

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 864 545**

51 Int. Cl.:

C10G 11/18 (2006.01)
C10B 53/00 (2006.01)
C10G 11/02 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2010** **PCT/US2010/002472**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011** **WO11031320**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2010** **E 10815747 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2021** **EP 2494008**

54 Título: **Proceso con reciclado de olefinas para la pirólisis catalítica de biomasa y materiales hidrocarbonados en un lecho fluidizado para la producción de compuestos aromáticos**

30 Prioridad:

09.09.2009 US 241018 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.10.2021

73 Titular/es:

UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS (50.0%)
225 Franklin Street
Boston, MA 02110, US y
ANELLOTECH, INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

HUBER, GEORGE W.;
JAE, JUNGHO;
CHENG, YU-TING y
GAFFNEY, ANNE MAE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 864 545 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 con reciclado de olefinas para la pirólisis catalítica de biomasa y materiales hidrocarbonados en un lecho fluidizado para la producción de compuestos aromáticos

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a composiciones y métodos para la producción de productos bioquímicos tales como biocombustible, compuestos aromáticos y compuestos olefínicos, y más específicamente a composiciones y métodos para la producción de productos bioquímicos mediante pirólisis catalítica.

Antecedentes

- 10 Con su bajo coste y su gran disponibilidad, la biomasa lignocelulósica ha sido estudiada en todo el mundo como materia prima para biocombustibles líquidos renovables. Una motivación, en particular, consiste en que los combustibles derivados de biomasa tienen cero emisiones netas de CO₂ si se producen sin utilizar combustibles fósiles. Sin embargo, la biomasa lignocelulósica actualmente no está siendo utilizada comúnmente como una fuente de combustible líquido, ya que los procesos de conversión típicos actuales no se consideran económicamente viables. Se están examinando varias vías para convertir biomasa sólida en un combustible líquido. A bajas temperaturas (por ejemplo, 200-260 °C) se pueden producir alcanos de la gama del diésel mediante un procesamiento en fase acuosa (APP, por sus siglas en inglés) de múltiples etapas de soluciones acuosas de carbohidratos, que implica deshidratación, condensación aldólica y deshidratación/hidrogenación (G. W. Huber, J. A. Dumesic, Catalysis Today 2006, 111, 119-132.). Sin embargo, el APP requiere que la biomasa lignocelulósica sólida se convierta primero en carbohidratos acuosos. A temperaturas más altas (~800 °C), la biomasa sólida se puede reformar para producir gas de síntesis mediante oxidación parcial sobre catalizadores en un reactor de lecho empaquetado autotérmico (P. J. Dauenhauer, J. D. Dreyer, N. J. Degenstein, L. D. Schnudt, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 5864-5867.). El gas de síntesis producido a partir de la reacción se puede suministrar a un proceso secundario para producir combustibles y productos químicos. Para determinadas aplicaciones, un proceso ideal para la conversión de biomasa sólida puede implicar la producción de un combustible líquido que se adapte a la infraestructura existente a partir de biomasa sólida en una sola etapa, con tiempos de residencia cortos. Desafortunadamente, ni el APP ni el proceso de gas de síntesis cumplen dichos criterios.

- 30 Otra estrategia para la producción de biocombustible consiste en la pirólisis rápida, que puede implicar, por ejemplo, calentar rápidamente la biomasa (por ejemplo, ~500 °C/s) hasta temperaturas intermedias (por ejemplo, ~400-500 °C) seguido de un enfriamiento rápido (por ejemplo, tiempos de residencia de 1-2 s). (Véase A. V. Bridgwater, Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook Volume 2, CPL Press, Newbury, Reino Unido, 2002.) La pirólisis rápida convencional a menudo produce una mezcla de productos líquidos térmicamente inestable llamada bioaceites, una mezcla líquida combustible ácida de más de 300 compuestos que se degrada con el tiempo. Sin embargo, los bioaceites no son compatibles con combustibles líquidos de transporte existentes, como la gasolina y el diésel, y los rendimientos son bajos.

- 35 Por consiguiente, en la técnica se sigue buscando una vía económica y eficiente para la producción de biocombustibles útiles y compuestos relacionados a partir de biomasa sólida.

Compendio de la invención

Esta invención se refiere en general a un método para la producción de productos bioquímicos tales como biocombustible, compuestos aromáticos y compuestos olefínicos.

- 40 En un aspecto de la invención, el método comprende suministrar un material hidrocarbonado sólido a un reactor de lecho fluidizado, en donde el material hidrocarbonado sólido se selecciona entre residuos de plástico, plásticos reciclados, residuos sólidos agrícolas o urbanos, residuos de alimentos, residuos animales, carbohidratos, materiales lignocelulósicos, o combinaciones de los mismos, y pirolizar al menos una parte del material hidrocarbonado sólido dentro del reactor fluidizado a una temperatura entre 500 °C y 1.000 °C y una presión de al menos 1 atmósfera para producir uno o más productos de pirólisis.

- 45 El método comprende someter a reacción catalítica al menos una parte del o de los productos de pirólisis dentro del reactor de lecho fluidizado a una temperatura entre 500 °C y 1.000 °C y una presión de al menos 1 atmósfera para producir un producto de hidrocarburo que comprende olefinas y compuestos aromáticos, en donde la reacción catalítica se cataliza a través de un catalizador de zeolita que comprende una pluralidad de partículas de catalizador, y al menos un 50% de la suma del volumen total de catalizador está ocupado por partículas que tienen dimensiones máximas de sección transversal de menos de 1 micra, determinándose las dimensiones máximas de sección transversal de las partículas de catalizador mediante el uso de una micrografía electrónica de barrido, separar al menos una parte de las olefinas en el producto de hidrocarburo para producir una corriente de reciclado y un producto de hidrocarburo fluido, comprendiendo la corriente de reciclado olefinas, y en donde el producto de hidrocarburo fluido comprende una cantidad de compuestos aromáticos que corresponde al menos a un 15% de la cantidad total del material hidrocarbonado utilizado en la formación de los productos de pirólisis y que se calcula como el peso de los compuestos aromáticos presentes en el producto de hidrocarburo fluido dividido por el peso del material

hidrocarbonado utilizado en la formación de los productos de pirólisis, y suministrar al menos una parte de la corriente de reciclado al reactor de lecho fluidizado con el material hidrocarbonado sólido para formar una mezcla del material hidrocarbonado sólido y olefinas en el reactor de lecho fluidizado, estando la relación de la masa de carbono dentro del material hidrocarbonado sólido a la masa de carbono en las olefinas en la mezcla de material hidrocarbonado sólido y olefinas entre 2:1 y 20:1.

En algunas realizaciones, el material hidrocarbonado sólido se suministra al reactor a una velocidad espacial normalizada con respecto a la masa entre 0,01 horas⁻¹ y 10 horas⁻¹. En algunas realizaciones, el método puede comprender además variar la velocidad espacial normalizada con respecto a la masa del material hidrocarbonado para producir selectivamente diferentes productos de hidrocarburo fluidos.

En algunas realizaciones, los productos de hidrocarburo fluidos contienen más compuestos aromáticos que compuestos olefínicos.

Breve descripción de los dibujos

Algunas realizaciones no limitativas de esta invención se describirán a modo de ejemplo con referencia a las figuras adjuntas, que son esquemáticas y no se pretende que estén dibujadas a escala. En las figuras, cada componente idéntico o casi idéntico ilustrado se representa normalmente mediante un solo número. Por motivos de claridad, no todos los componentes están etiquetados en todas las figuras, ni se muestran todos los componentes de cada realización de la invención cuando la ilustración no es necesaria para permitir que los expertos comunes en la técnica comprendan la invención. En las figuras:

la FIGURA 1 es un diagrama esquemático de un proceso de pirólisis catalítica, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

las FIGURAS 2A-2B son gráficos de (A) rendimientos de carbono para diversas materias primas derivadas de biomasa (compuestos aromáticos: líneas horizontales, CO₂: blanco, CO: líneas diagonales, coque: negro, y no identificado: gris) y (B) selectividad de compuestos aromáticos para alimentaciones de benceno (Ben.), tolueno (Tol.), etil-benceno y xilenos (E-Ben., Xyl.), metil-etil-benceno y trimetil-benceno (m,e-Ben., tmBen.), indanos (Ind.) y naftalenos (Nap.), de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

la FIGURA 3 es un gráfico del rendimiento de carbono de CO (■), compuestos aromáticos (▲), CO₂ (Δ) y coque (●) en función de la velocidad de calentamiento nominal para una pirólisis catalítica de glucosa con ZSM5, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

las FIGURAS 4A-4B son gráficos de (A) rendimiento de carbono de CO (■), compuestos aromáticos (▲), CO₂ (Δ), especies parcialmente desoxigenadas (□) y coque (●) en función de la relación del catalizador a la masa de glucosa y (B) una distribución de especies parcialmente desoxigenadas hidroxiacetilaldehído (H.A.), ácido acético (A.A.), furano (Fur.), furfural (Furf.), metil furano (M-Fur.), 4-metil furfural (4-M-Furf) y furan-2-metanol (Fur-2-MeoH), de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

la FIGURA 5 es un gráfico de los rendimientos de carbono después de realizar una pirólisis catalítica de glucosa con varios catalizadores (compuestos aromáticos: líneas horizontales, CO₂: blanco, CO: líneas diagonales, especies parcialmente desoxigenadas: gris, y coque: negro) de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

las FIGURAS 6A-6B son gráficos de (A) rendimientos de carbono para diversas relaciones molares de sílice a alúmina en el catalizador y (B) selectividad de compuestos aromáticos para alimentaciones de benceno (Ben.), tolueno (Tol.), etil-benceno y xilenos (E-Ben., Xyl.), metil-etil-benceno y trimetil-benceno (m,e-Ben., tmBen.), indanos (Ind.) y naftalenos (Nap.) para diversas relaciones molares de sílice a alúmina en el catalizador de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

la FIGURA 7 es un diagrama esquemático de un proceso de pirólisis catalítica de dos reactores, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

las FIGURAS 8A-8B son gráficos de (A) rendimientos de carbono para diversas materias primas hidrocarbonadas y (B) selectividad de compuestos aromáticos para alimentaciones de benceno (Ben.), tolueno (Tol.), etil-benceno y xilenos (E-Ben., Xyl.), metil-etil-benceno y trimetil-benceno (m,e-Ben., tmBen.), indanos (Ind.) y naftalenos (Nap.) para diversas materias primas hidrocarbonadas, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

la FIGURA 9 incluye un gráfico de la producción de compuestos aromáticos y la cantidad de energía por unidad de masa en función del rendimiento teórico, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

la FIGURA 10 es un gráfico del rendimiento de carbono de CO (■), compuestos aromáticos (▲), CO₂ (Δ) y coque (●) en función de la temperatura del reactor para una pirólisis catalítica de glucosa con ZSM5, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;

- la FIGURA 11 es un gráfico del rendimiento de carbono de CO (■), compuestos aromáticos (▲) y CO₂ (Δ) en función de la relación molar de sílice a alúmina para una pirólisis catalítica de glucosa con ZSM-5, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- 5 la FIGURA 12 es un gráfico que resume los rendimientos de carbono de olefinas y compuestos aromáticos en función de la velocidad espacial para un conjunto de realizaciones;
- la FIGURA 13 es un gráfico que ilustra los rendimientos de carbono de varios compuestos de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- la FIGURA 14 es un diagrama esquemático de un conjunto de realizaciones en las que se usa un reactor de lecho fluidizado;
- 10 la FIGURA 15 es un gráfico que resume el rendimiento del producto de compuestos aromáticos y olefinas para un conjunto de realizaciones;
- las FIGURAS 16A-16B incluyen gráficos de rendimiento y selectividad de olefinas y compuestos aromáticos, respectivamente, en función de la velocidad espacial, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- 15 la FIGURA 17 incluye una tabla de tamaños de poro de catalizadores de zeolita ajustados a radios Norman ejemplares, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- la FIGURA 18 incluye un gráfico del rendimiento de carbono de varios productos de reacción para múltiples series experimentales, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- la FIGURA 19 incluye un diagrama esquemático ejemplar de una configuración de sistema de reactor;
- 20 las FIGURAS 20A-20B incluyen gráficos de rendimiento de carbono para diversos productos de reacción y composiciones de alimentación de reacción, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- las FIGURAS 21A-21B incluyen gráficos de (A) rendimiento de carbono y (B) selectividad de compuestos aromáticos para diversos productos de reacción y composiciones de alimentación de reacción, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- las FIGURAS 22A-22F incluyen imágenes SEM ejemplares de catalizadores;
- 25 las FIGURAS 23A-23B incluyen gráficos de (A) rendimiento de carbono y (B) selectividad de compuestos aromáticos para diversos productos de reacción en función del tamaño de partícula, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- las FIGURAS 24A-24D incluyen imágenes SEM ejemplares de catalizadores;
- la FIGURA 25 incluye un gráfico de rendimiento de carbono de varios productos de reacción para diversos catalizadores, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- 30 las FIGURAS 26A-26C incluyen patrones de difracción de rayos X de polvo (PXRD, por sus siglas en inglés) para varios catalizadores ZSM-5, de acuerdo con un conjunto de realizaciones;
- la FIGURA 27 incluye una ilustración esquemática ejemplar de un proceso de pirólisis catalítica, de acuerdo con un conjunto de realizaciones; y
- 35 la FIGURA 28 incluye, de acuerdo con algunas realizaciones, un gráfico ejemplar de rendimiento de compuestos aromáticos en función de la relación de reciclado.

Descripción detallada

- La memoria descriptiva describe un método de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de productos bioquímicos tales como biocombustible, compuestos aromáticos y compuestos olefínicos, mediante pirólisis catalítica. Algunas realizaciones se refieren a métodos para la producción de productos de hidrocarburo fluidos (por ejemplo, un líquido, un fluido supercrítico y/o un gas) tales como compuestos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno, naftaleno, xileno, etc.) y olefinas (por ejemplo, eteno, propeno, buteno, etc.) mediante procesos de pirólisis catalítica (por ejemplo, pirólisis catalítica rápida). En determinadas realizaciones, los productos de hidrocarburo o una parte de los mismos son líquidos a temperatura y presión ambiente estándar (SATP, por sus siglas en inglés, es decir, 25 grados C y 100 kPa de presión absoluta). Algunos de estos métodos pueden implicar el uso de una composición que comprende una mezcla de un material hidrocarbonado, por ejemplo, un material hidrocarbonado líquido, gaseoso y/o sólido, y un componente catalizador pirolítico heterogéneo. El reciclado selectivo de una parte de las olefinas de la corriente de producto a la corriente de alimentación puede ser útil, por ejemplo, para aumentar la cantidad de compuestos aromáticos presentes en la corriente de producto, en relación con la cantidad de compuestos aromáticos que estarían presentes en la corriente de producto en ausencia de reciclado (por ejemplo, reciclado de olefinas) pero en condiciones esencialmente idénticas.
- 40
- 45
- 50

La mezcla se piroliza a altas temperaturas (por ejemplo, entre 500 °C y 1.000 °C). La pirólisis se puede realizar durante un período de tiempo al menos parcialmente suficiente para la producción de productos de hidrocarburo fluidos identificables y discretos. Algunas realizaciones implican calentar la mezcla de catalizador y material hidrocarbonado a velocidades de calentamiento relativamente altas (por ejemplo, de aproximadamente 400 °C por segundo a aproximadamente 1.000 °C por segundo).

El método implica el uso de un catalizador de zeolita que comprende una pluralidad de partículas de catalizador, opcionalmente el catalizador utilizado en la presente memoria puede tener altas relaciones molares de sílice a alúmina. En algunos casos, el catalizador puede estar formado o comprender partículas relativamente pequeñas, que pueden estar aglomeradas. En algunos casos, la composición suministrada al reactor de pirólisis tiene una relación en masa relativamente alta de catalizador a material hidrocarbonado (por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1).

Algunas realizaciones pueden estar dirigidas a un método de una sola etapa para la pirólisis de biomasa. Dicho método puede comprender proporcionar o usar un aparato de pirólisis de una sola etapa. Un aparato de pirólisis de una sola etapa es uno en el que la pirólisis y las reacciones catalíticas posteriores se llevan a cabo en un solo recipiente. El aparato de pirólisis de una sola etapa comprende un reactor de lecho fluidizado.

Tal como se utilizan en la presente memoria, los términos "pirólisis" y "pirolizar" tienen su significado convencional en la técnica y se utilizan para hacer referencia a la transformación de un compuesto, por ejemplo, un material hidrocarbonado, en otra u otras sustancias, por ejemplo, compuestos orgánicos volátiles, gases y coque, por calor solo sin oxidación, que puede tener lugar con o sin el uso de un catalizador. La "pirólisis catalítica" se refiere a la pirólisis realizada en presencia de un catalizador y puede implicar etapas tal como se describen con mayor detalle más abajo. Por ejemplo, en Huber, G. W. et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *Chem. Rev.* 106, (2006), páginas 4044-4098, se describen ejemplos de procesos de pirólisis catalítica.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "biomasa" tiene su significado convencional en la técnica y se utiliza para hacer referencia a cualquier fuente orgánica de energía o de productos químicos que sea renovable. Sus componentes principales pueden ser (1) árboles (madera) y cualquier otra vegetación; (2) productos y desechos agrícolas (maíz, frutas, ensilaje de desperdicios, etc.); (3) algas y otras plantas marinas; (4) desechos metabólicos (estiércol, aguas residuales); y (5) residuos urbanos celulósicos. Por ejemplo, en Huber, G. W. et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *Chem. Rev.* 106, (2006), páginas 4044-4098, se describen ejemplos de materiales de biomasa.

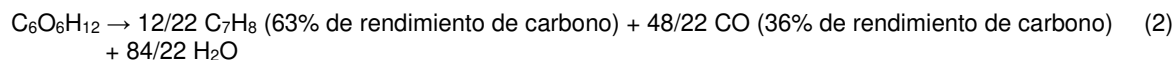
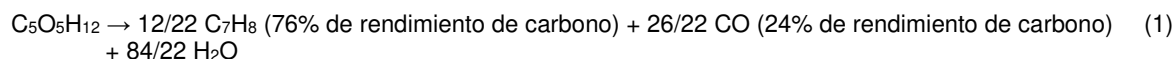
Los inventores han descubierto en el contexto de la invención que, para algunas reacciones, ciertos cambios en las condiciones de reacción y combinaciones de dichos cambios pueden producir productos y/o rendimientos favorables, menores rendimientos de la formación de coque y/o una formación de producto más controlada (por ejemplo, mayor producción de compuestos aromáticos y/u olefinas en relación con otros combustibles), que no podrían obtenerse de otro modo si no fuera por los cambios en las condiciones de reacción. Por ejemplo, la incorporación de una corriente de reciclado que comprende olefinas puede producir una cantidad relativamente alta de compuestos aromáticos y/o una cantidad baja de coque en la corriente de producto, en relación con la cantidad de compuestos aromáticos y/o coque que se produciría en ausencia de la corriente de reciclado. Como otro ejemplo, el uso de temperaturas elevadas (por ejemplo, en el reactor y/o en el separador de sólidos) puede producir productos y/o rendimientos favorables de reacciones que no pueden tener lugar a temperaturas más bajas. Los inventores también han descubierto dentro del contexto de la invención que en algunos casos puede resultar ventajoso calentar la corriente de alimentación (por ejemplo, un material hidrocarbonado gaseoso o líquido, un material hidrocarbonado sólido, una mezcla de un material hidrocarbonado sólido y un catalizador sólido, etc.) a una velocidad relativamente rápida a medida que entra en el reactor. Además, los inventores han descubierto que proporcionar una alimentación con una alta relación en masa del catalizador al material hidrocarbonado puede producir rendimientos deseables de compuestos aromáticos y/o productos olefínicos. Por ejemplo, sin desear estar ligados a ninguna teoría, los inventores creen actualmente que las altas velocidades de calentamiento y las altas relaciones de masa del catalizador a la alimentación pueden facilitar la introducción de compuestos orgánicos volátiles, formados a partir de la pirólisis de la alimentación hidrocarbonada, en el catalizador antes de que se descompongan térmicamente, lo que conduce a altos rendimientos de compuestos aromáticos y/u olefínicos. También se ha comprobado que las velocidades espaciales normalizadas con respecto a la masa relativamente bajas producen rendimientos deseables de compuestos aromáticos y/u olefínicos. Además, los inventores han descubierto que unos tiempos de residencia relativamente largos del material hidrocarbonado en componentes de alta temperatura del sistema (por ejemplo el reactor y/o el separador de sólidos) pueden dejar un tiempo adecuado para reacciones químicas adicionales con el fin de formar productos deseables.

Los inventores también han descubierto en el contexto de la invención que el uso de catalizadores con propiedades específicas puede ser útil en la formación de una cantidad relativamente grande de compuestos aromáticos y/o productos olefínicos. Por ejemplo, en algunos casos, el uso de catalizadores que comprenden partículas de tamaños relativamente pequeños puede resultar en la producción de una cantidad relativamente alta de compuestos aromáticos y/o una cantidad relativamente baja de coque. Como otro ejemplo, en determinadas realizaciones se comprobó que la ZSM-5, en combinación con ciertas condiciones de reacción, produce preferentemente compuestos aromáticos y/u olefínicos. Además se comprobó que ciertos catalizadores que incluyen sitios de ácido de Bronstead y/o estructuras

de poros bien ordenadas producen selectivamente compuestos aromáticos y/u olefínicos en algunos casos. El tamaño de los poros del catalizador también se puede usar, en algunos casos, para influir en las cantidades y los tipos de los compuestos de producto producidos.

Las realizaciones descritas en la presente memoria también implican diseños de proceso químico utilizados para llevar a cabo la pirólisis catalítica. En algunos casos, los procesos pueden implicar el uso de uno o más reactores de lecho fluidizado (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado circulante, un reactor de lecho fluidizado turbulento, un reactor de lecho fluidizado burbujeante, etc.). Los diseños de procesos descritos en la presente memoria pueden implicar opcionalmente un manejo especializado del material suministrado a uno o más reactores. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el material de alimentación se puede secar, enfriar y/o moler antes de suministrar el material a un reactor. Otros aspectos de la invención se refieren a composiciones de producto producidas usando los diseños de procesos descritos en la presente memoria.

Sin estar ligados a un modo particular de acción u orden de etapas del proceso de conversión térmica/catalítica general, se cree que la pirólisis catalítica implica al menos una pirólisis térmica parcial de material hidrocarbonado (por ejemplo biomasa sólida, como celulosa) para producir uno o más productos de pirólisis (por ejemplo, compuestos orgánicos volátiles, gases, coque sólido, etc.) y una reacción catalítica de al menos una parte del producto o los productos de pirólisis usando un catalizador en condiciones de reacción suficientes para producir productos de hidrocarburo fluidos. La reacción catalítica puede implicar la entrada de compuestos orgánicos volátiles en un catalizador (por ejemplo, un catalizador de zeolita) donde se convierten, por ejemplo, en hidrocarburos tales como compuestos aromáticos y olefinas, además de monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y coque. Dentro del catalizador o en contacto con el mismo, las especies derivadas de biomasa pueden experimentar una serie de reacciones de deshidratación, descarbonilación, descarboxilación, isomerización, oligomerización y deshidrogenación, que conducen a compuestos aromáticos, olefinas, CO, CO₂ y agua. Un reto en la producción selectiva de compuestos aromáticos y/u olefinas consiste en minimizar la formación de coque. Por ejemplo, las estequiometrías generales para la conversión de xilitol y glucosa en tolueno, CO, y H₂O se muestran en las Ecuaciones 1 y 2, respectivamente.



Como se muestra en estas ecuaciones, el oxígeno ha de ser retirado de las especies derivadas de biomasa como una combinación de CO (o CO₂), y H₂O cuando se producen compuestos aromáticos. Los rendimientos teóricos máximos de tolueno para xilitol y glucosa son de un 76% y un 63%, respectivamente. La FIGURA 9 incluye un gráfico de la producción de compuestos aromáticos y la cantidad de energía por unidad de masa en función del rendimiento teórico, de acuerdo con un conjunto de realizaciones. En la FIGURA 9, el eje de "Producción" corresponde a los galones (1 galón = 3,8 l) de compuestos aromáticos producidos mediante el proceso por tonelada métrica de biomasa suministrada al proceso. El eje "Energía" corresponde a la cantidad de energía (calculada utilizando calores de combustión) en los productos aromáticos por tonelada métrica de biomasa suministrada al proceso. La figura incluye una curva que muestra la cantidad de compuestos aromáticos producidos dividida por la cantidad de compuestos aromáticos calculada a partir de la Ecuación 2, suponiendo que la biomasa de alimentación contiene un 75% en peso de carbohidratos.

Otros retos asociados con la conversión de biomasa son la eliminación de oxígeno y el enriquecimiento del contenido de hidrógeno del producto de hidrocarburo. Un factor, designado comúnmente como la relación molar eficaz de hidrógeno a carbono, H/C_{eff}, ilustra la química necesaria para la conversión eficiente de compuestos oxigenados derivados de biomasa.

$$\frac{H}{C_{\text{eff}}} = \frac{H - 2O}{C} \quad (3)$$

Las relaciones molares H/C_{eff} de glucosa, sorbitol y glicerol (todos ellos compuestos derivados de biomasa) son 0, 1/3 y 2/3, respectivamente. En comparación, la relación molar H/C_{eff} de las alimentaciones derivadas de petróleo oscila entre un poco más de 2 (para alcanos líquidos) y 1 (para benceno). A este respecto, la biomasa se puede considerar deficiente en hidrógeno, en comparación con las materias primas a base de petróleo.

Algunas de estas y otras cuestiones de la producción de combustible se pueden abordar utilizando los métodos y procesos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, los compuestos aromáticos y/u olefinas se pueden producir de forma controlable a partir de alimentaciones de material hidrocarbonado controlando una variedad de parámetros de proceso, incluyendo por ejemplo: selección del catalizador (incluyendo el tipo y las propiedades físicas (por ejemplo, tamaño de poros, tamaño de partícula, existencia y grado de aglomeración, forma de partícula/aglomerado, etc.)), selección del material hidrocarbonado, relaciones de reciclado, composición de la corriente de reciclado, velocidades

de calentamiento, temperatura de reacción, relaciones en masa de catalizador a material hidrocarbonado (por ejemplo, en la corriente de alimentación, en el reactor, etc.), relaciones molares de catalizador de sílice a alúmina, velocidades espaciales normalizadas con respecto a la masa, tiempos de residencia en varios componentes de procesamiento, entre otros. En algunas realizaciones se pueden seleccionar parámetros de proceso de tal modo que las tasas de formación de coque sean relativamente bajas.

En un aspecto se describen procesos químicos para la reacción de material hidrocarbonado. El proceso implica pirolizar dentro de un reactor de lecho fluidizado al menos una parte de un material hidrocarbonado en condiciones de reacción suficientes para producir una o más pirólisis, y someter a reacción catalítica al menos una parte de uno o más productos de pirólisis usando un catalizador de zeolita en condiciones de reacción suficientes para producir uno o más productos de hidrocarburo fluidos. En algunas realizaciones se pueden producir uno o más productos de hidrocarburo fluidos a partir de dichos productos de pirólisis mediante reacciones de deshidratación, descarboxilación, descarboxilación, isomerización, oligomerización y deshidrogenación. Los procesos de pirólisis y de reacción catalítica tienen lugar en un solo reactor. Los procesos químicos se pueden utilizar, en algunos casos, para la producción de productos de hidrocarburo fluidos específicos (por ejemplo, compuestos aromáticos y/u olefinas). Una parte de las olefinas producidas mediante el proceso químico se recicla a la corriente de alimentación a través de la cual se suministra el material hidrocarbonado al reactor de pirólisis.

La FIGURA 1 incluye una ilustración esquemática de un diseño de proceso químico ejemplar utilizado para realizar la pirólisis catalítica. Tal como se muestra en la realización ilustrativa de la FIGURA 1, una corriente 10 de alimentación incluye una composición de alimentación que comprende material hidrocarbonado que será suministrado a un reactor 20. Por regla general, el material hidrocarbonado puede comprender carbono e hidrógeno, siendo el carbono el componente más abundante en masa, así como proporciones menores de otros elementos, como oxígeno, nitrógeno y azufre. El material hidrocarbonado en la composición de alimentación puede comprender un sólido, un líquido y/o un gas. Más abajo se proporcionan ejemplos específicos de materiales hidrocarbonados.

En algunas realizaciones, la composición de alimentación (por ejemplo, en la corriente 10 de alimentación de la FIGURA 1) comprende una mezcla de material hidrocarbonado y un catalizador. La mezcla puede comprender, por ejemplo, sólidos, líquidos y/o gases. En determinadas realizaciones, la mezcla comprende una composición de un catalizador sólido y un material hidrocarbonado sólido. En otras realizaciones se puede proporcionar un catalizador por separado de la composición de alimentación. Se puede utilizar una variedad de catalizadores, tal como se describe con mayor detalle más abajo. Por ejemplo, en algunos casos se pueden usar catalizadores de zeolita con relaciones molares variables de sílice a alúmina y/o tamaños de poro variables.

En algunas realizaciones se pueden suministrar uno o más compuestos olefínicos con el material hidrocarbonado y/o el catalizador. Las olefinas pueden estar en cualquier fase adecuada (por ejemplo, sólida, líquida o gaseosa). Los ejemplos de compuestos olefínicos adecuados que se pueden suministrar con el material hidrocarbonado incluyen, pero no se limitan a, eteno, propeno, buteno, etileno, buteno, penteno, hexano y similares. Las olefinas y el material hidrocarbonado se pueden suministrar como parte de la misma corriente que el material hidrocarbonado y/o el catalizador, o las olefinas se pueden suministrar por separado del material hidrocarbonado y/o el catalizador. En algunas realizaciones, las olefinas pueden proceder de una o más corrientes de producto del reactor y/o un proceso posterior, tal como un proceso de separación (es decir, las olefinas pueden formar parte de una corriente de reciclado). Las olefinas se pueden someter a reacción con material hidrocarbonado en cualquier cantidad y proporción adecuadas. De acuerdo con la invención se puede conseguir una relación deseada del material hidrocarbonado a las olefinas, por ejemplo ajustando los caudales del material hidrocarbonado y las olefinas, o mezclando previamente las cantidades apropiadas de material hidrocarbonado y olefinas.

En algunas realizaciones, por ejemplo cuando se utilizan materiales hidrocarbonados sólidos, opcionalmente se puede eliminar la humedad 12 de la composición de alimentación antes de suministrar ésta al reactor, por ejemplo mediante un secador 14 opcional. La eliminación de la humedad de la corriente de alimentación puede ser ventajosa por varias razones. Por ejemplo, la humedad en la corriente de alimentación puede requerir un aporte de energía adicional para calentar la alimentación a una temperatura suficientemente alta para lograr la pirólisis. Las variaciones en el contenido de humedad de la alimentación pueden dar lugar a dificultades para controlar la temperatura del reactor. Además, la eliminación de la humedad de la alimentación puede reducir o eliminar la necesidad de procesar el agua durante etapas de procesamiento posteriores.

En algunas realizaciones, la composición de alimentación se puede secar hasta que la composición de alimentación comprenda menos de aproximadamente un 10%, menos de aproximadamente un 5%, menos de aproximadamente un 2%, o menos de aproximadamente un 1% en peso de agua. Los expertos en la técnica conocen equipos adecuados capaces de eliminar el agua de la composición de alimentación. Como ejemplo, en un conjunto de realizaciones, el secador comprende un horno calentado a una temperatura particular (por ejemplo, al menos aproximadamente 80 °C, al menos aproximadamente 100 °C, al menos aproximadamente 150 °C, o más) a través del cual pasa la composición de alimentación de forma continua, semicontinua o periódica. En algunos casos, el secador puede comprender una cámara de vacío en la que se procesa la composición de alimentación como un lote. Otras realizaciones del secador pueden combinar temperaturas elevadas con operación bajo vacío. El secador puede estar conectado integralmente al reactor o puede estar previsto como una unidad separada del reactor.

En algunos casos, el tamaño de partícula de la composición de alimentación se puede reducir en un sistema 16 de trituración opcional antes de pasar la alimentación al reactor. En algunas realizaciones, el diámetro medio de la composición de alimentación triturada que sale del sistema de trituración puede corresponder a no más de aproximadamente un 50%, no más de aproximadamente un 25%, no más de aproximadamente un 10%, no más de aproximadamente un 5%, no más de aproximadamente un 2% del diámetro medio de la composición de alimentación suministrada al sistema de trituración. El material de alimentación en partículas grandes puede ser más fácil de transportar y menos complicado que el material de alimentación en partículas pequeñas. Por otro lado, en algunos casos puede ser ventajoso suministrar partículas pequeñas al reactor (tal como se describe más abajo). El uso de un sistema de trituración permite el transporte de la alimentación en partículas grandes entre la fuente y el proceso, al tiempo que permite el suministro de partículas pequeñas al reactor.

Los expertos en la técnica conocen equipos adecuados capaces de triturar la composición de alimentación. Por ejemplo, el sistema de trituración puede comprender un molino industrial (por ejemplo, un molino de martillos, un molino de bolas, etc.), una unidad con cuchillas (por ejemplo, una picadora, troceadora, etc.) o cualquier otro tipo adecuado de sistema de trituración. En algunas realizaciones, el sistema de trituración puede comprender un sistema de enfriamiento (por ejemplo, un sistema de enfriamiento activo tal como un intercambiador de calor de fluido bombeado, un sistema de enfriamiento pasivo tal como uno que incluye aletas, etc.), que se puede usar para mantener la composición de alimentación a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, temperatura ambiente) antes de introducir la composición de alimentación en el reactor. El sistema de trituración puede estar conectado integralmente al reactor o puede estar previsto como una unidad separada del reactor. Aunque en la FIGURA 1 la etapa de trituración se muestra a continuación de la etapa de secado, en algunas realizaciones el orden de estas operaciones se puede invertir. En otras realizaciones más, las etapas de secado y trituración se pueden llevar a cabo usando una unidad integrada.

En algunos casos, la trituración y el enfriamiento del material hidrocarbonado se pueden llevar a cabo usando unidades separadas. El enfriamiento del material hidrocarbonado puede ser deseable, por ejemplo, para reducir o prevenir la descomposición no deseada del material de alimentación antes de pasarlo al reactor. En un conjunto de realizaciones, el material hidrocarbonado se puede pasar a un sistema de trituración para producir un material hidrocarbonado triturado. Después, el material hidrocarbonado triturado se puede pasar del sistema de trituración a un sistema de enfriamiento para enfriarlo. El material hidrocarbonado se puede enfriar a una temperatura inferior a aproximadamente 300 °C, inferior a aproximadamente 200 °C, inferior a aproximadamente 100 °C, inferior a aproximadamente 75 °C, inferior a aproximadamente 50 °C, inferior a aproximadamente 35 °C o inferior a aproximadamente 20 °C, antes de introducir el material hidrocarbonado en el reactor. En realizaciones que incluyen el uso de un sistema de enfriamiento, el sistema de enfriamiento incluye una unidad de enfriamiento activo (por ejemplo, un intercambiador de calor) capaz de bajar la temperatura de la biomasa. En algunas realizaciones, dos o más de los elementos consistentes en el secador, el sistema de trituración y el sistema de enfriamiento se pueden combinar en una sola unidad. En algunas realizaciones, el sistema de enfriamiento puede estar integrado directamente con uno o más reactores.

Tal como se ilustra en la FIGURA 1, la composición de alimentación se puede transferir al reactor 20. El reactor debe realizar la pirólisis catalítica de material hidrocarbonado. En la realización ilustrativa de la FIGURA 1, el reactor es un reactor de lecho fluidizado, por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado circulante. En algunos casos, los reactores de lecho fluidizado pueden proporcionar una mezcla mejorada del catalizador y/o el material hidrocarbonado durante la pirólisis y/o reacciones posteriores, lo que puede conducir a un mejor control sobre los productos de reacción formados. El uso de reactores de lecho fluidizado también puede conducir a una mejor transferencia de calor dentro del reactor. Además, la mezcla mejorada en un reactor de lecho fluidizado puede conducir a una reducción de la cantidad de coque adherido al catalizador, lo que en algunos casos puede resultar en una reducción de la desactivación del catalizador.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "reactor de lecho fluidizado" tiene su significado convencional en la técnica y se utiliza para hacer referencia a reactores que comprenden un recipiente que puede contener un material sólido granular (por ejemplo, partículas de sílice, partículas de catalizador, etc.), en el que un fluido (por ejemplo, un gas o un líquido) pasa a través del material sólido granular a velocidades suficientemente altas para suspender el material sólido y hacer que se comporte como si fuera un fluido. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (en línea), Vol. 11, Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, c2001-, páginas 791-825 se describen ejemplos de reactores de lecho fluidizado. La expresión "reactor de lecho fluidizado circulante" también tiene su significado convencional en la técnica y se usa para hacer referencia a reactores de lecho fluidizado en los que el material sólido granular sale del reactor, circula a través de una línea en comunicación de fluido con el reactor, y se recicla de nuevo al reactor. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (en línea), Vol. 11, Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, c2001-, páginas 791-825 se describen ejemplos de reactores de lecho fluidizado circulante.

Los reactores de lecho fluidizado burbujeante y los reactores de lecho fluidizado turbulento también son conocidos por los expertos en la técnica. En los reactores de lecho fluidizado burbujeante, la corriente de fluido utilizada para fluidizar el material sólido granular se emplea en un caudal lo suficientemente bajo como para que se observen burbujas y huecos dentro del volumen del lecho fluidizado durante la operación. En los reactores de lecho fluidizado turbulento, el caudal de la corriente de fluidización es mayor que el empleado en un reactor de lecho fluidizado burbujeante y, por tanto, no se observan burbujas ni huecos dentro del volumen del lecho fluidizado durante la operación. En *Kirk-Othmer*

Encyclopedia of Chemical Technology (en línea), Vol. 11, Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, c2001-, páginas 791-825 se describen ejemplos de reactores de lecho fluidizado turbulento y burbujeante.

El reactor o los reactores pueden tener cualquier tamaño adecuado para realizar los procesos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el reactor puede tener un volumen entre 0,1-1 l, 1-50 l, 50-100 l, 100-250 l, 250-500 l, 500-1.000 l, 1.000-5.000 l, 5.000-10.000 l, o 10.000-50.000 l. En algunos casos, el reactor tiene un volumen mayor que aproximadamente 1 l, o en otros casos, mayor que aproximadamente 10 l, 50 l, 100 l, 250 l, 500 l, 1.000 l o 10.000 l. También son posibles volúmenes de reactor superiores a 50.000 l. El reactor puede ser cilíndrico, esférico o de cualquier otra forma adecuada.

Los inventores han descubierto que se pueden lograr mayores rendimientos de la producción del producto deseado, menores rendimientos de formación de coque y/o una formación de producto más controlada (por ejemplo, mayor producción de compuestos aromáticos y/u olefinas en relación con otros productos) cuando se implementan combinaciones particulares de condiciones de reacción y componentes de sistema en métodos y sistemas descritos en la presente memoria. Por ejemplo, las condiciones de reacción tales como la temperatura del reactor y/o el separador de sólidos, la presión del reactor, la velocidad de calentamiento de la corriente de alimentación, la relación en masa del catalizador al material hidrocarbonado, la relación de alimentación del material hidrocarbonado a la olefina (por ejemplo, a través de una corriente de reciclado), las velocidades espaciales normalizadas con respecto a la masa, el tiempo de residencia del material hidrocarbonado en el reactor, el tiempo de residencia de los productos de reacción en el separador de sólidos, y/o el tipo de catalizador (así como la relación molar de sílice a aluminio en caso de catalizadores de zeolita) se pueden controlar para obtener resultados beneficiosos, tal como se describe más abajo.

Las olefinas se suministran a través de la corriente de reciclado, además del material hidrocarbonado, a un reactor de lecho fluidizado en el que el material hidrocarbonado ha de ser sometido a reacción mediante pirólisis catalítica. En algunos casos, el suministro conjunto de olefinas con el material hidrocarbonado puede conducir a un aumento de la cantidad de compuestos aromáticos producidos en la reacción del material hidrocarbonado. En algunas realizaciones, el suministro conjunto de olefinas al reactor puede resultar en un aumento de compuestos aromáticos en el producto de reacción de al menos aproximadamente un 5%, al menos aproximadamente un 10% o al menos aproximadamente un 20%, en relación con la cantidad de compuestos aromáticos que se produciría en ausencia del suministro conjunto de olefinas. Las olefinas se pueden someter a reacción con material hidrocarbonado en cualquier proporción adecuada. En algunas realizaciones, la relación de la masa de carbono dentro del material hidrocarbonado a la masa de carbono en las olefinas en una mezcla de material hidrocarbonado y olefinas que ha de ser sometida a reacción está entre 2:1 y 20:1, entre 3:1 y 10:1, o entre 4:1 y 5:1.

El reactor se hace funcionar a temperaturas entre 500 °C y 1.000 °C, entre 525 °C y 800 °C, entre 550 °C y 700 °C, o entre 575 °C y 650 °C. En otras realizaciones, el reactor se puede hacer funcionar entre 500 °C y 600 °C. Sin desear estar ligados a ninguna teoría, unas temperaturas de operación relativamente altas pueden afectar a la cinética de las reacciones de tal modo que se forman los productos de reacción deseados y/o se inhibe o reduce la formación de productos no deseados. La FIGURA 10 incluye un gráfico del rendimiento de carbono de varios productos en función de la temperatura del reactor para la pirólisis catalítica de glucosa con catalizador ZSM-5 en una realización particular. Obsérvese que en la realización ejemplar de la FIGURA 10, el rendimiento de compuestos aromáticos (indicado por triángulos macizos) aumenta con un aumento de temperatura de 400 °C a 800 °C. Además, la cantidad relativa de coque producido disminuye a medida que aumenta la temperatura de 400 °C a 800 °C.

Se hace funcionar a presiones de al menos aproximadamente 1 atm, al menos aproximadamente 2 atm, al menos aproximadamente 3 atm, o al menos aproximadamente 4 atm.

Los inventores han descubierto que en determinadas realizaciones resulta ventajoso calentar la corriente de alimentación (por ejemplo, un material hidrocarbonado gaseoso, un material hidrocarbonado sólido, una mezcla de un material hidrocarbonado sólido y cualquier olefina suplementaria y/o un catalizador sólido, etc.) a una velocidad relativamente rápida a medida que entra en el reactor. Las altas velocidades de calentamiento pueden ser ventajosas por varias razones. Por ejemplo, las altas velocidades de calentamiento pueden mejorar la tasa de transferencia de masa de los reactivos desde la biomasa sólida a granel a los sitios del reactivo catalítico. Esto puede, por ejemplo, facilitar la introducción de compuestos orgánicos volátiles formados durante la pirólisis del material hidrocarbonado en el catalizador antes de que el material hidrocarbonado se descomponga térmicamente por completo en productos generalmente no deseados (por ejemplo, coque). Además, las altas velocidades de calentamiento pueden reducir la cantidad de tiempo que los reactivos están expuestos a temperaturas intermedias (es decir, temperaturas entre la temperatura de la alimentación y la temperatura de reacción deseada). La exposición prolongada de los reactivos a temperaturas intermedias puede conducir a la formación de productos no deseables a través de vías de descomposición y/o reacción no deseables. Los ejemplos de velocidades de calentamiento adecuadas para calentar la corriente de alimentación cuando la corriente de alimentación entra en el reactor incluyen, por ejemplo, más de aproximadamente 50 °C/s. En algunos casos, la corriente de alimentación se puede calentar a una velocidad de calentamiento entre 500 °C/s y 1.000 °C/s. En algunas realizaciones, la velocidad de calentamiento para calentar la corriente de alimentación al entrar en el reactor puede estar entre 50 °C/s y 1.000 °C/s, o entre 50 °C/s y 400 °C/s.

En algunas realizaciones, la velocidad espacial normalizada con respecto a la masa del material hidrocarbonado se puede seleccionar para producir selectivamente un conjunto ordenado deseado de productos de hidrocarburo fluidos.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "velocidad espacial normalizada con respecto a la masa" se define como el caudal másico del material hidrocarbonado al interior del reactor (por ejemplo, medido en g/h) dividido por la masa de catalizador en el reactor (por ejemplo, medida en g) y tiene unidades de tiempo inverso. La velocidad espacial normalizada con respecto a la masa del material hidrocarbonado en un reactor se puede calcular usando diferentes métodos en función del tipo de reactor que esté siendo utilizado. Por ejemplo, en los sistemas que emplean reactores discontinuos o semidiscontinuos, el material hidrocarbonado no tiene una velocidad espacial normalizada con respecto a la masa. En caso de sistemas en los que el catalizador se introduce en el reactor y/o se saca del mismo durante la reacción (por ejemplo, reactores de lecho fluidizado circulante), la velocidad espacial normalizada con respecto a la masa se puede determinar calculando la cantidad media de catalizador dentro del volumen del reactor a lo largo de un período de operación (por ejemplo, operación en régimen permanente).

En las realizaciones descritas en la presente memoria se puede utilizar cualquier velocidad espacial normalizada con respecto a la masa. En algunas realizaciones se puede emplear una velocidad espacial normalizada con respecto a la masa entre $0,01 \text{ horas}^{-1}$ y 10 horas^{-1} . Algunas realizaciones comprenden variar la velocidad espacial normalizada con respecto a la masa del material hidrocarbonado para producir selectivamente diferentes productos de hidrocarburo fluidos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la variación de la velocidad espacial normalizada con respecto a la masa del material hidrocarbonado puede controlar las cantidades relativas de compuestos aromáticos y olefínicos en el producto de reacción. Por ejemplo, se pueden usar velocidades espaciales normalizadas con respecto a la masa relativamente bajas para producir una cantidad relativamente mayor de compuestos aromáticos que de olefinas. Se pueden usar velocidades espaciales normalizadas con respecto a la masa relativamente altas para producir una cantidad relativamente mayor de olefinas que de compuestos aromáticos. En algunas realizaciones, el material hidrocarbonado sólido se proporciona en un reactor de lecho fluidizado a una velocidad espacial normalizada con respecto a la masa entre $0,1 \text{ horas}^{-1}$ y 10 horas^{-1} para producir selectivamente compuestos olefínicos, o entre $0,01 \text{ horas}^{-1}$ y $0,1 \text{ horas}^{-1}$ para producir selectivamente compuestos aromáticos.

En algunos casos resulta beneficioso controlar el tiempo de residencia del material hidrocarbonado (por ejemplo, un material hidrocarbonado sólido) en el reactor y/o bajo un conjunto definido de condiciones de reacción (es decir, condiciones en las que el material hidrocarbonado puede ser sometido a pirólisis en un sistema de reactor dado). En sistemas de flujo continuo, el tiempo de residencia del material hidrocarbonado en el reactor se define como la cantidad de tiempo que están en el reactor el material hidrocarbonado y los productos de reacción que se forman a partir del mismo (excluyendo los productos que se acumulan en el reactor tales como, por ejemplo, el coque depositado sobre el catalizador). El tiempo de residencia del material hidrocarbonado en un reactor se puede calcular usando diferentes métodos en función del tipo de reactor que esté siendo utilizado.

En algunos casos, por ejemplo, en determinados reactores de lecho fluidizado, la(s) corriente(s) de alimentación del reactor puede(n) incluir corriente(s) de alimentación que comprende(n) materiales auxiliares (es decir, materias distintas de los materiales hidrocarbonados y/o las olefinas). Por ejemplo, en determinados casos en los que se utilizan lechos fluidizados como reactores, la corriente de alimentación puede comprender fluido(s) de fluidización. En los casos en los que se utilizan lechos fluidizados circulantes, se pueden suministrar/reciclar al reactor tanto catalizador como fluido de fluidización. En algunos casos, los materiales auxiliares pueden comprender contaminantes arrastrados en el material hidrocarbonado. En esos casos, el tiempo de residencia del material hidrocarbonado en el reactor se puede determinar como el volumen del reactor dividido por el caudal volumétrico del material hidrocarbonado y los gases del producto de reacción que salen del reactor como en la situación de lecho empaquetado arriba descrita; sin embargo, dado que puede no ser práctico determinar directamente el caudal del material hidrocarbonado y los gases del producto de reacción que salen del reactor, el caudal volumétrico del material hidrocarbonado y los gases del producto de reacción que salen del reactor se puede estimar restando el caudal volumétrico de alimentación de los materiales auxiliares (por ejemplo, fluido de fluidización, catalizador, contaminantes, etc.) en el reactor del caudal volumétrico total de la(s) corriente(s) de gas que sale(n) del reactor.

En algunas realizaciones, el tiempo de residencia de un material (por ejemplo, un material hidrocarbonado o cualquier otro material de alimentación adecuado) en el reactor es de al menos aproximadamente 2 segundos. En algunos casos, el tiempo de residencia de un material (por ejemplo, un material hidrocarbonado o cualquier otro material de alimentación adecuado) en el reactor es de 2 segundos a 480 segundos. Los estudios previos de "pirólisis rápida" han empleado, en muchos casos, sistemas con tiempos de residencia de material de alimentación (por ejemplo, material hidrocarbonado) muy cortos (por ejemplo, menos de 2 segundos). Sin embargo, los inventores han descubierto que, en algunos casos, el uso de tiempos de residencia relativamente más largos deja un tiempo adecuado para reacciones químicas adicionales con el fin de formar productos deseables. Se pueden lograr tiempos de residencia largos, por ejemplo, aumentando el volumen del reactor y/o reduciendo el caudal volumétrico de los materiales hidrocarbonados. No obstante, se ha de entender que en algunas realizaciones descritas en la presente memoria, el tiempo de residencia del material de alimentación (por ejemplo, material hidrocarbonado) puede ser relativamente más corto, por ejemplo, menos de aproximadamente 2 segundos o menos de aproximadamente 1 segundo.

En ciertos casos en los que se usan reactores de lecho fluidizado, el material de alimentación (por ejemplo, un material hidrocarbonado sólido) en el reactor puede ser fluidizado por el flujo de una corriente de fluido a través del reactor. En la realización ejemplar de la FIGURA 1 se utiliza una corriente 44 de fluido para fluidizar el material de alimentación en el reactor 20. Se puede suministrar fluido a la corriente de fluido desde una fuente 24 de fluido y/o desde las corrientes de producto del reactor a través de un compresor 26 (que se describirá con mayor detalle más abajo). Tal

como se usa en la presente memoria, el término "fluido" significa un material generalmente en estado líquido, supercrítico o gaseoso. No obstante, los fluidos también pueden contener sólidos tales como, por ejemplo, partículas en suspensión o coloidales. En algunas realizaciones puede resultar ventajoso controlar el tiempo de residencia del fluido de fluidización en el reactor. El tiempo de residencia del fluido de fluidización se define como el volumen del reactor dividido por el caudal volumétrico del fluido de fluidización. En algunos casos, el tiempo de residencia del fluido de fluidización puede ser de 2 segundos a 480 segundos.

Los fluidos de fluidización adecuados que se pueden utilizar en esta invención incluyen, por ejemplo, gases inertes (por ejemplo, helio, argón, neón, etc.), hidrógeno, nitrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, entre otros.

Tal como se muestra en la realización ilustrativa de la FIGURA 1, los productos (por ejemplo, productos de hidrocarburo fluidos) formados durante la reacción del material hidrocarbonado salen del reactor a través de una corriente 30 de producto. Además de los productos de reacción, en algunos casos la corriente de producto puede comprender material hidrocarbonado, fluido de fluidización y/o catalizador sin reaccionar. En un conjunto de realizaciones, el producto o los productos de reacción deseados (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos líquidos, hidrocarburos olefinicos, productos gaseosos, etc.) se pueden recuperar de una corriente efluente del reactor.

Al menos una parte de las olefinas en la corriente 30 de producto de hidrocarburo fluido se separa del resto de la corriente de producto para producir una corriente 100 de reciclado, que comprende al menos una parte de las olefinas separadas, y corriente 31A de producto. La separación de olefinas de productos de hidrocarburo fluidos se puede realizar mediante un reciclador 102 de olefinas. Si bien el reciclador de olefinas se muestra situado directamente aguas abajo del reactor 20 en la FIGURA 1, se ha de entender que el reciclador de olefinas se puede situar en cualquier punto aguas abajo del reactor, y la separación de olefinas de otros productos de hidrocarburo fluidos se puede realizar potencialmente en cualquiera de una variedad de puntos después de que se hayan producido los productos de hidrocarburo fluidos. Además, si bien en la FIGURA 1 la corriente 100 de reciclado se ilustra combinada con la corriente 10 de alimentación aguas arriba del secador 14, se ha de entender que la corriente 100 de reciclado se podría combinar alternativamente con la corriente 10 de alimentación aguas abajo del secador 14 y/o del triturador 16, suministrar directamente al reactor 20 y/o combinar con cualquiera de las corrientes (por ejemplo, 34, 42, 44, 46 y/o 47) de catalizador descritas con mayor detalle más abajo.

Los expertos comunes en la técnica conocen métodos adecuados para la separación de olefinas de otros productos de hidrocarburo fluidos. Por ejemplo, las olefinas se pueden separar de otros productos de hidrocarburo fluidos enfriando la corriente 30 de producto a una temperatura que se encuentra entre los puntos de ebullición de las olefinas y los otros productos de hidrocarburo fluidos. Opcionalmente, el reciclador 102 de olefinas puede comprender un separador de múltiples etapas. Por ejemplo, el reciclador de olefinas puede comprender un primer separador que separa directamente los productos gaseosos (incluyendo olefinas) de los productos líquidos (por ejemplo, compuestos aromáticos de alto punto de ebullición como benceno, tolueno, xileno, etc.) y un segundo separador que separa al menos una parte de las olefinas de otros productos gaseosos (por ejemplo, compuestos aromáticos gaseosos, CO₂, CO, etc.). Los métodos y/o condiciones usados para realizar la separación pueden depender de las cantidades relativas y los tipos de compuestos presentes en la corriente de productos de hidrocarburo fluidos, y un experto común en la técnica será capaz de seleccionar un método y las condiciones adecuadas para lograr una separación dada por medio de la orientación proporcionada en este documento.

En algunas realizaciones se puede incorporar un reactor 104 de producto opcional en el proceso. El reactor de producto se puede usar, por ejemplo, para convertir uno o más de los productos de hidrocarburo fluidos (por ejemplo, olefinas, compuestos aromáticos, etc.) de la corriente 31A de producto en otro u otros productos (salida como corriente 31B en la FIGURA 1). En algunos casos, el reactor de producto puede contener un catalizador (por ejemplo, un catalizador de zeolita) que se puede usar para realizar una o más reacciones catalíticas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el reactor de producto se puede usar para oligomerizar (por ejemplo, mediante el uso de un catalizador) uno o más productos olefinicos con el fin de producir uno o más productos aromáticos. Como otro ejemplo, el reactor de producto se puede usar para realizar una reacción de carbonilación que implica compuestos aromáticos (por ejemplo, carbonilación de etileno a acrileno mediante la adición de monóxido de carbono y agua). Un experto común en la técnica es capaz de seleccionar tipos y/o condiciones de reactor apropiados para realizar dichas reacciones. Si bien en la FIGURA 1 el reactor 104 de producto opcional se muestra situado directamente aguas abajo del reciclador 102 de olefinas, se ha de entender que el reciclador de olefinas se puede situar en cualquier punto aguas abajo del reactor (por ejemplo, el reactor 20 en la FIGURA 1), y la reacción de olefinas, compuestos aromáticos u otros productos de hidrocarburo fluidos se puede realizar potencialmente en cualquiera de una variedad de puntos después de que se hayan producido los productos de hidrocarburo fluidos.

Tal como se muestra en la realización ilustrativa de la FIGURA 1, la corriente 31B (o 31A) de producto se puede suministrar a un separador 32 de sólidos opcional. En algunos casos, el separador de sólidos se puede usar para separar los productos de reacción del catalizador (por ejemplo, catalizador desactivado al menos parcialmente) presente en la corriente de producto. Además, en algunos casos, el separador de sólidos se puede usar para eliminar el coque y/o las cenizas del catalizador. En algunas realizaciones, el separador de sólidos puede comprender una corriente 33 de purga opcional, que se puede usar para purgar coque, cenizas y/o catalizador del separador de sólidos.

El equipo necesario para lograr la separación de sólidos y/o las etapas de eliminación de coque puede ser diseñado fácilmente por un experto común en la técnica. Por ejemplo, en un conjunto de realizaciones, el separador de sólidos puede incluir un recipiente que comprende un material de malla que define una parte de retención y una parte de permeado del recipiente. La malla puede servir para retener el catalizador dentro de la parte de retención mientras permite que el producto de reacción pase a la parte de permeado. El catalizador puede salir del separador de sólidos a través de un acceso en el lado de retención de la malla, mientras que el producto de reacción puede salir por un acceso en el lado del permeado de la malla. En *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (en línea), Vol. 11, Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, c2001-, páginas 700-734; y C. D. Cooper y F. C. Alley. *Air Pollution Control, A Design Approach*. Segunda Ed. Prospect Heights, Illinois: Waveland Press, Inc. c1994, páginas 127-149 se describen con más detalle otros ejemplos de separadores de sólidos y/o descoquizadores.

El separador de sólidos puede funcionar a cualquier temperatura adecuada. En algunas realizaciones, el separador de sólidos puede funcionar a temperaturas elevadas. Los inventores han descubierto que, para determinadas reacciones, el uso de temperaturas elevadas en el separador de sólidos puede permitir una reformación y/o reacción adicional de los compuestos del reactor. Esto puede permitir una mayor formación de productos deseables. Sin desear estar ligados a ninguna teoría, las temperaturas elevadas en el separador de sólidos pueden proporcionar suficiente energía para impulsar reacciones de reformación endotérmica. El separador de sólidos puede funcionar a una temperatura entre 600 °C y 800 °C, por ejemplo. En algunos casos puede resultar beneficioso controlar el tiempo de residencia del catalizador en el separador de sólidos. El tiempo de residencia del catalizador en el separador de sólidos se define como el volumen del separador de sólidos dividido por el caudal volumétrico del catalizador a través del separador de sólidos. En algunos casos pueden ser deseables tiempos de residencia relativamente largos del catalizador en el separador de sólidos para facilitar la eliminación de cantidades suficientes de cenizas, coque y/u otros productos no deseables del catalizador. Además, los inventores han descubierto que empleando tiempos de residencia relativamente largos del catalizador en el separador de sólidos, los productos de pirólisis se pueden someter a reacción adicional para producir productos deseables. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia y la temperatura en el separador de sólidos se seleccionan conjuntamente de modo que se produzca una corriente de producto deseada. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia del catalizador en el separador de sólidos es de al menos 1 segundo hasta al menos 240 segundos. Los expertos en la técnica conocen métodos para controlar el tiempo de residencia del catalizador en el separador de sólidos. Por ejemplo, en algunos casos, la pared interior del separador de sólidos puede comprender deflectores que sirven para restringir el flujo de catalizador a través del separador de sólidos y/o aumentar la longitud del recorrido del flujo de fluido en el separador de sólidos. Adicional o alternativamente, el tiempo de residencia del catalizador en el separador de sólidos se puede controlar controlando el caudal del catalizador a través del separador de sólidos (por ejemplo, controlando el caudal del fluido de fluidización a través del reactor).

El separador de sólidos puede tener cualquier tamaño adecuado. Por ejemplo, el separador de sólidos puede tener un volumen entre 0,1-1 l, 1-50 l, 50-100 l, 100-250 l, 250-500 l, 500-1.000 l, 1.000-5.000 l, 5.000-10.000 l, o 10.000-50.000 l. En algunos casos, el separador de sólidos tiene un volumen mayor que aproximadamente 1 l o, en otros casos, mayor que aproximadamente 10 l, 50 l, 100 l, 250 l, 500 l, 1.000 l o 10.000 l. También son posibles volúmenes de separador de sólidos mayores que 50.000 l. El separador de sólidos puede ser cilíndrico, esférico o tener cualquier otra forma y puede ser circulante o no circulante. En algunas realizaciones, el separador de sólidos puede comprender un recipiente u otra unidad operativa similar a la utilizada para uno o más de los reactores utilizados en el proceso. El flujo del catalizador en el separador de sólidos puede comprender cualquier geometría adecuada. Por ejemplo, el recorrido de flujo puede ser sustancialmente recto. En algunos casos, el separador de sólidos puede comprender un canal de flujo con forma serpenteante, sinuosa, helicoidal o con cualquier otra forma adecuada. La relación de la longitud del recorrido de flujo del separador de sólidos (o, en determinadas realizaciones, la longitud del recorrido del catalizador a través del separador de sólidos) al diámetro medio del canal del separador de sólidos puede comprender cualquier relación adecuada. En algunos casos, la relación puede ser de al menos 2:1, al menos 5:1, al menos 10:1, al menos 50:1, al menos 100:1 o mayor.

Los parámetros resumidos más arriba se pueden utilizar en cualquier combinación adecuada para producir productos de reacción deseables (por ejemplo, compuestos aromáticos y/u olefínicos) y/o rendimientos favorables o componentes particulares. Por ejemplo, el uso de tiempos de residencia prolongados se puede combinar con el uso de un reactor de lecho fluidizado circulante o turbulento para procesar material hidrocarbonado sólido. En algunas realizaciones, en el separador de sólidos se pueden utilizar temperaturas relativamente altas (por ejemplo, al menos 500 °C) y tiempos de residencia prolongados (por ejemplo, al menos aproximadamente 1 segundo, al menos aproximadamente 5 segundos, al menos aproximadamente 10 segundos, al menos aproximadamente 30 segundos, al menos aproximadamente 60 segundos, al menos aproximadamente 120 segundos, al menos aproximadamente 240 segundos, al menos aproximadamente 300 segundos, al menos aproximadamente 600 segundos, o al menos aproximadamente 1.200 segundos, etc.) después de pirolizar un material hidrocarbonado sólido en el reactor. En otras realizaciones se pueden usar velocidades espaciales normalizadas con respecto a la masa relativamente bajas (por ejemplo, menos de aproximadamente 0,1 horas⁻¹) para producir una cantidad relativamente mayor de compuestos aromáticos que de olefinas en un reactor de lecho fluidizado, por ejemplo, al menos aproximadamente un 6% o más de compuestos aromáticos. Se pueden usar velocidades espaciales normalizadas con respecto a la masa relativamente altas (por ejemplo, al menos aproximadamente 0,1 horas⁻¹) para producir una cantidad relativamente mayor de olefinas que de compuestos aromáticos en un reactor de lecho fluidizado, por ejemplo al menos

aproximadamente un 3% en peso, al menos aproximadamente un 6% en peso, al menos aproximadamente un 10% en peso, al menos aproximadamente un 15% en peso, o al menos aproximadamente un 20% en peso de olefinas). En otro conjunto de realizaciones, un material hidrocarbonado sólido y un catalizador de zeolita que comprende una relación molar grande de sílice a alúmina (por ejemplo, al menos aproximadamente 30) se pueden calentar en un reactor a alta velocidad (por ejemplo, superior a aproximadamente 500 °C/s). En algunos casos, un catalizador y un material hidrocarbonado sólido se pueden suministrar a un reactor en una relación en masa de al menos aproximadamente 0,5:1 y calentar a una temperatura, por ejemplo, entre 500 °C y 1.000 °C. En algunos casos, un catalizador y un material hidrocarbonado sólido se pueden suministrar a un reactor en una relación en masa de al menos aproximadamente 0,5:1 de manera que la mezcla tenga un tiempo de residencia relativamente largo (por ejemplo, al menos aproximadamente 5 segundos). En otro conjunto más de realizaciones se puede usar un tiempo de residencia del fluido de fluidización relativamente alto (por ejemplo, al menos aproximadamente 5 segundos) y una temperatura del reactor relativamente alta (por ejemplo, entre 500 °C y 1.000 °C).

Tal como se ha mencionado anteriormente, el separador de sólidos puede no ser necesario en todas las realizaciones. Por ejemplo, para situaciones en las que se emplean reactores catalíticos de lecho fijo, el catalizador puede quedar retenido dentro del reactor y los productos de reacción pueden salir del reactor sustancialmente libres de catalizador, eliminando así la necesidad de una etapa de separación independiente.

En el conjunto de realizaciones ilustrado en la FIGURA 1, el catalizador separado puede salir del separador de sólidos a través de la corriente 34. En algunos casos, el catalizador que sale del separador puede estar desactivado al menos parcialmente. En algunas realizaciones, el catalizador separado se puede suministrar a un regenerador 36 en el que se puede reactivar cualquier catalizador que haya sido desactivado al menos parcialmente. En algunas realizaciones, el regenerador puede comprender una corriente de purga 37 opcional, que puede utilizarse para purgar coque, cenizas y/o catalizador del regenerador. Los expertos en la técnica conocen bien métodos para activar el catalizador, por ejemplo tal como se describe en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (en línea), Vol. 5, Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, c2001-, páginas 255-322.

En un conjunto de realizaciones se suministra un agente oxidante al regenerador a través de una corriente 38, por ejemplo tal como se muestra en la FIGURA 1. El agente oxidante puede provenir de cualquier fuente incluyendo, por ejemplo, un tanque de oxígeno, aire atmosférico, vapor, entre otros. En el regenerador, el catalizador se reactiva sometiendo a reacción el catalizador con el agente oxidante. En algunos casos, el catalizador desactivado puede comprender carbono residual y/o coque, que se pueden eliminar mediante reacción con el agente oxidante en el regenerador. El regenerador de la FIGURA 1 comprende una corriente 40 de ventilación que puede incluir productos de reacción de regeneración, agente oxidante residual, etc.

El regenerador puede ser de cualquier tamaño adecuado arriba mencionado en relación con el reactor o el separador de sólidos. Además, en algunos casos el regenerador puede funcionar a temperaturas elevadas (por ejemplo, al menos aproximadamente 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C o más). El tiempo de residencia del catalizador en el regenerador también se puede controlar usando métodos conocidos por los expertos en la técnica, incluidos los que se resumen más arriba. En algunos casos, el caudal másico del catalizador a través del regenerador se acoplará al caudal o a los caudales en el reactor y/o en el separador de sólidos con el fin de preservar el equilibrio de masas en el sistema.

Tal como se muestra en la realización ilustrativa de la FIGURA 1, el catalizador regenerado puede salir del regenerador a través de la corriente 42. El catalizador regenerado se puede reciclar de nuevo al reactor a través de la corriente 47 de reciclado. En algunos casos se puede perder catalizador del sistema durante la operación. En algunos de estos y otros casos se puede añadir al sistema un catalizador de "reposición" adicional a través de una corriente 46 de reposición. Tal como se muestra ilustrativamente en la FIGURA 1, el catalizador regenerado y el catalizador de reposición se pueden suministrar al reactor con el fluido de fluidización a través de la corriente 47 de reciclado, aunque en otras realizaciones el catalizador y el fluido de fluidización se pueden suministrar al reactor a través de corrientes separadas.

Con referencia de nuevo al separador 32 de sólidos en la FIGURA 1, los productos de reacción (por ejemplo, productos de hidrocarburo fluidos) salen del separador de sólidos a través de la corriente 48. En algunos casos, una fracción de la corriente 48 se puede purgar a través de la corriente 60 de purga. El contenido de la corriente de purga se puede suministrar a una cámara de combustión o un reactor de conversión de agua-gas, por ejemplo, para recuperar energía que de otro modo se perdería del sistema. En algunos casos, los productos de reacción en la corriente 48 se pueden suministrar a un condensador 50 opcional. El condensador puede comprender un intercambiador de calor que condensa al menos una parte del producto de reacción de un estado gaseoso a un estado líquido. El condensador se puede utilizar para separar los productos de reacción en fracciones gaseosas, líquidas y sólidas. El funcionamiento de los condensadores es bien conocido por los expertos en la técnica. En *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Sección 11: "Heat Transfer Equipment." 8ª edición Nueva York: McGraw-Hill, c2008 se describen ejemplos de condensadores de forma más detallada.

En algunas realizaciones, el condensador también puede utilizar un cambio de presión para condensar partes de la corriente de producto. En la FIGURA 1, la corriente 54 puede comprender la fracción líquida de los productos de reacción (por ejemplo agua, compuestos aromáticos, compuestos olefinicos, etc.), y la corriente 74 puede comprender

la fracción gaseosa de los productos de reacción (por ejemplo CO, CO₂, H₂, etc.). En algunas realizaciones, la fracción gaseosa se puede suministrar a un sistema 70 de recuperación de vapor. El sistema de recuperación de vapor se puede usar, por ejemplo, para recuperar los vapores deseables dentro de la corriente 74 y transportarlos a través de la corriente 72. Además, la corriente 76 puede ser utilizada para transportar CO, CO₂ y/u otros gases no recuperables del sistema de recuperación de vapor. Se ha de señalar que, en algunas realizaciones, el sistema de recuperación de vapor opcional se puede situar en otros lugares. Por ejemplo, en algunas realizaciones se puede situar un sistema de recuperación de vapor aguas abajo de la corriente 54 de purga. Un experto en la técnica puede seleccionar un emplazamiento apropiado para un sistema de recuperación de vapor.

Otros productos (por ejemplo, el exceso de gas) se pueden transportar a un compresor 26 opcional a través de la corriente 56, donde se pueden comprimir y utilizar como gas de fluidización en el reactor (corriente 22) y/o donde pueden ayudar en el transporte del material hidrocarbonado al reactor (corrientes 58). En algunos casos, la fracción líquida se puede procesar adicionalmente, por ejemplo para separar la fase acuosa de la fase orgánica, para separar compuestos individuales, etc.

Se ha de entender que, si bien el conjunto de realizaciones descrito mediante la FIGURA 1 incluye un reactor, un separador de sólidos, un regenerador, un condensador, etc., no todas las realizaciones implicarán el uso de estos elementos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la corriente de alimentación se puede suministrar a un reactor catalítico de lecho fijo y someter a reacción, y los productos de reacción se pueden recoger directamente del reactor y enfriar sin el uso de un condensador dedicado. En algunos casos, si bien se pueden utilizar como parte del proceso un secador, un sistema de trituración, un separador de sólidos, un regenerador, un condensador y/o un compresor, uno o más de estos elementos pueden comprender unidades independientes no conectadas en cuanto a los fluidos y/o de forma integral al reactor. Otras realizaciones pueden no incluir uno o más del secador, el sistema de trituración, el separador de sólidos, el regenerador, el condensador y/o el compresor. En algunas realizaciones, el producto o los productos de reacción deseados (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos líquidos, hidrocarburos olefinicos, productos gaseosos, etc.) se pueden recuperar en cualquier punto del proceso de producción (por ejemplo, después de pasar por el reactor, después de la separación, después de condensación, etc.).

En algunas realizaciones, un proceso de la invención puede implicar el uso de más de un reactor. Por ejemplo, se pueden conectar múltiples reactores en comunicación de fluido entre sí, por ejemplo para operar en serie y/o en paralelo, tal como se muestra en la realización ejemplar de la FIGURA 7. El proceso comprende proporcionar un material hidrocarbonado en un primer reactor y pirolizar, dentro del primer reactor, al menos una parte del material hidrocarbonado en condiciones de reacción suficientes para producir uno o más productos de pirólisis. Se proporciona un catalizador de zeolita al primer reactor, y al menos una parte del uno o más productos de pirólisis en el primer reactor se someten a reacción de forma catalítica usando el catalizador en condiciones de reacción suficientes para producir uno o más productos de hidrocarburo fluidos. El proceso puede comprender además someter a reacción de forma catalítica al menos una parte del uno o más productos de pirólisis en un segundo reactor usando un catalizador en condiciones de reacción suficientes para producir uno o más productos de hidrocarburo fluidos. En algunos casos, después de someter a reacción de forma catalítica al menos una parte del producto o los productos de pirólisis en el segundo reactor, el proceso puede comprender una etapa consistente en someter a reacción adicional, dentro del segundo reactor, al menos una parte del producto o los productos de hidrocarburo fluidos del primer reactor para producir otro u otros productos de hidrocarburo.

En la FIGURA 7, el producto de reacción del reactor 20 se transporta a un segundo reactor 20'. Los expertos en la técnica están familiarizados con el uso de sistemas de reactores múltiples para la pirólisis de material orgánico para producir productos orgánicos, y dichos sistemas son conocidos en la técnica. Si bien la FIGURA 7 ilustra un conjunto de realizaciones en las que los reactores están en comunicación de fluido entre sí, en algunos casos los dos reactores pueden no estar en comunicación de fluido. Por ejemplo, se puede usar un primer reactor para producir un primer producto de reacción que se puede transportar a una instalación separada para someterlo a reacción en un segundo reactor. En algunos casos, una composición que comprende material hidrocarbonado con un catalizador de zeolita se calienta en un primer reactor, y al menos una parte del material hidrocarbonado se puede pirolizar para producir un producto de pirólisis (y opcionalmente catalizador desactivado al menos parcialmente). El primer producto de pirólisis puede estar en forma de un líquido y/o un gas. La composición que comprende el primer producto de pirólisis se puede calentar después en un segundo reactor, que puede estar o no en comunicación de fluido con el primer reactor. Después de la etapa de calentamiento en el segundo reactor, se puede recoger un segundo producto de pirólisis del segundo reactor. El segundo producto de pirólisis puede estar en forma de un líquido y/o un gas. La composición que comprende material hidrocarbonado que se suministra al primer reactor comprende una mezcla de un material hidrocarbonado sólido y un catalizador sólido. El primer producto de pirólisis producido procedente del primer reactor puede ser diferente en composición química, cantidad, estado (por ejemplo, un fluido frente a un gas) que el segundo producto de pirólisis. Por ejemplo, el primer producto de pirólisis puede incluir sustancialmente un líquido, mientras que el segundo producto de pirólisis puede incluir sustancialmente un gas. En otro ejemplo, el primer producto de pirólisis incluye un producto fluido (por ejemplo, un bioaceite, azúcar) y el segundo producto de pirólisis comprende una cantidad relativamente mayor de compuestos aromáticos que el primer producto de pirólisis. En algunos casos, el primer producto de pirólisis incluye un producto fluido (que incluye, por ejemplo, compuestos aromáticos) y el segundo producto de pirólisis comprende una cantidad relativamente mayor de olefinas que el primer producto de pirólisis. En otro ejemplo más, el primer producto de pirólisis incluye un producto fluido (por ejemplo, un bioaceite,

azúcar) y el segundo producto de pirólisis comprende una cantidad relativamente mayor de compuestos aromáticos oxigenados que el primer producto de pirólisis.

Uno o más de los reactores en una configuración de reactores múltiples puede consistir en un reactor de lecho fluidizado (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado circulante, un reactor de lecho fluidizado turbulento, etc.). Por ejemplo, en un conjunto de realizaciones, el primer reactor consiste en un reactor de lecho fluidizado circulante o un reactor de lecho fluidizado turbulento, y el segundo reactor consiste en un reactor de lecho fluidizado circulante o un reactor de lecho fluidizado turbulento en comunicación de fluido con el primer reactor. Además, la configuración de reactores múltiples puede incluir cualquiera de las etapas y/o equipos de procesamiento adicionales mencionados en la presente memoria (por ejemplo, un separador de sólidos, un regenerador, un condensador, etc.). Los reactores y/o equipos de procesamiento adicionales se pueden hacer funcionar usando cualquiera de los parámetros de procesamiento (por ejemplo, temperaturas, tiempos de residencia, etc.) mencionados en la presente memoria.

El material hidrocarbonado útil en el contexto de esta invención puede comprender, por ejemplo, un componente como xilitol, glucosa (por ejemplo, α -D-glucosa, β -D-glucosa), celobiosa, celulosa, hemicelulosa, lignina, bagazo de caña de azúcar, glucosa, madera y rastrojo de maíz junto con productos de pirólisis de los mismos y combinaciones de dichos componentes y/o sus productos de pirólisis. Otros ejemplos de materiales hidrocarbonados incluyen, por ejemplo, residuos de plástico, plásticos reciclados, residuos sólidos agrícolas y urbanos, residuos de alimentos, residuos animales, carbohidratos, materiales lignocelulósicos (por ejemplo, astillas o virutas de madera, biomasa lignocelulósica, etc.), o combinaciones de los mismos, entre otros. Las FIGURAS 8A y 8B incluyen gráficos de distribución de productos para diversos alimentos hidrocarbonados, incluido bagazo de caña de azúcar, glucosa, madera y rastrojo de maíz. En las realizaciones ilustradas en la FIGURA 8A, todas las materias primas ensayadas produjeron rendimientos de compuestos aromáticos relativamente altos (por ejemplo, rendimientos de carbono superiores a un 20% (equivalente a rendimientos en peso superiores a aproximadamente un 8%)). Usando una alimentación de glucosa en este conjunto de realizaciones se produjeron rendimientos de carbono superiores a un 40% (equivalentes a rendimientos en peso superiores a aproximadamente un 18,5%). La FIGURA 8B incluye un gráfico de selectividad de compuestos aromáticos para diversas materias primas hidrocarbonadas. Las especies aromáticas incluidas en la FIGURA 8B son benceno, tolueno, etil-benceno y xilenos, metil-etil-benceno y trimetil-benceno, indanos y naftalenos.

Tal como se demuestra en la presente memoria, la elección de materiales hidrocarbonados y catalizadores se puede utilizar para variar la composición del producto de hidrocarburo fluido resultante. Por ejemplo, se puede utilizar una amplia gama de materiales hidrocarbonados (por ejemplo, sin limitación, glucosa, celulosa, celobiosa, xilitol, etc.) para la producción de naftalenos. En otro ejemplo se pueden utilizar determinados materiales hidrocarbonados (por ejemplo, celulosa) para la producción selectiva de tolueno. Alternativamente, sin limitación, cuando un material hidrocarbonado comprende glucosa, se puede utilizar el ajuste de una relación en masa del catalizador a la glucosa de la composición de alimentación para variar la producción de compuestos oxigenados identificables (por ejemplo, compuestos aromáticos oxigenados). La relación en masa del catalizador a la glucosa en la composición de alimentación se puede ajustar aumentando o disminuyendo la cantidad de catalizador suministrado al reactor en relación con la cantidad de glucosa suministrada al reactor. Algunos de estos y otros compuestos se pueden aislar como productos químicos especiales para su posterior reacción o incorporar en el procesamiento de biocombustible posterior. En otras realizaciones determinadas, un material hidrocarbonado puede comprender un producto de pirólisis de lignina tal como, por ejemplo, éter bencil fenílico. La pirólisis de este y otros compuestos se puede utilizar para producir una variedad de compuestos aromáticos para su uso como aditivos de combustible o productos químicos básicos. Independientemente de los materiales hidrocarbonados iniciales o los productos de pirólisis resultantes, los procesos descritos en la presente memoria pueden incluir opcionalmente la hidrogenación de diversos compuestos insaturados o aromáticos para producir productos de hidrogenación que se pueden utilizar como biocombustibles o incorporar en la producción de biocombustibles.

Tal como se ha descrito más arriba, el material hidrocarbonado en la composición de alimentación puede comprender un sólido, un líquido y/o un gas. En casos en los que el material hidrocarbonado incluye sólidos, los sólidos pueden tener cualquier tamaño adecuado. En algunos casos puede resultar ventajoso utilizar sólidos hidrocarbonados con tamaños de partícula relativamente pequeños. Los sólidos de partículas pequeñas pueden, en algunos casos, reaccionar más rápidamente que los sólidos más grandes debido a su relación de área superficial a volumen relativamente más alta en comparación con los sólidos más grandes. Además, los tamaños de partícula pequeños pueden permitir una transferencia de calor más eficiente dentro de cada partícula y/o dentro del volumen del reactor. Esto puede prevenir o reducir la formación de productos de reacción no deseados. Además, los tamaños de partícula pequeños pueden proporcionar un mayor contacto sólido-gas y sólido-sólido, lo que conduce a una mejor transferencia de calor y masa. En algunas realizaciones, el tamaño medio del material hidrocarbonado sólido es inferior a aproximadamente 5 mm, inferior a aproximadamente 2 mm, inferior a aproximadamente 1 mm, inferior a aproximadamente 500 micras, inferior a aproximadamente malla 60 (250 micras), inferior a aproximadamente malla 100 (149 micras), inferior a aproximadamente malla 140 (105 micras), inferior a aproximadamente malla 170 (88 micras), inferior a aproximadamente malla 200 (74 micras), inferior a aproximadamente malla 270 (53 micras), o inferior a aproximadamente malla 400 (37 micras), o menos.

En algunos casos, puede ser deseable emplear material de alimentación con un tamaño medio de partícula mayor que un valor mínimo con el fin de reducir la presión necesaria para pasar el material de alimentación hidrocarbonado

a través del reactor. Por ejemplo, en algunos casos puede ser deseable utilizar material hidrocarbonado sólido con un tamaño medio de partícula de al menos aproximadamente malla 400 (37 micras), al menos aproximadamente malla 270 (53 micras), al menos aproximadamente malla 200 (74 micras), al menos aproximadamente malla 170 (88 micras), al menos aproximadamente malla 140 (105 micras), al menos aproximadamente malla 100 (149 micras), al menos aproximadamente malla 60 (250 micras), al menos aproximadamente 500 micras, al menos aproximadamente 1 mm, al menos aproximadamente 2 mm, al menos aproximadamente 5 mm, o más.

Los componentes de catalizador de zeolita útiles en el contexto de esta invención se pueden seleccionar a partir de cualquier catalizador conocido en la técnica, o como entenderán los expertos en la técnica que conozcan esta invención. Funcionalmente, los catalizadores pueden estar limitados solo por la capacidad de dicho material para promover y/o efectuar la deshidratación, deshidrogenación, isomerización, transferencia de hidrógeno, aromatización, descarbonilación, descarboxilación, condensación aldólica y/o cualquier otra reacción o proceso asociado o relacionado con la pirólisis de un material hidrocarbonado. Los componentes de catalizador pueden considerarse ácidos, neutros o básicos, como entenderán los expertos en la técnica.

En algunos casos, las partículas de catalizador descritas en la presente memoria pueden comprender sólidos policristalinos (por ejemplo, partículas policristalinas). En algunas realizaciones, las partículas de catalizador también pueden comprender monocristales. En ciertos casos, las partículas pueden ser objetos físicos distintos y separados que son independientes. En otros casos, las partículas pueden comprender un aglomerado de una pluralidad de partículas individuales en contacto íntimo entre sí, al menos en ciertos puntos de su preparación y/o uso.

Un catalizador utilizado en realizaciones descritas la presente memoria (por ejemplo, en la corriente de alimentación, en el reactor, etc.) puede ser de cualquier tamaño adecuado. En algunos casos puede resultar ventajoso usar catalizadores que comprendan partículas de catalizador relativamente pequeñas, que, como se ha mencionado anteriormente, en ciertas realizaciones pueden tener la forma de objetos de catalizador más grandes que pueden estar compuestos por una pluralidad de partículas de catalizador aglomeradas. En algunas realizaciones, por ejemplo, el uso de partículas de catalizador pequeñas puede aumentar el grado en el que el material hidrocarbonado puede entrar en contacto con los sitios superficiales del catalizador debido, por ejemplo, a una mayor área superficial catalítica externa y a menores distancias de difusión a través del catalizador. En algunos casos, el tamaño del catalizador y/o el tamaño de partícula del catalizador se pueden elegir basándose por ejemplo, al menos en parte, en el tipo de flujo de fluido deseado y la vida útil del catalizador.

En algunas realizaciones, el diámetro medio (medido por análisis de tamizado convencional) de objetos de catalizador, que en determinados casos pueden comprender cada uno una única partícula de catalizador o en otros casos comprenden un aglomerado de una pluralidad de partículas, puede ser inferior a aproximadamente 5 mm, inferior a aproximadamente 2 mm, inferior a aproximadamente 1 mm, inferior a aproximadamente 500 micras, inferior a aproximadamente malla 60 (250 micras), inferior a aproximadamente malla 100 (149 micras), inferior a aproximadamente malla 140 (105 micras), inferior a aproximadamente malla 170 (88 micras), inferior a aproximadamente malla 200 (74 micras), inferior a aproximadamente malla 270 (53 micras), o inferior a aproximadamente malla 400 (37 micras), o menos.

En algunas realizaciones, los objetos de catalizador pueden ser o estar formados por partículas con una dimensión máxima en sección transversal inferior a aproximadamente 5 micras, inferior a aproximadamente 1 micra, inferior a aproximadamente 500 nm, inferior a aproximadamente 100 nm, entre 100 nm y 5 micras, entre 500 nm y 5 micras, entre 100 nm y 1 micra, o entre 500 nm y 1 micra. Tal como se ha señalado anteriormente, en ciertos casos, las partículas de catalizador con las dimensiones dentro de los intervalos recién indicados más arriba se pueden aglomerar para formar objetos de catalizador discretos que tienen dimensiones dentro de los intervalos indicados en el párrafo anterior. Tal como se utiliza aquí, la "dimensión máxima de sección transversal" de una partícula se refiere a la dimensión más grande entre dos límites de una partícula. Un experto en la técnica sería capaz de medir la dimensión máxima de la sección transversal de una partícula, por ejemplo, analizando una micrografía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de una preparación de catalizador. En realizaciones que comprenden partículas aglomeradas, las partículas deben considerarse por separado al determinar las dimensiones máximas de sección transversal. En este caso, la medición se realizaría estableciendo límites imaginarios entre cada una de las partículas aglomeradas y midiendo la dimensión máxima de sección transversal de las partículas individualizadas hipotéticas que resultan del establecimiento de dichos límites. Una cantidad relativamente grande de partículas dentro de un catalizador tiene unas dimensiones máximas de sección transversal que se encuentran dentro de un intervalo dado. Al menos aproximadamente un 50%, al menos aproximadamente un 75%, al menos aproximadamente un 90%, al menos aproximadamente un 95% o al menos aproximadamente un 99% de las partículas dentro de un catalizador tienen dimensiones máximas de sección transversal inferiores a aproximadamente 1 micra, inferiores a aproximadamente 500 nm, inferiores a aproximadamente 100 nm, entre 100 nm y 1 micra, o entre 500 nm y 1 micra.

Un porcentaje relativamente grande del volumen del catalizador puede estar ocupado por partículas con dimensiones máximas de sección transversal dentro de un intervalo específico. Al menos aproximadamente un 50%, al menos aproximadamente un 75%, al menos aproximadamente un 90%, al menos aproximadamente un 95% o al menos aproximadamente un 99% de la suma de los volúmenes de todo el catalizador utilizado está ocupado por partículas que tienen unas dimensiones máximas de sección transversal inferiores a aproximadamente 1 micra, inferiores a aproximadamente 500 nm, inferiores a aproximadamente 100 nm, entre 100 nm y 1 micra, o entre 500 nm y 1 micra.

En algunas realizaciones, las partículas dentro de un catalizador pueden tener sustancialmente el mismo tamaño. Por ejemplo, el catalizador puede comprender partículas con una distribución de dimensiones tal que la desviación estándar de las dimensiones máximas de sección transversal de las partículas no sea más de aproximadamente un 50%, no más de aproximadamente un 25%, no más de aproximadamente un 10%, no más de aproximadamente un 5%, no más de aproximadamente un 2% o no más de aproximadamente un 1% de las dimensiones máximas medias de sección transversal de las partículas. La desviación estándar (sigma en minúscula) tiene su significado normal en la técnica y se puede calcular como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D_{avg})^2}{n-1}}$$

donde D_i es la dimensión máxima de sección transversal de la partícula i , D_{avg} es el promedio de las dimensiones máximas de sección transversal de todas las partículas y n es el número de partículas dentro del catalizador. Las comparaciones porcentuales entre la desviación estándar y las dimensiones máximas medias de sección transversal de las partículas arriba descritas se pueden obtener dividiendo la desviación estándar por el promedio y multiplicando por un 100%.

El uso de catalizadores que incluyen partículas dentro de una distribución de tamaño elegida arriba indicada puede conducir a un aumento del rendimiento y/o de la selectividad de compuestos aromáticos producidos mediante la reacción del material hidrocarbonado. Por ejemplo, en algunos casos, el uso de catalizadores que contienen partículas con un intervalo de tamaños deseado (por ejemplo, cualquiera de las distribuciones de tamaño arriba descritas) puede resultar en un aumento de la cantidad de compuestos aromáticos en el producto de reacción de al menos aproximadamente un 5%, al menos aproximadamente un 10%, o al menos aproximadamente un 20%, en relación con la cantidad de compuestos aromáticos que se producirían utilizando catalizadores que contienen partículas con una distribución de tamaño fuera del intervalo deseado (por ejemplo, con un gran porcentaje de partículas mayores de 1 micra, mayores de 5 micras, etc.).

Alternativamente, de forma independiente o conjuntamente con las consideraciones arriba mencionadas, los catalizadores se pueden seleccionar según el tamaño de poro (por ejemplo, mesoporoso y tamaños de poro típicamente asociados con las zeolitas), por ejemplo, tamaños medios de poro de menos de aproximadamente 100 ángstroms. En algunas realizaciones se pueden usar catalizadores con tamaños medios de poro de 5 ángstroms a 100 ángstroms.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "tamaño de poro" se emplea para hacer referencia al diámetro de la sección transversal más pequeña de un poro. El diámetro de la sección transversal más pequeña de un poro puede corresponder a la dimensión de la sección transversal más pequeña (por ejemplo, un diámetro de sección transversal) medida perpendicularmente a la longitud del poro. En algunas realizaciones, un catalizador con un "tamaño medio de poro" o una "distribución de tamaños de poro" de X se refiere a un catalizador en el que el promedio de los diámetros de la sección transversal más pequeña de los poros dentro del catalizador es de aproximadamente X . Se ha de entender que "tamaño de poro" o "diámetro de la sección transversal más pequeña" de un poro, tal como se utilizan en la presente memoria, se refieren al tamaño de poro ajustado a los radios Norman bien conocidos por los expertos en la técnica. La determinación del tamaño de poro ajustado a los radios Norman se describe, por ejemplo, en Cook, M.; Conner, W. C., "How big are the pores of zeolites?" Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, 5-10 de julio de 1998; (1999), 1, páginas 409-414. Por ejemplo, en la FIGURA 17 se muestra una lista de tamaños de poro ajustados a radios Norman ejemplares. Como un cálculo ejemplar específico, los radios atómicos para los poros de ZSM-5 son de aproximadamente 5,5-5,6 ángstroms, medidos por difracción de rayos X. Para ajustar los efectos de repulsión entre los átomos de oxígeno en el catalizador, Cook y Conner han demostrado que los radios ajustados a Norman son 0,7 ángstroms más grandes que los radios atómicos (aproximadamente 6,2-6,3 ángstroms).

Un experto común en la técnica entenderá cómo determinar el tamaño de poro (por ejemplo, tamaño mínimo de poro, promedio de tamaños mínimos de poro) en un catalizador. Por ejemplo, para determinar las coordenadas atómicas se puede utilizar la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). Las técnicas de XRD para la determinación del tamaño de poro se describen, por ejemplo, en Pecharsky, V. K. et al, "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials," Springer Science+Business Media, Inc., Nueva York, 2005. Otras técnicas que pueden ser útiles para determinar los tamaños de poro (por ejemplo, tamaños de poro de zeolita) incluyen, por ejemplo, picnometría de helio o técnicas de adsorción de argón a baja presión. Estas y otras técnicas se describen en Magee, J. S. et al, "Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology," Elsevier Publishing Company, 1 de julio de 1993, páginas 185-195. Los tamaños de poro de los catalizadores mesoporosos se pueden determinar usando, por ejemplo, técnicas de adsorción de nitrógeno, tal como se describe en Gregg, S. J. et al, "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2ª Edición, Academic Press Inc., Nueva York, 1982, y Rouquerol, F. et al, "Adsorption by powders and porous materials. Principles, Methodology and Applications," Academic Press Inc., Nueva York, 1998. A menos que se indique lo contrario, los tamaños de poro a los que se hace referencia en la presente memoria son los determinados por difracción de rayos X corregida tal como se describe más arriba para reflejar sus tamaños de poro ajustados a radios Norman.

En algunas realizaciones se utiliza un método de cribado para seleccionar catalizadores con tamaños de poro adecuados para la conversión de moléculas específicas de productos de pirólisis. El método de cribado puede comprender determinar el tamaño de las moléculas del producto de pirólisis que se desea someter a reacción catalítica (por ejemplo, los diámetros cinéticos de molécula de las moléculas del producto de pirólisis). Un experto común en la técnica puede calcular, por ejemplo, el diámetro cinético de una molécula dada. El tipo de catalizador se puede elegir entonces de modo que los poros del catalizador (por ejemplo, radios mínimos ajustados a Norman) sean suficientemente grandes para permitir que las moléculas del producto de pirólisis se difundan y/o reaccionen con el catalizador. En algunas realizaciones, los catalizadores se eligen de manera que sus tamaños de poro sean suficientemente pequeños para evitar la entrada y/o reacción de productos de pirólisis cuya reacción no sería deseable.

Sin limitación, algunos de estos y otros catalizadores se pueden seleccionar entre zeolitas de origen natural, zeolitas sintéticas y combinaciones de las mismas. En determinadas realizaciones, el catalizador puede ser un catalizador de zeolita de tipo Invertido en Marco de Mordenita (MFI, por sus siglas en inglés), tal como un catalizador de zeolita ZSM-5, como entenderán los expertos en la técnica. Opcionalmente, dicho catalizador puede comprender sitios de ácido. Otros tipos de catalizadores de zeolita incluyen ferrierita, zeolita Y, zeolita beta, modernita, MCM-22, ZSM-23, ZSM-57, SUZ-4, EU-1, ZSM-11, (S)AIPO-31, SSZ-23, entre otros.

En algunas realizaciones, el catalizador puede comprender un metal y/o un óxido metálico. Los metales y/u óxidos adecuados incluyen, por ejemplo, níquel, platino, vanadio, paladio, manganeso, cobalto, zinc, cobre, cromo, galio y/o cualquiera de sus óxidos, entre otros. En algunas realizaciones, el metal y/o el óxido metálico se pueden impregnar en el catalizador (por ejemplo, en los intersticios de la estructura reticular del catalizador). El metal y/o el óxido metálico se pueden incorporar a la estructura reticular del catalizador. Por ejemplo, el metal y/o el óxido metálico se pueden incluir durante la preparación del catalizador, y el metal y/o el óxido metálico pueden ocupar un sitio reticular del catalizador resultante (por ejemplo, un catalizador de zeolita). Como otro ejemplo, el metal y/o el óxido metálico pueden reaccionar o interaccionar de otro modo con una zeolita de forma que el metal y/o el óxido metálico desplaza un átomo dentro de la estructura reticular de la zeolita.

En ciertas realizaciones se puede utilizar un catalizador de zeolita de tipo Invertido en Marco de Mordenita (MFI) que comprende galio. Por ejemplo, se puede usar un catalizador de zeolita MFI de galoaluminosilicato (GaAlMFI, por sus siglas en inglés). Un experto común en la técnica estaría familiarizado con las zeolitas GaAlMFI, que se pueden considerar como zeolitas MFI de aluminosilicato en las que algunos de los átomos de Al han sido sustituidos por átomos de Ga. En algunos casos, el catalizador de zeolita puede estar en forma de hidrógeno (por ejemplo, H-GaAlMFI). En algunas realizaciones, el catalizador MFI de galoaluminosilicato puede ser un catalizador de zeolita ZSM-5 en el que algunos de los átomos de aluminio han sido sustituidos por átomos de galio.

En algunos casos, la relación de los moles de Si en el catalizador de zeolita de galoaluminosilicato a la suma de los moles de Ga y Al (es decir, la relación molar expresada como Si:(Ga + Al)) en el catalizador de zeolita de galoaluminosilicato puede ser de al menos aproximadamente 15:1, al menos aproximadamente 20:1, al menos aproximadamente 25:1, al menos aproximadamente 35:1, al menos aproximadamente 50:1, al menos aproximadamente 75:1, o más. En algunas realizaciones, puede resultar ventajoso emplear un catalizador con una relación de los moles de Si en la zeolita a la suma de los moles de Ga y Al entre 15:1 y 100:1. En algunos casos, la relación de los moles de Si en el catalizador de zeolita de galoaluminosilicato a los moles de Ga en el catalizador de zeolita de galoaluminosilicato puede estar entre 30:1 y 200:1. La relación de los moles de Si en el catalizador de zeolita de galoaluminosilicato a los moles de Al en el catalizador de zeolita de galoaluminosilicato puede estar entre 10:1 y 100:1.

Además, en algunos casos, las propiedades de los catalizadores (por ejemplo, estructura de poros, tipo y/o número de sitios de ácido, etc.) se pueden elegir para producir selectivamente un producto deseado.

En algunas realizaciones puede ser deseable emplear uno o más catalizadores para establecer una distribución bimodal de tamaños de poro. En algunos casos se puede usar un solo catalizador con una distribución bimodal de tamaños de poro (por ejemplo, un solo catalizador que contiene predominantemente poros de 5,9-6,3 ángstroms y poros de 7-8 ángstroms). En otros casos se puede emplear una mezcla de dos o más catalizadores para establecer la distribución bimodal (por ejemplo una mezcla de dos catalizadores, incluyendo cada tipo de catalizador un intervalo distinto de tamaños medios de poro). En algunas realizaciones, uno de los uno o más catalizadores comprende un catalizador de zeolita y otro de los uno o más catalizadores comprende un catalizador que no es de zeolita (por ejemplo, un catalizador mesoporoso, un catalizador de óxido metálico, etc.).

Por ejemplo, en algunas realizaciones al menos aproximadamente un 70%, al menos aproximadamente un 80%, al menos aproximadamente un 90%, al menos aproximadamente un 95%, al menos aproximadamente un 98% o al menos aproximadamente un 99% de los poros de los uno o más catalizadores (por ejemplo, un catalizador de zeolita, un catalizador mesoporoso, etc.) tienen diámetros de la sección transversal más pequeña que se encuentran dentro de una primera distribución de tamaños o una segunda distribución de tamaños. En algunos casos, al menos aproximadamente un 2%, al menos aproximadamente un 5% o al menos aproximadamente un 10% de los poros de los uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña que se encuentran dentro de la primera distribución de tamaños; y al menos aproximadamente un 2%, al menos aproximadamente un 5% o al menos

aproximadamente un 10% de los poros de los uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña que se encuentran dentro de la segunda distribución de tamaños. En algunos casos, la primera y la segunda distribuciones de tamaño se seleccionan entre los intervalos arriba proporcionados. En determinadas realizaciones, la primera y la segunda distribuciones de tamaño son diferentes entre sí y no se solapan. Un ejemplo de un intervalo no solapado es 5,9-6,3 ángstroms y 6,9-8,0 ángstroms, y un ejemplo de un intervalo solapado es 5,9-6,3 ángstroms y 6,1-6,5 ángstroms. La primera y la segunda distribuciones de tamaño se pueden seleccionar de modo que los intervalos no sean inmediatamente adyacentes entre sí, siendo un ejemplo los tamaños de poro de 5,9-6,3 ángstroms y 6,9-8,0 ángstroms. Un ejemplo de intervalos que son inmediatamente adyacentes entre sí son los tamaños de poro de 5,9-6,3 ángstroms y 6,3-6,7 ángstroms.

Como ejemplo específico, en algunas realizaciones se utilizan uno o más catalizadores para proporcionar una distribución de tamaños de poro bimodal para la producción simultánea de compuestos aromáticos y olefínicos. Es decir, una distribución de tamaños de poro puede producir ventajosamente una cantidad relativamente alta de compuestos aromáticos, y la otra distribución de tamaño de poros puede producir ventajosamente una cantidad relativamente alta de compuestos olefínicos. En algunas realizaciones, al menos aproximadamente un 70%, al menos aproximadamente un 80%, al menos aproximadamente un 90%, al menos aproximadamente un 95%, al menos aproximadamente un 98% o al menos aproximadamente un 99% de los poros de uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña entre 5,9 ángstroms y 6,3 ángstroms o entre 7 ángstroms y 8 ángstroms. Además, al menos aproximadamente un 2%, al menos aproximadamente un 5%, o al menos aproximadamente un 10% de los poros de uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña entre 5,9 ángstroms y 6,3 ángstroms; y al menos aproximadamente un 2%, al menos aproximadamente un 5% o al menos aproximadamente un 10% de los poros de uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña entre 7 ángstroms y 8 ángstroms.

En algunas realizaciones, al menos aproximadamente un 70%, al menos aproximadamente un 80%, al menos aproximadamente un 90%, al menos aproximadamente un 95%, al menos aproximadamente un 98% o al menos aproximadamente un 99% de los poros de los uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña entre 5,9 ángstroms y 6,3 ángstroms o entre 7 ángstroms y 200 ángstroms. Además, al menos aproximadamente un 2%, al menos aproximadamente un 5% o al menos aproximadamente un 10% de los poros de los uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña entre 5,9 ángstroms y 6,3 ángstroms; y al menos aproximadamente un 2%, al menos aproximadamente un 5% o al menos aproximadamente un 10% de los poros de los uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña entre 7 ángstroms y 200 ángstroms.

En algunas realizaciones, al menos aproximadamente un 70%, al menos aproximadamente un 80%, al menos aproximadamente un 90%, al menos aproximadamente un 95%, al menos aproximadamente un 98%, o al menos aproximadamente un 99% de los poros de los uno o más catalizadores tienen diámetros de la sección transversal más pequeña que se encuentran dentro de una primera distribución y una segunda distribución, en donde la primera distribución está entre 5,9 ángstroms y 6,3 ángstroms y la segunda distribución es diferente y no se solapa con la primera distribución. En algunas realizaciones, la segunda distribución de tamaños de poro puede estar entre 7 ángstroms y 200 ángstroms. En algunas realizaciones, el segundo catalizador puede ser mesoporoso (por ejemplo, tener una distribución de tamaños de poro entre 2 nm y 50 nm).

En algunas realizaciones, la distribución bimodal de los tamaños de poro puede ser beneficiosa para someter a reacción dos o más componentes del material de alimentación hidrocarbonado. Por ejemplo, algunas realizaciones comprenden disponer un material hidrocarbonado sólido que comprende un primer componente y un segundo componente en un reactor, siendo el primer y el segundo componentes diferentes entre sí. Los ejemplos de compuestos que pueden ser utilizados como primer o segundo componentes incluyen cualquiera de los materiales hidrocarbonados descritos en la presente memoria (por ejemplo, bagazo de caña de azúcar, glucosa, madera, rastrojo de maíz, celulosa, hemicelulosa, lignina o cualquier otro). Por ejemplo, el primer componente puede comprender una de celulosa, hemicelulosa y lignina, y el segundo componente comprende una de celulosa, hemicelulosa y lignina. El método puede comprender además disponer un primer y un segundo catalizadores en el reactor. En algunas realizaciones, el primer catalizador puede tener una primera distribución de tamaños de poro y el segundo catalizador puede tener una segunda distribución de tamaños de poro, en donde la primera y la segunda distribución de tamaños de poro son diferentes y no se solapan. La primera distribución de tamaños de poro puede estar, por ejemplo, entre 5,9 ángstroms y 6,3 ángstroms. La segunda distribución de tamaños de poro puede estar, por ejemplo, entre 7 ángstroms y 200 ángstroms, entre 7 ángstroms y 100 ángstroms, entre 7 ángstroms y 50 ángstroms, o entre 100 ángstroms y 200 ángstroms. En algunos casos, el segundo catalizador puede ser mesoporoso o no poroso.

El primer catalizador puede ser selectivo para someter el primer componente o un derivado del mismo a reacción catalítica con el fin de producir un producto de hidrocarburo líquido. Además, el segundo catalizador puede ser selectivo para someter el segundo componente o un derivado del mismo a reacción catalítica con el fin de producir un producto de hidrocarburo fluido. El método puede comprender además pirolizar dentro del reactor al menos una parte del material hidrocarbonado en condiciones de reacción suficientes para producir uno o más productos de pirólisis y someter al menos una parte de los productos de pirólisis a reacción catalítica con el primer y segundo catalizadores con el fin de producir uno o más productos de hidrocarburos. En algunos casos, también es posible producir un catalizador desactivado al menos parcialmente.

En ciertas realizaciones, un método utilizado en combinación con realizaciones descritas en la presente memoria incluye aumentar la relación del catalizador a la masa de material hidrocarbonado de una composición para aumentar la producción de compuestos aromáticos identificables. Tal como se ilustra en la presente memoria, lo que representa solo una distinción sobre ciertos métodos de pirólisis catalítica anteriores, los artículos y métodos descritos en la presente memoria se pueden usar para producir compuestos de biocombustible aromáticos, discretos e identificables seleccionados entre, pero no limitados a, benceno, tolueno, propilbenceno, etilbenceno, metilbenceno, metiletilbenceno trimetilbenceno, xilenos, indanos, naftaleno, metilnafteleno, dimetilnaftaleno, etilnaftaleno, hidrindeno, metilhidrindeno y dimetilhidrindeno, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones se puede influir en la química de reacción de un catalizador mediante la adición de uno o más compuestos adicionales. Por ejemplo, la adición de un metal a un catalizador puede resultar en un cambio en la formación selectiva de compuestos específicos (por ejemplo, la adición de metal a catalizadores de aluminosilicato puede resultar en la producción de más CO). Además, cuando el fluido de fluidización comprende hidrógeno, se puede reducir la cantidad de coque formado en el catalizador.

En algunas realizaciones, el catalizador de zeolita puede comprender tanto sílice como alúmina. La sílice y la alúmina en el catalizador pueden estar presentes en cualquier relación molar adecuada. En algunas realizaciones puede resultar ventajoso emplear catalizadores con un mayor número de moles de sílice en relación con el número de moles de alúmina (es decir, una alta relación molar de sílice a alúmina). Los inventores han descubierto inesperadamente que unas relaciones molares altas de sílice a alúmina, por ejemplo, en combinación con realizaciones descritas en la presente memoria, pueden dar como resultado la formación de una cantidad relativamente grande de producto aromático. Por ejemplo, en algunos casos, la composición de alimentación puede comprender una relación molar de sílice a alúmina de al menos aproximadamente 30:1. En algunas realizaciones puede resultar ventajoso emplear un catalizador con una relación molar de sílice a alúmina entre 30:1 y 200:1.

En algunas realizaciones, el catalizador y material hidrocarbonado pueden estar presentes en cualquier proporción adecuada. Por ejemplo, el catalizador y el material hidrocarbonado pueden estar presentes en cualquier relación en masa adecuada en casos en que la composición de alimentación (por ejemplo, a través de una o más corrientes de alimentación que comprenden catalizador y material hidrocarbonado o a través de corrientes de alimentación de catalizador y de material hidrocarbonado separadas), comprende catalizador y material hidrocarbonado (por ejemplo, reactores de lecho fluidizado circulante). En algunas realizaciones que implican reactores de lecho fluidizado circulante, la relación en masa del catalizador al material hidrocarbonado en la corriente de alimentación, es decir, en una composición que comprende un catalizador sólido y un material hidrocarbonado sólido suministrada a un reactor, puede ser de al menos aproximadamente 0,5:1, al menos aproximadamente 1:1, al menos aproximadamente 2:1, al menos aproximadamente 5:1, al menos aproximadamente 10:1, al menos aproximadamente 15:1, al menos aproximadamente 20:1, o más. En algunas realizaciones que implican reactores de lecho fluidizado circulante, la relación en masa del catalizador al material hidrocarbonado en la corriente de alimentación puede ser inferior a aproximadamente 0,5:1, inferior a aproximadamente 1:1, inferior a aproximadamente 2:1, inferior a aproximadamente 5:1, inferior a aproximadamente 10:1, inferior a aproximadamente 15:1 o inferior a aproximadamente 20:1; o de 0,5:1 a 20:1, de 1:1 a 20:1, o de 5:1 a 20:1. El empleo de una relación en masa de catalizador a material hidrocarbonado relativamente alta puede facilitar la introducción de los compuestos orgánicos volátiles, formados a partir de la pirólisis del material de alimentación, en el catalizador antes de que se descompongan térmicamente formando coque. Sin desear estar ligados a ninguna teoría, este efecto se puede deber, al menos en parte, a la presencia de un exceso estequiométrico de sitios de catalizador dentro del reactor.

En otro aspecto se describe un producto de proceso. En un conjunto de realizaciones, un producto (por ejemplo, un producto de pirólisis) comprende una composición fluida que comprende una parte de un producto de reacción de un material hidrocarbonado sólido. Dichos productos se pueden aislar para su uso como productos químicos especiales (por ejemplo, usados como combustible directamente o como aditivos de combustible de alto octanaje) o, alternativamente, hidrogenar para su uso como biocombustible. Los productos también se pueden procesar adicionalmente para producir otros compuestos útiles.

En algunas realizaciones, los artículos y métodos descritos en la presente memoria están configurados para producir selectivamente compuestos aromáticos en un aparato de pirólisis de una sola etapa. Un producto de hidrocarburo fluido puede comprender, por ejemplo, una cantidad de compuestos aromáticos que comprende al menos aproximadamente un 10% en peso, entre aproximadamente un 10% en peso y aproximadamente un 40% en peso, del producto de reacción total del material hidrocarbonado sólido. En algunos casos, dichas cantidades de compuestos aromáticos tienen un índice de octano mayor o igual a aproximadamente 90, por ejemplo, al menos 92, 95 o 98. La cantidad de compuestos aromáticos que comprende un porcentaje en peso del producto de reacción total del material hidrocarbonado sólido se calcula como el peso de los compuestos aromáticos presentes en el producto de hidrocarburo fluido dividido por el peso del material hidrocarbonado utilizado en la formación de los productos de pirólisis. Tal como se usa en la presente memoria, la expresión "compuesto aromático" se usa para hacer referencia a un compuesto de hidrocarburo que comprende uno o más grupos aromáticos tales como, por ejemplo, sistemas de anillos aromáticos simples (por ejemplo, bencilo, fenilo, etc.) y sistemas de anillos aromáticos policíclicos condensados (por ejemplo, naftilo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, etc.). Los ejemplos de compuestos aromáticos incluyen, pero no se limitan a, benceno, tolueno, indano, indeno, 2-etil tolueno, 3-etil tolueno, 4-etil tolueno, trimetil benceno (por ejemplo, 1,3,5-trimetil benceno, 1,2,4-trimetil benceno, 1, 2,3-trimetil benceno, etc.), etilbenceno, metilbenceno, propilbenceno,

xilenos (por ejemplo, p-xileno, m-xileno, o-xileno, etc.), naftaleno, metil-naftaleno (por ejemplo, 1-metil naftaleno, antraceno, 9.10-dimetilnaftaleno, pireno, fenantreno, dimetil-naftaleno (por ejemplo, 1,5-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,5-dimetilnaftaleno, etc.), etilnaftaleno, hidrindeno, metil-hidrindeno y dimetil-hidrindeno. En algunas realizaciones se pueden producir compuestos aromáticos de anillo simple y/o de anillo superior. Los compuestos aromáticos pueden tener números de carbonos de, por ejemplo, C₅-C₁₄, C₆-C₈, C₆-C₁₂, C₈-C₁₂, C₁₀-C₁₄.

En algunas realizaciones, los artículos y métodos descritos en la presente memoria están configurados para producir selectivamente compuestos olefínicos, por ejemplo, en un aparato de pirólisis de una sola etapa, o alternativamente, de múltiples etapas. Una composición fluida (por ejemplo, un producto de pirólisis líquido y/o gaseoso) comprende una cantidad de compuestos olefínicos que incluye al menos aproximadamente un 15% en peso, al menos aproximadamente un 20% en peso o más del producto de reacción total del material hidrocarbonado sólido. La cantidad de compuestos olefínicos que comprenden un porcentaje en peso del producto de reacción total del material hidrocarbonado sólido se calcula como el peso de los compuestos olefínicos presentes en el producto de hidrocarburo fluido dividido por el peso del material hidrocarbonado usado para formar los productos de pirólisis. Tal como se utilizan en la presente memoria, los términos "olefina" o "compuesto olefínico" (también conocidos como "alquenos") tienen su significado convencional en la técnica y se utilizan para hacer referencia a cualquier hidrocarburo insaturado que contenga uno o más pares de átomos de carbono unidos por un doble enlace. Las olefinas incluyen olefinas cíclicas y acíclicas (alifáticas), en las que el doble enlace se encuentra entre átomos de carbono que forman parte de un grupo cíclico (anillo cerrado) o de cadena abierta, respectivamente. Además, las olefinas pueden incluir cualquier número adecuado de dobles enlaces (por ejemplo, monoolefinas, diolefinas, triolefinas, etc.). Los ejemplos de compuestos olefínicos incluyen, pero no se limitan a, eteno, propeno, buteno, butadieno e isopreno, entre otros. Los compuestos olefínicos pueden tener números de carbonos de, por ejemplo, C₂-C₄, C₂-C₈, C₄-C₈ o C₂-C₁₂.

En algunos casos, las condiciones de proceso se pueden elegir de tal modo que en un aparato de pirólisis de una sola etapa se produzcan selectivamente compuestos aromáticos y/u olefínicos. Por ejemplo, en algunas realizaciones se pueden producir selectivamente compuestos aromáticos y/u olefínicos cuando el reactor funciona a una temperatura de aproximadamente 600 °C (o superior, en algunos casos). Además se pueden usar ciertas velocidades de calentamiento (por ejemplo, al menos aproximadamente 50 °C/s, o al menos aproximadamente 400 °C/s), altas relaciones en masa de catalizador a alimentación (por ejemplo, al menos aproximadamente 5:1), y/o altas relaciones molares de sílice a alúmina en el catalizador (por ejemplo, al menos aproximadamente 30:1) para facilitar la producción selectiva de compuestos aromáticos y/u olefínicos. Algunas de estas y otras condiciones de proceso se pueden combinar con un reactor de lecho fluidizado particular (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado circulante), para producir selectivamente compuestos aromáticos y/u olefínicos.

Además, en algunas realizaciones, el catalizador se puede elegir para facilitar la producción selectiva de productos aromáticos y/u olefínicos. Por ejemplo, en algunos casos, la ZSM-5 puede producir preferentemente cantidades relativamente mayores de compuestos aromáticos y/u olefínicos. En algunos casos, los catalizadores que incluyen sitios de ácidos de Bronstead pueden facilitar la producción selectiva de compuestos aromáticos. Además, los catalizadores con estructuras de poros bien ordenadas pueden facilitar la producción selectiva de compuestos aromáticos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los catalizadores con diámetros de poro medios entre 5,9 ángstroms y 6,3 ángstroms pueden ser particularmente útiles para producir compuestos aromáticos. Además, los catalizadores con diámetros de poro medios entre 7 ángstroms y 8 ángstroms pueden ser útiles para producir olefinas. En algunas realizaciones se puede emplear una combinación de uno o más de los parámetros de proceso arriba indicados para facilitar la producción selectiva de compuestos aromáticos y/u olefínicos. La relación de compuestos aromáticos a olefinas producidas puede estar, por ejemplo, entre 0,1:1 y 10:1.

En algunas realizaciones, la relación en masa del catalizador al material hidrocarbonado en la alimentación se ajusta para producir productos deseables y/o rendimientos favorables. En algunas realizaciones se pueden producir compuestos oxigenados tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido fórmico, hidroxiacetaldehído, furfural, 2-metil furano, furano, 4-metil furfural, furan-2-metanol y levoglucosano, entre otros. Por ejemplo, en algunos casos, aumentar la relación en masa de catalizador a material hidrocarbonado puede resultar en un aumento en la producción de compuestos oxigenados de carbonilo no cíclicos. Como ejemplo específico, a medida que la relación en masa de catalizador a alimentación (por ejemplo, glucosa) en la alimentación aumenta pero se mantiene por debajo de una relación en masa de aproximadamente 9, la cantidad relativa de productos oxigenados de carbonilo no cíclicos (por ejemplo, hidroxiacetaldehído, ácido acético, etc.) puede aumentar. En algunos casos, la disminución de la relación en masa de catalizador a material hidrocarbonado puede resultar en un aumento en la producción de compuestos oxigenados cíclicos. Por ejemplo, en algunos casos, a medida que disminuye la relación en masa de catalizador a la alimentación (por ejemplo, glucosa) en la alimentación (por ejemplo, de 19 a 1), la cantidad relativa de productos de furano, furfural, metil-furano y/o 4-metil furfural aumenta. En otras realizaciones más, a medida que disminuye la relación en masa de catalizador a alimentación (por ejemplo, glucosa) en la alimentación (por ejemplo, de 19 a 2,3), la cantidad de producto de furan-2-metanol puede aumentar; y a medida que la relación en masa de catalizador a alimentación (por ejemplo, glucosa) en la alimentación disminuye más (por ejemplo, de 2,3 a 1,5), la cantidad de producto de furan-2-metanol puede disminuir. Como tal, la relación en masa de catalizador a material hidrocarbonado puede ser, por ejemplo, de al menos aproximadamente 2:1, menos de aproximadamente 20:1.

En algunas realizaciones, el producto del proceso también puede comprender una composición de biocombustible de alto octanaje que comprende un producto de pirólisis de un material de biomasa hidrocarbonado. El producto de

pirólisis se prepara utilizando un aparato de pirólisis de una sola etapa. El material hidrocarbonado se mezcla con un catalizador de zeolita durante la reacción de pirólisis. La composición puede incluir, por ejemplo, compuestos aromáticos discretos e identificables, uno, más de uno o cada uno de dichos compuestos caracterizados por un índice de octano mayor o igual a aproximadamente 90, por ejemplo, al menos 92, 95 o 98. Según se puede distinguir con respecto a algunos alquitranes viscosos y lodos de la técnica anterior, dicha composición de biocombustible se puede caracterizar como soluble en gasolinas derivadas de petróleo, combustibles diésel y/o combustibles para calefacción. Dichos compuestos pueden incluir, pero no se limitan a, benceno, tolueno, etilbenceno, metiletilbenceno, trimetilbenceno, xilenos, indanos, naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, etilnaftaleno, hidrindeno, metilhidrindeno y dimetilhidrindeno, y combinaciones de los mismos, pudiendo variar la identidad y/o las cantidades relativas de los mismos dependiendo de la elección de la composición de biomasa, el tipo de catalizador y/o cualquiera de los parámetros de proceso descritos en la presente memoria.

En algunas realizaciones, el producto de proceso puede comprender un biocombustible no ácido compatible con líneas de combustible de gasolina y diésel existentes.

Además, los procesos descritos en la presente memoria pueden resultar en una formación de coque inferior a la de ciertos métodos existentes. Por ejemplo, en algunas realizaciones se puede formar un producto de pirólisis, en el que menos de aproximadamente un 30% en peso, menos de aproximadamente un 25% en peso, menos de aproximadamente un 20% en peso, de aproximadamente un 15% en peso o menos de aproximadamente un 10% en peso del producto de pirólisis consiste en coque. La cantidad de coque formado se mide como el peso de coque formado en el sistema dividido por el peso del material hidrocarbonado utilizado para formar el producto de pirólisis.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos y datos no limitativos están destinados a ilustrar diversos aspectos y características relacionados con el método de esta invención, incluyendo la producción selectiva de varios compuestos aromáticos y/u oxigenados (por ejemplo, hidrocarburos oxigenados), disponibles a través de las metodologías pirolíticas descritas en la presente memoria, pero no ejemplifican el alcance completo de la invención. En comparación con la técnica anterior, el método de esta invención proporciona resultados y datos que son sorprendentes, inesperados y contrarios a la misma. Si bien la utilidad de esta invención se ilustra mediante el uso de varios materiales catalizadores y fuentes hidrocarbonadas, los expertos en la técnica entenderán que se pueden obtener resultados comparables con otros diversos materiales catalizadores y/o fuentes hidrocarbonadas que corresponden al alcance de esta invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Entre los siguientes ejemplos, solo los ejemplos 12 y 16 se refieren específicamente a la conversión de materiales hidrocarbonados sólidos en un reactor de lecho fluidizado como reactor de pirólisis, mostrando el ejemplo 16 el impacto de la corriente de reciclado que comprende olefinas al reactor de pirólisis. Otros ejemplos (reactores fijos) no corresponden a la invención tal como se define en las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Los experimentos de pirólisis catalítica descritos más abajo en los Ejemplos 1-9, que son representativos de varias realizaciones, fueron llevados a cabo en un reactor de pirólisis discontinua Pyroprobe 2000 (CDS Analytical Inc.) con catalizador y alimentación en polvo (tamaño de malla <140). A menos que se especifique lo contrario en este ejemplo, las condiciones de reacción para los experimentos fueron: relación en peso de catalizador a alimentación, 19; catalizador, ZSM5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); velocidad de calentamiento nominal, $1000^\circ\text{C s}^{-1}$; temperatura de reacción, 600°C ; tiempo de reacción (tiempo de residencia de la alimentación), 240 s. Las FIGURAS 2A-2B muestran los rendimientos de carbono y la selectividad de compuestos aromáticos, respectivamente, para la pirólisis catalítica de xilitol, glucosa, celobiosa y celulosa con HZSM-5 (es decir, ZSM-5 protonada). Los rendimientos de compuestos aromáticos se calcularon como rendimientos de carbono. El rendimiento de carbono se calculó dividiendo los moles de carbono del producto por los moles de carbono de la alimentación. La selectividad se calculó como los moles de carbono en un producto dado divididos por los moles de carbono en todos los productos (excluyendo CO , CO_2 y coque (por ejemplo, coque sólido que queda en el catalizador)). Tal como se puede ver en la FIGURA 2A, los principales productos incluían compuestos aromáticos, CO , CO_2 y coque. El xilitol tuvo un mayor rendimiento de compuestos aromáticos que las otras alimentaciones. El xilitol también tenía una mayor relación molar H/C_{eff} (2/5) que las otras alimentaciones (0 para celulosa, glucosa y celobiosa). El monóxido de carbono y el dióxido de carbono estaban normalmente presentes como productos cuando se deseaban compuestos aromáticos. Los rendimientos de compuestos aromáticos de esta reacción fueron aproximadamente la mitad de los rendimientos teóricos dados por las Ecuaciones 1 y 2. El rendimiento de coque fue de aproximadamente un 30% para todos los catalizadores probados, y se podría quemar en un reactor industrial para proporcionar calor de proceso para la pirólisis catalítica.

Se ha de señalar que un experto común en la técnica será capaz de realizar la conversión entre los porcentajes en peso y el rendimiento de carbono. La cantidad de carbono en una alimentación de material carbonoso se puede determinar, por ejemplo, mediante análisis químico. Además, el porcentaje de carbono de cada uno de los productos de reacción se puede calcular usando sus fórmulas moleculares. Por ejemplo, 1 mol de benceno (C_6H_6) contiene alrededor de 72 gramos de carbono y alrededor de 6 gramos de hidrógeno, lo que da como resultado un porcentaje en peso de carbono de alrededor de un 92,3%. De manera similar, el metil-benceno contiene aproximadamente un 91,5% en peso de carbono, y el etilbenceno y el xileno contienen aproximadamente un 90,5% en peso de carbono,

etc. Los porcentajes de carbono se pueden determinar a partir de porcentajes en peso dividiendo la masa de carbono en una corriente de producto particular por la masa de carbono en la alimentación.

En un ejemplo específico se puede producir tolueno a partir de una alimentación de madera. Se puede utilizar un análisis químico para determinar que la madera que se suministra al sistema tiene un 44% en masa de carbono (es decir, un 44% de carbono en la alimentación). El tolueno producido tiene un 91,25% en masa de carbono (es decir, un 91,25% de carbono en el producto). Para un rendimiento de carbono (C%) de un 5%, el porcentaje en peso se puede calcular como:

$$\% \text{ en peso} = (5 \text{ C\%}) \cdot (44\%) / (91,25\%) = 2,41 \text{ por ciento en peso de rendimiento de tolueno}$$

Para una mezcla de productos (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno y naftaleno) la suma de los rendimientos de producto individuales da el rendimiento total.

Un experto común en la técnica será capaz de determinar la cantidad de carbono en una corriente de alimentación, dada la tecnología comercial disponible. La composición de alimentación o una alimentación de material hidrocarbonado en términos de porcentaje de carbono e hidrógeno se puede determinar, por ejemplo, mediante análisis de combustión. En el análisis de combustión se pesa una muestra de alimentación y a continuación se quema en aire (por ejemplo, exceso de aire) produciendo productos de combustión mensurables, como dióxido de carbono y agua. El dióxido de carbono y el agua desprendidos se pueden medir, por ejemplo, atrapando y pesando el gas o mediante cromatografía de gases. En este ejemplo, los moles de dióxido de carbono (CO₂) medidos serían equivalentes a los moles de carbono (C) en la muestra de alimentación. Además, los moles de agua (H₂O) medidos serían igual a 1/2 veces los moles de hidrógeno (H) en la muestra de alimentación.

Cuando el reactor opera en el estado estacionario, la masa que sale del reactor es igual a la masa suministrada al reactor. Sin embargo, en algunos casos es posible que no se logre un estado estacionario. Por ejemplo, puede haber acumulación de material (por ejemplo, coque) dentro del reactor. Para realizar cálculos de balance de masa se ha de determinar la cantidad de material que se acumula en el reactor. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, pesando el contenido del reactor antes y después de la operación.

En la FIGURA 2B se muestra la distribución de compuestos aromáticos de la pirólisis catalítica de varios materiales oxigenados representativos derivados de biomasa. Curiosamente, utilizando los métodos de esta invención, las materias primas ensayadas produjeron distribuciones de productos aromáticos similares. El índice de octano motor (MON, por sus siglas en inglés) de los compuestos aromáticos se estimó en 111. (Para obtener una lista completa de los índices de octano (RON y MON) y los puntos de ebullición de todos los compuestos aromáticos cuantificados, véanse los siguientes ejemplos.) Estos y otros productos aromáticos se pueden utilizar directamente como combustible, como aditivos de combustible de alto octanaje, o se pueden procesar adicionalmente para producir diferentes compuestos. Sin embargo, los naftalenos producidos tenían malas propiedades de flujo en frío (es decir, baja volatilidad) y las regulaciones actuales limitan los niveles en la gasolina a un 25% en volumen. Para mitigar estos problemas, los naftalenos y otros compuestos aromáticos se pueden hidrogenar para producir alcanos en un proceso secundario, con el fin de mejorar su uso como aditivos de combustible.

Como se puede ver en la FIGURA 3, el rendimiento de producto de la pirólisis catalítica de glucosa era una función de la velocidad de calentamiento. El rendimiento aromático máximo y el rendimiento de coque más bajo se obtuvieron a una velocidad de calentamiento nominal de 1.000 °C s⁻¹. Cuando la velocidad de calentamiento se redujo en tres órdenes de magnitud a 1 °C s⁻¹, el rendimiento de compuestos aromáticos disminuyó a la mitad y el rendimiento de coque aumentó de un 35 a un 40%. Por consiguiente, se determinó que se pueden utilizar altas velocidades de calentamiento para evitar reacciones de descomposición térmica no deseadas y formación de coque.

Además de las altas velocidades de calentamiento, para la producción de compuestos aromáticos también se pueden utilizar ventajosamente altas relaciones en masa de catalizador a biomasa. Las FIGURAS 4A-4B muestran la selectividad del producto para la pirólisis catalítica de glucosa en función de la relación en masa de catalizador a glucosa. A medida que disminuía la relación en masa de catalizador a glucosa, el rendimiento de coque aumentaba y el rendimiento de compuestos aromáticos disminuía. Los rendimientos de CO y CO₂ también disminuían a medida que disminuía la relación en masa de catalizador a glucosa. Además, con relaciones de masa de catalizador a glucosa inferiores a 19 se formaban compuestos oxigenados térmicamente estables. El rendimiento de estos compuestos oxigenados disminuía a medida que aumentaba la relación en masa de catalizador a glucosa. Los compuestos oxigenados formados incluían furano, 2-metil furano, furfural, 4-metilfurfural, furan-2-metanol, hidroxiacetaldehído y ácido acético, tal como se muestra en la FIGURA 4B. Con relaciones más altas de catalizador a glucosa, los principales productos oxigenados eran hidroxiacetaldehído y ácido acético. Sin embargo, la selectividad por los furanos aumentaba a medida que disminuía la relación en masa de catalizador a glucosa. Estos resultados indicaban que, además de compuestos aromáticos, la pirólisis catalítica se puede ajustar para formar compuestos oxigenados, que podrían usarse como productos químicos especiales o precursores de combustibles.

También se puede utilizar una selección apropiada de catalizador para producir selectivamente compuestos aromáticos. La FIGURA 5 compara el rendimiento de carbono de la pirólisis catalítica de glucosa con varios catalizadores diferentes. La HZSM-5 tuvo el rendimiento de compuestos aromáticos más alto de todos los

catalizadores probados. Cuando no se utilizó catalizador, el producto primario observado fue coque. Dos parámetros catalíticos que parecían tener un efecto en la distribución del producto eran la estructura de los poros y el tipo de sitios de ácido. Se examinó el papel de los sitios de ácido en la actividad catalítica, utilizando catalizadores representativos de ZSM-5, silicalita y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfo. Tanto la silicalita como la ZSM-5 tienen la misma estructura de poros, pero la silicalita no contiene sitios de ácido de Bronstead. La sílice-alúmina contiene sitios de ácido de Bronstead, pero no tiene una estructura de poros bien ordenada. La silicalita produjo principalmente coque, lo que indica que los sitios de ácido de Bronstead pueden ser útiles para la producción de compuestos aromáticos. La sílice-alúmina también produce principalmente coque, lo que indica que la estructura de poros de la zeolita se puede utilizar para producir compuestos aromáticos de forma selectiva. En la FIGURA 5 también se muestran catalizadores de zeolita β y zeolita Y, que también producen en ambos casos grandes cantidades de coque. Los resultados de la FIGURA 5 indican que el método o los métodos de esta invención pueden variar según el catalizador, el tipo de sitio activo y la forma de los poros.

Se llevaron a cabo experimentos usando un pirolizador analítico pyroprobe modelo 2000 (CDS Analytical Inc.). La sonda consistía en un elemento calentado de forma resistiva controlado por ordenador que sostenía un tubo de cuarzo de extremos abiertos. Unas muestras en polvo se mantuvieron en el tubo con un empaquetado de lana de cuarzo suelta; durante la pirólisis, los vapores fluían desde los extremos abiertos del tubo de cuarzo hasta una cavidad más grande (la interfaz de pirólisis) con una corriente de gas portador de helio. La corriente de gas portador se dirigió a un cromatógrafo de gases modelo 5890 interconectado con un detector selectivo de masas Hewlett Packard modelo 5972A. La interfaz de pirólisis se mantuvo a 100 °C y la temperatura del inyector de GC utilizada fue de 275 °C. Se utilizó helio como gas de pirólisis inerte y como gas portador para el sistema GCMS. Para la columna capilar de GC se utilizó un programa de flujo constante de 0,5 ml min⁻¹. El horno de GC se programó con el siguiente régimen de temperaturas: mantener a 50 °C durante 1 min, aumentar a 200 °C a razón de 10 °C min⁻¹, mantener a 200 °C durante 15 min.

Ejemplo 2

Se prepararon reactivos en polvo mezclando físicamente la alimentación de carbohidratos y el catalizador. Tanto la alimentación como el catalizador se tamizaron hasta una malla <140 antes de mezclarlos. Las mezclas físicas de glucosa ensayadas se prepararon con una relación en masa de D-glucosa (Fisher) a HZSM-5 ($\text{Si/Al} = 30$, WR Grace) de 19, 9, 4, 2,3 y 1,5. También se prepararon xilol (Fisher) /ZSM-5, celobiosa (Acros) /ZSM-5 y celulosa (Whatnam) /ZSM-5 con una relación en masa de catalizador:alimentación de 19. La HZSM-5 se calcinó a 500 °C en aire durante 5 horas antes de la reacción. También se prepararon muestras con una relación en masa de catalizador:glucosa de 19 con los siguientes catalizadores: Silicalita, O-zeolita, Y-zeolita y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mesoporoso ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$). En la Tabla 1 se resumen las condiciones de reacción, el rendimiento del producto y las selectividades del producto para todas las operaciones de pirólisis. Todas las operaciones se realizaron con una temperatura de reacción de 600 °C. Los rendimientos se expresan en términos de rendimiento de carbono molar, donde los moles de carbono en el producto se dividen por los moles de carbono en el reactivo. Los rendimientos de compuestos aromáticos se calcularon dividiendo los moles de carbono en el producto o los productos aromáticos por los moles de carbono en la alimentación.

Tabla 1. Resumen de experimentos de pirólisis											
Alimen- tación	Catali- zador	Relación en masa de catalizador a alimentación	Velocidad de calentamiento (°C/s)	Tiempo de reacción (s)	Rendimiento de compuestos aromáticos (%)	Rendimiento de compuestos oxigenados (%)	Rendimiento de CO ₂ (%)	Rendimiento de CO (%)	Rendimiento de coque (%)	Carbono total (%)	No identificado (%)
glucosa	ZSM-5	19	1.000	240	31,4	<1	12,6	15,3	33,2	92,5	7,5
celulosa	ZSM-5	19	1.000	240	28,2	<1	10,4	13,0	30,0	81,6	18,4
celulosa	ZSM-5	19	1.000	240	31,1	<1	8,6	15,2	28,6	83,5	16,5
xilitol	ZSM-5	19	1.000	240	47,5	<1	7,2	12,8	37,5	105,0	0,0
glucosa	ZSM-5	19	1	240	14,9	<1	12,0	13,3	38,9	79,1	20,9
glucosa	ZSM-5	19	5	240	23,6	<1	8,5	10,5	35,6	78,2	21,8
glucosa	ZSM-5	19	50	240	29,4	<1	6,6	9,0	34,1	79,1	20,9
glucosa	ZSM-5	9	1.000	240	27,2	2,8	11,0	13,6	32,3	86,9	13,1
glucosa	ZSM-5	4	1.000	240	22,9	8,2	9,3	11,4	43,6	95,4	4,6
glucosa	ZSM-5	2,3	1.000	240	16,5	13,6	7,3	8,7	41,7	87,8	12,2
glucosa	ZSM-5	1,5	1.000	240	13,2	14,9	6,3	7,1	43,9	85,3	14,7
glucosa	Silicalita	19	1.000	240	6,5	12,3	5,6	6,1	69,4 ^[a]	30,6	
glucosa	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	19	1.000	240	0,6	1,5	4,5	4,3	89,1 ^[a]	10,9	
glucosa	Zeolita β	19	1.000	240	4,3	1,1	10,5	7,8	76,3 ^[a]	23,7	
glucosa	Zeolita Y	19	1.000	240	1,1	1,8	5,3	5,3	86,5 ^[a]	13,5	
[a] El rendimiento de coque se estimó mediante balance de masa											

Ejemplo 3

De acuerdo con los resultados arriba resumidos, el xilitol y la xilosa se pueden convertir en compuestos térmicamente estables mediante pirólisis catalítica sin formación de coque significativa (véase la Tabla 2). La adición de catalizador al proceso de pirólisis disminuye significativamente la formación de coque y aumenta la conversión en productos térmicamente estables. Se ensayaron cinco catalizadores diferentes para la pirólisis catalítica de xilitol, incluyendo: sílice alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Grace-Davison 3125), circonio tungstado (WO_x/ZrO_2 MEI X201251), circonio sulfatado (SO_x/ZrO_2 MEI X20880), Pt-sílice-alúmina ($\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado según Huber et al) y ZSM-5 (relación molar de sílice a alúmina de 35 WR Grace). La estructura del catalizador cambia en gran medida la selectividad del producto y se pueden producir altos rendimientos (50%) de compuestos aromáticos (que podrían usarse como aditivos de combustible de gasolina) con un catalizador ZSM-5. El sistema empleado detecta productos térmicamente estables frente a compuestos térmicamente inestables que se descomponen en condiciones de GC. En particular, la xilosa produce furfural con una selectividad más alta (55%) que cuando la alimentación consiste en xilitol.

La Tabla 2 describe los resultados de la pirólisis catalítica de xilitol en el sistema pyroprobe-GCMS. Las condiciones de reacción para estos experimentos fueron las siguientes: Temperatura, 600 °C; Velocidad de Rampa, 1000 °C/s; Tiempo de Reacción, 60 s, Relación en Peso de Xilitol a Catalizador, 0,18; se añadió Xilitol al catalizador como una mezcla física triturada hasta un Tamaño de Malla entre 60-120; Gas inerte, 1 atm de He a menos que se indique lo contrario.

Tabla 2. Pirólisis catalítica de xilitol en el sistema pyroprobe-GCMS

Catalizador	Conversión (% en peso) ^[4]		Conversión (% carb) ^[5]	Selectividad de carbono (%) ^[6]						
	Líquido + Gas	Sólido		Furano	Metil Furano	Furfural	Acetald.	CO ₂	CO	Comp. Arom. ^[7]
Ninguno ^[1]	65	35	1	10	2	20	41	8	18	<1
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	95	5	12	27	7	7	25	22	13	<1
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[2]			-	2	1	55	5	13	24	<1
$\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	67	33	25	12	3	1	15	18	50	<1
$\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con H_2 ^[3]	86	13	32	27	13	2	<1	14	45	<1
WO_x/ZrO_2	99	1	13	30	13	12	19	16	10	<1
SO_x/ZrO_2	92	8	11	30	12	7	7	34	9	<1
ZSM-5	67	33		<1	<1	<1	<1	11	19	70

[1] Para este experimento se utilizaron 1,08 mg de xilitol. El xilitol se trituró a un tamaño de malla entre 60 y 120.

[2] La alimentación para este experimento consistió en xilosa.

[3] Este experimento se realizó en una atmósfera de hidrógeno para ver el efecto del hidrógeno.

[4] Conversión basada en el cambio de peso.

[5] Esta conversión solo informa sobre los compuestos térmicamente estables definidos como productos que pueden ser analizados con nuestro sistema GCMS actual.

[6] La selectividad es por base de carbono y solo incluye compuestos térmicamente estables identificados con GCMS.

[7] Los productos aromáticos incluyen: benceno, tolueno, etil benceno, xilenos, naftaleno, metil-naftaleno, dimetil-naftaleno, etil-naftaleno, hidrindeno, metil-hidrindeno y dimetil-hidrindeno.

Ejemplo 4

La adición de metal a sílice-alúmina cambió la selectividad hacia CO, mostrando que los metales pueden influir en la química de la reacción. Estos resultados sugieren que mediante la adición de diferentes cantidades de metal a los catalizadores se puede aumentar la tasa de las reacciones de producción de hidrógeno y las reacciones de transferencia de hidrógeno. La hidrólisis catalítica (pirólisis catalítica con hidrógeno en lugar de He) disminuyó la formación de coque en el catalizador, ilustrando otra realización más. Estos resultados preliminares positivos muestran que la pirólisis catalítica puede producir una gama de productos que incluyen compuestos aromáticos que podrían usarse como una mezcla de gasolina o de combustible para aviones. Esta mezcla aromática se puede producir a partir de una variedad de materias primas sobre el catalizador ZSM-5 con una selectividad de producto similar. (Véanse, por ejemplo, las Figuras 1A-1B.)

Ejemplo 5

La lignina y los compuestos derivados de lignina también se pueden convertir en compuestos aromáticos fluidos mediante pirólisis catalítica, de acuerdo con esta invención (Tablas 3 y 4). La pirólisis de lignina organosolv produce principalmente éter bencil fenílico (BPE, por sus siglas en inglés), etanol, metanol, CO y CO₂. La pirólisis de catalizador aumenta la conversión en productos térmicamente estables de 3 a 10 veces (en comparación con la pirólisis sin catalizadores) con SiO₂-Al₂O₃ y ZSM-5, respectivamente. La lignina organosolv es un producto de lignina procedente del proceso de fabricación de pulpa organosolv, y se pueden anticipar resultados similares a partir de otros compuestos sólidos que comprenden lignina. Estos experimentos muestran cómo los catalizadores pueden cambiar significativamente los productos y la reactividad de las alimentaciones derivadas de la lignina en el proceso de pirólisis. Un producto principal formado a partir de lignina organosolv es el BPE, y la Tabla 3 muestra los resultados de la pirólisis catalítica de BPE: benceno, fenol, tolueno y otros compuestos aromáticos. El proceso de pirólisis catalítica se puede modificar para producir benceno, fenol, tolueno y otros compuestos aromáticos directamente a partir de corrientes de lignina sólida. El benceno y el tolueno se pueden añadir directamente a la gasolina, mientras que el fenol es un valioso producto químico básico.

La Tabla 3 describe los resultados de la pirólisis catalítica de lignina organosolv (Aldrich) en el sistema pyroprobe-GCMS. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: Temperatura, 600 °C; Velocidad de Rampa, 1000 °C/s; Tiempo de Reacción, 60 s; Relación en Peso de Lignina a Catalizador, 0,18; Lignina añadida al catalizador como una mezcla física triturada hasta un Tamaño de Malla entre 60-120; Gas inerte, 1 atm de He.

Tabla 3. Pirólisis catalítica de lignina organosolv en el sistema pyroprobe-GCMS

Catalizador	Conv. (%C) ^[1]	Selectividad (%) ^[3]							
		Etanol	Metanol	CO	CO ₂	Metil guayacol	Éter bencil fenílico	Xil. ^[2]	Hidroxi-fenilo
Ninguno	3,61	5,27	9,81	9,20	5,40	4,66	50,97	0,00	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	9,04	10,73	13,49	16,85	7,82	-	43,48	0,00	3,03
ZSM-5	37,41	0,21	0,36	9,06	2,42	-	72,91	6,06	6,19

[1] Conversión basada únicamente en compuestos térmicamente estables.

[2] El xileno incluye meta- y para-xileno.

[3] Otros productos observados en baja selectividad, pero no notificados aquí, incluyen difenilmetano, 1,2-difeniletano, guayacol, ácido acético, furfuraldehído y tolueno.

La Tabla 4 describe los resultados de la pirólisis catalítica de éter bencil-fenílico (BPE) en el sistema pyroprobe-GCMS. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: Temperatura, 600 °C; Velocidad de Rampa, 1000 °C/s; Tiempo de Reacción, 60 s; Relación en Peso de Lignina a Catalizador, 0,18; Lignina añadida al catalizador como una mezcla física triturada hasta un Tamaño de Malla entre 60-120; Gas inerte, 1 atm de He.

Tabla 4. Pirólisis catalítica de éter bencil-fenílico (BPE) en el sistema pyroprobe-GCMS

Catalizador	Conv. (%C) ^[1]	Selectividad (%) ^[3]					
		Benceno	Fenol	Tolueno	Bifenil-metano ^[2]	1,2-difenil etano	Metil fenol
Ninguno	14,33	4,16	80,02	8,91	0,00	4,72	0,00

SiO ₂ -Al ₂ O ₃	63,57	37,88	36,19	10,60	4,85	6,08	3,77
ZSM-5	53,34	38,62	42,87	6,48	4,88	3,79	2,51
[1] Conversión basada únicamente en compuestos térmicamente estables.							
[2] El metil fenol incluye (2, 3 y 4)-metilfenoles.							
[3] Otros productos con baja selectividad incluyen alcohol bencílico y benzaldehído.							

Ejemplo 6

- 5 De acuerdo con ciertas formas de realización y por comparación con la técnica anterior, la biomasa se pirolizó en vapores condensables que se convirtieron sobre el catalizador (*in situ*) a la misma temperatura en la misma cámara de reacción. Una segunda etapa, tal como se describe en las Patentes de EE. UU. n° 7,241,323 y 5,504,259, se eliminó del proceso. La ventaja de un proceso de una sola etapa es doble: se usa menos energía que cuando el producto fluido se condensa y luego se mejora (toda la química ocurre a la misma temperatura), y los vapores condensables no tienen la oportunidad de polimerizarse o degradarse durante la transferencia a una segunda etapa de mejora.

Ejemplo 7

- 10 En general, las composiciones de productos de combustible fluido de la técnica anterior no están especificados. Si bien la literatura informa sobre un contenido de oxígeno reducido, no describe componentes de combustible moleculares específicos. Ilustrando una gama de realizaciones del tipo descrito en la presente memoria, un catalizador ZSM-5 en un reactor de lecho fijo produjo un fluido que consistía casi en su totalidad en compuestos aromáticos. El oxígeno se eliminó de la biomasa en forma de agua, CO y CO₂. Específicamente, los compuestos aromáticos
- 15 cuantificados en el combustible incluían: benceno, tolueno, xilenos, etil-benceno, etil-metil-benceno, trimetil-benceno, indano, metil-indano, naftaleno, metil-naftaleno y dimetil-naftaleno. Dicha mezcla de compuestos aromáticos podría ser utilizada como aditivo de combustible de alto octanaje. Todos los compuestos aromáticos tienen más de 100 octanos, a la excepción del naftaleno (90 octanos). Véase la siguiente Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades de las especies aromáticas cuantificadas			
Compuesto	Punto de ebullición (°C)	Índice de octano research (RON)	Índice de octano motor (MON)
Benceno	84,35	98	90
Tolueno	112,29	124	112
Etil-benceno	135,17	124	107
o-Xileno	140,15	120	102
m-Xileno	140,15	145	124
p-Xileno	140,15	146	126
Etil-metil benceno	163,03	126-155	112-138
Tri-metil benceno	168,01	118-170	104-136
Indano	174,44	161	140
Naftaleno	199,91	no notificado	90
Metil-naftaleno	227,77	123-127	114-116
Fuente: Knocking characteristics of pure hydrocarbons (Research Project 45). American Society of Testing Materials (ASTM), Publicación Técnica Especial n° 225. Filadelfia, PA, 1958.			

- 20 Tal como se demuestra más arriba, es posible producir combustible/aditivos aromáticos de alta calidad directamente a partir de materias primas de biomasa sólida por pirólisis catalítica en un único reactor catalítico en tiempos de residencia cortos. Mediante la comprensión de la química de reacción, el catalizador y el diseño del aparato/reactor, la pirólisis catalítica se puede utilizar para generar de manera eficiente biocombustibles fluidos a partir de una gama de recursos de biomasa lignocelulósica.

Ejemplo 8

También se investigó el efecto de variar la relación molar de sílice a alúmina del catalizador. Las condiciones para estos experimentos fueron las siguientes: relación en masa de catalizador a alimentación, 19; catalizador, ZSM5; velocidad de calentamiento nominal, 1000 °C s⁻¹; temperatura de reacción, 600 °C; tiempo de reacción (tiempo de residencia de la alimentación), 240 s. Como alimentación hidrocarbonada para estos experimentos se utilizó glucosa. Las FIGURAS 6A-6B muestran la selectividad del producto para la pirólisis catalítica de glucosa en función de la relación molar de sílice a alúmina. Tal como se muestra en la FIGURA 6A, el uso de catalizador con una relación molar de sílice a alúmina de 30 produjo la mayor cantidad de producto aromático en comparación con el uso de catalizadores con relaciones molares de sílice a alúmina de 23, 55 u 80. Tal como se muestra en la FIGURA 6B, el uso de catalizadores con diferentes relaciones molares de sílice a alúmina puede producir mayores rendimientos de compuestos selectivos. Por ejemplo, para producir mayores rendimientos de naftalenos se puede usar una relación molar de sílice a alúmina de aproximadamente 30 o 50.

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra el efecto de la impregnación del metal en el catalizador en los rendimientos de productos. La impregnación de poros de ZSM-5 (relación molar de sílice a alúmina de 30, Zeolyst) con metales desplazó la selectividad del producto hacia CO y CO₂, lo que demuestra que los metales pueden influir en la química de la reacción. Sin desear estar ligados a ninguna teoría, los metales pueden aumentar las tasas de reacción de descarbonilación y/o descarboxilación. Se ensayaron los siguientes metales: Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga y Pt. La Tabla 6 resume los resultados obtenidos para la pirólisis catalítica de glucosa sobre ZSM-5 con metal incorporado en el sistema pyroprobe-GCMS. Se emplearon dos métodos diferentes para la adición de metal a ZSM-5: impregnación en húmedo e intercambio iónico. Los catalizadores impregnados utilizando el método de intercambio iónico produjeron mayores rendimientos de compuestos aromáticos y menores rendimientos de coque en comparación con los catalizadores impregnados utilizando el método de impregnación en húmedo.

Catalizador	Carga de metal (% en peso)	Método de preparación	Rendimiento de compuestos aromáticos (C%)	Rendimiento de oxigenados (C%)	Rendimiento de CO ₂ (C%)	Rendimiento de CO (C%)	Rendimiento de coque (C%)
Cu-ZSM-5	6,2% en peso	Intercambio iónico en estado sólido	8,1	<1	24,1	33,6	31,4
Mn-ZSM-5	5% en peso	Impregnación en húmedo	11,9	<1	18,2	25,5	45,0
Mn-ZSM-5	5% en peso	Intercambio iónico	23,0	<1	5,8	22,5	34,1
Fe-ZSM-5	5% en peso	Impregnación en húmedo	20,9	<1	11,5	24,8	41,0
Co-ZSM-5	5% en peso	Impregnación en húmedo	12,7	<1	28,0	44,5	19,6
Ni-ZSM-5	5% en peso	Impregnación en húmedo	7,2	<1	34,7	47,1	12,0
Zn-ZSM-5	5% en peso	Impregnación en húmedo	23,7	<1	14,7	23,7	37,9
Zn-ZSM-5	5% en peso	Intercambio iónico	32,9	<1	9,9	29,2	30,7
Ga-ZSM-5	5% en peso	Impregnación en húmedo	28,5	<1	6,0	22,2	48,0

Ga-ZSM-5	5% en peso	Intercambio iónico	33,3	<1	7,6	30,4	23,2
Pt-ZSM-5	5% en peso	Impregnación en húmedo	17,0	<1	15,6	35,1	25,2

Los tamaños de poro del catalizador también influyeron en el rendimiento de compuestos aromáticos. La Tabla 7 incluye datos de rendimiento de carbono de la pirólisis catalítica de glucosa en varios marcos diferentes de zeolitas. Sin desear estar ligado a ninguna teoría, puede ser deseable usar catalizadores de zeolita con tamaños de poro suficientemente grandes para permitir la difusión de moléculas intermedias oxigenadas (por ejemplo, metil furfural, que tiene un diámetro cinético de 5,9 ángstroms) en el marco de la zeolita. También puede ser deseable utilizar catalizadores de zeolita con tamaños de poro suficientemente pequeños para producir selectivamente compuestos aromáticos (<6,3 ángstroms). La Tabla 7 muestra que la ZK-5 no produjo compuestos aromáticos mientras que la zeolita Y produjo principalmente coque. Los catalizadores con tamaños de poro más cercanos a los de la ZSM-5 (5,6 Å) produjeron el mayor rendimiento de compuestos aromáticos.

Tabla 7. Resumen de diferentes marcos en la pirólisis catalítica

Zeolita	Código IZA	Estructura	Dimensión	Tamaño de anillo	Tamaño de poro	Rendimiento de compuestos aromáticos (C%)	Rendimiento de oxigenados (C%)	Rendimiento de CO ₂ (C%)	Rendimiento de CO (C%)	Rendimiento de coque (C%)
SAPO-34	CHA	romboédrica	3	8	3,8x3,8	0,3	8,6	9,5	21,7	68,8
ZK-5	KFI	cúbica	3	8,8	3,9x3,9	0,0	1,8	18,1	25,2	46,4
Ferrierita	FER	ortorrómbica	2	10,8	4,2x5,4 3,5x4,8	0,0	3,4	8,8	27,7	34,6
ZSM-23	MTT	ortorrómbica	1	10	4,5x5,2	7,0	1,2	4,8	19,8	43,4
SSZ-20	TON	ortorrómbica	1	10	4,6x5,7	7,4	2,8	3,7	15,9	34,0
SSZ-41	VET	tetragonal	1	12	5,9x5,9	5,2	0,6	2,6	7,7	65,5
ZSM-12	MTW	ortorrómbica	1	12	5,6x6,0	2,5	2,8	2,5	8,2	79,4
SSZ-55	ATS	ortorrómbica	1	12	6,5x7,5	3,4	<1	5,6	21,4	83,7
Zeolita β	BEA	tetragonal	3	12,12	6,6x6,7 5,6x5,6	4,3	1,1	10,5	7,8	67,0
Zeolita Y	FAU	cúbica	3	12,12	7,4x7,4	1,6	<1	7,6	25,3	85,0

La densidad y la fuerza de los sitios de ácido en los catalizadores también tuvo un efecto en la producción de compuestos aromáticos. La FIGURA 11 es un gráfico del rendimiento de carbono de la pirólisis de glucosa usando catalizadores ZSM-5 con diferentes relaciones molares de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 30, 50 \text{ y } 80$, Zeolyst). La ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) produjo el rendimiento máximo de compuestos aromáticos a 600 °C con una velocidad de rampa de 1000 °C/s.

Ejemplo 10

También se utilizó biomasa natural como materia prima en algunos experimentos para producir compuestos aromáticos fluidos mediante pirólisis catalítica. La Tabla 8 describe los resultados de la pirólisis catalítica de biomasa natural en el sistema pyroprobe-GCMS. La pirólisis de madera, caña de azúcar (Brasil y Hawai) y rastrojo de maíz

sobre ZSM-5 (Si/Al = 60 WR Grace) produjo compuestos aromáticos, CO y CO₂. Los rendimientos de compuestos aromáticos producidos usando estas materias primas fueron comparables a los de glucosa y celulosa. Dichos resultados sugieren que la pirólisis catalítica puede ser utilizada con materias primas de biomasa natural.

Tabla 8. Pirólisis catalítica de biomasa natural en el sistema pyroprobe-GCMS

Alimentación	Catalizador	Relación en masa de catalizador a alimentación	Velocidad de calentamiento (°C/s)	Tiempo de reacción (s)	Rendimiento de compuestos aromáticos (%)	Rendimiento de oxigenados (%)	Rendimiento de CO ₂ (%)	Rendimiento de CO (%)
Madera	ZSM-5	19	1.000	240	26,4	<1	4,9	11,7
Caña de azúcar (Sao Paulo)	ZSM-5	19	1.000	240	28,3	<1	8,0	12,2
Caña de azúcar (Leandro, Brasil)	ZSM-5	19	1.000	240	29,9	<1	6,6	12,9
Caña de azúcar (Puunene, HI)	ZSM-5	19	1.000	240	26,6	<1	5,6	11,9
Rastrojo de maíz	ZSM-5	19	1.000	240	21,4	<1	6,8	10,1

5 Ejemplo 11

Este ejemplo describe el uso de un sistema de reactor de flujo, de lecho fijo. En este ejemplo se utilizó un reactor tubular de cuarzo de 1,27 cm (0,5 pulgadas) de diámetro (aproximadamente 5,08 cm (2 pulgadas) de largo). El reactor se cargó con 50 mg de catalizador ZSM-5 (ZEOLYST, CBV 3024E, SiO₂/Al₂O₃ = 30) para producir un lecho fijo, que estaba soportado por lana de cuarzo y perlas de cuarzo. El reactor de cuarzo se mantuvo en un horno de temperatura controlada (horno: Lindberg, 55035A; controlador de temperatura: Omega, CN96211TR) a 600 °C. La temperatura del reactor se controló mediante un termopar insertado a través de un tubo interior de cuarzo hasta la superficie superior del lecho empaquetado.

La materia prima para este ejemplo consistía en furano (Sigma-Aldrich, 99%). Durante la operación se utilizó helio (pureza ultraalta, Airgas) como gas portador y su caudal se controló mediante un controlador de flujo másico (controlador: Brooks, SLA5850S1BAB1-C2A1; caja de control: Brooks, 0154CFD2B31A). En el gas portador se introdujo materia prima líquida (furano) mediante una bomba de jeringa (KD Scientific, KDS 100) y se vaporizó rápidamente. La alimentación vaporizada se transportó al reactor. La temperatura del reactor era de 600 °C, bajo una atmósfera de He con una presión parcial de furano de 759,9 Pa (5,7 torr).

Los productos fluyeron desde el reactor a un condensador situado en un baño de hielo seco y acetona. El condensador se mantuvo a una temperatura de alrededor de -55 °C y se usó para condensar productos con puntos de ebullición relativamente altos. Los productos de gas se recogieron en bolsas de muestreo de gas. Los productos líquidos y gaseosos se analizaron mediante GC-FID (Shimadzu 2010).

Se determinó la cantidad de carbono en el catalizador durante la regeneración del catalizador. Durante la regeneración, el CO se convirtió en CO₂ mediante un convertidor de cobre. El CO₂ se atrapó mediante ascarita (Sigma-Aldrich, malla 5-20). La cantidad de carbono en el catalizador parcialmente desactivado se calculó midiendo el cambio de peso de la trampa de CO₂.

Tal como se muestra en la FIGURA 12, la velocidad espacial normalizada con respecto a la masa (h⁻¹) del furano influyó en el rendimiento de olefinas. La velocidad espacial normalizada con respecto a la masa se calculó como el caudal másico de furano (g/h) dividido por la masa de catalizador (g). El rendimiento de carbono se calculó dividiendo los moles de carbono en un producto por los moles de carbono suministrados al reactor. Los tipos de olefinas producidas incluían eteno y propeno, y también se detectaron trazas de buteno. Con una velocidad espacial de 0,35 h⁻¹, no se detectaron olefinas. Sin embargo, a una velocidad espacial de 2,79 h⁻¹, el rendimiento de olefinas se elevó

a un 15%. Por el contrario, el rendimiento de compuestos aromáticos, que fue el segundo producto más abundante, disminuía a medida que aumentaba la velocidad espacial (y a medida que disminuía el tiempo de residencia).

La FIGURA 13 incluye un gráfico que compara los rendimientos de carbono de cada producto aromático y las olefinas obtenidas de la conversión de furano en el reactor de flujo de lecho fijo y la pyroprobe. Las condiciones de reacción para el reactor de lecho fijo fueron: temperatura de reacción, 600 °C; presión parcial de furano, 759,9 Pa (5,7 torr); y velocidad espacial 0,89 h⁻¹. Las condiciones de reacción para la pyroprobe fueron: temperatura de reacción, 600 °C; relación en masa de catalizador a alimentación, 19; y tiempo de reacción, 4 min. Tanto los reactores de lecho fijo como los de pyroprobe utilizaron catalizador ZSM-5. En la pyroprobe no se produjeron olefinas en un grado sustancial. Sin embargo, los experimentos con pyroprobe produjeron una gran cantidad de naftaleno y una cantidad relativamente grande de compuestos aromáticos. Los experimentos en el reactor de lecho fijo produjeron cantidades ligeramente mayores de productos valiosos (compuestos aromáticos y olefinas). Los rendimientos de benceno y tolueno también fueron mayores en el reactor de lecho fijo que en la pyroprobe. En los experimentos de pyroprobe también se detectaron etilbenceno y trimetilbenceno (que no se muestran en la FIGURA 13), pero no en un grado apreciable en los experimentos de reactor de flujo.

Ejemplo 12

En este ejemplo se utilizó un lecho fluidizado para convertir la biomasa sólida en hidrocarburos. La FIGURA 14 incluye un diagrama esquemático del sistema de lecho fluidizado. El reactor de lecho fluidizado se construyó utilizando un tubo de acero inoxidable 316 de 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro. El tubo tenía 25,4 cm (10 pulgadas) de largo. Dentro del reactor se montó una placa distribuidora producida a partir de una malla de acero inoxidable 316 apilada (malla 300). La placa distribuidora sirvió para soportar el lecho del catalizador. El reactor se cargó con 90 gramos de catalizador ZSM-5 (Grace). Antes de la operación, el catalizador se calcinó en el reactor durante 4 horas a 600 °C en 1.200 ml min⁻¹ de flujo de aire.

El catalizador se fluidizó durante la operación del reactor a través de una corriente de gas de helio controlada por un controlador de flujo másico. El caudal de gas de fluidización fue de 1.200 ml min⁻¹ a SATP. En el lateral del reactor se inyectaron materias primas de biomasa sólida de madera mediante un tornillo sin fin de acero inoxidable desde una tolva de alimentación sellada. La velocidad de alimentación de la madera fue de 6 g h⁻¹, produciendo una velocidad espacial normalizada con respecto a la masa de 0,07 h⁻¹. Para mantener un ambiente inerte en el reactor, la tolva se barrió con helio a una velocidad de 200 ml min⁻¹. Tanto el reactor como el gas de fluidización se calentaron de forma resistiva a una temperatura de reacción de 600 °C.

Durante la operación, los gases de productos salieron de la parte superior del reactor y pasaron a través de un ciclón, operado a 450 °C, donde se retiraron y se recogieron los sólidos arrastrados. Luego, el vapor pasó a través de un tren de condensadores. Los primeros tres condensadores se operaron a 0 °C en un baño de hielo, y los siguientes tres condensadores se operaron a -55 °C en un baño de hielo seco/acetona. Los vapores no condensados que salían del tren de condensadores se recogieron en una bolsa de muestreo de gas Tedlar para análisis GC/MS y GC/FID. Los líquidos recogidos en los condensadores se eliminaron cuantitativamente después de la reacción con etanol y se analizaron con GC/MS y GC/FID.

Los rendimientos de compuestos aromáticos para la pirólisis de la madera con catalizador ZSM-5 en el sistema de reactor de lecho fluidizado se muestran en la FIGURA 15. Los productos cuantificados en la FIGURA 15 incluyen: benceno (Ben.), tolueno (Tol.), xileno (Xyl.), naftaleno (Nap.), eteno (Eth.) y propeno (Pro.). El rendimiento de naftaleno fue relativamente bajo y los productos primarios fueron benceno, tolueno y xileno. Además de compuestos aromáticos, también se produjeron olefinas como eteno y propeno durante la pirólisis catalítica en el reactor de lecho fluidizado.

La selectividad para olefinas y compuestos aromáticos se ajustó variando la velocidad espacial normalizada con respecto a la masa de la biomasa. Se probaron dos velocidades espaciales diferentes en el reactor de lecho fluidizado a una temperatura del reactor de 600 °C. Se usaron cargas de 30 g y 90 g de catalizador para las series de alta y baja velocidad espacial de biomasa, respectivamente. La alimentación de madera de pino seca (malla 80-120) se suministró a razón de a 30 g h⁻¹ y 6 g h⁻¹ para las series de alta y baja velocidad espacial de biomasa, respectivamente. La temperatura del gas de fluidización fue de 600 °C, con un caudal de gas de fluidización de 12 ml min⁻¹ en SATP. La temperatura del ciclón fue de 450 °C y se utilizó un catalizador ZSM-5. Como se ve en las FIGURAS 16A-16B, la reacción es selectiva para la producción de olefinas a alta velocidad espacial mientras que, a baja velocidad espacial, se favorecen los productos aromáticos. Los productos olefinicos cuantificados incluían: eteno, propeno, butano y butadieno. Los productos aromáticos cuantificados incluían: benceno, tolueno, xileno, etil-benceno, estireno y naftaleno.

Ejemplo 13

Este ejemplo describe el uso de un reactor de lecho fijo para probar los efectos de la alimentación de olefinas en los tipos y cantidades de productos formados durante la pirólisis catalítica de un material de alimentación hidrocarbonado. Se construyó un sistema de reactor de flujo de lecho fijo para la conversión de biomasa. Los caudales de los gases portadores (descritos más abajo) se controlaron utilizando controladores de flujo másico (controlador: Brooks, SLA5850S1BAB1-C2A1; caja de control: Brooks, 0154CFD2B31A). La materia prima líquida se introdujo en el gas

portador usando una bomba de jeringa (KD Scientific, KDS 100) y se vaporizó esencialmente de inmediato. A continuación, la materia prima de vapor se llevó a un reactor tubular de cuarzo. El reactor de cuarzo se mantuvo en un horno de temperatura controlada (horno: Lindberg, 55035A; controlador de temperatura: Omega, CN96211TR). El lecho de catalizador fijo en el reactor estaba soportado por lana de cuarzo y perlas de cuarzo. La temperatura del reactor se controló usando un termopar insertado a través de un tubo interior de cuarzo hasta la superficie superior del lecho empaquetado. Los productos procedentes del reactor se pasaron a través de un condensador dispuesto en un baño de agua helada para condensar los productos líquidos pesados. Los productos gaseosos se recogieron en bolsas de muestreo de gas. Los productos líquidos y gaseosos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) empleando un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés) con instrumentos HP 7890 y Shimadzu 2014, respectivamente. El rendimiento de coque se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) (TA Instrument, SDT-Q600), suponiendo que la pérdida de peso se debió a la eliminación de carbono.

Se realizaron varios experimentos en los que se sometió a reacción furano (Sigma-Aldrich, 99%) bajo atmósfera de He en el reactor de flujo. Se utilizó ZSM-5 como catalizador (ZEOLYST, CBV 3024E, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$). El eteno (también conocido como etileno) y el propeno (también conocido como propileno) se utilizaron como fuentes de olefinas y se incorporaron al gas de alimentación durante las pruebas. Se ensayaron las siguientes composiciones de gas portador: 100% helio, 98% helio/2% eteno, 99,8% helio/0,2% eteno, 98% helio/2% propeno y 99,8% helio/0,2% propeno. La Tabla 9 describe las condiciones de reacción de cada prueba experimental. Durante cada prueba, la temperatura de reacción se mantuvo a 600 °C, la velocidad espacial del furano (WHSV) fue de 10,5 h⁻¹, la presión parcial de furano fue de 799,0 Pa (6 torr) y el caudal del gas portador fue de 200 ml/min.

Tabla 9. Condiciones de reacción			
Prueba	Materia prima	Gas portador, 200 ml/min	Conversión de furano (%)
1	Furano	He	43
2	Furano	2% Eteno	46
3	Furano	0,2% Eteno	49
4	Furano	2% Propeno	49
5	Furano	0,2% Propeno	62

La FIGURA 18 incluye un gráfico del rendimiento de carbono (expresado como porcentaje) para varios productos obtenidos de la conversión catalítica de materias primas derivadas de biomasa en el reactor de flujo de tubo de cuarzo usando catalizador ZSM-5 y las condiciones de reacción que se muestran en la Tabla 9. En la FIGURA E1 se utilizan las siguientes abreviaturas: Eene = Eteno, Pene = Propeno, Bene = Buteno, B = Benceno, T = Tolueno, X = Xileno, C = coque. Tal como se muestra en la FIGURA 18, se produjeron compuestos aromáticos y olefinas, y la composición de la materia prima influyó en los rendimientos de carbono de los mismos. El rendimiento de carbono se definió como los moles de carbono en el producto divididos por los moles de carbono en la alimentación de furano. Los rendimientos de carbono de eteno y propeno (en los casos en los que se utilizaron mezclas como gas portador) no se muestran en la FIGURA 18 debido a sus altos valores. La conversión de furano se ilustra en la Tabla 9.

Los productos menores (que contribuyen con menos de un 4% del rendimiento de carbono) incluyen estireno, benzofurano, indeno y naftaleno. Con un aumento en la concentración de propeno en el gas portador, la reacción fue más selectiva para compuestos aromáticos y olefinas ligeras, especialmente para eteno, buteno, tolueno y xileno. Con respecto a las Series 2 y 3, la inclusión de eteno en el gas portador también condujo a una mayor producción de compuestos aromáticos y olefinas ligeras, aunque el efecto no fue tan significativo como el observado cuando se utilizó propeno. Además, la alimentación conjunta de eteno o propeno aumentó la conversión de furano y disminuyó la cantidad de coque producido. Debido a una mayor conversión de furano, una mayor selectividad de compuestos aromáticos y un menor rendimiento de coque, es evidente que la incorporación de olefinas en la corriente de alimentación (por ejemplo, a través de reciclado) puede resultar ventajosa para aumentar el rendimiento y la selectividad de determinados productos en procesos que implican la conversión de biomasa.

Ejemplo 14

Este ejemplo describe el uso de un reactor de lecho fluidizado para probar los efectos de la alimentación de olefinas en los tipos y cantidades de productos formados durante la pirólisis catalítica de un material de alimentación hidrocarbonado. En la FIGURA 19 se ilustra la configuración del reactor de lecho fluidizado. El reactor de lecho fluidizado comprendía un tubo de acero inoxidable 316 de 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro y 25,4 cm (10 pulgadas) de alto. Las materias primas de biomasa sólida se inyectaron en el lateral del reactor desde una tolva de biomasa sellada utilizando un tornillo sin fin de acero inoxidable. Para mantener un ambiente inerte en el reactor, la tolva se barrió con helio a una velocidad de 200 ml min⁻¹. El lecho de catalizador estaba soportado por una placa distribuidora

producida a partir de una malla de acero inoxidable 316 apilada (malla 300). Durante la reacción, el catalizador se fluidizó mediante una corriente de gas de helio controlada por un controlador de flujo másico. Tanto el reactor como la corriente de gas de entrada se calentaron de forma resistiva a la temperatura de reacción.

Durante la operación, los gases de producto salieron por la parte superior del reactor y pasaron a través de un ciclón, donde se retiraron y se recogieron los sólidos arrastrados. Luego, el vapor pasó a través de un tren de condensadores. Los primeros tres condensadores se operaron a 0 °C en un baño de hielo, y los siguientes tres condensadores se operaron a -55 °C en un baño de hielo seco/acetona. Los vapores no condensados que salían del tren de condensadores se recogieron en una bolsa de muestreo de gas Tedlar® para cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS, por sus siglas en inglés) y análisis GC/FID. Los líquidos recogidos en los condensadores se eliminaron cuantitativamente después de la reacción con etanol y se analizaron usando GC/MS y GC/FID. El catalizador ZSM-5 (Grace) se calcinó en el reactor durante 4 horas a 600 °C en 1.200 ml min⁻¹ de flujo de aire antes de la reacción.

Para los experimentos de alimentación conjunta de olefinas, el gas secundario (T2 en la FIGURA 19) se cambió a etileno o propileno y se controló a un caudal deseado. El caudal de gas de fluidización de helio se ajustó para mantener constante el caudal de gas de entrada total a 1200 ml min⁻¹.

Después de la reacción, el gas secundario se cambió a aire para regenerar el catalizador. El efluente de la combustión durante la regeneración se pasó sobre un catalizador de cobre mantenido a 150 °C para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono. La corriente de dióxido de carbono se pasó luego por una trampa de Drierita para eliminar el vapor de agua. El dióxido de carbono seco se recogió mediante una trampa de ascarita previamente pesada. Se supuso que los moles totales de dióxido de carbono recogidos en la trampa eran sustancialmente iguales a los moles de carbono en el coque en el lecho de catalizador.

Se llevaron a cabo experimentos de alimentación conjunta de olefinas utilizando los parámetros de reacción descritos en la Tabla 10. Todos los parámetros de reactor se mantuvieron constantes, a excepción de la concentración de olefina en el gas de fluidización de entrada. Tal como se muestra en la Tabla 10, los moles de olefinas que salían del reactor, en el caso del propileno, correspondían aproximadamente a la mitad de la cantidad de alimentación. Esto indicaba que durante la reacción se consumía propileno. Cuando se utilizó etileno como alimentación conjunta, hubo una producción neta de etileno durante la reacción, lo que sugería que el etileno era un producto estable y no reactivo.

Tabla 10. Parámetros de reacción y conversión de olefina para la pirólisis catalítica de madera

	Alimentación conjunta de propileno		Alimentación conjunta de etileno		Sin alimentación conjunta
Serie	1	2	3	4	5
Temperatura (°C)	600	600	600	600	600
Velocidad espacial de madera (h ⁻¹)	0,24	0,24	0,26	0,27	0,21
g propileno/g madera	0,16	0,04	0,08	0,02	0,00
Propileno/madera (cantidad de carbono)	0,30	0,09	0,15	0,05	0,00
Moles de olefina salida/entrada	0,50	0,45	0,96	1,33	N/A

Las FIGURAS 20A-20B incluyen gráficos de rendimientos de producto para la pirólisis catalítica (CP, por sus siglas en inglés) de madera con A) una alimentación conjunta de propileno y B) una alimentación conjunta de etileno. Los compuestos aromáticos cuantificados incluían benceno, tolueno, xileno, etil-benceno, estireno, indeno, fenol y naftaleno. Las olefinas cuantificadas incluían etileno, propileno, buteno y butadieno. Los rendimientos de carbono se calcularon como la cantidad de carbono en el producto dado dividida por la cantidad total de carbono en la alimentación (madera y olefina). Tal como se muestra en la FIGURA 20A, el rendimiento de compuestos aromáticos aumentó ligeramente mientras que el rendimiento de coque disminuyó significativamente de un 30 a un 25% cuando se utilizó propileno como alimentación conjunta. El rendimiento de dióxido de carbono y monóxido de carbono también disminuyó con concentraciones de alimentación de propileno más altas. Con la alimentación conjunta de etileno se produjo una disminución en el rendimiento de compuestos aromáticos al aumentar la concentración de la alimentación (FIGURA 20B). El rendimiento de coque también disminuyó ligeramente al aumentar la concentración de etileno; sin embargo, este cambio observado fue menos pronunciado que el observado con la alimentación conjunta de propileno.

Las FIGURAS 21A-21B incluyen gráficos de selectividad de producto correspondientes a diversos compuestos aromáticos para la pirólisis catalítica de madera con a) alimentación conjunta de propileno y b) alimentación conjunta de etileno. Tal como se muestra en las FIGURAS 21A-21B, la selectividad de benceno, tolueno, xileno y naftaleno

cambió con diferentes alimentaciones conjuntas de olefinas. El propileno tuvo poco efecto en la selectividad de benceno y xileno. Sin embargo, el propileno influyó en la selectividad de tolueno y naftaleno. La selectividad de tolueno aumentó de un 36% a un 40%, mientras que la de naftaleno disminuyó de un 17% a un 13%. El etileno mostró una tendencia opuesta, ya que influyó en la selectividad de benceno y xileno y no tuvo ningún efecto significativo en el tolueno o el naftaleno. La selectividad de benceno aumentó de un 30% a un 35%, mientras que la de xileno disminuyó de un 17 a un 12%.

Ejemplo 15

Este ejemplo describe los efectos de variar los tamaños de las partículas dentro de objetos de catalizador (es decir, en forma de aglomerados de partículas de catalizador) en los tipos y cantidades de compuestos producidos durante la pirólisis catalítica de material hidrocarbonado. Los experimentos de pirólisis catalítica se llevaron a cabo usando un pirolizador analítico pyroprobe modelo 2000 (CDS Analytical Inc.). La sonda incluía un elemento calentado de forma resistiva controlado por ordenador que sostenía un tubo de cuarzo de extremos abiertos. Las muestras en polvo se mantuvieron en el tubo con un empaquetado de lana de cuarzo suelta. Durante la pirólisis, los vapores fluían desde los extremos abiertos del tubo de cuarzo al interior de una cavidad más grande (la interfaz de pirólisis) con una corriente de gas portador de helio. La corriente de gas portador se dirigió a un cromatógrafo de gases (GC) modelo 5890 interconectado con un espectrómetro de masas (MS) Hewlett Packard modelo 5972A. La interfaz de pirólisis se mantuvo a 100 °C y el inyector de GC se mantuvo a una temperatura de 275 °C. Se utilizó helio como gas de pirólisis inerte, así como gas portador para el sistema GCMS. Para la columna capilar GC (Restek Rtx-5sil MS) se utilizó un programa de flujo constante de 0,5 ml min⁻¹. El horno de GC se programó con el siguiente régimen de temperatura: mantener a 50 °C durante 1 min, aumentar a 270 °C a razón de 10 °C min⁻¹, mantener a 270 °C durante 15 min. Los productos se cuantificaron inyectando patrones de calibración en el sistema GC/MS. Todos los rendimientos se expresaron en términos de rendimiento de carbono molar, calculado como los moles de carbono en el producto divididos por los moles de carbono en la alimentación. La selectividad de compuestos aromáticos notificada se definió como los moles de carbono en una especie aromática divididos por los moles totales de carbono de la especie aromática.

Se prepararon reactivos en polvo mezclando físicamente una alimentación de D-glucosa (Fisher) y el catalizador. Para una serie típica se utilizaron aproximadamente 8-15 mg de mezcla de reactivo-catalizador. Tanto la alimentación como el catalizador se tamizaron hasta una malla <140 antes de mezclar. Las mezclas físicas de glucosa se prepararon con una relación de ZSM-5 a glucosa de 19. La ZSM-5 se calcinó a 500 °C en aire durante 5 horas antes de la reacción. En todos los experimentos se utilizó una velocidad de calentamiento de 1000 °C/s y una temperatura de reacción de 600 °C.

Con el fin de investigar el efecto del tamaño de partícula en la actividad catalítica, se prepararon tres tamaños de partícula de ZSM-5 diferentes. La primera muestra de catalizador ZSM-5, designada como AG101, se preparó de la siguiente manera. Se disolvieron 0,93 g de NaOH en 9 ml de agua desionizada y se añadieron 12 g de Ludox AS-40 a la solución y se agitó para formar una mezcla de síntesis. Se formó un gel y se continuó agitando durante 15 min. Se disolvieron 0,233 g de NaAlO₂ en 2 ml de agua desionizada. La solución de NaAlO₂ se añadió a la mezcla de síntesis y se agitó durante 10 min. A continuación, se añadieron gota a gota 8,0 g de solución de TPAOH (40%) a la mezcla de síntesis y se continuó agitando durante 1 h. El pH final de la mezcla de síntesis se midió en aproximadamente 13. La mezcla de síntesis se transfirió luego a un autoclave revestido de teflón (volumen interno de 45 ml). La síntesis hidrotérmica se llevó a cabo en condiciones estáticas a 170 °C durante 72 h bajo presión autógena. El contenido del autoclave se centrifugó y se lavó 5 veces, en cada caso con 50 ml de agua desionizada, y se secó durante la noche a 100 °C. El material resultante se calcinó en aire a 300 °C durante 3 h, seguido de calcinación a 550 °C durante 6 h, con una rampa de temperatura de 1 °C/min. La FIGURA 26A incluye un patrón PXRD para el material catalizador AG101.

El proceso para producir la segunda muestra de catalizador ZSM-5 (designada como AG102) fue similar al proceso para la producción de AG101, excepto que se añadió gota a gota una solución de 1,8 g de ácido acético en 1,8 ml de agua desionizada después de la adición gota a gota de solución de TPAOH. Después de agitar durante 10 minutos, el pH final medido de la mezcla de síntesis era de aproximadamente 10. Esta mezcla de síntesis se transfirió luego a un autoclave revestido de teflón y se procesó de una manera similar a la muestra AG101. La FIGURA 26B incluye un patrón PXRD para el material catalizador AG102.

El proceso para producir la tercera muestra de catalizador ZSM-5 (designada como AG103) fue similar al proceso para la producción de AG102 (es decir, incluyendo la adición gota a gota de la solución de ácido acético para producir un pH final de aproximadamente 10), excepto que la síntesis hidrotérmica se llevó a cabo en condiciones estáticas a 170 °C durante 168 horas (a diferencia de las 72 horas para los catalizadores AG101 y AG102) bajo presión autógena. La FIGURA 26C incluye un patrón PXRD para el material catalizador AG103.

La composición química de los catalizadores se determinó usando fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés). Como se muestra en la Tabla 11, los tres catalizadores tenían relaciones de Si a Al de aproximadamente 30:1 (correspondientes a relaciones de sílice a alúmina de aproximadamente 60:1). El tamaño de partícula se determinó usando microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL X-Vision 6320FXV FESEM) junto con el *software* ImageJ. Se eligieron aproximadamente de 10 a 20 partículas en cada imagen SEM para calcular un tamaño de partícula medio.

Como se ilustra en las FIGURAS 22A-22F, las tres muestras tenían diferentes tamaños de partícula. Las FIGURAS 22A-22B incluyen imágenes SEM del catalizador AG 101, las FIGURAS 22C-22D incluyen imágenes SEM del catalizador AG 102, y las FIGURAS 22E-22F incluyen imágenes SEM del catalizador AG 103. El catalizador AG101 incluía tamaños de partícula de aproximadamente 1 micra, el catalizador AG102 incluía tamaños de partícula de aproximadamente 10 micras y el catalizador AG 103 incluía tamaños de partícula de aproximadamente 20 micras. La FIGURA 23A incluye un gráfico de los rendimientos de carbono de compuestos aromáticos, CO y CO₂ en función del tamaño de partícula para la pirólisis catalítica de glucosa. La FIGURA 23B describe la selectividad aromática de diversos compuestos aromáticos, incluyendo benceno, tolueno, xileno, naftaleno y "otros" (que incluían etil-metil-benceno, trimetil-benceno, indano e indeno) en función del tamaño de partícula para la pirólisis catalítica de glucosa. En general, el rendimiento de compuestos aromáticos aumentaba a medida que el tamaño de partícula disminuía. Por ejemplo, la pirólisis catalítica con AG 101 produjo un 35,2% de compuestos aromáticos, mientras que el uso de AG 103 produjo un 31,9%.

Además se ensayaron dos catalizadores ZSM-5 comerciales de WR Grace y Zeolyst. Los catalizadores comerciales tenían la misma composición química (Si/Al = 15), pero diferentes tamaños de partículas. Las FIGURAS 24A-24B incluyen imágenes SEM del catalizador ZSM-5 de WR Grace, que muestran un tamaño de partícula de aproximadamente 6 micras. Las FIGURAS 24C-24D incluyen imágenes SEM del catalizador ZSM-5 de Zeolyst, incluyendo una amplia gama de tamaños de partícula de catalizador desde menos de 1 micra hasta un máximo de 3 micras. La FIGURA 25 incluye un gráfico de los rendimientos de carbono de diversos productos para la pirólisis catalítica de glucosa utilizando ZSM-5 de Zeolyst y ZSM-5 de WR Grace (con los resultados del catalizador ZSM-5 AG101 incluidos como referencia). Como antes, estos experimentos emplearon una relación de catalizador a alimentación de 19, una velocidad de calentamiento de 1.000 °C/s y una temperatura de reacción de 600 °C. En la FIGURA 25 se puede ver claramente que la ZSM-5 de Zeolyst produjo aproximadamente un 10% más de compuestos aromáticos que la ZSM-5 de WR Grace.

Tabla 11. Análisis elementales de los catalizadores AG mediante XRF

Muestra	Na (% en peso)	Si (% en peso)	Al (% en peso)
AG 101	1,667	43,56	2,66
AG 102	0,938	45,26	1,46
AG 103	0,625	45,31	1,39

Ejemplo 16

Este ejemplo incluye una descripción de un cálculo teórico que perfila los efectos de la alimentación de olefinas en los tipos y cantidades de productos formados durante la pirólisis catalítica de un material de alimentación hidrocarbonado. La viabilidad del reciclado de olefinas a un reactor se puede evaluar usando un balance de masa simple en el sistema modelo ilustrado en la FIGURA 27. En el conjunto de realizaciones ilustrado en la FIGURA 27, la madera (biomasa etiquetada en la Corriente 1) se mezcla con una corriente de reciclado (Corriente 3) que contiene olefinas, CO y CO₂. La mezcla se suministra a un reactor de lecho fluidizado. Dentro del reactor, la madera (base seca) puede reaccionar para formar compuestos aromáticos y olefinas mediante las Reacciones (4) y (5), respectivamente.



Las olefinas en el reactor se pueden convertir en compuestos aromáticos adicionales mediante la Reacción (6).



Para este cálculo ejemplar se supuso que el equilibrio de la biomasa no convertida en compuestos aromáticos u olefinas se convierte en coque y gases. En el conjunto de realizaciones ilustrado en la FIGURA 27, el catalizador coquizado usado se envía luego a un regenerador y se regenera quemando el coque en un reactor de regeneración secundario. Lo más probable es que la recirculación del catalizador se ajuste para controlar la temperatura del reactor y el regenerador. Para este ejemplo se supuso que el rendimiento de coque sería relativamente alto y que podría ser necesario eliminar calor del regenerador para evitar altas temperaturas en el regenerador. El exceso de calor podría utilizarse en otras partes del proceso. En este ejemplo, la corriente de producto del reactor (Corriente 3) se separa en el producto aromático condensable (Corriente 4), agua y compuestos solubles en agua, y olefinas y gases no condensables. El sistema de separación incluiría un sistema condensador que elimina compuestos condensables de los gases reciclables. El producto licuado contendría una mezcla de agua, compuestos aromáticos y compuestos solubles en agua. El producto aromático se decantaría y se refinaría adicionalmente. El agua y los productos solubles en agua se destinarían al tratamiento de aguas residuales. Desde el sistema de separación, las olefinas se reciclan luego al reactor con una relación de reciclado molar definida como moles de olefina en el reciclado (Corriente 6)

divididos por moles de olefina en la corriente de purga (Corriente 5). La corriente de purga se puede utilizar para eliminar el CO y el CO₂ y/o para evitar la acumulación de cualquier otra especie no reactiva en el sistema.

La FIGURA 28 incluye un gráfico ejemplar del rendimiento de compuestos aromáticos en función de la relación de reciclado. Están trazadas líneas continuas para los grados de reacción de olefinas (de acuerdo con la anterior Ecuación 6) de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5. Por consiguiente, la FIGURA 28 ilustra el efecto de ajustar la conversión de olefinas y la relación de reciclado sobre el rendimiento aromático. El grado de las reacciones para las Ecuaciones 4 y 5 se fijaron en 0,17 para igualar el rendimiento experimental de olefinas y compuestos aromáticos a una alimentación conjunta cero de olefinas en el reactor de lecho fluidizado. Como se muestra en la FIGURA 28, el rendimiento de compuestos aromáticos aumenta tanto con una relación de reciclado creciente como con un grado de reacción creciente para la Reacción 6. La relación de reciclado se define como la masa de carbono dentro del material hidrocarbonado dentro de la alimentación a la masa de carbono en las olefinas en la corriente de reciclado. El uso de relaciones de reciclado en exceso de 2:1 (o en exceso de 3:1 o en exceso de 4:1) y la presencia de altos grados de reacción para la Reacción 6 podría producir un aumento al doble en el rendimiento de compuestos aromáticos del sistema. En algunos casos en los que se emplean reactores de lecho fluidizado, puede ser ventajoso emplear relaciones de reciclado de menos de 20:1, menos de 10:1 o menos de 5:1, que pueden ser útiles para mantener un lecho bien fluidizado.

Ejemplo 17

Este ejemplo describe el uso de un catalizador de zeolita sintetizado que comprende galio (GaAIMFI) en la pirólisis rápida catalítica de furano en un reactor de flujo de lecho fijo.

El H-GaAIMFI se sintetizó utilizando los métodos descritos por Choudhary et al. en "H-Gallosilicate (MFI) Propane Aromatization Catalyst: Influence of Si/Ga Ratio on Acidity, Activity and Deactivation Due to Coking," *J. Catal.* 158 (1996) páginas 34-50. Las soluciones precursoras de H-GaAIMFI se prepararon utilizando silicato de marca N (SiO/NaO = 3,22, PQ Corp.), nitrato de Ga (Sigma-Aldrich), nitrato de Al (BDH), bromuro de tetrapropilamonio (TPA-Br, Aldrich), agua desionizada y ácido sulfúrico (que se utiliza para ajustar el pH). La composición de la mezcla de reacción final en relaciones molares de óxido fue: 2,5 Al₂O₃ : 0,8 Ga₂O₃ : 100 SiO₂ : 12,5 TPA-Br : 5.020 H₂O. Las relaciones Si/(Al+Ga), Si/Ga y Si/Al en la mezcla fueron de 15, 60 y 20, respectivamente. La mezcla de reacción se cristalizó a 180 °C bajo presión autógena durante 72 horas en el autoclave. Después de la síntesis, las muestras de zeolita se lavaron con agua y se secaron a 80 °C. A continuación, las muestras se calcinaron en aire a 550 °C durante 6 horas para eliminar las moléculas orgánicas ocluidas. Las muestras de zeolita se sometieron a intercambio iónico a la forma H mediante tratamiento en NH₄NO₃ 0,1 M a 70 °C durante 4 horas seguido de filtración, secado a 80 °C, durante la noche, y calcinación al aire a 550 °C.

El catalizador de tipo El GaAIMFI fue sintetizado de modo que tuviera una estructura MFI que incluía una mezcla de SiO₂, Al₂O₃, y Ga₂O₃. El catalizador era similar a un catalizador ZSM-5 convencional, con átomos de galio añadidos a la estructura MFI en la ubicación de una parte de los sitios de aluminio. Este tipo de sustitución se designa a menudo como sustitución isomórfica (por ejemplo, en este caso, una sustitución isomórfica de Al en Ga).

Sin desear estar ligados a ninguna teoría particular, se cree que tanto el Ga como el Al generan sitios de ácidos Bronsted, que pueden equilibrar la carga negativa en el catalizador. Se cree que los sitios de ácido Bronsted de Ga y Al tendrán diferente fuerza de ácido y, por lo tanto, la naturaleza de los sitios de ácido es similar, pero la fuerza de los sitios de ácido es diferente. Esta mezcla de tipos de sitios de ácido podría producir un aumento relativo en la actividad del catalizador, en relación con los catalizadores que no incluyen una mezcla de sitios de ácido.

Para los fines de este ejemplo, el catalizador se no analizó para verificar si el Ga está dentro del marco de la zeolita o no. Si bien se espera que las especies de Ga estén situadas preferentemente dentro del marco como una estructura integrada, es posible que parte del Ga esté situado fuera del marco como una forma de óxido de galio. En tal caso, el Ga fuera del marco también puede promover la reacción, pero no como un sitio de ácido.

Se construyó un sistema de reactor de flujo de lecho fijo para la conversión de biomasa. Durante la reacción se utilizó helio (Airgas CO.) como gas portador y su caudal se controló mediante un controlador de flujo másico (controlador: Brooks, SLA5850S1BAB1-C2A1; caja de control: Brooks, 0154CFD2B31A). La materia prima líquida se introdujo en el gas portador usando una bomba de jeringa (KD Scientific, KDS 100) y se vaporizó inmediatamente. A continuación, la materia prima de vapor se llevó a un reactor tubular de cuarzo. El reactor de cuarzo se mantuvo en un horno de temperatura controlada (horno: Lindberg, 55035A; controlador de temperatura: Omega, CN96211TR). El lecho de catalizador fijo en el reactor estaba soportado por una frita de cuarzo. La temperatura del reactor se controló mediante un termopar insertado a través de un tubo interior de cuarzo hasta la superficie superior del lecho empaquetado. Los productos del reactor fluyeron a través de un condensador bañado en aire para condensar productos pesados (rendimiento de carbono <0,05%). Los productos de gas se recogieron en bolsas de muestreo de gas. Los productos líquidos y gaseosos se analizaron mediante GC-FID (Shimadzu 2014). Después de la reacción, el catalizador gastado se regeneró calentando en aire a 600 °C. Durante la regeneración, el efluente pasó a través de un convertidor de cobre (CuO, Sigma Aldrich) seguido por una trampa de CO₂ (Ascarita, Sigma Aldrich). El CO se oxidó a CO₂ en el convertidor de cobre. El CO₂ quedó atrapado por la trampa de CO₂. El rendimiento de coque se obtuvo midiendo el cambio de peso de la trampa de CO₂.

Los catalizadores de zeolita ZSM-5 (Zeolyst, CBV 3024E, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) y GaAIMFI se utilizaron para someter a reacción furano (Sigma-Aldrich, 99%) bajo una atmósfera de helio en el reactor de flujo. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: presión parcial de furano 799,0 Pa (6 torr), velocidad espacial por hora en peso (WHSV, por sus siglas en inglés) $10,4 \text{ h}^{-1}$ y temperatura 600°C . La Tabla 12 resume el rendimiento de carbono y la selectividad de carbono de los productos principales, que contribuyeron con un rendimiento de carbono superior a un 90%. La Tabla 13 muestra la selectividad de carbono de cada compuesto aromático junto con los compuestos aromáticos. El rendimiento de carbono se definió como los moles de carbono en un tipo de producto dado divididos por los moles de carbono suministrado al reactor. La selectividad de carbono se definió como los moles de carbono en un producto divididos por la suma de los moles de carbono en todos los productos.

Tal como se muestra en la Tabla 12, la elección del catalizador influyó en los tipos de compuestos aromáticos producidos y en su selectividad de carbono. El rendimiento de carbono de los compuestos aromáticos aumentó de un 11,84% para ZSM-5 a un 18,15% para GaAIMFI. La selectividad de carbono de los compuestos aromáticos aumentó de un 30,30% para ZSM-5 a un 39,11% para GaAIMFI. Además, la conversión de furano aumentó de 0,48 para ZSM-5 a 0,54 para GaAIMFI. El rendimiento de carbono de las olefinas no cambió significativamente, pero la selectividad de carbono disminuyó debido a un aumento en la cantidad de compuestos aromáticos producidos. El rendimiento de coque también disminuyó cuando se usó GaAIMFI como catalizador.

Tabla 12. Rendimiento de carbono (%) y selectividad de carbono (%) para pirólisis catalítica de furano				
	Rendimiento de carbono (%)		Selectividad de carbono (%)	
Productos	ZSM-5	GaAIMFI	ZSM-5	GaAIMFI
Benceno	3,43	7,38	8,77	15,91
Tolueno	3,13	3,22	8,00	6,94
Etilbenceno	0,16	0,07	0,40	0,16
Xileno	0,58	0,51	1,47	1,10
Estireno	1,08	1,49	2,76	3,22
Benzofurano	0,79	0,93	2,01	1,99
Indeno	1,77	2,46	4,52	5,31
Naftaleno	0,92	2,08	2,36	4,49
CO	5,94	9,15	15,21	19,73
CO ₂	0,48	0,45	1,23	0,96
Etileno	3,16	2,33	8,09	5,03
Propileno	2,87	3,38	7,33	7,28
C ₄ olefinas	0,35	0,41	0,90	0,88
Coque	14,44	12,54	36,94	27,02
Compuestos aromáticos	11,84	18,15	30,30	39,11
Olefinas	6,38	6,12	16,32	13,19

La selectividad con respecto a diversos tipos de compuestos aromáticos variaba. Tal como se muestra en la Tabla 13, la selectividad con respecto al benceno aumentó de un 29% cuando se usó ZSM-5 como catalizador a un 40% cuando se usó GaAIMFI como catalizador. Su selectividad entre compuestos aromáticos aumentó de un 29% a un 41%.

Tabla 13. Selectividad de carbono (%) de compuestos aromáticos		
Productos	ZSM-5	GaAlMFI
Benceno	28,95	40,67
Tolueno	26,42	17,76
Etilbenceno	1,32	0,40
Xileno	4,86	2,80
Estireno	9,12	8,22
Benzofurano	6,63	5,10
Indeno	14,91	13,57
Naftaleno	7,79	11,48
Total	100,0	100,0

Los artículos indeterminados "un" y "una", tal como se utilizan aquí en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, han de entenderse en el sentido de "al menos uno", a menos que se indique claramente lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir uno o más productos de hidrocarburo fluidos a partir de un material hidrocarbonado sólido, que comprende:
5 suministrar el material hidrocarbonado sólido a un reactor de lecho fluidizado, en donde el material hidrocarbonado sólido se selecciona entre residuos de plástico, plásticos reciclados, residuos sólidos agrícolas o urbanos, residuos de alimentos, residuos animales, carbohidratos, materiales lignocelulósicos, o combinaciones de los mismos;
pirolizar al menos una parte del material hidrocarbonado sólido dentro del reactor de lecho fluidizado a una temperatura entre 500 °C y 1.000 °C y una presión de al menos 1 atmósfera para producir uno o más productos de pirólisis;
10 someter a reacción catalítica al menos una parte del o de los productos de pirólisis dentro del reactor de lecho fluidizado a una temperatura entre 500 °C y 1.000 °C y una presión de al menos 1 atmósfera para producir un producto de hidrocarburo que comprende olefinas y compuestos aromáticos, en donde la reacción catalítica se cataliza a través de un catalizador de zeolita que comprende una pluralidad de partículas de catalizador, y al menos un 50% de la suma del volumen total de catalizador está ocupado por partículas que tienen dimensiones máximas de sección transversal de menos de 1 micra, determinándose las dimensiones máximas de sección transversal de las partículas de
15 catalizador mediante el uso de una micrografía electrónica de barrido;
separar al menos una parte de las olefinas en el producto de hidrocarburo para producir una corriente de reciclado y un producto de hidrocarburo fluido, comprendiendo la corriente de reciclado olefinas, y en donde el producto de hidrocarburo fluido comprende una cantidad de compuestos aromáticos que corresponde al menos a un 15% de la cantidad total del material hidrocarbonado utilizado en la formación de los productos de pirólisis y que se calcula como
20 el peso de los compuestos aromáticos presentes en el producto de hidrocarburo fluido dividido por el peso del material hidrocarbonado utilizado en la formación de los productos de pirólisis; y
suministrar al menos una parte de la corriente de reciclado al reactor de lecho fluidizado con el material hidrocarbonado sólido para formar una mezcla del material hidrocarbonado sólido y olefinas en el reactor de lecho fluidizado, estando la relación de la masa de carbono dentro del material hidrocarbonado sólido a la masa de carbono en las olefinas en
25 la mezcla de material hidrocarbonado sólido y olefinas entre 2:1 y 20:1.
2. Un método según la reivindicación 1, en donde el material hidrocarbonado sólido se suministra al reactor a una velocidad espacial normalizada con respecto a la masa entre 0,01 horas⁻¹ y 10 horas⁻¹.
3. Un método según la reivindicación 2, que además comprende variar la velocidad espacial normalizada con respecto a la masa del material hidrocarbonado para producir selectivamente diferentes productos de hidrocarburo
30 fluidos.
4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los productos de hidrocarburo fluidos contienen más compuestos aromáticos que compuestos olefínicos.

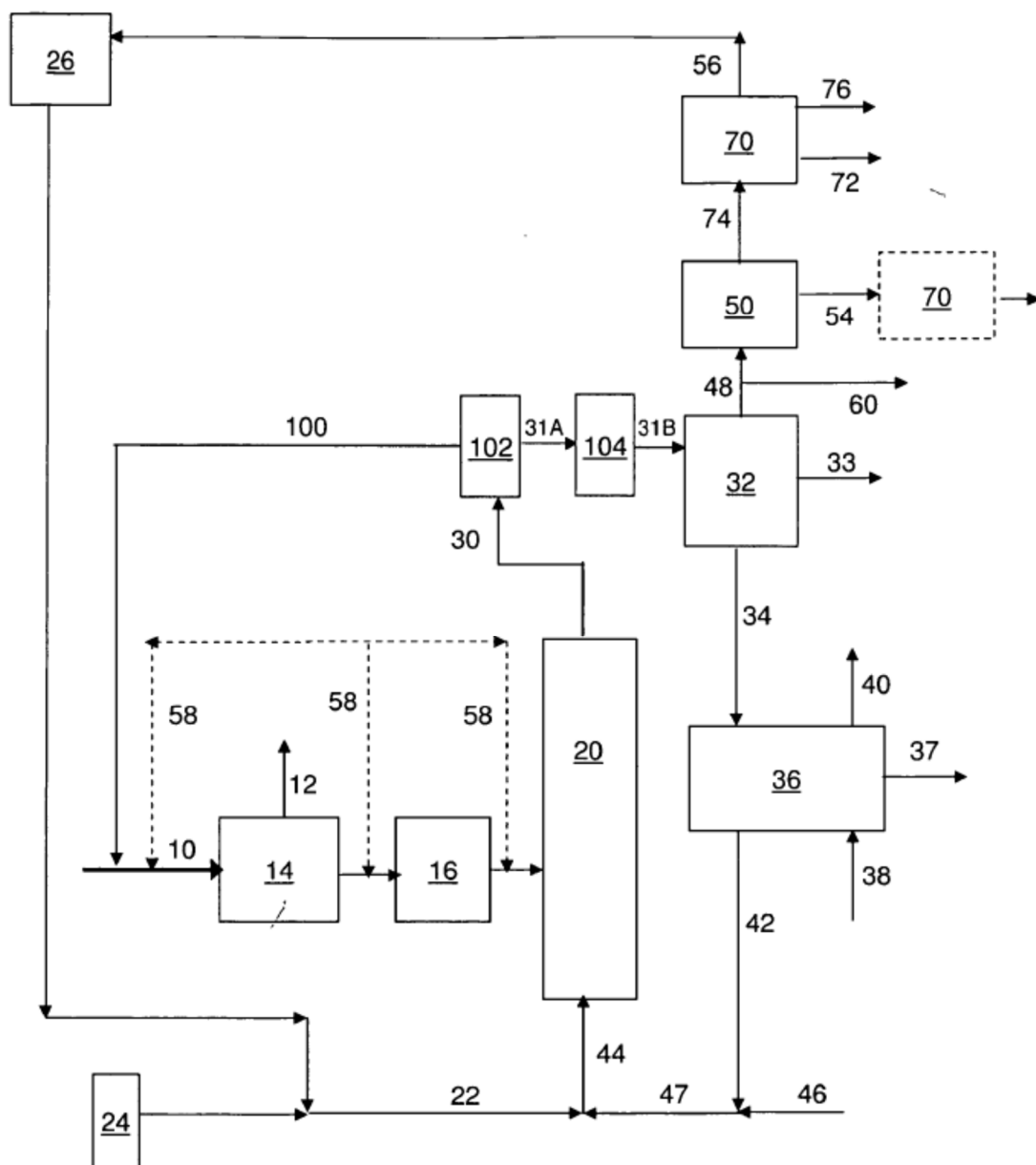


FIG. 1

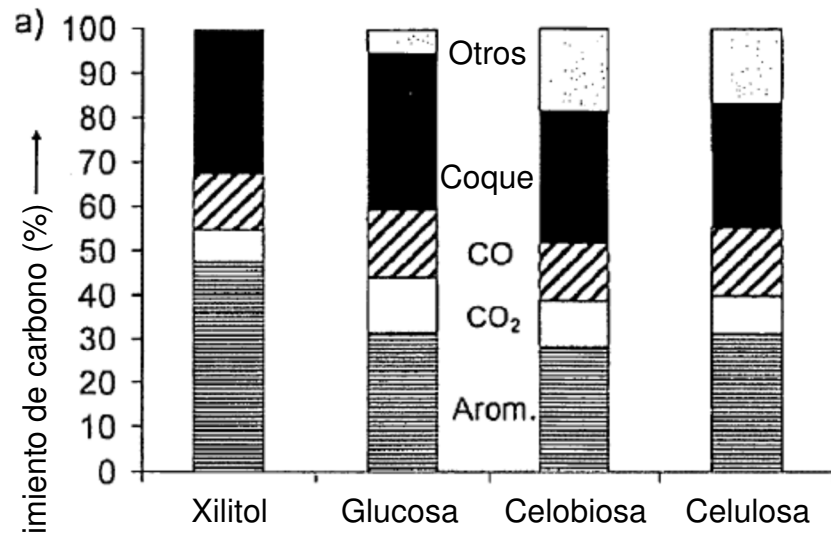


FIG. 2A

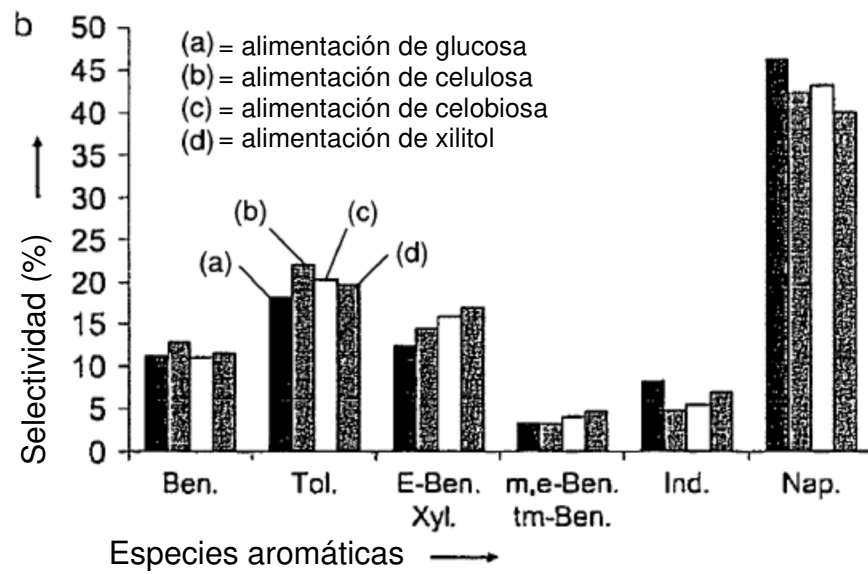


FIG. 2B

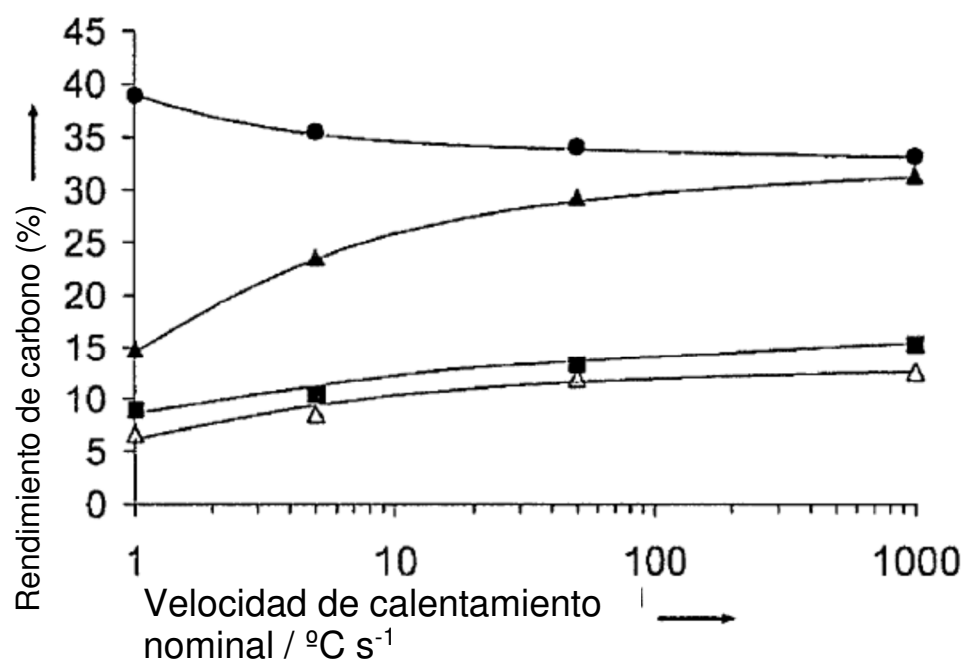


FIG. 3

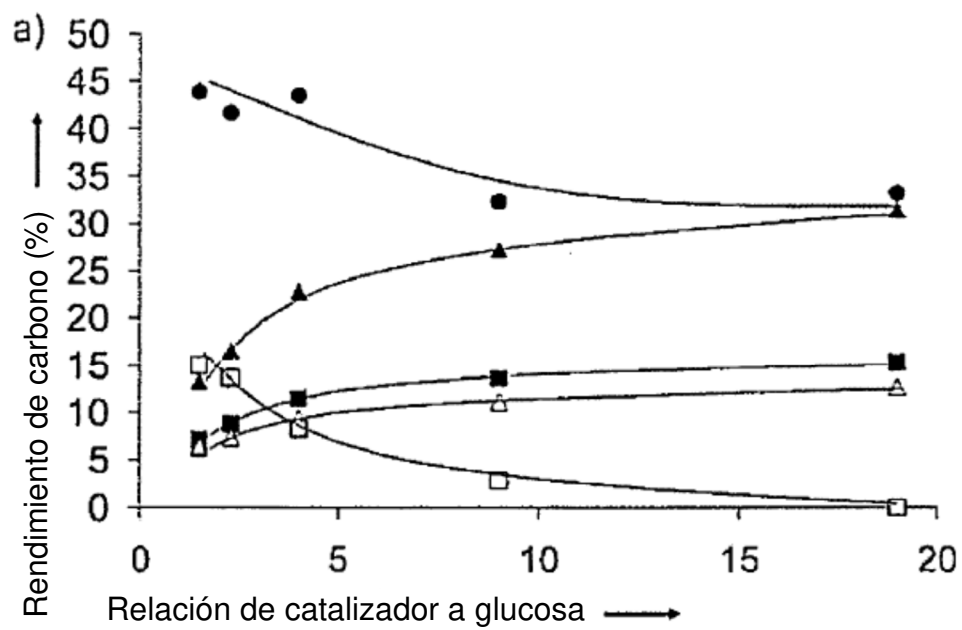


FIG. 4A

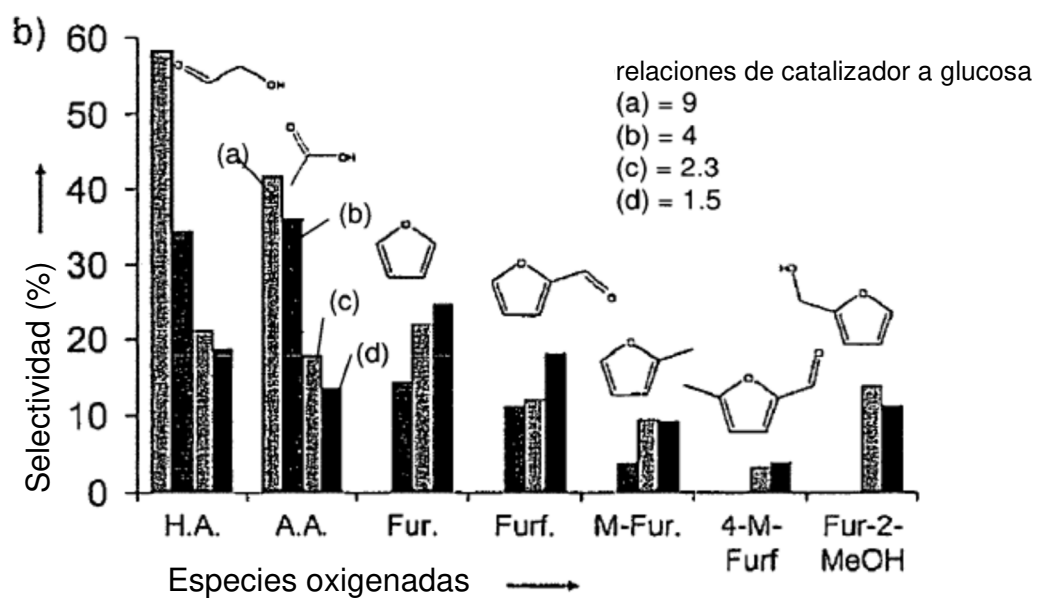


FIG. 4B

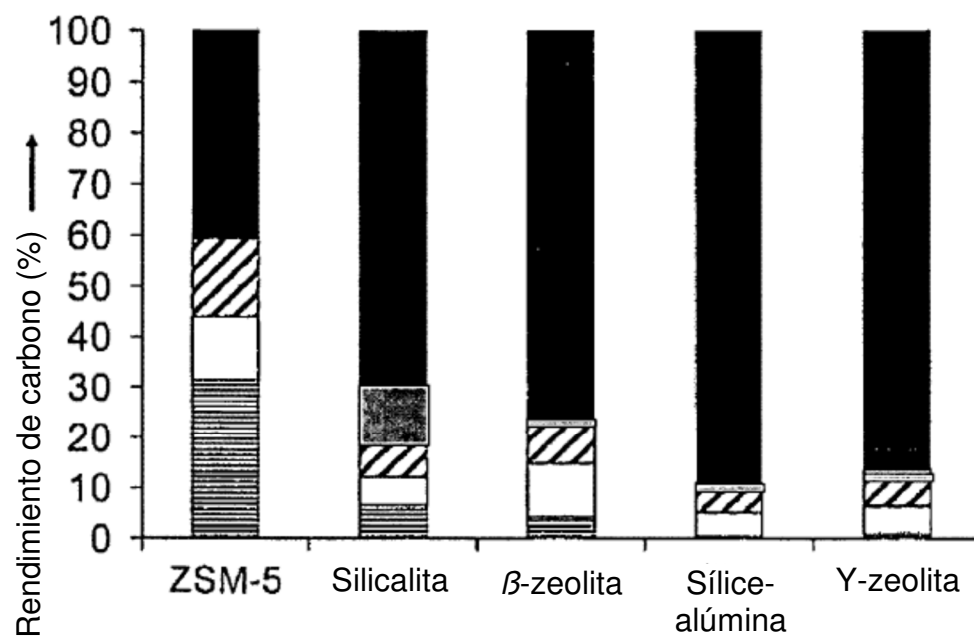
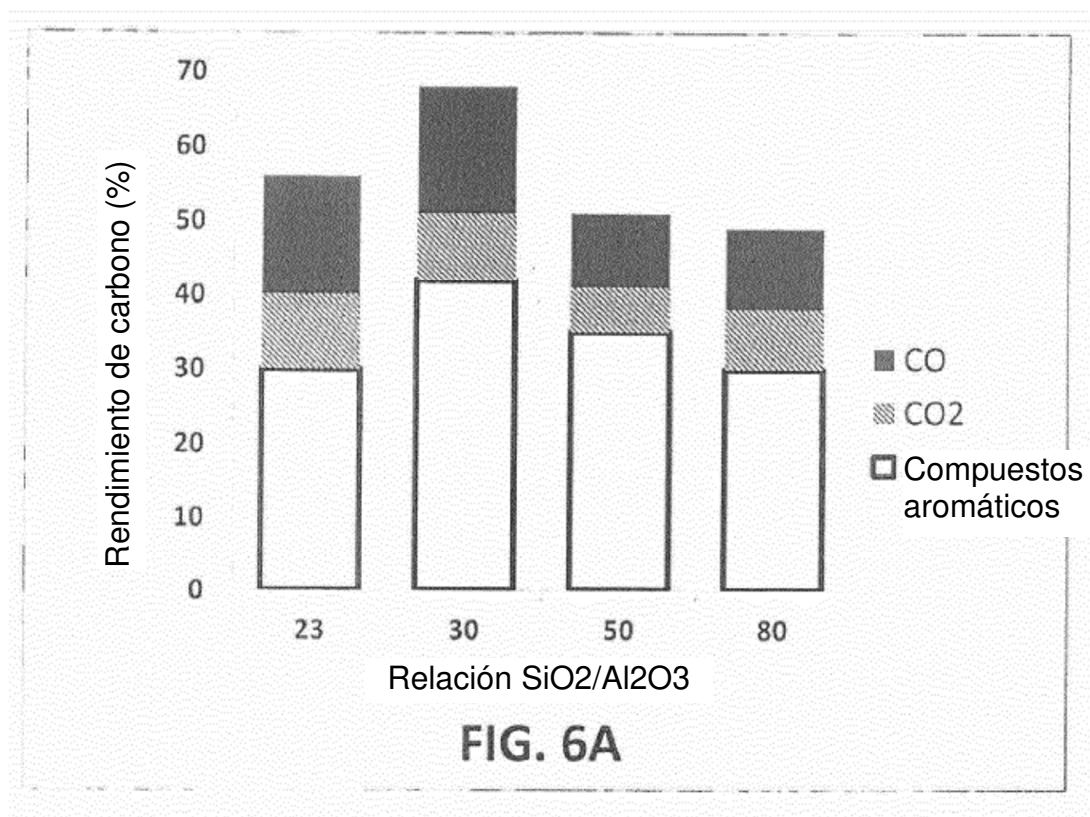
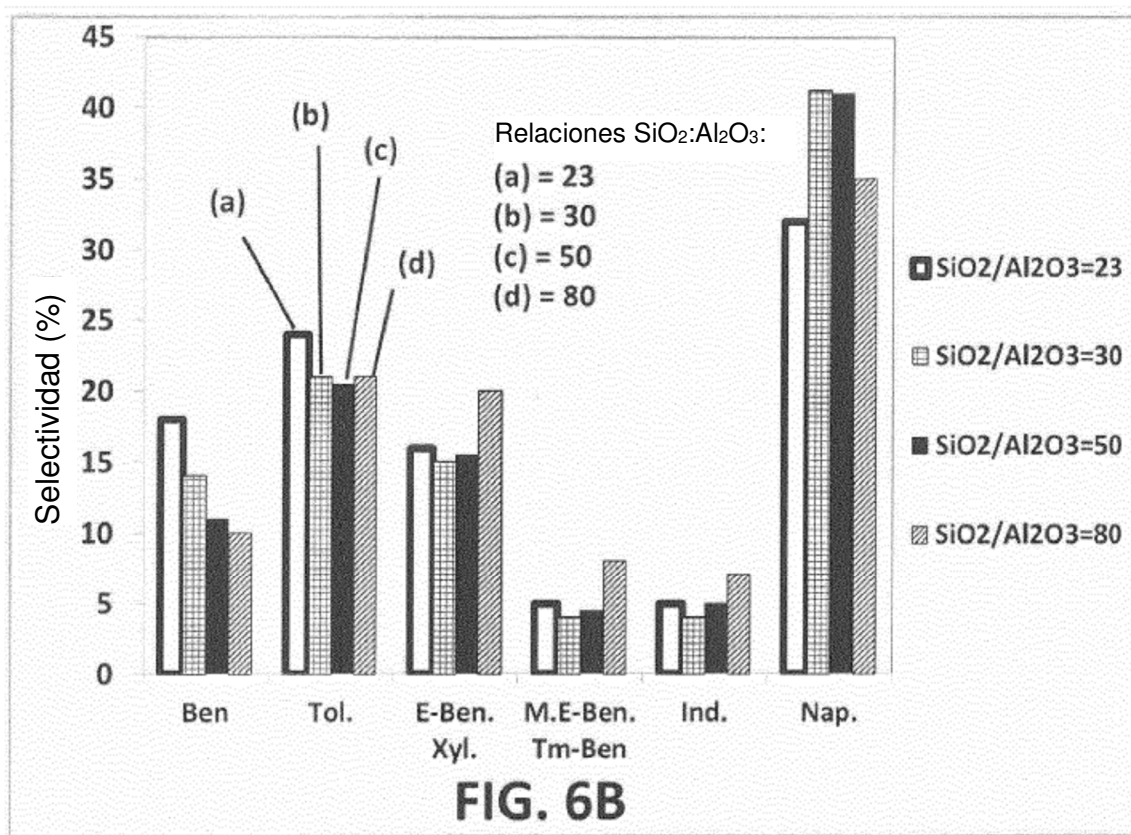


FIG. 5





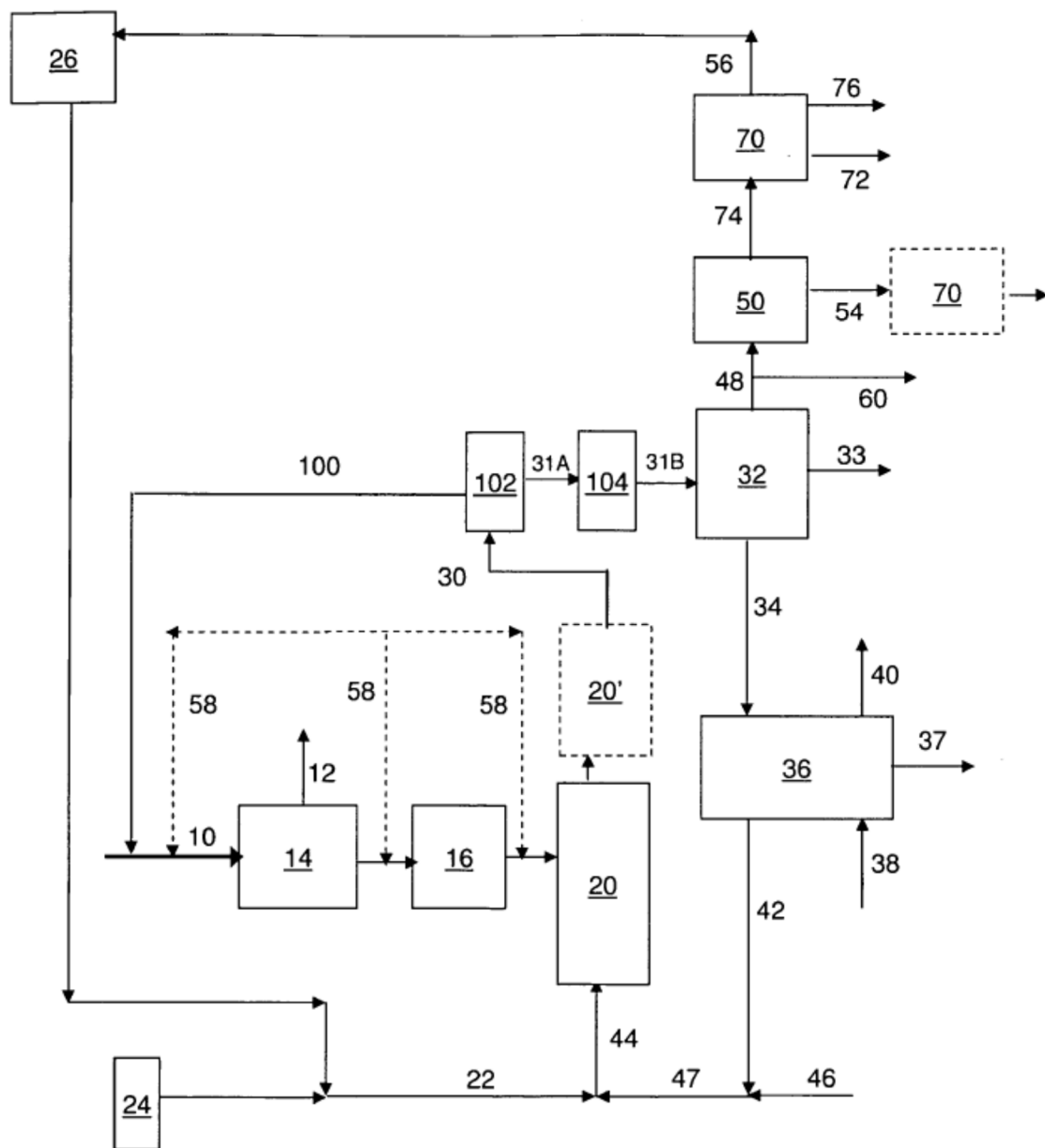


FIG. 7

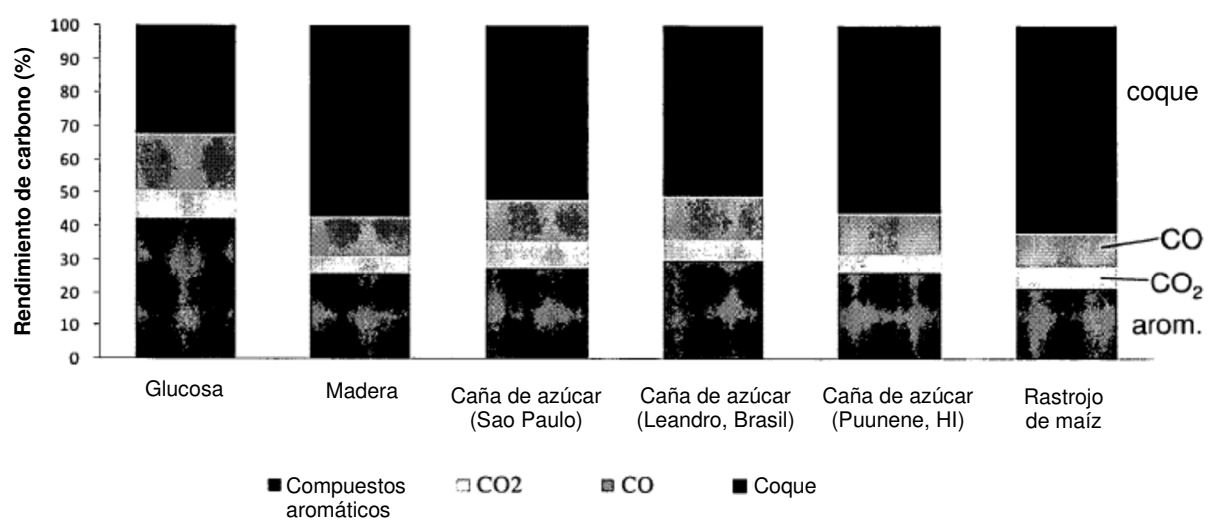


FIG. 8A

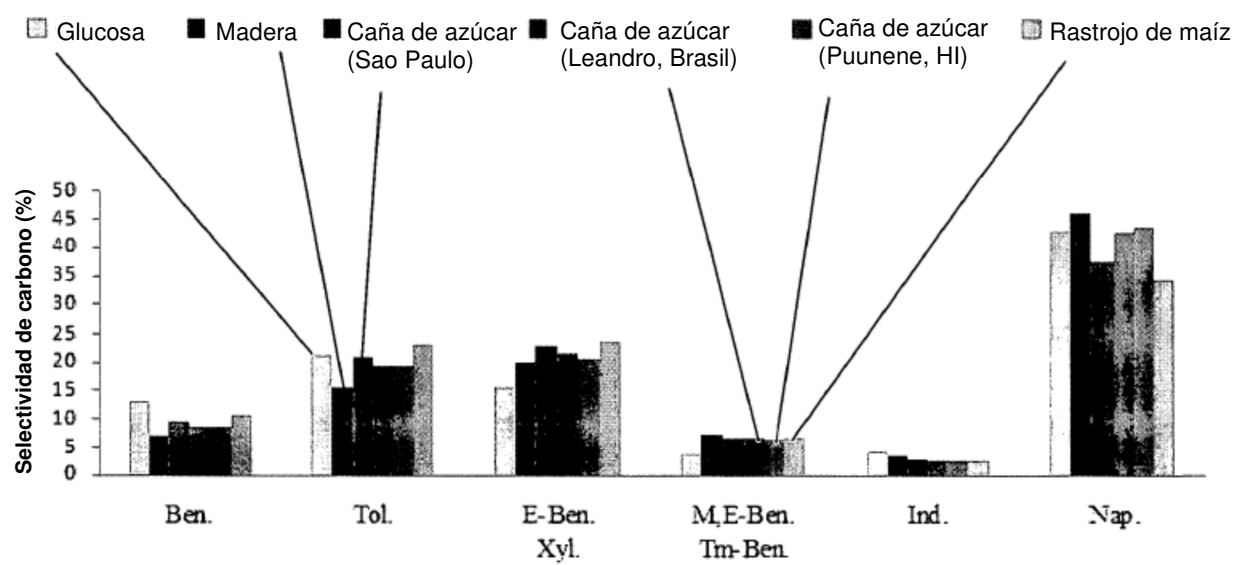


FIG. 8B

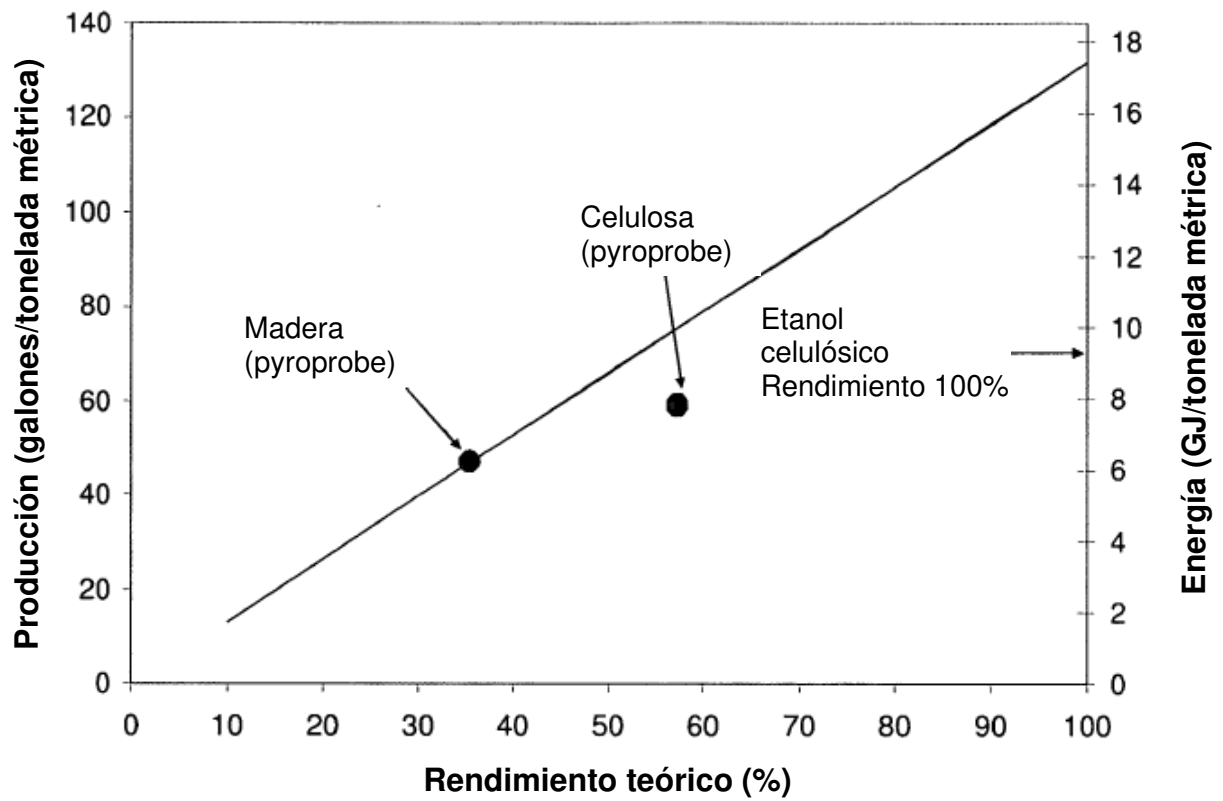


FIG. 9

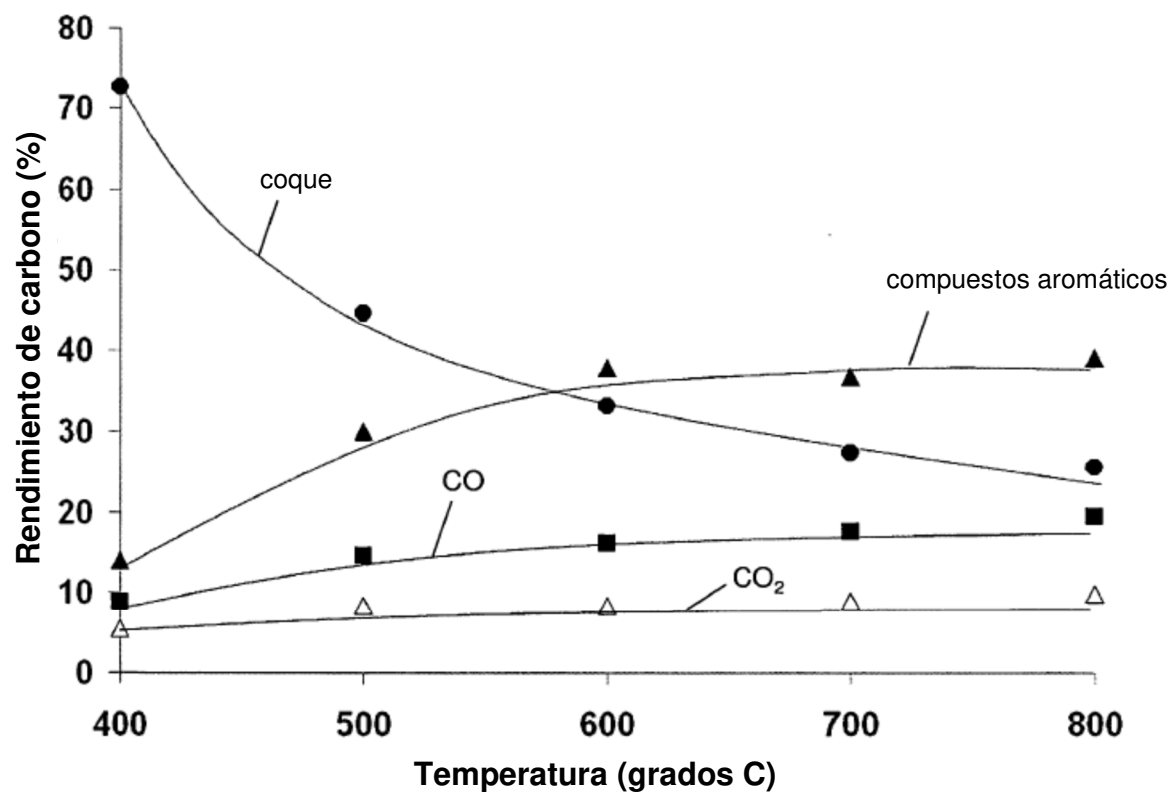


FIG. 10

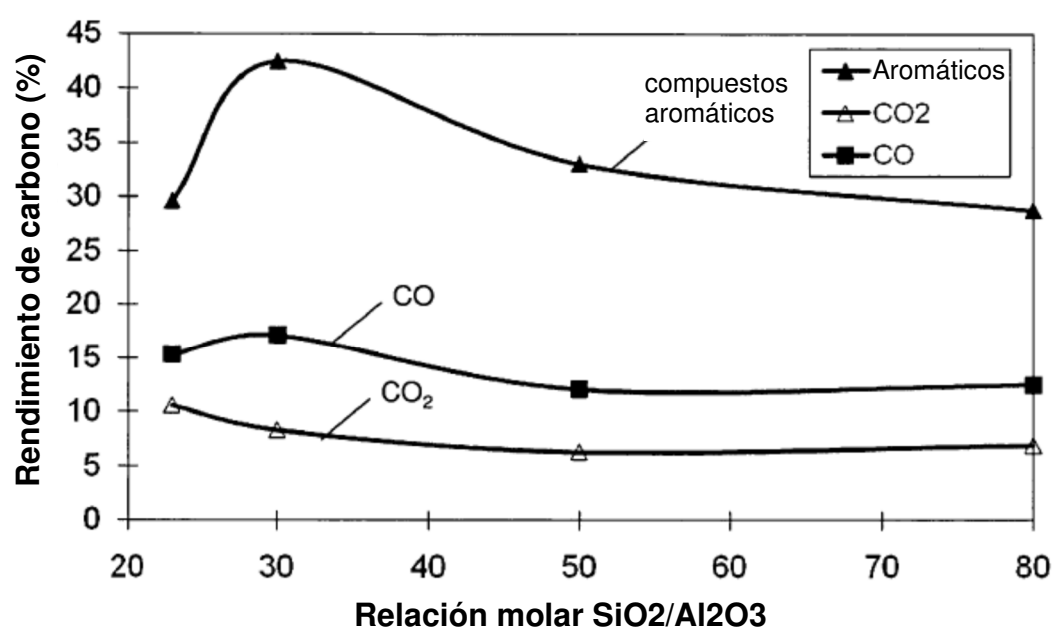


FIG. 11

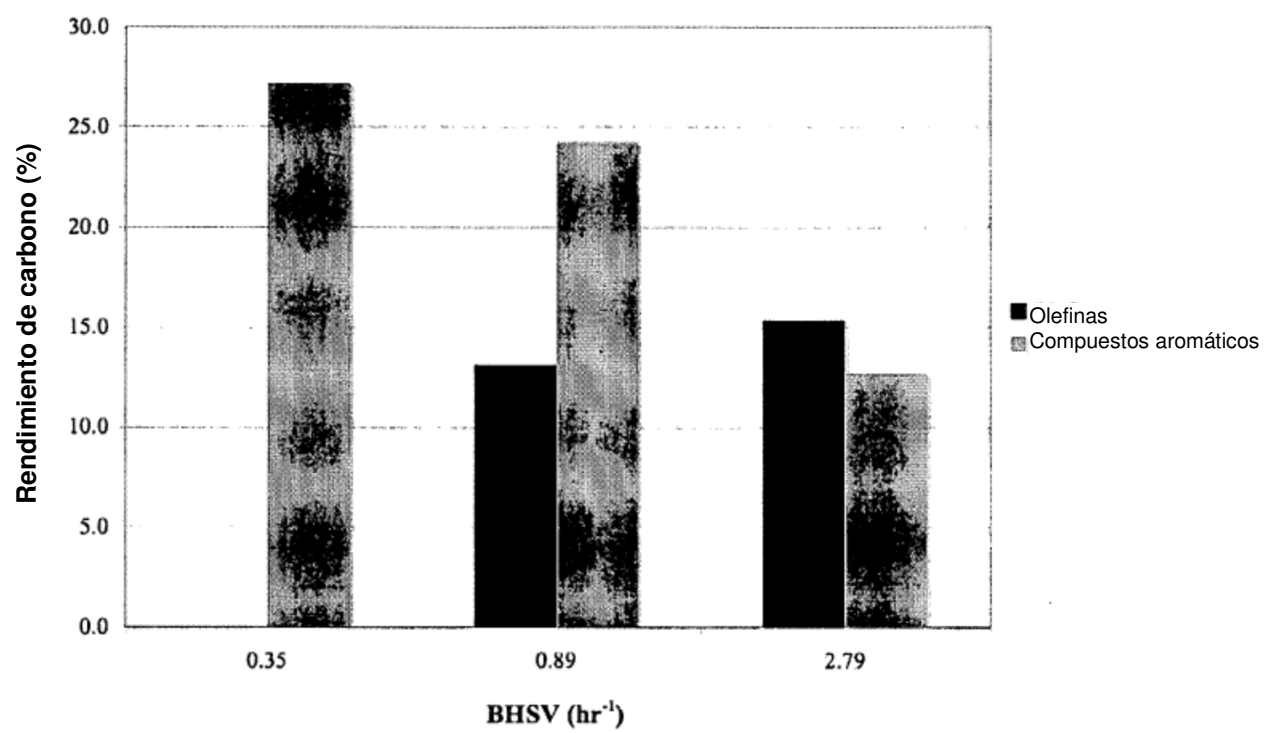


FIG. 12

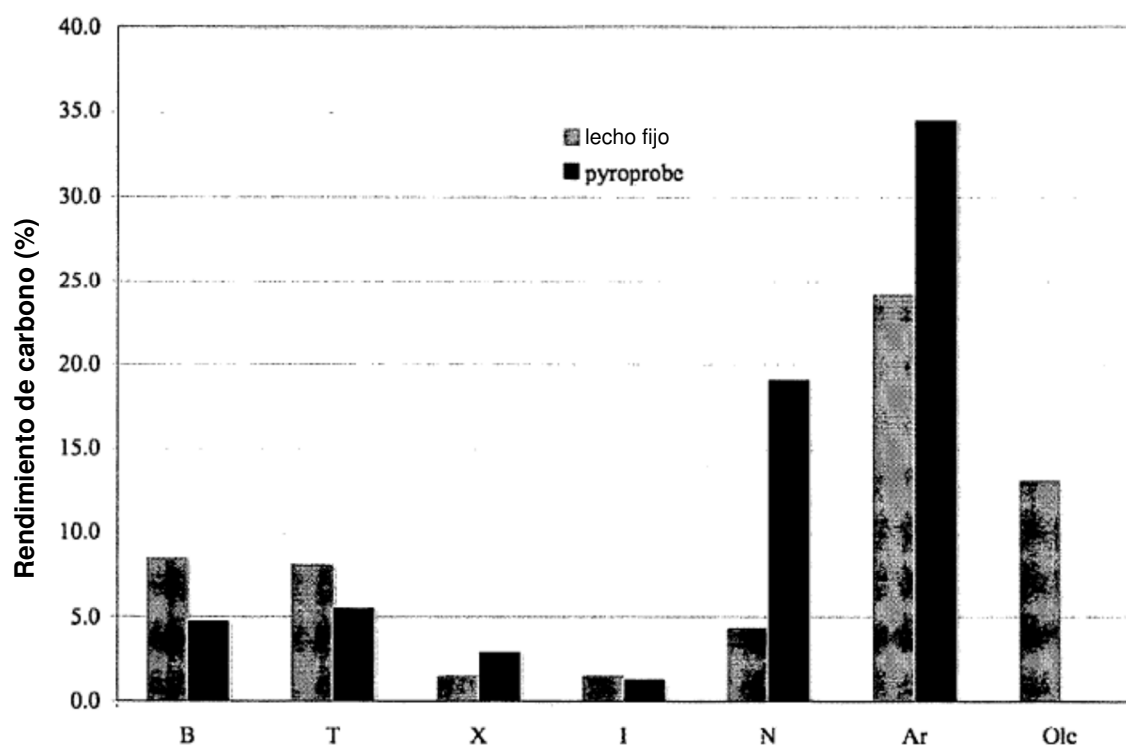


FIG. 13

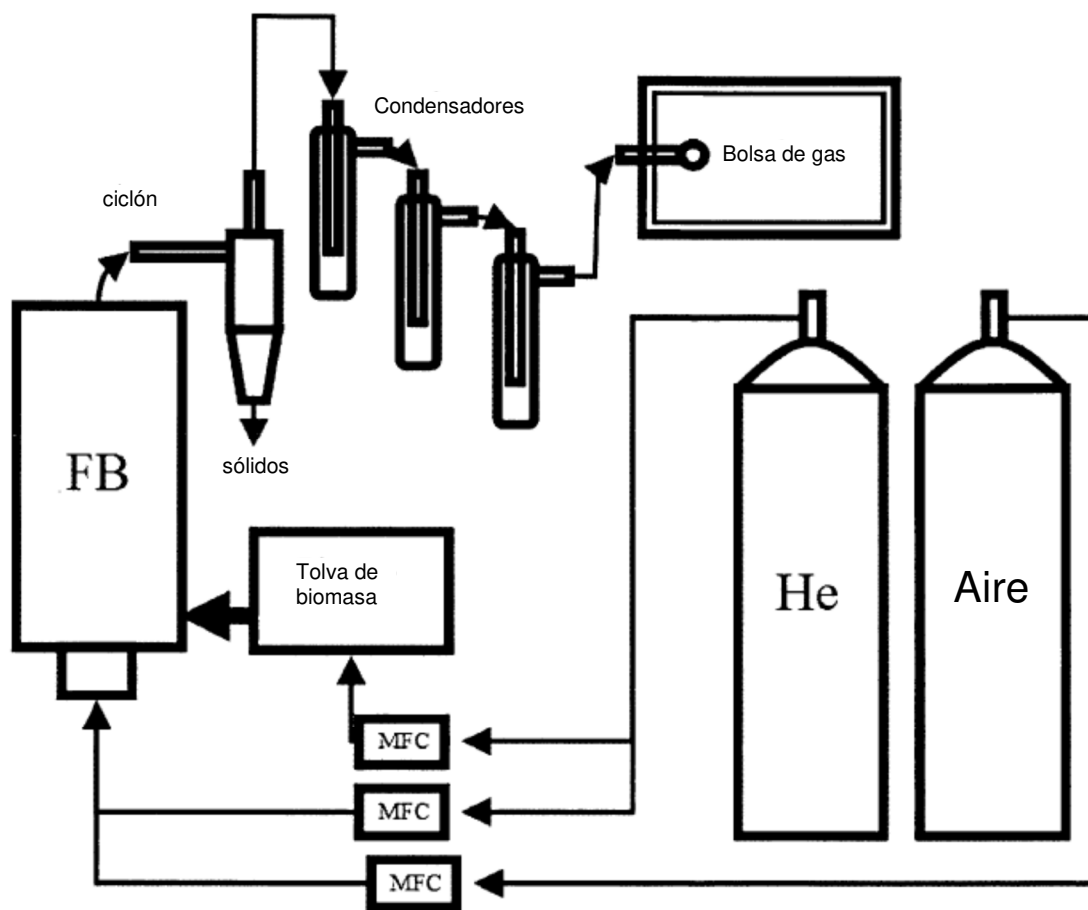


FIG. 14

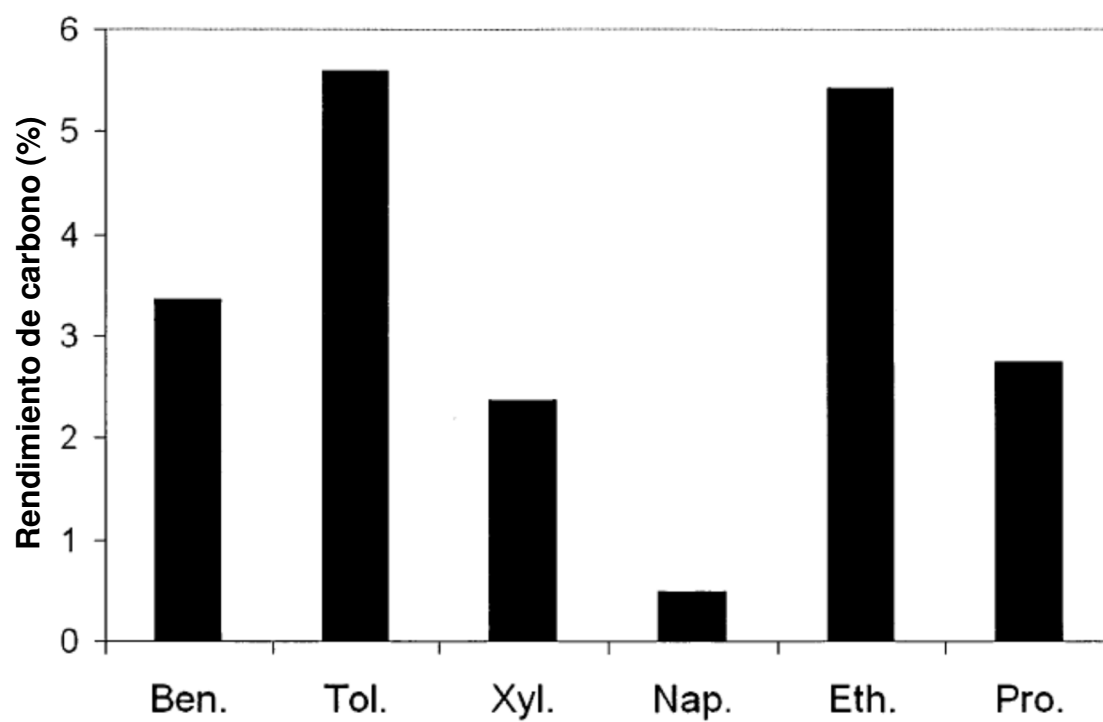


FIG. 15

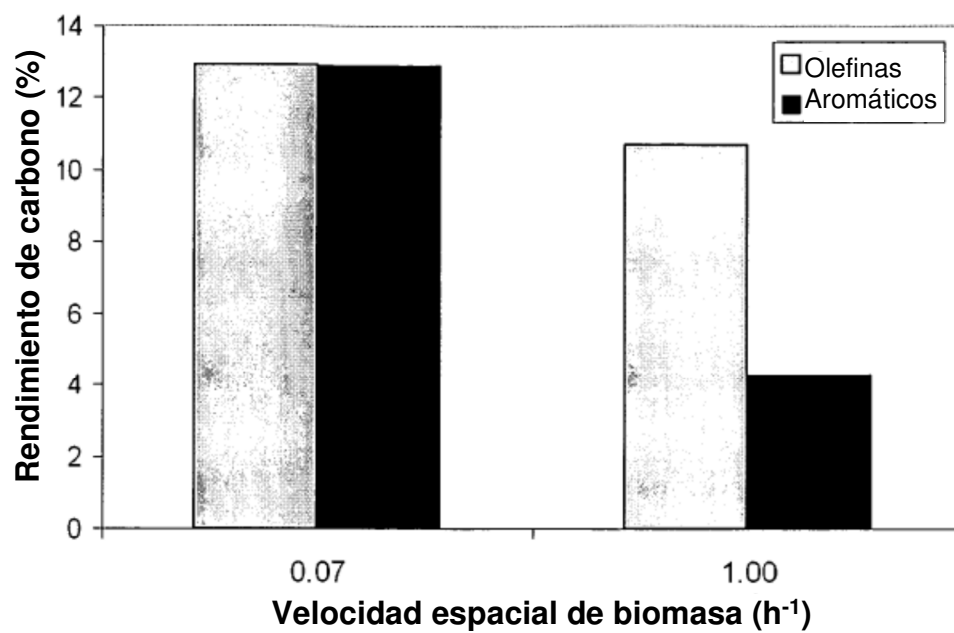


FIG. 16A

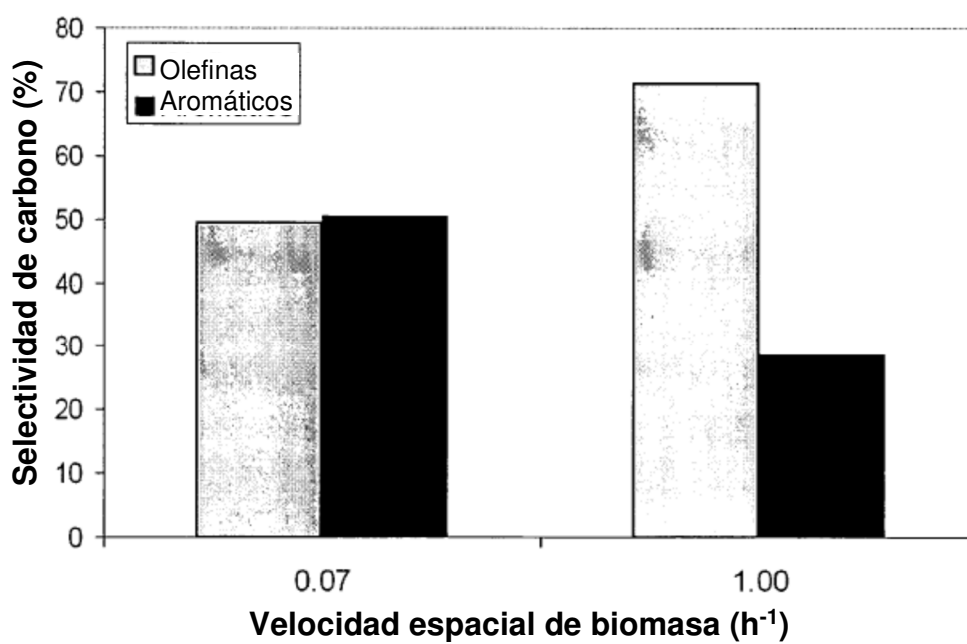


FIG. 16B

Zeolita	Radios Norman Tamaño de poro ajustado (Å)
MCM-22	6.2
ZSM-23	5.9
ZSM-57	6.1
Ferrierita	6.1
SUZ-4	5.9
EU-1	6.1
ZSM-11	6.1
(S)AlPO-31	6.1
SSZ-23	6

FIG. 17

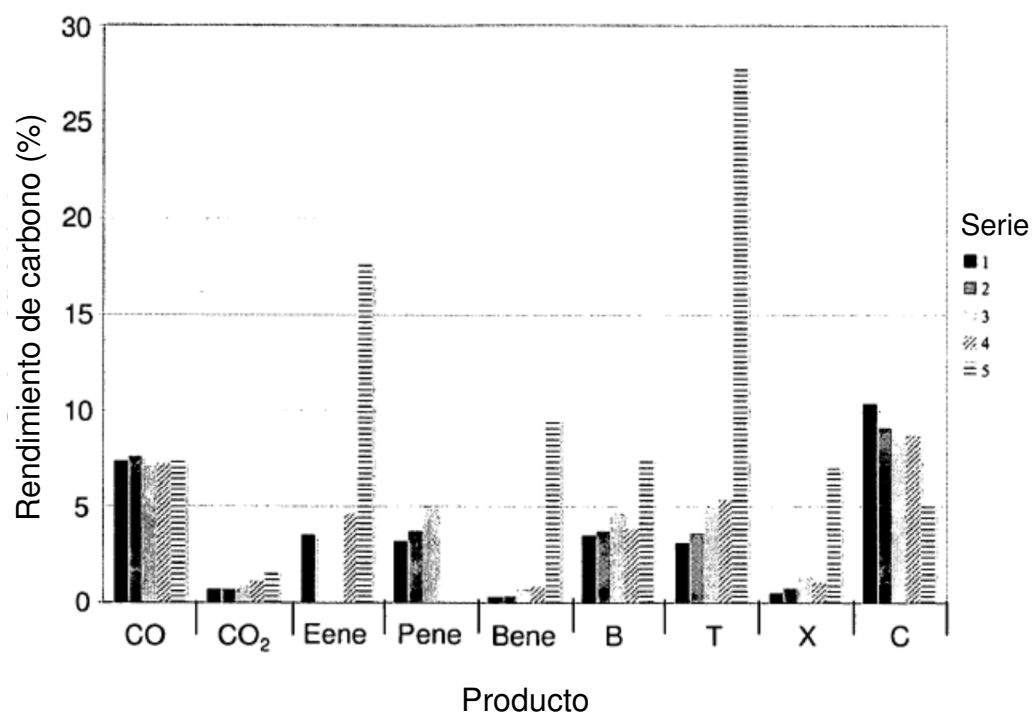


FIG. 18

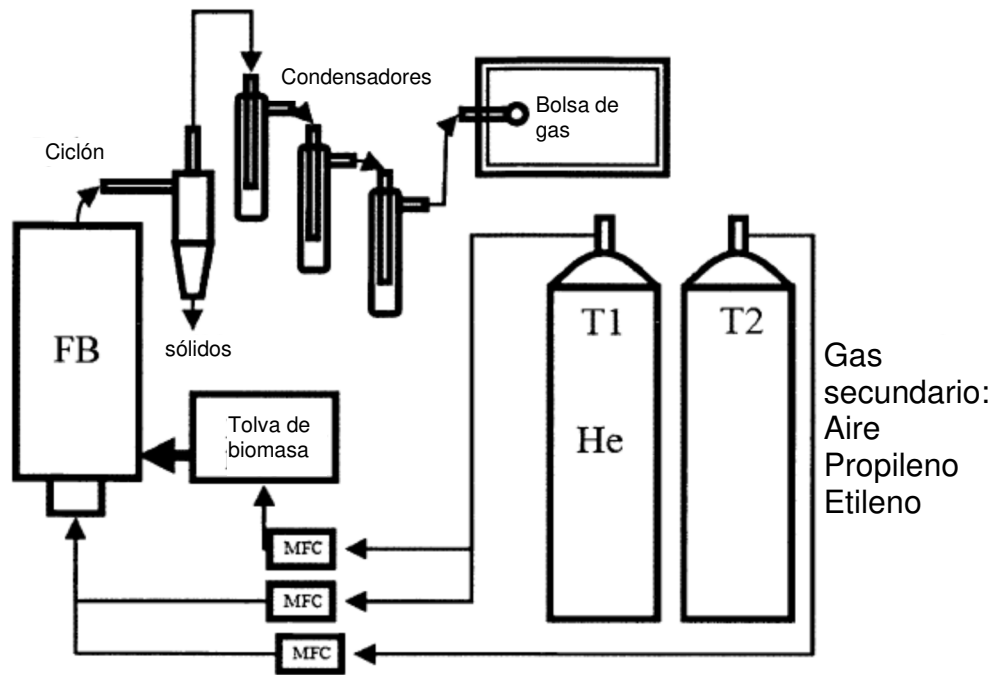
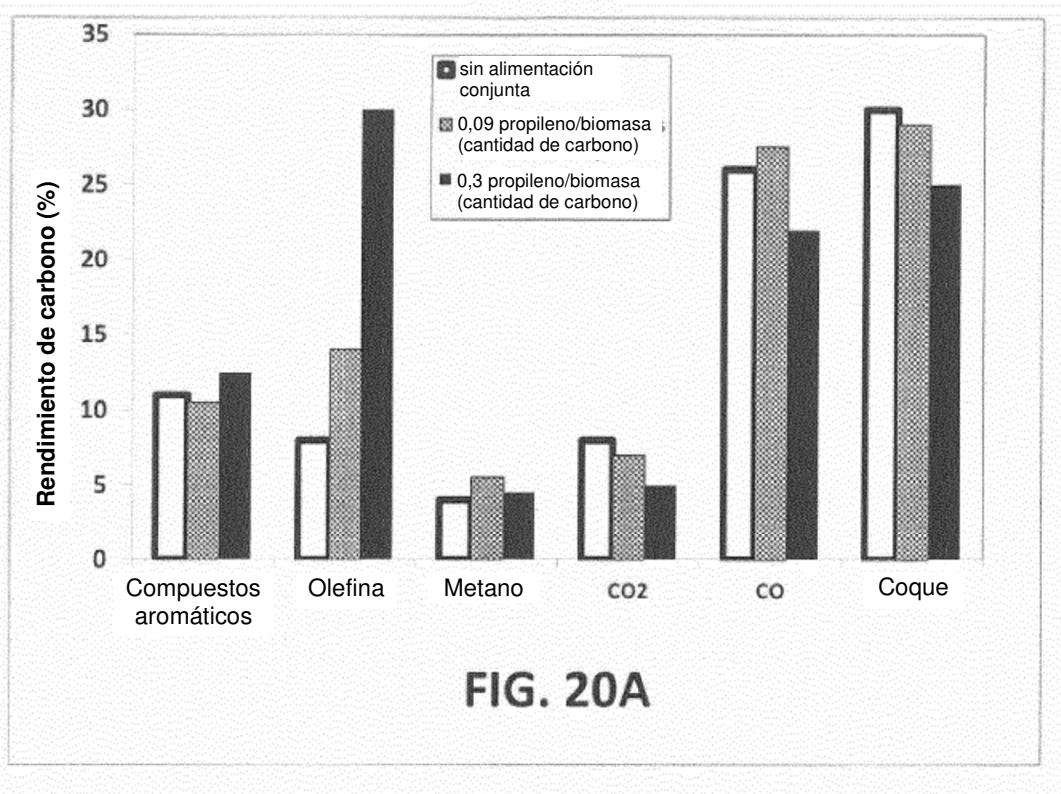
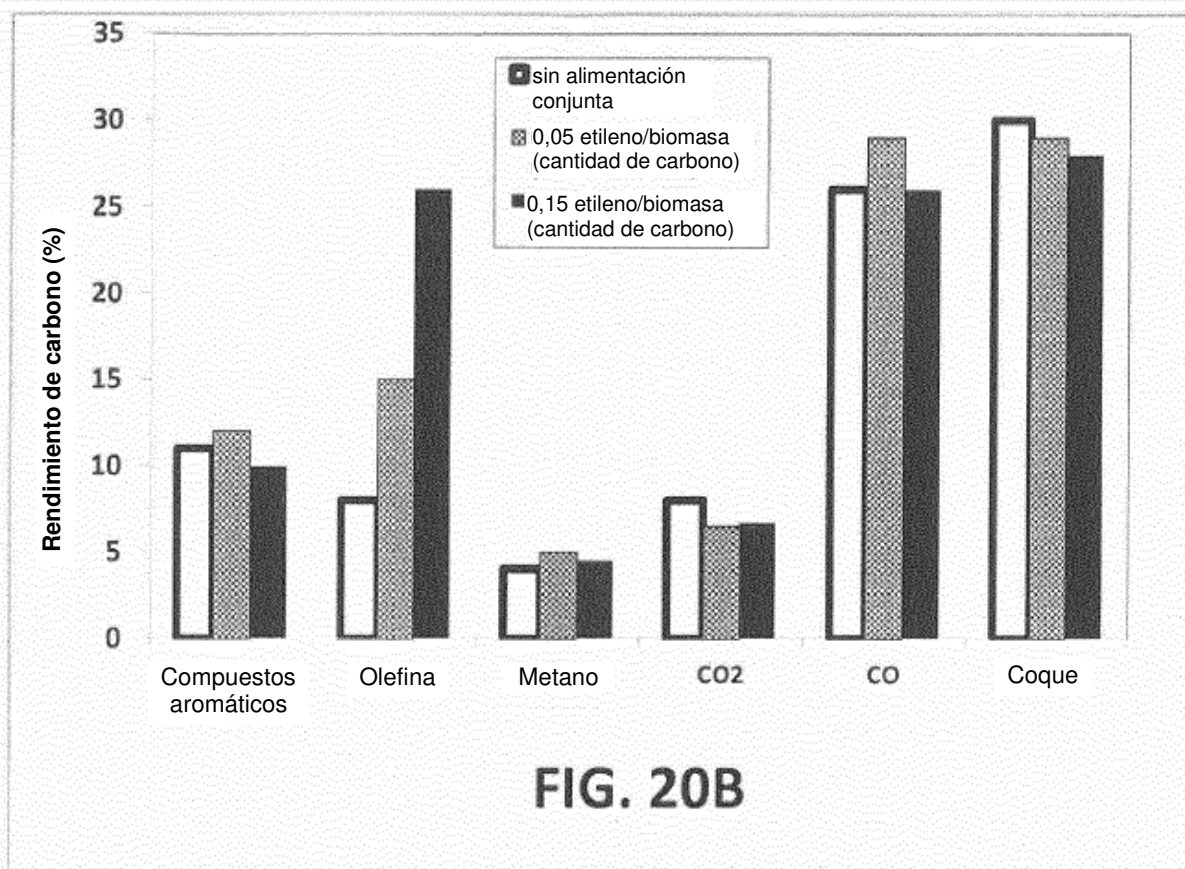
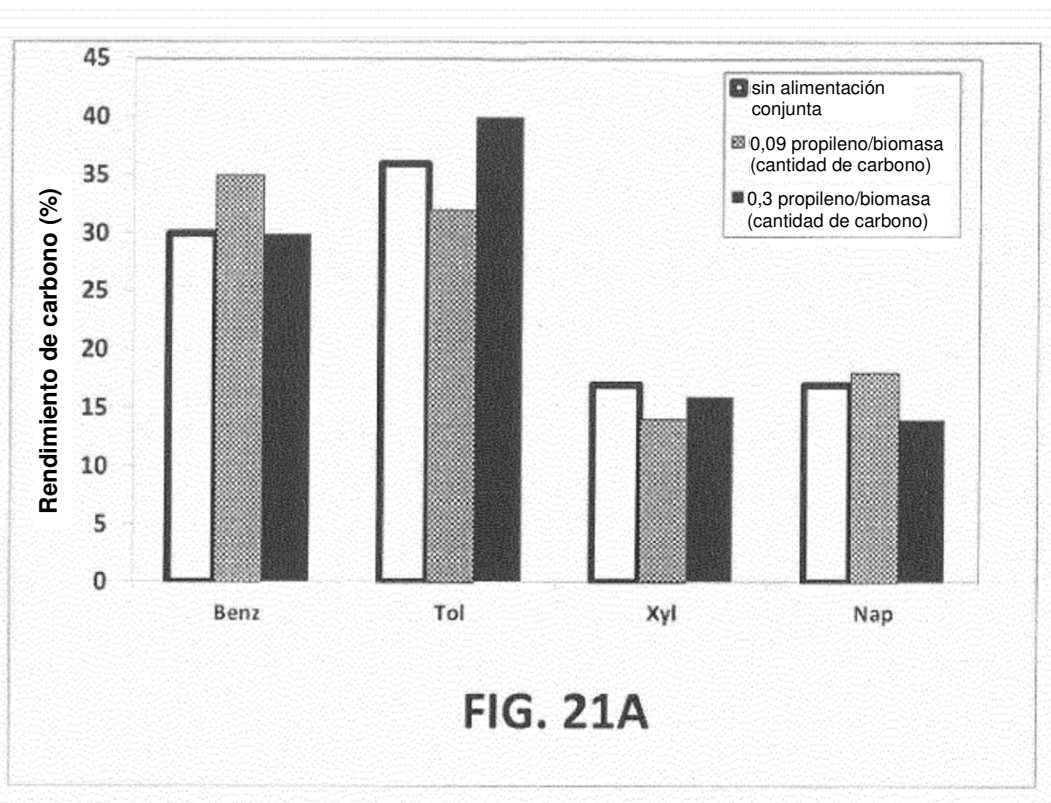
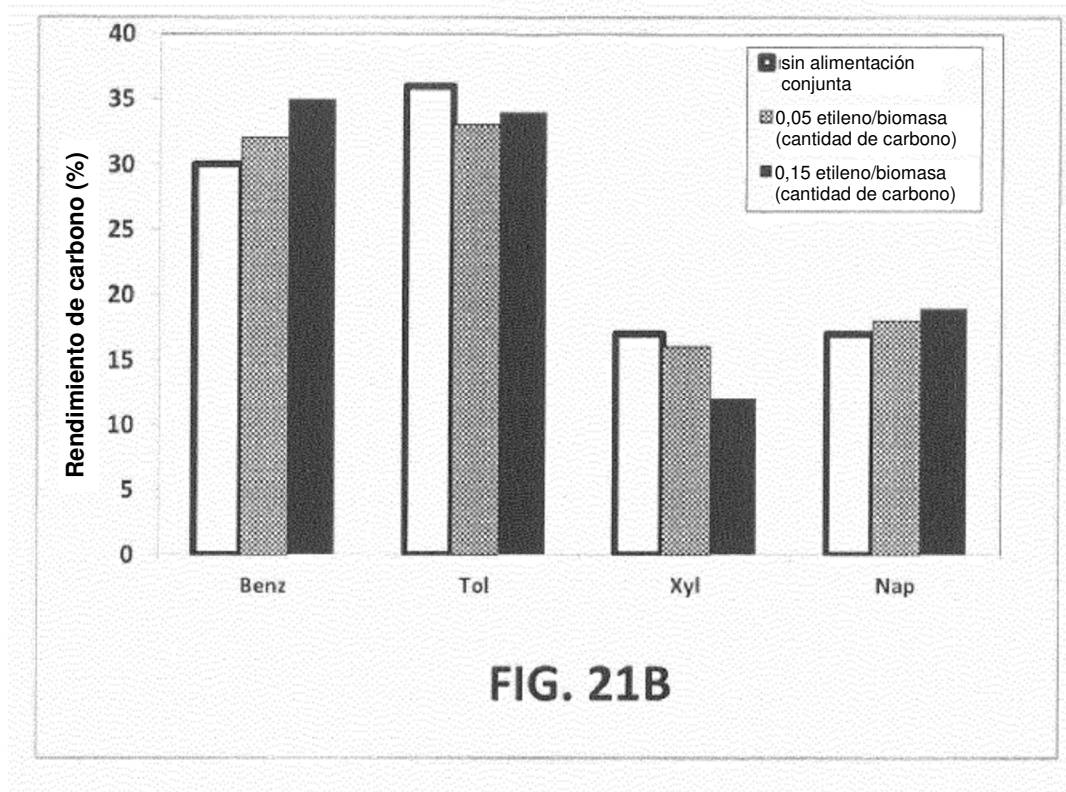


FIG. 19









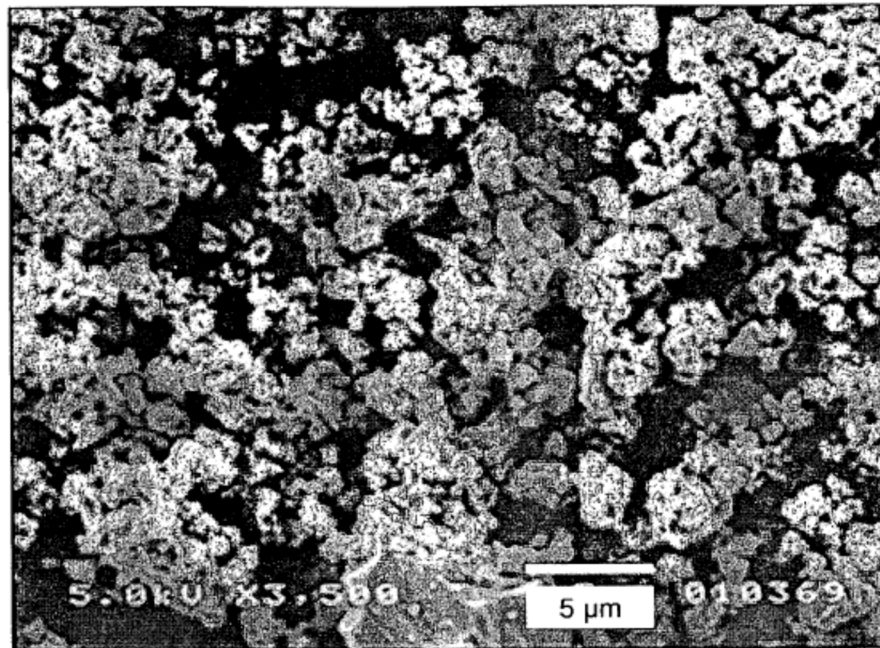


FIG. 22A

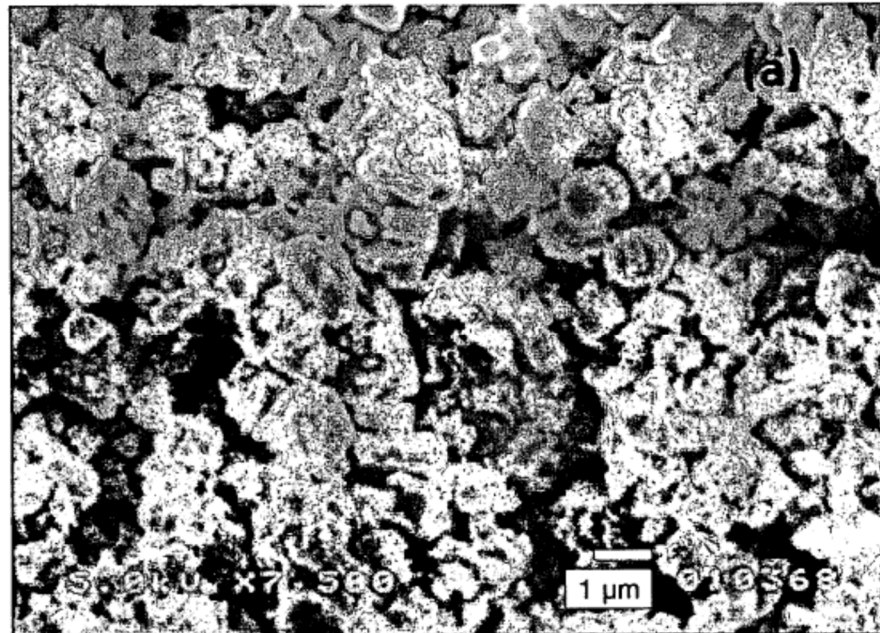
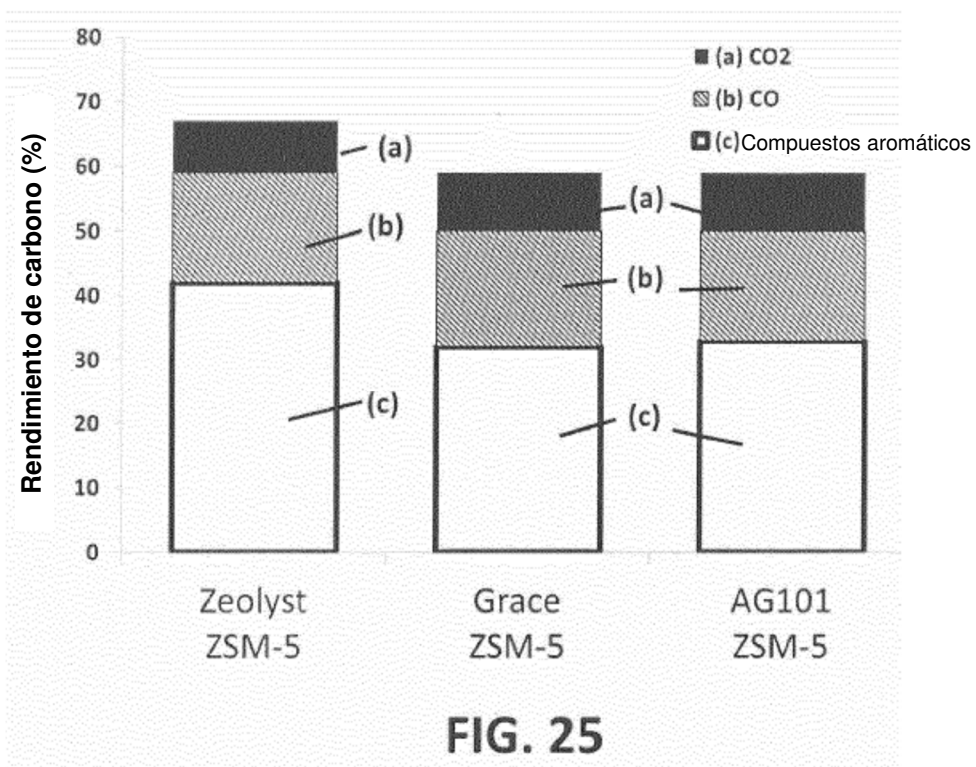


FIG. 22B



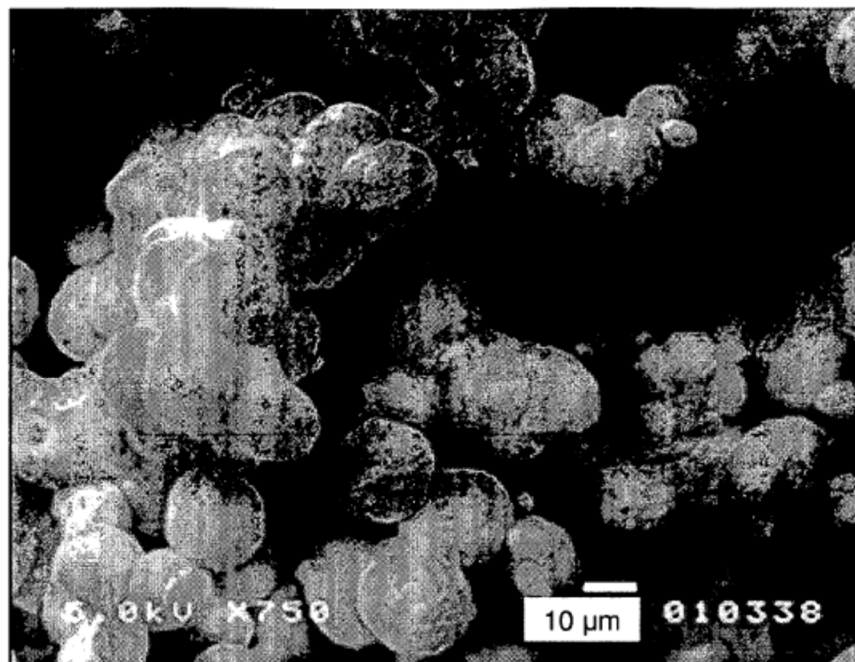


FIG. 22E

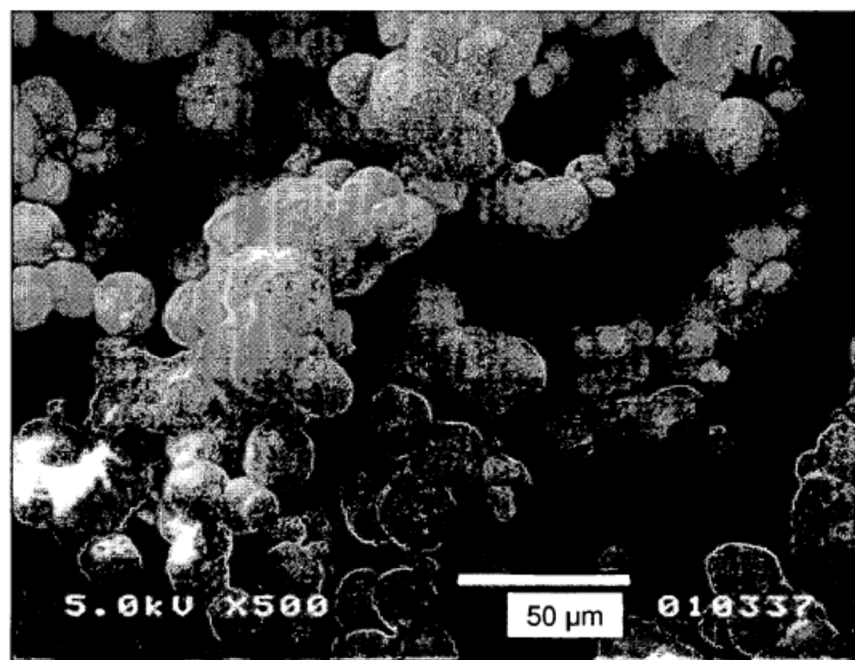


FIG. 22F

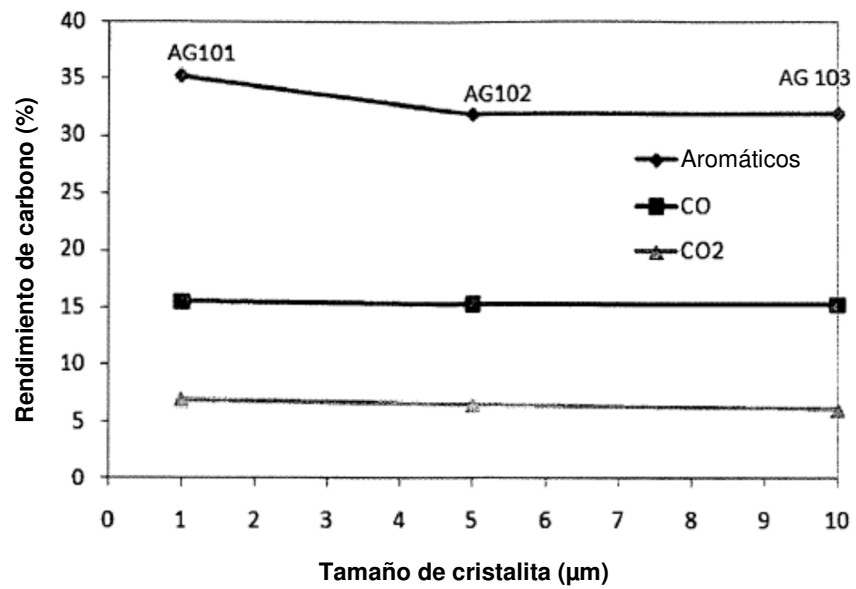


FIG. 23A

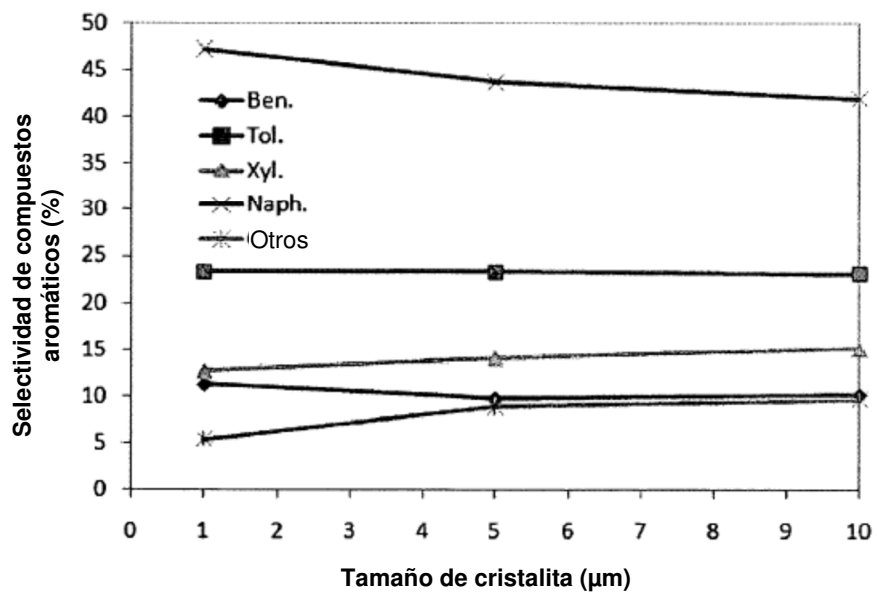


FIG. 23B

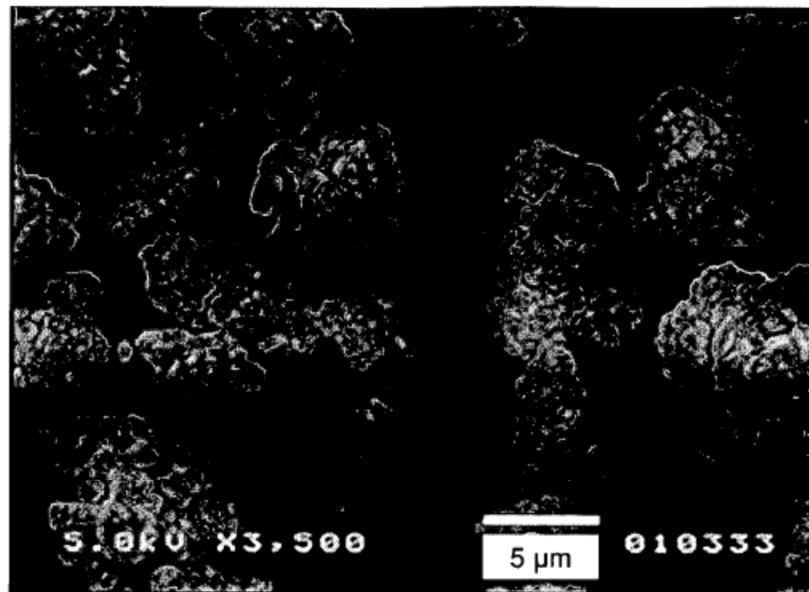


FIG. 24A

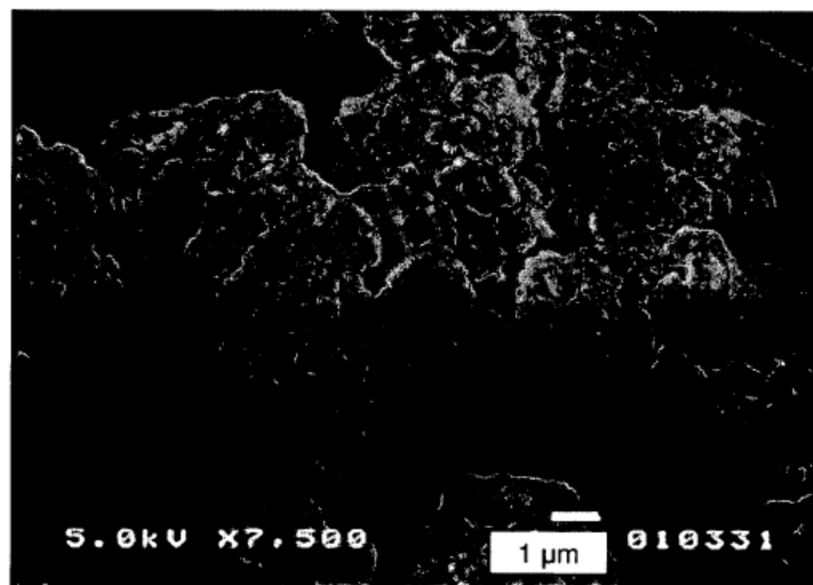


FIG. 24B

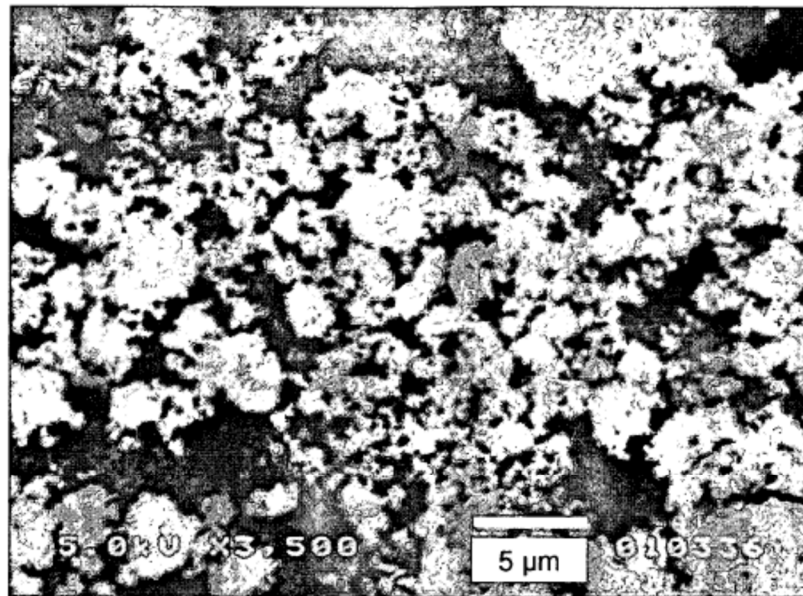


FIG. 24C

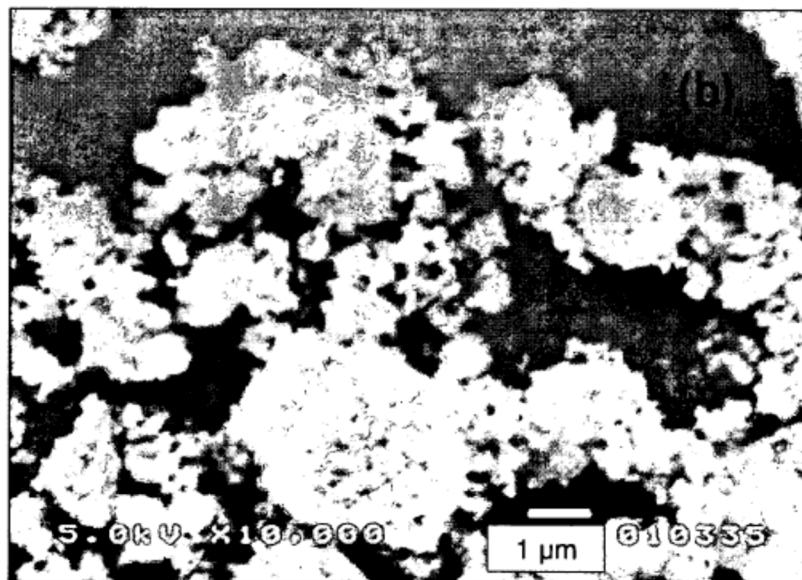


FIG. 24D

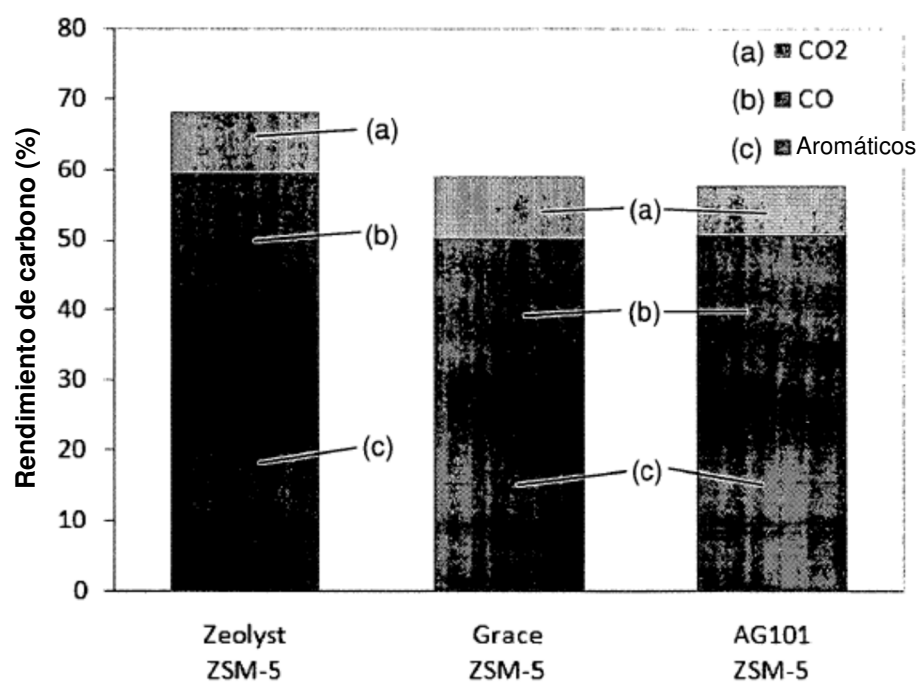


FIG. 25

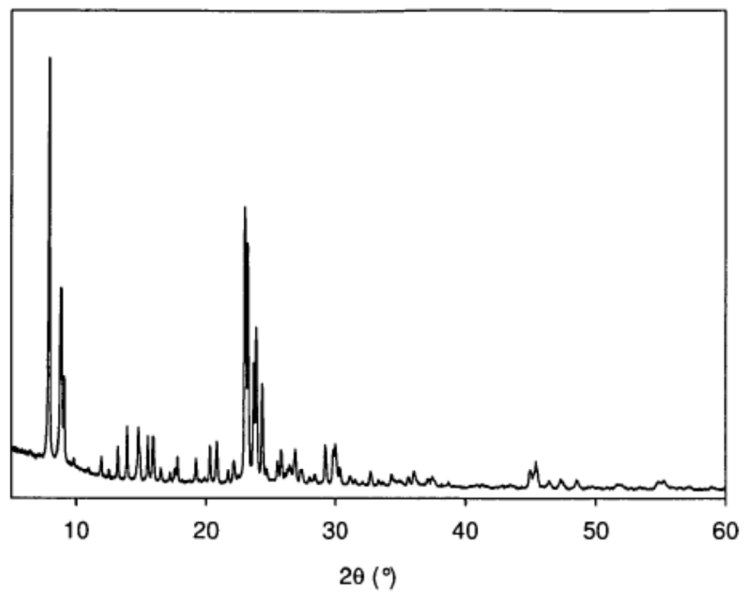


FIG. 26A

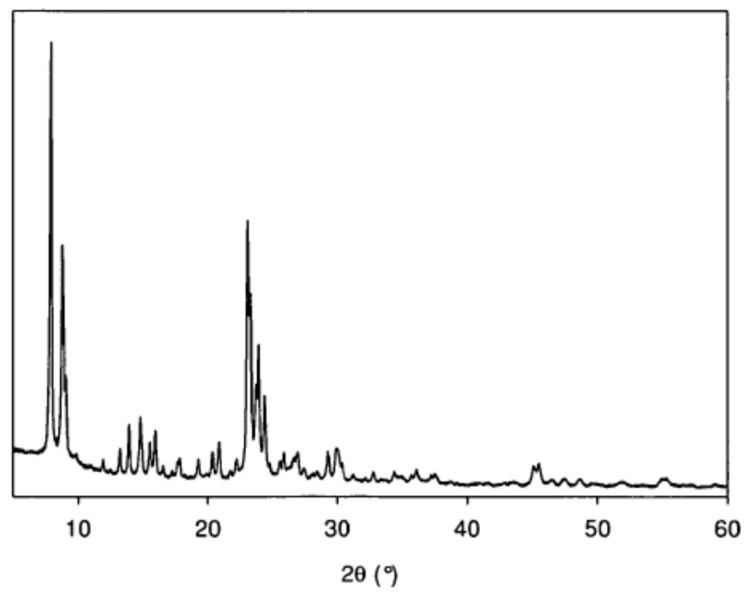


FIG. 26B

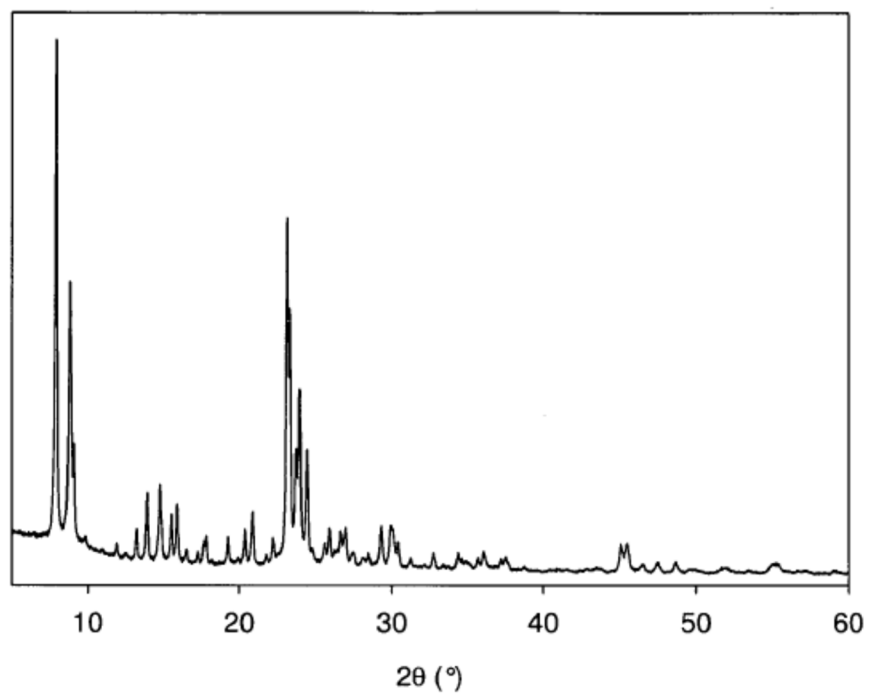


FIG. 26C

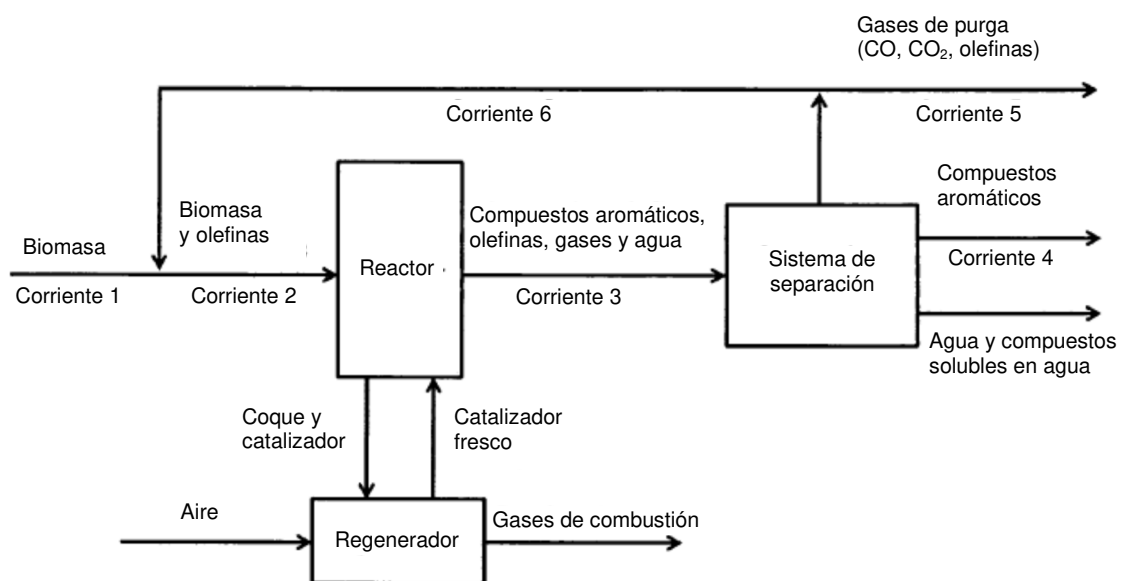


FIG. 27

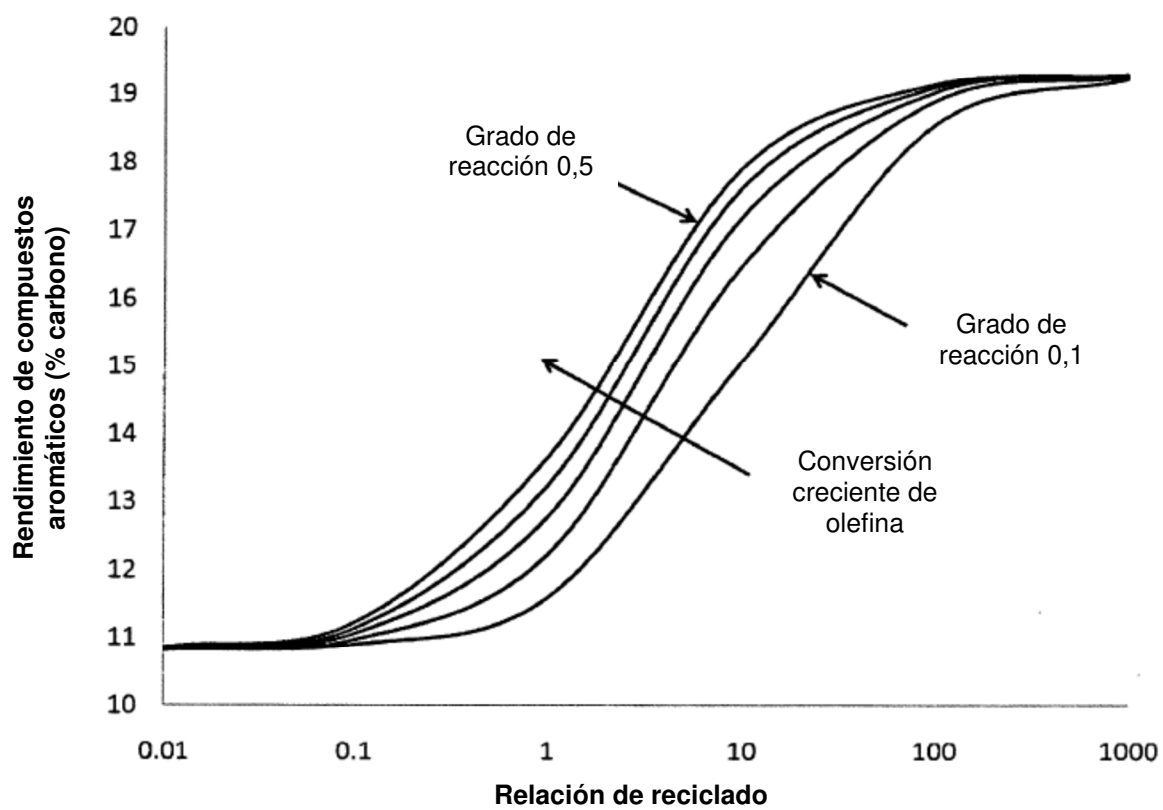


FIG. 28