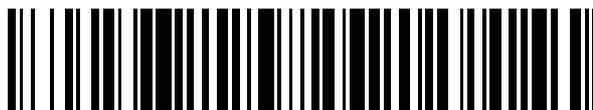


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 132**

51 Int. Cl.:

C10G 1/06 (2006.01)
C10G 45/06 (2006.01)
C10G 47/02 (2006.01)
C10G 49/04 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
C10G 1/02 (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2013 PCT/AU2013/000825**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14015380**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2013 E 13823211 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2877555**

54 Título: **Método de hidrotratamiento**

30 Prioridad:

25.07.2012 AU 2012903196

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

08.10.2020

73 Titular/es:

**CURTIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (100.0%)
Kent Street
Bentley, Western Australia 6102, AU**

72 Inventor/es:

**LI, CHUN-ZHU;
GUNAWAN, RICHARD;
GHOLIZADEH, MORTAZA y
CHAIWAT, WEERAWUT**

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 786 132 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de hidrotratamiento

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de hidrotratamiento.

Antecedentes de la invención

10

La biomasa puede pirolizarse para formar biocrudo, que a su vez puede hidrotratarse para formar biocombustible. Sin embargo, la composición de biocrudo producida a partir de la biomasa pirolizada presenta desafíos particulares cuando se somete a hidrotratamiento.

15

En particular, el biocrudo típicamente contiene altas concentraciones de funcionalidades que contienen oxígeno lo que hace que el biocrudo sea altamente reactivo, polar, ácido y corrosivo. Esto puede conducir a la formación de coque sobre la superficie de un catalizador, incluida una superficie interna del catalizador, cuando el biocrudo se hidrotrata, lo que a su vez puede desactivar el catalizador.

20

Además, el biocrudo típicamente tiene una concentración relativamente alta de agua, lo que puede reducir la eficiencia energética del hidrotratamiento del biocrudo. Por ejemplo, en condiciones de hidrotratamiento típicas, es probable que el agua esté en estado gaseoso y, por lo tanto, se usa una gran cantidad de energía en la evaporación del agua del biocrudo.

25

La solicitud de patente WO 2010/049075 y la patente de Estados Unidos 4,795,841 describen un proceso de hidrotratamiento en donde la corriente de materia prima se calienta antes de introducirse en el reactor y, por lo tanto, antes de entrar en contacto con algún catalizador.

Resumen de la invención

30

La presente invención se refiere a un método de hidrotratamiento, el método comprende las etapas de:

proporcionar biocrudo de la pirólisis de biomasa que es adecuado para someterlo a hidrotratamiento;

35

mezclar el biocrudo con un agente de hidrogenación para formar una corriente de alimentación que comprende una mezcla del biocrudo y el agente de hidrogenación; y calentar la corriente de alimentación para romper los enlaces químicos del biocrudo en presencia de un catalizador de hidrotratamiento, la corriente de alimentación se calienta al menos a una temperatura a la cual el catalizador de hidrotratamiento puede proporcionar hidrógeno activado para que reaccione con los enlaces rotos dentro del biocrudo para minimizar el coque formado a partir del biocrudo,

40

caracterizado porque

45

la corriente de alimentación se alimenta directamente a una región de reacción de un reactor, en donde la región de reacción está a una temperatura suficiente para que la reacción entre el biocrudo y el agente de hidrogenación se produzca en presencia del catalizador de hidrotratamiento para facilitar la combinación del rompimiento de enlaces dentro del biocrudo con el hidrógeno activado proporcionado por el catalizador de hidrotratamiento; y

50

antes de calentar la corriente de alimentación en presencia del catalizador de hidrotratamiento, la corriente de alimentación se mantiene por debajo de una temperatura predefinida, en donde la temperatura predefinida es 150 °C.

A lo largo de esta descripción, el término "agente de hidrogenación" se usa para hidrógeno o cualquier compuesto adecuado que pueda proporcionar hidrógeno para el hidrotratamiento del material.

55

La etapa de calentamiento de la corriente de alimentación típicamente comprende calentar la corriente de alimentación a una temperatura a la cual el catalizador tiene una actividad significativa.

60

La corriente de alimentación se calienta al entrar en contacto con el catalizador, el catalizador se ha calentado al menos a la temperatura a la cual el catalizador tiene una actividad significativa.

El método comprende la etapa de, antes de calentar la corriente de alimentación en presencia del catalizador, mantener la corriente de alimentación por debajo de una temperatura predefinida a la cual una cantidad de coque formado a partir del material reduciría sustancialmente la actividad del catalizador.

65

El calentamiento de la corriente de alimentación en presencia del catalizador puede proporcionar la ventaja de minimizar sustancialmente el coque formado a partir del material antes de que el material tenga acceso al hidrógeno activado.

5 La temperatura predefinida depende del material a hidrotrotar; esta es 150 °C para el biocrudo (por ejemplo, bioaceite) a hidrotrotar.

10 En una modalidad, la corriente de alimentación se mantiene por debajo de la temperatura predefinida mediante la mezcla del agente de hidrogenación con el material de modo que la corriente de alimentación tenga una velocidad lineal suficiente para reducir el tiempo de residencia del material en una primera región, que puede estar a o por encima de la temperatura predefinida, antes de entrar en contacto con el catalizador en una segunda región. La primera y segunda regiones pueden estar en un reactor de hidrotrotamiento.

15 La reducción del tiempo de residencia del material en la primera región tiene la ventaja de limitar la temperatura del material por debajo de la temperatura predefinida antes de entrar en contacto con el catalizador.

20 Además, o alternativamente, la corriente de alimentación puede mantenerse por debajo de la temperatura predefinida al dirigir la corriente de alimentación directamente a la segunda región. En una modalidad, la corriente de alimentación se dirige a través de un conducto provisto de una salida de la corriente de alimentación desde la cual puede fluir la corriente de alimentación, la salida de la corriente de alimentación se dispone en o adyacente a la segunda región de modo que al menos una parte de la corriente de alimentación que fluye desde la salida de la corriente de alimentación fluye directamente a la segunda región.

25 Dirigir la corriente de alimentación directamente a la segunda región puede ayudar a evitar que el material se caliente y experimente reacciones que den como resultado la formación de coque antes de que la corriente de alimentación entre en contacto con el catalizador. La prevención de la formación de coque antes de que la corriente de alimentación entre en contacto con el catalizador puede ayudar a evitar la formación de coque sobre el catalizador, para mantener así una actividad catalítica relativamente alta.

30 En una modalidad, se proporciona un dispositivo de dispersión de fluido en la salida de la corriente de alimentación para dispersar o atomizar la corriente de alimentación a medida que la corriente de alimentación fluye a través de la salida de la corriente de alimentación. Proporcionar un dispositivo de dispersión de fluido proporciona la ventaja de dispersar la corriente de alimentación de tal manera que promueva el contacto entre la corriente de alimentación y el catalizador en comparación con no proporcionar el dispositivo de dispersión de fluido. Esto facilitará el calentamiento rápido del material a hidrotrotar. El dispositivo de dispersión de fluido puede ser un distribuidor o un atomizador.

35 El método puede comprender además las etapas de:

40 dirigir la corriente de alimentación para que entre en contacto con el catalizador de modo que la corriente de alimentación reaccione al menos parcialmente en presencia del catalizador para formar una corriente de producto; y transferir calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación.

45 En una modalidad, se usa una corriente de hidrógeno para transferir calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación. La corriente de hidrógeno puede dirigirse de modo que al menos una parte de la corriente de hidrógeno obtenga calor de un intercambiador de calor a través del cual fluye la corriente de producto. El calor obtenido por la corriente de hidrógeno puede transferirse después a la corriente de alimentación. En una modalidad, el calor obtenido por la corriente de hidrógeno se transfiere a la corriente de alimentación mediante la mezcla de la corriente de hidrógeno con la corriente de alimentación. La corriente de hidrógeno también puede usarse en la reacción en presencia del catalizador, tal como al dirigir el hidrógeno hacia una región en la que se encuentra el catalizador.

50 Si la corriente de alimentación comprende agua, la transferencia de calor de la corriente de producto a la alimentación puede facilitar la evaporación de al menos una parte del agua de la corriente de alimentación.

55 El intercambiador de calor puede ser un serpentín intercambiador de calor u otro diseño apropiado de intercambio de calor familiar para los expertos en el campo.

60 En un ejemplo, la corriente de alimentación pasa a través de una primera región para reaccionar en una segunda región, y la corriente de producto resultante se dirige a la primera región donde el calor se transfiere de la corriente de producto a la corriente de alimentación. En un ejemplo, la primera y segunda regiones son internas a un reactor. En un ejemplo alternativo, al menos una parte de la primera región es externa al reactor, y la segunda región es interna al reactor. En un ejemplo, la secuencia del producto se dirige a la primera región a través de la segunda región.

El material es biocrudo de la pirólisis de biomasa. El biocrudo verde se obtiene de la pirólisis de biomasa con el uso de una variedad de formas conocidas para los expertos en el campo.

65 Se apreciará que el hidrógeno puede proporcionarse como una corriente de gas que contiene hidrógeno. Un ejemplo de este tipo es el gas de síntesis (principalmente CO e H₂) de la gasificación/conversión de un combustible sólido o líquido.

Se puede usar una variedad de catalizadores de hidrotratamiento, conocidos ahora o en el futuro. En una modalidad, el catalizador es un catalizador a base de níquel o un catalizador a base de cobalto. En un ejemplo particular, el catalizador es un catalizador de NiMo presulfurado o sulfurado *in situ*. En otro ejemplo, el catalizador es un catalizador de CoMo presulfurado o sulfurado *in situ*. En otra modalidad, el catalizador (o mezcla de catalizadores) contiene especies catalíticas que pueden catalizar la formación *in situ* de hidrógeno activado a partir del material de alimentación y/o el agente de hidrogenación que incluye una corriente de gas que contiene hidrógeno. Será ventajoso si la especie catalítica puede catalizar la formación de hidrógeno activado a baja temperatura. Un ejemplo de este tipo es la especie catalítica que puede catalizar la reacción de desplazamiento de gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) en las direcciones directa y/o inversa.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método de hidrotratamiento, el método comprende además las etapas de:

dirigir una corriente de alimentación para que entre en contacto con un catalizador de modo que la corriente de alimentación reaccione al menos parcialmente en presencia del catalizador para formar una corriente de producto, la corriente de alimentación comprende un material que es adecuado para someterlo a hidrotratamiento y un agente de hidrogenación; y transferir calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación.

El agente de hidrogenación puede ser hidrógeno o un reactivo que contiene hidrógeno.

La transferencia de calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación aumentará la eficiencia energética del método en comparación con si no se produjera la transferencia de calor. Si la corriente de alimentación comprende agua, la transferencia de calor de la corriente de producto a la alimentación puede facilitar la evaporación de al menos una parte del agua de la corriente de alimentación.

Además, la transferencia de calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación puede facilitar el enfriamiento de la corriente de producto, para minimizar así la descomposición de la corriente de producto.

La corriente de alimentación puede pasar a través de una primera región a una segunda región en la que se encuentra el catalizador, la segunda región está al menos a una temperatura a la cual el catalizador tiene una actividad significativa.

En una modalidad, se usa una corriente de hidrógeno para transferir calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación. Se apreciará que la corriente de hidrógeno que se usa para transferir calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación puede ser una corriente de hidrógeno que es diferente del hidrógeno de la corriente de alimentación. La corriente de hidrógeno puede dirigirse de modo que al menos una parte de la corriente de hidrógeno obtenga calor de un intercambiador de calor a través del cual fluye la corriente de producto. El calor obtenido por la corriente de hidrógeno puede transferirse después a la corriente de alimentación. En una modalidad, el calor obtenido por la corriente de hidrógeno se transfiere a la corriente de alimentación mediante la mezcla de la corriente de hidrógeno con la corriente de alimentación. La corriente de hidrógeno también puede usarse en la reacción en presencia del catalizador, tal como al dirigir el hidrógeno a la segunda región.

El intercambiador de calor puede ser un serpentín intercambiador de calor u otro diseño apropiado de intercambio de calor familiar para los expertos en el campo.

En un ejemplo, la corriente de alimentación pasa a través de la primera región para reaccionar en la segunda región, y la corriente de producto resultante se dirige a la primera región donde el calor se transfiere de la corriente de producto a la corriente de alimentación. En un ejemplo, la primera y segunda regiones son internas a un reactor. En un ejemplo alternativo, al menos una parte de la primera región es externa al reactor, y la segunda región es interna al reactor. En un ejemplo, la corriente de producto se dirige a la primera región desde o a través de la segunda región.

El método comprende la etapa de calentar la corriente de alimentación para romper los enlaces químicos del material en presencia de un catalizador, la corriente de alimentación se calienta al menos a una temperatura a la cual el catalizador puede proporcionar hidrógeno activado para que reaccione con los enlaces rotos dentro del material para minimizar el coque formado a partir del material.

La corriente de alimentación se calienta al entrar en contacto con el catalizador, el catalizador se ha calentado al menos a la temperatura a la cual el catalizador tiene una actividad significativa.

El método comprende la etapa de, antes de calentar la corriente de alimentación en presencia del catalizador, mantener la corriente de alimentación por debajo de una temperatura predefinida a la cual una cantidad de coque formado a partir del material reduciría sustancialmente la actividad del catalizador.

65

La temperatura predefinida depende del material a hidrotrotar; esta es inferior a 150 °C para el biocrudo (por ejemplo, bioaceite) a hidrotrotar.

5 En una modalidad, la corriente de alimentación se mantiene por debajo de la temperatura predefinida mediante la mezcla del hidrógeno con el material de modo que la corriente de alimentación tenga una velocidad lineal suficiente para reducir el tiempo de residencia del material en una primera región antes de entrar en contacto con el catalizador en una segunda región.

10 De acuerdo con la presente invención, la corriente de alimentación se mantiene por debajo de la temperatura predefinida al dirigir la corriente de alimentación directamente a la segunda región. En una modalidad, la corriente de alimentación se dirige a través de un conducto provisto de una salida de la corriente de alimentación desde la cual puede fluir la corriente de alimentación, la salida de la corriente de alimentación se dispone en o adyacente a la segunda región de modo que al menos una parte de la corriente de alimentación que fluye desde la salida de la corriente de alimentación fluye directamente a la segunda región.

15 En una modalidad, se proporciona un dispositivo de dispersión de fluido en la salida de la corriente de alimentación para dispersar o atomizar la corriente de alimentación a medida que la corriente de alimentación fluye a través de la salida de la corriente de alimentación. El dispositivo de dispersión de fluido puede ser un distribuidor o un atomizador.

20 El material es biocrudo de la pirólisis de biomasa. El biocrudo verde se obtiene de la pirólisis de biomasa con el uso de una variedad de formas conocidas para los expertos en el campo.

25 Se apreciará que el hidrógeno puede proporcionarse como una corriente de gas que contiene hidrógeno. Un ejemplo de este tipo es el gas de síntesis (principalmente CO e H₂) de la gasificación/conversión de un combustible sólido o líquido.

30 Se puede usar una variedad de catalizadores de hidrotrotamiento, conocidos ahora o en el futuro. En una modalidad, el catalizador es un catalizador a base de níquel o un catalizador a base de cobalto. En un ejemplo particular, el catalizador es un catalizador de NiMo presulfurado o sulfurado *in situ*. En otro ejemplo, el catalizador es un catalizador de CoMo presulfurado o sulfurado *in situ*. En otra modalidad, el catalizador (o mezcla de catalizadores) contiene especies catalíticas que pueden catalizar la formación *in situ* de hidrógeno activado a partir del material de alimentación y/o el agente de hidrogenación que incluye una corriente de gas que contiene hidrógeno. Será ventajoso si la especie catalítica puede catalizar la formación de hidrógeno activado a baja temperatura. Un ejemplo de este tipo es la especie catalítica que puede catalizar la reacción de desplazamiento de gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) en las direcciones directa y/o inversa.

35 De acuerdo con la presente descripción, se describe un sistema de hidrotrotamiento que comprende:

- una región de reacción en la que se encuentra un catalizador;
- una primera entrada para proporcionar un material que es adecuado para someterlo a hidrotrotamiento;
- 40 una segunda entrada para proporcionar una corriente de agente de hidrogenación para formar una corriente de alimentación cuando se mezcla con el material, la corriente de alimentación comprende una mezcla del material y el agente de hidrogenación;
- un conducto de corriente de alimentación dispuesto para recibir el material y la corriente de hidrógeno, el conducto de corriente de alimentación se dispone además para dirigir la corriente de alimentación resultante a la región de
- 45 reacción en la que se encuentra el catalizador;
- una fuente de calor para proporcionar calor a la región de reacción para calentar la corriente de alimentación para romper los enlaces químicos del material en presencia del catalizador, la corriente de alimentación se calienta al menos a una temperatura a la cual el catalizador puede proporcionar hidrógeno activado para que reaccione con los enlaces rotos dentro del material para minimizar el coque formado a partir del material; y
- 50 un conducto de corriente de salida para que los productos y cualquier componente sin reaccionar de la corriente de alimentación salgan del sistema de hidrotrotamiento.

En un ejemplo, el agente de hidrogenación es hidrógeno o un reactivo que contiene hidrógeno.

55 Se apreciará que la fuente de calor puede proporcionarse mediante reacciones exotérmicas que se producen durante el hidrotrotamiento del material.

De acuerdo con la presente descripción, se describe un sistema de hidrotrotamiento que comprende:

- 60 una región de reacción en la que se encuentra un catalizador;
- un conducto de corriente de alimentación dispuesto para dirigir una corriente de alimentación para que entre en contacto con el catalizador que se encuentra en la región de reacción de modo que la corriente de alimentación reaccione al menos parcialmente en presencia del catalizador para formar una corriente de producto, la corriente de alimentación comprende un material que es adecuado para someterlo a hidrotrotamiento y un agente de
- 65 hidrogenación;

un intercambiador de calor dispuesto para recibir la corriente de producto y transferir calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación; y
 un conducto de corriente de salida para que los productos y cualquier componente sin reaccionar de la corriente de alimentación salgan del sistema de hidrot ratamiento.

5 El agente de hidrogenación puede ser hidrógeno o un reactivo que contiene hidrógeno.

10 El material del sistema de la presente descripción es biocrudo de la pirólisis de biomasa. El material del sistema puede ser un material biológico, un material farmacéutico o cualquier material que pueda hidrot ratarse pero que puede experimentar reacciones no deseadas en ausencia del hidrógeno activado proporcionado por un catalizador. El biocrudo verde puede obtenerse a partir de la pirólisis o el tratamiento hidrotérmico o la licuefacción de biomasa con el uso de una variedad de formas conocidas para los expertos en el campo.

15 Se puede usar una variedad de catalizadores de hidrot ratamiento, conocidos ahora o en el futuro. En una modalidad, el catalizador es un catalizador a base de níquel o un catalizador a base de cobalto. En un ejemplo particular, el catalizador es un catalizador de NiMo presulfurado o sulfurado *in situ*. En otro ejemplo, el catalizador es un catalizador de CoMo presulfurado o sulfurado *in situ*. En otra modalidad, el catalizador (o mezcla de catalizadores) contiene especies catalíticas que pueden catalizar la formación *in situ* de hidrógeno activado a partir del material de alimentación y/o el agente de hidrogenación que incluye una corriente de gas que contiene hidrógeno. Será ventajoso si la especie catalítica puede catalizar la formación de hidrógeno activado a baja temperatura. Un ejemplo de este tipo es la especie catalítica que puede catalizar la reacción de desplazamiento de gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) en las direcciones directa y/o inversa.

20 Se apreciará que el hidrógeno puede proporcionarse como una corriente de gas que contiene hidrógeno. Un ejemplo de este tipo es el gas de síntesis (principalmente CO e H_2) de la gasificación/conversión de un combustible sólido o líquido.

25 El sistema del tercer o cuarto aspectos puede ser un sistema independiente, o el sistema puede ser un componente de otro sistema, tal como un sistema de refinación de petróleo.

30 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama de flujo de un método de hidrot ratamiento que no cae dentro del alcance de las reivindicaciones.

35 La Figura 2 es un diagrama esquemático de un sistema de hidrot ratamiento.

Descripción detallada

40 La Figura 1 muestra un método 100 de hidrot ratamiento. El método 100 se dirige generalmente a hacer reaccionar un material que es adecuado para someterlo a hidrot ratamiento con hidrógeno en presencia de un catalizador. En la siguiente descripción, el material es biocrudo de la pirólisis de biomasa, aunque se apreciará que el material puede ser, por ejemplo, crudo verde obtenido del tratamiento de biomasa en agua, un material biológico, un material farmacéutico o cualquier material que pueda hidrot ratarse pero que puede experimentar reacciones no deseadas en ausencia del hidrógeno activado proporcionado por un catalizador.

45 El método 100 implica particularmente alimentar una mezcla del material y el hidrógeno (también denominada corriente de alimentación) directamente en una región de reacción de un reactor, en donde la región de reacción está a una temperatura suficiente para que la reacción entre el material y el hidrógeno se produzca en presencia de un catalizador de hidrot ratamiento.

50 La alimentación de la mezcla del material y el hidrógeno de forma rápida y directa en la región de reacción facilita la combinación del rompimiento de enlaces en el material con el hidrógeno activo proporcionado por el catalizador de hidrot ratamiento. Esto puede evitar que el material forme coque sobre el catalizador (incluida su superficie interna), lo que a su vez evita que se reduzca el nivel de actividad del catalizador.

55 Por el contrario, los métodos de hidrot ratamiento convencionales típicamente comprenden calentar el material a un nivel en el que se puede formar coque antes de que el material tenga acceso al hidrógeno activado.

60 Después de que el material ha reaccionado con el hidrógeno en presencia del catalizador, una corriente de producto resultante, que está a una temperatura relativamente alta después de pasar a través de la región de reacción, se dirige a un intercambiador de calor. El intercambiador de calor facilita la eliminación del calor de la corriente de producto, tal como mediante condensación de la corriente de producto, y transfiere el calor eliminado de la corriente de producto a la corriente de alimentación.

65 La eliminación del calor de la corriente de producto puede facilitar la reducción de la temperatura de la corriente de producto, para evitar así que los productos formados a partir del proceso de hidrot ratamiento experimenten reacciones térmicas adicionales no deseadas que puedan degradar la calidad de los productos. En un sistema de hidrot ratamiento

convencional, el calor puede eliminarse de la corriente de producto desde el interior del reactor hasta una región externa al reactor. Dado que el reactor puede ser un reactor de alta presión que tiene una pared relativamente gruesa, la transferencia de calor a través de la pared puede ser más lenta de lo deseado y puede ser una etapa limitante de la velocidad.

5

La transferencia de calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación según el método 100 facilita la eliminación relativamente rápida del calor de la corriente de producto.

10

La transferencia de calor a la corriente de alimentación también puede facilitar el aumento de la eficiencia energética del método de hidrotreatmento 100. Por ejemplo, si el material tiene una concentración relativamente alta de agua, entonces es probable que en condiciones de hidrotreatmento el agua esté en estado gaseoso ya que la temperatura puede ser una temperatura relativamente alta a la cual el catalizador puede proporcionar hidrógeno activado, tal como 375 °C o más. Por lo tanto, al calentar el material a esta temperatura, el agua contenida en el material se evaporará, lo que requiere una gran cantidad de energía. En algunos casos, el calor latente de evaporación del agua (aproximadamente 2258 kJ/kg) puede ser mayor que el calor sensible (aproximadamente 4,18 kJ/kg °C) requerido para calentar el agua a la temperatura de reacción. Como se mencionó anteriormente, el reactor típicamente tendrá una pared relativamente gruesa y, por lo tanto, el suministro de energía a través de la pared del reactor para calentar el biocrudo de alimentación y evaporar su agua puede convertirse en una etapa limitante de la velocidad.

15

20

En la modalidad del método 100, el calor transferido de la corriente de producto a la corriente de alimentación puede facilitar la evaporación del agua del material y, generalmente, al calentar la corriente de alimentación cerca de la temperatura de reacción. Esto reduce la cantidad de calor que se requiere suministrar desde una fuente de calor, tal como una fuente de calor externa al reactor.

25

Ahora se describirán etapas específicas del método 100. En el ejemplo ilustrado en la Figura 1, el método 100 comprende una primera etapa 102 de proporcionar un material que es adecuado para someterlo a hidrotreatmento. Como se mencionó, el material en este ejemplo es biocrudo, aunque se apreciará que el material puede ser cualquier material que se desee someter a hidrotreatmento.

30

En una segunda etapa 104, el material se mezcla con hidrógeno para formar una corriente de alimentación. La corriente de alimentación se calienta después, en una tercera etapa 106, en presencia de un catalizador al menos a una temperatura a la cual el catalizador tiene una actividad significativa.

35

La corriente de alimentación se dirige en una cuarta etapa 108 para que entre en contacto con el catalizador de modo que el material y el hidrógeno de la corriente de alimentación reaccionen al menos parcialmente en presencia del catalizador para formar una corriente de producto.

Se apreciará que las etapas 106 y 108 pueden combinarse en una etapa.

40

En una quinta etapa 110, el calor se transfiere de la corriente de producto a la corriente de alimentación para evaporar al menos una parte del agua de la corriente de alimentación y también para calentar la corriente de alimentación.

Un ejemplo de sistema de hidrotreatmento 200 dispuesto para llevar a cabo el método de hidrotreatmento 100 se ilustra en la Figura 2 y se describirá ahora.

45

El sistema de hidrotreatmento 200 comprende un reactor 202 en el que un material que es adecuado para someterlo a hidrotreatmento reacciona con hidrógeno (o reactivos que contienen hidrógeno, tales como una mezcla que contiene principalmente CO e H₂) en presencia de un catalizador. Como se mencionó, en este ejemplo el material es biocrudo.

50

Un catalizador 204 se encuentra dentro de una región de reacción 206 del reactor 202. En este ejemplo el catalizador 204 es un catalizador de NiMo presulfurado, aunque se apreciará que el catalizador 204 puede ser cualquier catalizador apropiado (o una mezcla de catalizadores) para la reacción entre el biocrudo y el hidrógeno. Por ejemplo, el catalizador puede ser un catalizador a base de níquel o un catalizador a base de cobalto. En un ejemplo particular, el catalizador es un catalizador de NiMo presulfurado o sulfurado *in situ*. En otro ejemplo, el catalizador es un catalizador de CoMo presulfurado o sulfurado *in situ*. También pueden usarse catalizadores mixtos. En otro ejemplo, el catalizador (o mezcla de catalizadores) contiene especies catalíticas que pueden catalizar la formación *in situ* de hidrógeno activado a partir del material de alimentación y/o el agente de hidrogenación que incluye una corriente de gas que contiene hidrógeno. Será ventajoso si la especie catalítica puede catalizar la formación de hidrógeno activado a baja temperatura. Un ejemplo de este tipo es la especie catalítica que puede catalizar la reacción de desplazamiento de gas de agua (CO + H₂O = H₂ + CO₂) en las direcciones directa y/o inversa.

60

En este ejemplo, el biocrudo se introduce, correspondiente a la etapa 102 del método 100, en el sistema de hidrotreatmento 200 a través de una primera entrada 208. El hidrógeno se introduce como una primera corriente de hidrógeno a través de una segunda entrada 210.

65

5 El biocrudo y la primera corriente de hidrógeno se mezclan (etapa 104) para formar una corriente de alimentación a medida que entran en un conducto de corriente de alimentación 212. El conducto de corriente de alimentación 212 funciona para dirigir la corriente de alimentación a través de una región de intercambio de calor 214 del reactor 202 para dispersarla a través de una salida 216. Se puede disponer un catalizador adicional en la región de intercambio de calor 214. Alternativamente, la región de intercambio de calor 214 puede llenarse al menos parcialmente con un sólido inerte o puede estar vacía excepto por otros componentes funcionales del sistema 200.

10 La salida 216 es un dispositivo de dispersión de fluido dispuesto para dispersar o atomizar la corriente de alimentación a medida que la corriente de alimentación fluye a través de la salida 216 y puede ser un distribuidor o un atomizador. La salida 216 dispersa la corriente de alimentación en la región de reacción 206 del reactor 202.

15 Una segunda corriente de hidrógeno se introduce al sistema de hidrot ratamiento 200 a través de una tercera entrada 218. La segunda corriente de hidrógeno se dirige después a través de un conducto de corriente de hidrógeno 219 a través de la región de intercambio de calor 214 a la región de reacción 206 del reactor 202. La segunda corriente de hidrógeno funciona, entre otras cosas, para transferir calor (etapa 110) de una corriente de producto producida por el sistema de hidrot ratamiento 200 a la corriente de alimentación. Este proceso se describirá con más detalle más adelante.

20 La segunda corriente de hidrógeno se mezcla con la corriente de alimentación en la región de reacción 206 del reactor 202 y proporciona hidrógeno adicional para la hidrogenación para que reaccione con el biocrudo en el método de hidrot ratamiento 100.

25 La corriente de alimentación, cuya dirección general de flujo se indica con flechas 220, se calienta (etapa 106) al menos a una temperatura a la cual el catalizador 204 tiene una actividad significativa. En este ejemplo, el calor se proporciona mediante una fuente de calor 222 dispuesta para suministrar calor a la región de reacción 206. La corriente de alimentación puede calentarse indirectamente por la fuente de calor 222 cuando la corriente de alimentación entra en contacto con el catalizador 204.

30 La corriente de alimentación se dirige (etapa 108) para que entre en contacto con el catalizador 204 de modo que el biocrudo y el hidrógeno de la corriente de alimentación reaccionen en presencia del catalizador 204 para formar una corriente de producto.

35 Al entrar en contacto con el catalizador 204, que en este ejemplo está a una temperatura elevada, el biocrudo y el hidrógeno se calientan rápidamente a la temperatura de reacción. El fluido de la mezcla de biocrudo e hidrógeno fluir á después a lo largo de una longitud del reactor 202 mientras el biocrudo se hidrot rata continuamente para formar la corriente de producto.

40 La corriente de producto, cuya dirección se indica con flechas 224, se dirige a un conducto de corriente de producto (o un banco de conductos) 226 que tiene un diámetro relativamente pequeño. El conducto de corriente de producto 226 dirige el flujo de producto a un serpentín intercambiador de calor 228. El serpentín intercambiador de calor 228 se encuentra en la región de intercambio de calor 214 y se dispone para facilitar la condensación de la corriente de producto a un líquido, para eliminar así el calor de la corriente de producto. Llevar la corriente de producto de reacción a través del conducto de corriente de producto de diámetro relativamente pequeño 226 y el serpentín intercambiador de calor 228 directamente desde la región de reacción caliente 206 y enfriar rápidamente la corriente de producto facilita la prevención de la descomposición térmica de los productos hidrot ratados, la cual tendería a degradar la calidad de los productos.

50 El calor se transfiere (etapa 110) a la segunda corriente de hidrógeno a medida que la segunda corriente de hidrógeno fluye a través de la región de intercambio de calor 214. Después la segunda corriente de hidrógeno puede transferir el calor obtenido del serpentín intercambiador de calor 228 a la corriente de alimentación, por ejemplo, cuando la segunda corriente de hidrógeno se mezcla con la corriente de alimentación.

55 La segunda corriente de hidrógeno proporciona una serie de funciones en el método de hidrot ratamiento 100. A medida que la segunda corriente de hidrógeno fluye a través del conducto de corriente de hidrógeno 219, la segunda corriente de hidrógeno fluir á alrededor de una parte externa del conducto de corriente de alimentación 212 que transporta la mezcla de biocrudo e hidrógeno. Esto puede facilitar la prevención del calentamiento de la mezcla de la corriente de alimentación a una temperatura elevada antes de que la mezcla de la corriente de alimentación entre en contacto con el catalizador 204. De otra manera, podría producirse un exceso de formación de coque.

60 Además, y como se mencionó, la segunda corriente de hidrógeno fluir á alrededor del serpentín intercambiador de calor 228. Con su alta conductividad térmica, la segunda corriente de hidrógeno enfriará eficazmente la corriente de producto hidrot ratado que fluye dentro del serpentín intercambiador de calor 228, y transferirá el calor de la corriente de producto a la región de reacción 206 dentro del reactor 202, donde la mezcla de biocrudo e hidrógeno entra en contacto con el catalizador 204. Esta es la región de alta demanda de calor donde el biocrudo se calienta y el agua del biocrudo se evapora.

65

La segunda corriente de hidrógeno también se mezclará con la corriente de alimentación de biocrudo e hidrógeno para convertirse en parte del hidrógeno requerido por las reacciones de hidrotratamiento.

5 La corriente de producto ahora condensada y enfriada fluye después desde el sistema de hidrotratamiento 200 a través de una salida de corriente de producto 230 y la corriente de producto puede procesarse adicionalmente o usarse como biocombustible.

Como se describió anteriormente, el método 100 y el sistema 200 proporcionan las ventajas de reducir la formación de coque y aumentar la eficiencia energética del proceso de hidrotratamiento.

10 Con respecto a minimizar la formación de coque, se han llevado a cabo experimentos que usan algunas características del sistema 200 ilustrado en la Figura 2 para el hidrotratamiento de biocrudo a varias escalas en el laboratorio.

15 Con el uso de un catalizador de NiMo presulfurado, se ha demostrado que el sistema 200 minimiza eficazmente la formación de coque en la superficie del catalizador al combinar el rompimiento de enlaces con el suministro de hidrógeno activo.

20 En primer lugar, el sistema 200 puede evitar eficazmente que el biocrudo se caliente a temperaturas elevadas antes de entrar en contacto con el catalizador 204 que puede suministrar hidrógeno activo. Como se muestra en la Figura 2, la alimentación de biocrudo se mezcla con gas hidrógeno a temperatura ambiente (o relativamente baja). La adición de hidrógeno a la alimentación de biocrudo es para aumentar la velocidad lineal (y así disminuir su tiempo de residencia) del biocrudo dentro del conducto de corriente de alimentación 212 para evitar que el biocrudo se caliente a temperaturas elevadas antes de entrar en contacto con el catalizador.

25 En segundo lugar, el biocrudo se calentará rápidamente solo cuando esté en contacto con el sistema de catalizador - hidrógeno. Esto significa que los radicales libres formados a partir de la descomposición de las moléculas del biocrudo tendrán acceso inmediato al hidrógeno activo generado en/sobre la superficie del catalizador. Como se analizó anteriormente, esto minimiza eficazmente la formación de coque. Con esta disposición, el catalizador 204 puede calentarse y mantenerse a temperaturas relativamente altas. Por ejemplo, el catalizador de NiMo presulfurado podría mantenerse hasta 375 °C y más, a la cual el catalizador es suficientemente activo para generar abundante hidrógeno activo (por ejemplo, átomos de hidrógeno) para estabilizar los radicales, sin formación significativa de coque.

30 Con respecto al aumento de la eficiencia energética del proceso de hidrotratamiento, como se muestra en la Figura 2, la corriente de producto de hidrotratamiento caliente fluirá a través del serpentín intercambiador de calor 228 para enfriarse antes de salir del sistema 200. La segunda corriente de hidrógeno, que es relativamente fría, fluye fuera del serpentín intercambiador de calor 228. El calor liberado de la condensación de vapor en la corriente de producto y el liberado del enfriamiento de los productos calientes se transferirá al catalizador o sólido inerte o flujo de gas en la región 214, que después se transferirá al catalizador 204 en una región del reactor 202 donde entra biocrudo relativamente frío. A través de esta disposición de un sistema de intercambio de calor interno, una fracción sustancial del calor liberado de la corriente de producto se usa para calentar la corriente de alimentación, así como para evaporar el agua en la corriente de alimentación. Esto representa una gestión eficaz del suministro y la demanda de calor dentro del sistema de hidrotratamiento 200, para aumentar así su eficiencia energética.

45 El método 100 y el sistema 200 pueden facilitar la superación de algunos problemas encontrados en el hidrotratamiento de biocrudo, particularmente los problemas antes mencionados de formación de coque sobre la superficie del catalizador y la eficiencia energética. Es con este método 100 y con el sistema 200 que puede usarse un catalizador de NiMo sulfurado disponible en el mercado para hidrotratar biocrudo para producir biocombustibles líquidos "directos" que sean miscibles con petróleo/gasolina y/o diésel. Esto es ventajoso en el campo de la biorrefinación, ya que contribuye a hacer que los biocombustibles líquidos sean comercialmente competitivos.

50 Además del biocrudo de la pirólisis de biomasa, hay muchos otros materiales térmicamente inestables que requieren tratamiento/procesamiento termoquímico a temperaturas elevadas. Por ejemplo, el crudo verde producido a partir del tratamiento de biomasa en agua supercrítica/subcrítica también podría hidrotratarse con el uso del método 100 y el sistema 200 descritos en la presente descripción.

55 El método 100 y el sistema 200 también pueden encontrar aplicaciones para el tratamiento termoquímico de materiales biológicos/farmacéuticos o cualquier otro material sensible al calor, que es propenso a formar coque o a experimentar otras reacciones secundarias en ausencia de otro reactivo tal como el hidrógeno.

60 Los expertos en la técnica pertinente idearán numerosas variaciones y modificaciones, además de las ya descritas, sin apartarse de los conceptos básicos de la invención. Todas estas variaciones y modificaciones deben considerarse dentro del alcance de la presente invención, cuya naturaleza se determinará a partir de las reivindicaciones.

65 Por ejemplo, también se apreciará que, aunque se ha descrito que la transferencia de calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación se produce internamente en el reactor 202, el sistema 200 puede disponerse de modo que al menos una parte del proceso de transferencia de calor se produzca externamente al reactor. Por ejemplo, el serpentín intercambiador de calor 228 puede encontrarse externo al reactor 202, y al menos una parte de la segunda corriente de

hidrógeno puede fluir alrededor del serpentín intercambiador de calor 228 para obtener calor del mismo antes de dirigirse a la región de reacción 206 donde la segunda corriente de hidrógeno puede transferir calor a la corriente de alimentación.

- 5 En la descripción de la invención, excepto cuando el contexto lo requiera de otra manera debido al lenguaje expreso o implicación necesaria, las palabras "comprenden" o variaciones tales como "comprende" o "que comprende" se usan en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características indicadas, pero no para descartar la presencia o adición de características adicionales en varias modalidades de la invención.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método de hidrotratamiento, el método comprende las etapas de:
 - 5 proporcionar biocrudo de la pirólisis de biomasa que es adecuado para someterlo a hidrotratamiento; mezclar el biocrudo con un agente de hidrogenación para formar una corriente de alimentación que comprende una mezcla del biocrudo y el agente de hidrogenación; y
 - 10 calentar la corriente de alimentación para romper enlaces químicos del biocrudo en presencia de un catalizador de hidrotratamiento, la corriente de alimentación se calienta al menos a una temperatura a la cual el catalizador de hidrotratamiento puede proporcionar hidrógeno activado para que reaccione con los enlaces rotos dentro del biocrudo para minimizar el coque formado a partir del biocrudo, **caracterizado porque**
 - 15 la corriente de alimentación se alimenta directamente a una región de reacción de un reactor, en donde la región de reacción está a una temperatura suficiente para que la reacción entre el biocrudo y el agente de hidrogenación se produzca en presencia del catalizador de hidrotratamiento para facilitar la combinación del rompimiento de enlaces dentro del biocrudo con el hidrógeno activado proporcionado por el catalizador de hidrotratamiento; y
 - 20 antes de calentar la corriente de alimentación en presencia del catalizador de hidrotratamiento, la corriente de alimentación se mantiene por debajo de una temperatura predefinida, en donde la temperatura predefinida es 150 °C.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el agente de hidrogenación es hidrógeno o un reactivo que contiene hidrógeno.
3. El método de la reivindicación 1 o 2 que comprende además las etapas de:
 - 25 dirigir la corriente de alimentación para que entre en contacto con el catalizador de hidrotratamiento de modo que la corriente de alimentación reaccione al menos parcialmente en presencia del catalizador de hidrotratamiento para formar una corriente de producto; y
 - 30 transferir calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación.
4. El método de la reivindicación 3, en donde una corriente de hidrógeno se usa para transferir calor de la corriente de producto a la corriente de alimentación.

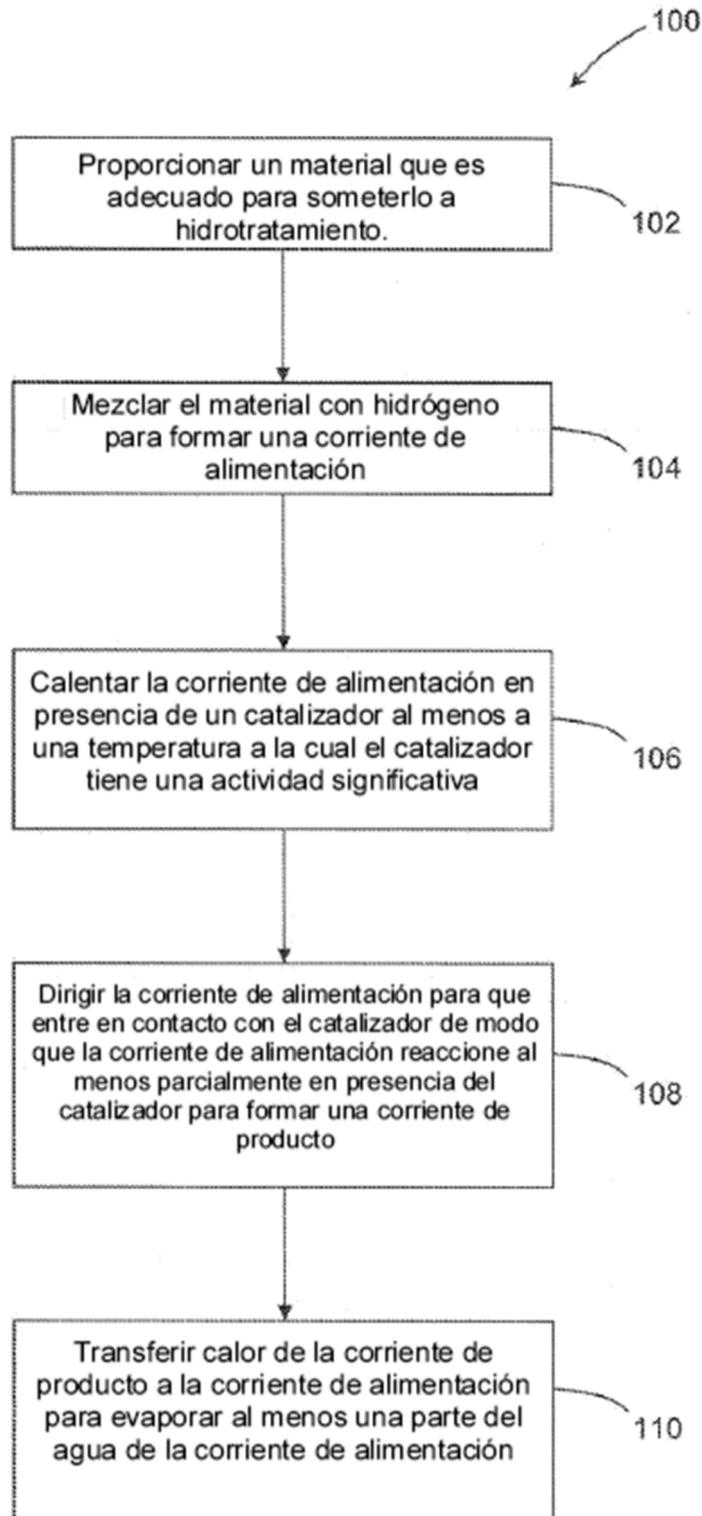


Figura 1

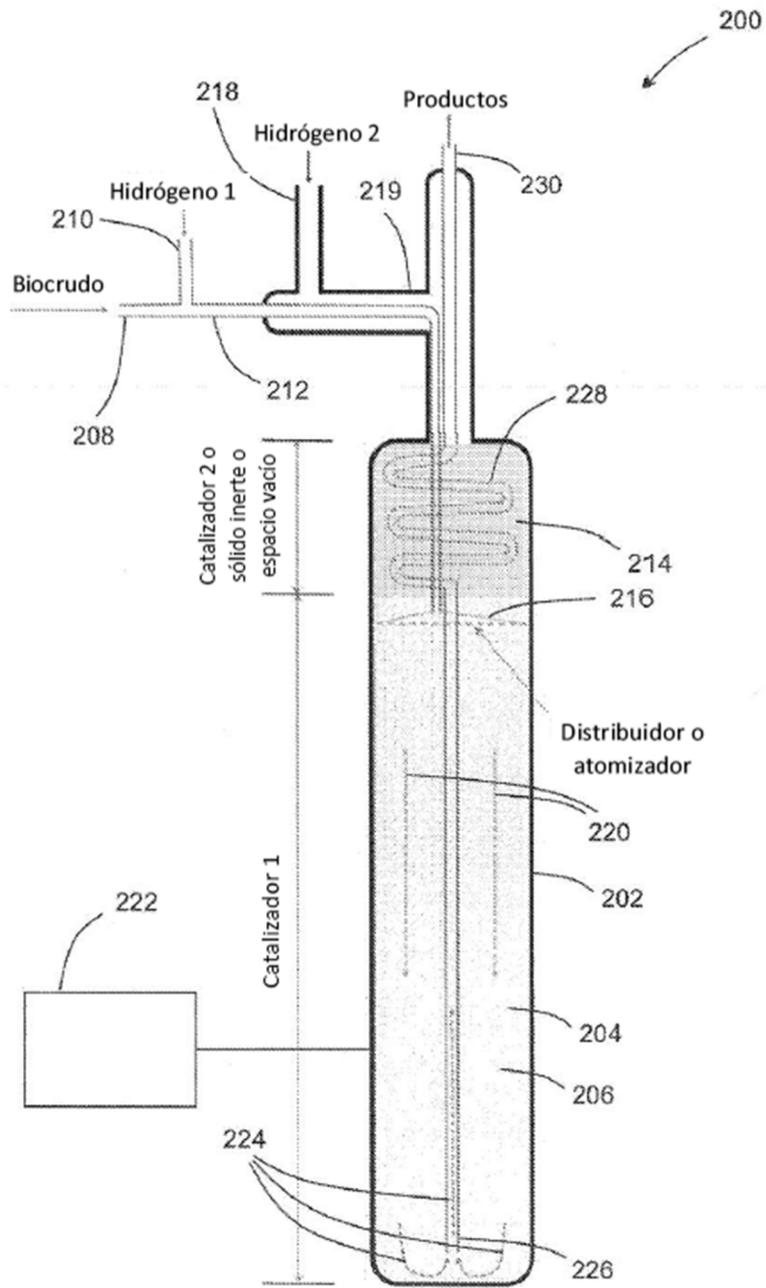


Figura 2