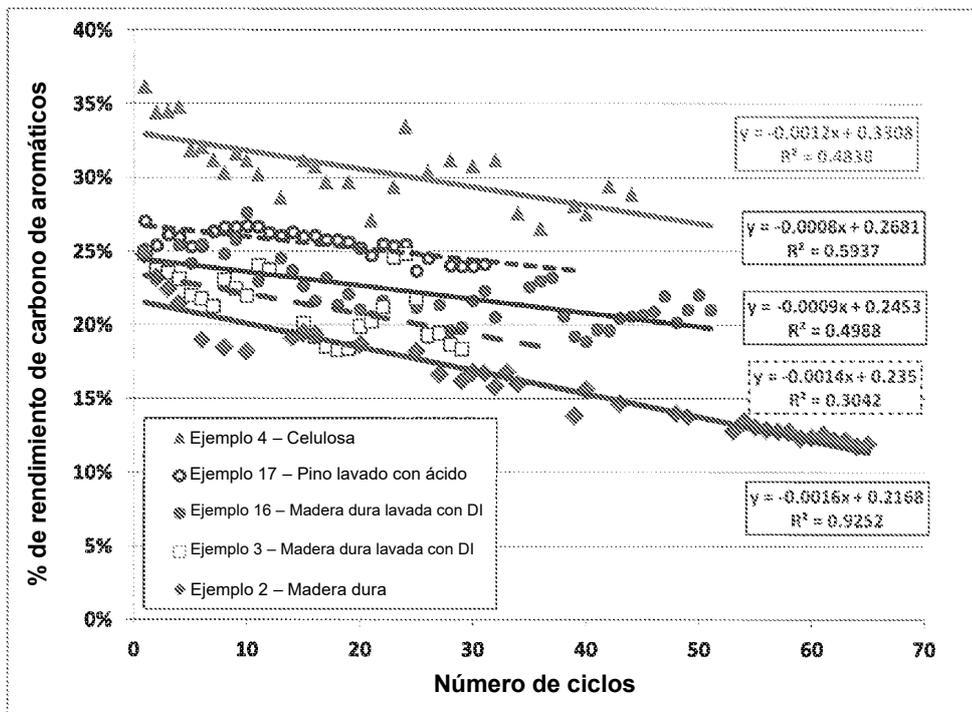


Figura 7

