(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 873 180**

(51) Int. CI.:

C01B 3/34 (2006.01)
C10K 1/32 (2006.01)
C10G 1/00 (2006.01)
C10G 1/06 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2015 E 19161696 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 3514109**

(54) Título: **Hidropirólisis de materias primas que contienen biomasa**

(30) Prioridad:

01.07.2014 US 201414321147

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2021

(73) Titular/es:

GAS TECHNOLOGY INSTITUTE (100.0%)
1700 South Mount Prospect Road
Des Plaines, IL 60018, US

(72) Inventor/es:

FELIX, LARRY G.;
LINCK, MARTIN B.;
MARKER, TERRY L. y
ROBERTS, MICHAEL J.

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

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

Hidropirólisis de materias primas que contienen biomasa

Campo de la invención

La invención se refiere a procesos para transformar termoquímicamente (pirolíticamente) diversas materias primas que contienen biomasa, incluyendo residuos sólidos urbanos (RSU) y algas, en combustibles de líquidos de hidrocarburo de alta calidad.

Antecedentes

La biomasa se refiere a material biológico derivado de organismos vivos o muertos e incluye materiales lignocelulósicos (por ejemplo, madera), materiales acuáticos (por ejemplo, algas, plantas acuáticas y algas marinas) y subproductos y desechos animales (por ejemplo, despojos, grasas y aguas residuales). En la pirólisis convencional de biomasa, típicamente pirólisis rápida llevada a cabo en una atmósfera inerte, se obtiene un producto de bioaceite líquido reactivo, ácido, denso, que contiene agua, aceites y carbón vegetal formados durante el proceso. Gran parte del oxígeno presente en la biomasa reside en última instancia en el bioaceite, lo que aumenta su reactividad química.

Los índices de ácido totales característicos (TAN) del bioaceite convencional están en el intervalo de 100-200, lo que lo vuelve altamente corrosivo. Además, este producto tiende a sufrir polimerización, es generalmente incompatible con los hidrocarburos de petróleo debido a la miscibilidad con el agua y al contenido de oxígeno muy alto (del orden de aproximadamente el 40 % en peso) y tiene un poder calorífico bajo. Los bioaceites inestables de la pirólisis convencional tienden a espesarse con el tiempo y también pueden reaccionar hasta un punto en el que se forman fases hidrófilas e hidrófobas. Como resultado, el transporte y la utilización de este producto son problemáticos. Además, es difícil convertir este producto en un combustible de hidrocarburo líquido, debido a las reacciones retrógradas que ocurren típicamente en los procesos de pirólisis convencionales, incluida la pirólisis rápida. Se ha demostrado que la dilución con metanol u otros alcoholes reduce la actividad y la viscosidad de los bioaceites formados, pero este enfoque no se considera práctico o económicamente viable, debido a las grandes cantidades de alcohol irrecuperable que se requieren para estabilizar los líquidos de pirólisis.

La eliminación de carbón vegetal, generado por pirólisis convencional, del producto de pirólisis líquido mientras todavía está en la fase de vapor presenta un desafío técnico adicional. Cantidades significativas de oxígeno y radicales libres en los vapores de pirólisis permanecen altamente reactivos y forman un material similar a la brea al entrar en contacto con partículas de carbón vegetal en la superficie de un filtro u otro separador sólido. En consecuencia, los dispositivos utilizados para separar el carbón vegetal de los vapores calientes de pirólisis pueden obstruirse rápidamente debido a las reacciones del carbón vegetal y los componentes del vapor de pirólisis que ocurren sobre y dentro de la capa de carbón vegetal en las superficies de dichos dispositivos, así como también dentro de los poros de los elementos filtrantes porosos. Finalmente, se observa que la mejora de los aceites de pirólisis, utilizando procesos de hidroconversión convencionales, consume grandes cantidades de H_2 y las condiciones de proceso extremas, incluidas las altas presiones de hidrógeno necesarias para cumplir con los requisitos de calidad del producto, hacen que dichos procesos no sean económicos. Las reacciones están intrínsecamente desequilibradas en el sentido de que, debido a las altas presiones requeridas, se crea demasiada agua mientras se consume demasiado H_2. Además, los reactores de hidroconversión convencionales pueden desarrollar rápidamente altos diferenciales de presión, debido a los precursores de coque reactivos presentes en los aceites de pirólisis o del coque producido como resultado de la catálisis.

Más recientemente, se ha divulgado el uso de hidrógeno en la pirólisis de biomasa (es decir, hidrópirolisis). Por ejemplo, se ha encontrado que los procesos de hidropirólisis enseñados en el documento US 8,492,600 superan una serie de inconvenientes de los procesos de pirólisis rápida convencionales, incluidos los descritos anteriormente, y han conducido a una serie de otras ventajas de procesamiento.

Varias materias primas pueden comprender biomasa, pero en muchos casos también contienen cantidades significativas de otros materiales que presentan desafíos técnicos para convertir dichas materias primas en productos líquidos de mayor valor, incluidos productos que contienen hidrocarburos útiles para combustibles de transporte. Los residuos sólidos urbanos (RSU), por ejemplo, pueden presentar una fuente esencialmente gratuita de biomasa (por ejemplo, madera de desecho, desechos de jardín y residuos agrícolas) y materiales derivados de la biomasa (por ejemplo, papel, cartón, tableros de fibra de densidad media (MDF)) y tableros de partículas). Sin embargo, los RSU también pueden contener cantidades significativas de materiales no biológicos, por ejemplo, plástico, vidrio, metales de desecho, etc., que se derivan del petróleo o minerales. La ceniza, que se refiere al residuo de polvo sólido no combustible (que generalmente contiene metales y/u óxidos metálicos) que queda después de la combustión, está presente en cierta medida en la biomasa como material no biológico. Sin embargo, la presencia de otros materiales no biológicos en los RSU puede conducir a un mayor contenido total de cenizas, en relación con el de la porción de biomasa de los RSU solos. Los materiales no biológicos en los RSU complican los procesos de mejora, incluidos los que involucran pirólisis en presencia de hidrógeno (hidropirólisis) y, opcionalmente, otras etapas de procesamiento que conducen a la producción de líquidos de mayor valor, como fracciones de combustible para el transporte.

La presencia de materiales no biológicos en los RSU puede alterar adicionalmente las relaciones atómicas globales presentes en la materia prima, en comparación con las relaciones atómicas de la porción de biomasa de los RSU solos. Por ejemplo, la relación de oxígeno a carbón en la materia prima puede reducirse, afectando así las reacciones que ocurren durante la pirólisis y/o el procesamiento posterior. Esto, a su vez, puede afectar negativamente la calidad de los productos obtenidos y/o aumentar significativamente los costos asociados con la obtención de productos de determinada calidad y rendimiento. Las propiedades mecánicas a granel de la materia prima de RSU, cuando se calienta para llevar a cabo las etapas de conversión deseadas (por ejemplo, hidropirólisis en lecho fluidizado), también pueden diferir significativamente de las propiedades mecánicas de las materias primas que contienen puramente biomasa, como los materiales lignocelulósicos. Las diferentes condiciones del proceso y/o las etapas adicionales del proceso, según sea necesario para compensar estas características de los RSU, en relación con los alimentos convencionales, pueden variar mucho. Este es particularmente el caso en los procesos para convertir RSU en productos líquidos que incluyen la hidropirólisis y, opcionalmente, otras etapas de mejora.

Más recientemente, se ha prestado atención a la posibilidad de utilizar algas y lemna (algas marinas) como fuente de biomasa para producir líquidos de mayor valor. Sin embargo, las algas cultivadas en agua salada pueden contener grandes cantidades de sodio y cloro en comparación con otras fuentes de biomasa (por ejemplo, madera). El sodio es un veneno catalítico potencial que puede ser perjudicial para la actividad de los catalizadores utilizados en los procesos de conversión de biomasa, como la hidropirólisis catalítica y/o la hidroconversión catalítica (por ejemplo, hidrodesoxigenación). La existencia de cloro en un ambiente de hidrógeno, y particularmente en presencia de un catalizador con actividad de hidrogenación, puede conducir a la formación de gas cloruro de hidrógeno (HCl). Si también hay agua, la condensación de HCl acuoso (es decir, ácido clorhídrico) en las superficies metálicas puede provocar la rápida corrosión de los recipientes de proceso metálicos e incluso una falla catastrófica. Los grados más altos de metalurgia (por ejemplo, Hastelloy®) sobre el acero inoxidable pueden ofrecer cierta protección, pero solo con un gasto de capital significativamente mayor. Con respecto a las materias primas para RSU, la presencia de cantidades relativamente altas de otros heteroátomos, como azufre y nitrógeno, en condiciones de hidrogenación conduce a la formación de H_2S y NH_3 que igualmente plantean preocupaciones en términos de su corrosividad y posibles efectos perjudiciales para la salud.

Por lo tanto, aunque los RSU y las algas proporcionan materias primas atractivas y de bajo costo (o sin costo) para producir energía verde con pocas o ninguna emisión de gases de efecto invernadero (GEI) asociados, también presentan los desafíos técnicos identificados anteriormente. En consecuencia, existe una necesidad en la técnica de procesos que aborden algunos o todos estos desafíos, y en particular procesos que involucren la hidrópirolisis de materias primas que contienen materiales no biológicos. La capacidad de transformar materias primas fácilmente disponibles, incluidos materiales que de otro modo se consideran productos de desecho, para proporcionar líquidos de mayor valor (por ejemplo, líquidos que contienen hidrocarburos), representaría un gran avance en la consecución de la competitividad de costos con los procesos convencionales de refinación de petróleo. Los documentos US 2014/100395 y WO 2013/074434 divulgan procesos de hidropirolisis.

Resumen

El proceso de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Estas y otras realizaciones, aspectos, características y ventajas de la presente divulgación serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones ilustradas de la misma, que deben leerse en relación con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

Se puede obtener una comprensión más completa de las realizaciones ejemplares de la presente invención y las ventajas de las mismas consultando la siguiente descripción en consideración de las figuras adjuntas, en las que los dos últimos dígitos de los números de referencia en las figuras indican características similares y en los que:

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de un sistema, que incluye un prerreactor y un reactor de hidropirólisis, de acuerdo con una realización de esta divulgación;
La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático de un sistema alternativo de un prerreactor y un reactor de hidropirólisis, de acuerdo con otra realización de esta divulgación; y
La figura 3 es un diagrama de flujo esquemático de un sistema de un prerreactor y un reactor de hidropirólisis, tal como los sistemas representativos representados en la figura 1 y la figura 2, que se integra en un proceso que incluye un reactor de hidroconversión.

Las figuras 1-3 deben entenderse que presenta una ilustración de la invención y/o principios involucrados. Se utilizan esquemas de flujo de procesos simplificados para facilitar la explicación y la comprensión. No se muestran detalles que incluyen bombas, calentadores y algunos intercambiadores de calor, válvulas, instrumentación y otros elementos que no son esenciales para la comprensión de la invención. Como es fácilmente evidente para un experto en la técnica que tenga conocimiento de la presente divulgación, los métodos para proporcionar biocombustibles hidroprocesados

de acuerdo con varias otras realizaciones de la invención tendrán configuraciones y componentes determinados, en parte, por su uso específico.

Descripción detallada

Los aspectos de la invención se refieren a procesos integrados para convertir una materia prima cruda o inicial (por ejemplo, RSU o algas) en líquidos de mayor valor. El término “líquidos de mayor valor” se refiere a productos líquidos de los procesos descritos en este documento, que involucran la hidropirólisis, que tienen un valor mayor (por ejemplo, en base al peso) que la materia prima inicial y generalmente también mayor que la materia prima pretratada (p. ej. corriente de vapor de un prerreactor u otra materia prima pretratada como se describe en el presente documento). Los líquidos representativos de mayor valor incluyen compuestos individuales (por ejemplo, levoglucosano), clases de compuestos (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos) y mezclas de compuestos adecuados para un propósito particular (por ejemplo, gasolina o combustible diésel hidrocarburos en el intervalo de ebullición adecuados para su uso como combustibles de transporte o mezclarse con dichos combustibles). Las materias primas iniciales o primas representativas incluyen aquellas que comprenden biomasa (por ejemplo, derivada de organismos que viven sobre la superficie de la tierra o dentro de los océanos, ríos y/o lagos de la tierra) además de materiales no biológicos (por ejemplo, materiales derivados del petróleo, como plásticos o materiales derivados de minerales extraídos de la tierra, como metales y óxidos metálicos, incluido el vidrio).

Las materias primas iniciales pueden usarse en forma seca, por ejemplo, después de ser sometidas a secado a temperatura elevada (por ejemplo, más de aproximadamente 50 °C durante un tiempo suficiente para reducir el contenido de humedad de la materia prima inicial a menos de aproximadamente 1 % en peso, o incluso menos de aproximadamente 0.1 % en peso). De acuerdo con otras realizaciones, las materias primas iniciales pueden incluir humedad (por ejemplo, tener un contenido de humedad de más de aproximadamente 1 %, tal como de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 % en peso). En otras realizaciones más, la materia prima inicial se puede usar en forma de suspensión acuosa. En general, los procesos descritos en este documento no requieren una materia prima inicial severamente seca, ya que la inclusión de agua puede ser beneficiosa en términos de su capacidad para formar hidrógeno a través de la reacción de desplazamiento de agua-gas en condiciones en uno o más recipientes del prerreactor, un recipiente de reactor de hidropirólisis y/o un recipiente de reactor de hidroconversión, como se describe en el presente documento.

La biomasa representativa en una materia prima inicial que contiene biomasa puede incluir cualquier material vegetal o mezcla de materiales vegetales, como una madera dura (por ejemplo, madera blanca), una madera blanda, una corteza de madera dura o blanda, lignina, algas y/o lemna (algas marinas). También se pueden utilizar como materiales vegetales cultivos energéticos o residuos agrícolas (por ejemplo, residuos de la tala) u otros tipos de desechos vegetales o desechos derivados de plantas. Los materiales vegetales ejemplares específicos incluyen fibra de maíz, rastrojo de maíz y bagazo de caña de azúcar, además de cultivos energéticos “a propósito” tales como pasto varilla, miscanthus y algas. Los productos forestales de rotación corta, como los cultivos energéticos, incluyen aliso, fresno, haya del sur, abedul, eucalipto, álamo, sauce, morera de papel, acacia negra, sicomoro y variedades alargadas de paulonia. Otros ejemplos de biomasa adecuada incluyen materiales de desecho orgánicos, tales como papel de desecho, desechos de construcción, de demolición y lodos biológicos.

Desvolatilización y/o hidropirólisis parcial en un prerreactor

Los aspectos particulares de la invención se refieren a procesos para producir productos líquidos a partir de materias primas que contienen biomasa. Los procesos representativos comprenden poner en contacto la materia prima con hidrógeno en un recipiente de prerreactor que contiene un material de lecho sólido, para desvolatilizar y/o al menos hidropirolizar parcialmente la materia prima (es decir, pirolizar al menos parcialmente o descomponer térmicamente la materia prima en presencia del hidrógeno). Por consiguiente, los procesos pueden comprender desvolatilizar la materia prima en un recipiente de prerreactor que contiene hidrógeno y un material de lecho sólido, en el que la desvolatilización puede, pero no necesariamente, acompañar a la hidropirólisis. Los expertos en la técnica, consultando la presente divulgación, apreciarán los parámetros operativos necesarios para lograr la desvolatilización o una combinación de desvolatilización e hidropirólisis en el prerreactor. A menos que se indique lo contrario, el término “desvolatilizar” pretende abarcar tanto la desvolatilización solamente, además de una combinación de desvolatilización e hidropirólisis. En realizaciones particulares, la desvolatilización se realiza sin la hidropirólisis acompañante.

La etapa de desvolatilizar de procesos representativos puede incluir la introducción de un gas de prerreactor y la materia prima en el recipiente del prerreactor que contiene el material del lecho sólido. El gas del prerreactor y la materia prima se pueden introducir como corrientes separadas en el prerreactor o se pueden mezclar de otro modo antes de su introducción. El gas y/o la materia prima del prerreactor, ya sea que se mezclen o no antes de introducirse en el prerreactor, se pueden dividir y dirigir a múltiples (es decir, al menos dos, por ejemplo, de dos a diez) ubicaciones de entrada, que pueden, por ejemplo, corresponder a diferentes alturas axiales del recipiente del prerreactor. Una porción, o la totalidad, de estas alturas puede estar por debajo de la altura de un lecho (por ejemplo, un lecho de partículas fluidizado) de material de lecho sólido dentro del reactor. Asimismo, otra porción o la totalidad de estas alturas pueden estar por encima de la altura de dicho lecho. El gas del prerreactor será generalmente un gas que contiene hidrógeno, de manera que el recipiente del prerreactor contendrá hidrógeno y la hidropirólisis puede

acompañar a la desvolatilización, como se describió anteriormente. También es posible, de acuerdo con otras realizaciones, utilizar un gas de prerreactor que no contenga hidrógeno y que contenga, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, helio, CO_2, etc. y mezclas de estos. En el caso de un gas de prerreactor que no contiene hidrógeno, la pirólisis (en lugar de la hidropirólisis) puede acompañar a la desvolatilización de la materia prima en el prerreactor.

Independientemente de que el gas del prerreactor contenga hidrógeno o no, en algunas realizaciones este gas se puede utilizar para fluidizar el material del lecho sólido, de modo que puede denominarse más descriptivamente un "gas de fluidización del prerreactor". Por consiguiente, el material del lecho sólido, opcionalmente junto con carbón vegetal, en el prerreactor puede estar presente como un lecho fluidizado, y en particular como un lecho de fluidización, burbujeo, martilleo, turbulento o fluidizado rápido en partículas, dependiendo de la velocidad del gas superficial del gas fluidizante del prerreactor. En tales sistemas de lecho fluidizado, el prerreactor puede incluir ventajosamente una sección de liberación de sólidos expandidos (es decir, una sección de diámetro del reactor expandido o área de la sección transversal, con respecto al diámetro o área de la sección transversal del lecho fluidizado) a una altura adecuada por encima del lecho fluidizado (por ejemplo, por encima de la altura de liberación del transporte, TDH), con el fin de promover la separación de partículas sólidas. Se pueden emplear otros dispositivos de separación de gas-sólidos (por ejemplo, filtros, ciclones, etc.) en lugar de, pero preferiblemente en combinación con, el uso de una sección de liberación de sólidos expandidos. También se puede emplear un sistema de lecho fluidizado circulante para el prerreactor.

En general, de acuerdo con algunas realizaciones, la etapa de desvolatilizar la materia prima en el recipiente del prerreactor se puede realizar utilizando un lecho fluidizado de la materia prima y el material del lecho sólido, junto con partículas de carbón vegetal generadas mediante la desvolatilización de la materia prima, en el recipiente del prerreactor. La fluidización en el recipiente del prerreactor se puede realizar con un gas de fluidización del prerreactor que tenga una velocidad superficial efectiva para llevar a cabo el tipo de fluidización deseada (por ejemplo, fluidización del lecho de burbujeo), considerando las propiedades de la materia prima que contiene biomasa, las condiciones dentro del recipiente del prerreactor y el gas de fluidización particular que se está utilizando. En general, un gas de fluidización del prerreactor, y en particular un gas de fluidización que comprende hidrógeno, tendrá una velocidad superficial generalmente superior a aproximadamente 3 metros por segundo (m/s) (por ejemplo, de aproximadamente 3 m/s a aproximadamente 25 m/s), típicamente mayor de aproximadamente 5 m/s (por ejemplo, de aproximadamente 5 m/s a aproximadamente 15 m/s), y a menudo mayor de aproximadamente 7 m/s (por ejemplo, de aproximadamente 7 m/s a aproximadamente 12 m/s).

En otras realizaciones, el prerreactor puede contener un material de lecho sólido, como se describe en el presente documento, que no está fluidizado. Por ejemplo, puede usarse un molino de bolas calentado para desvolatilizar la materia prima (por ejemplo, en presencia de hidrógeno puro, un gas que contenga hidrógeno u otro gas usado para lograr la desvolatilización) a presión ambiente o elevada. La desvolatilización se puede realizar, por ejemplo, en presencia de hidrógeno a presión elevada.

El material del lecho sólido puede seleccionarse de un catalizador de pretratamiento, un sorbente, un medio de transferencia de calor y mezclas de los mismos. Los materiales de lecho sólido adecuados incluyen aquellos que tienen funciones duales o múltiples. Por ejemplo, un "catalizador de pretratamiento" también puede actuar para transferir calor hacia o desde el prerreactor y específicamente a las partículas de materia prima inicial que contienen biomasa. Asimismo, un "medio de transferencia de calor" puede ser inerte en el entorno del prerreactor, pero también puede tener capacidad catalítica y/o adsorbente con respecto a cualquier reactivo u otros componentes en el entorno del prerreactor. A menos que se indique lo contrario, las designaciones "catalizador de pretratamiento", "sorbente" o "medio de transferencia de calor" incluyen materiales de lecho sólido que tienen funciones distintas de las funciones puramente catalíticas, de adsorción o de transferencia de calor, respectivamente, en el entorno del prerreactor. Sin embargo, es posible, en realizaciones alternativas, que un material de lecho sólido sea un catalizador de pretratamiento, pero no tenga capacidad de adsorción de componentes en el entorno del prerreactor y/o no actúe para transferir calor hacia o desde el prerreactor. Asimismo, es posible que un material de lecho sólido sea un sorbente, pero no tenga actividad catalítica con respecto a los reactivos u otros componentes en el entorno del prerreactor y/o no actúe para transferir calor hacia o desde el prerreactor. De manera similar, es posible que un material de lecho sólido sea un medio de transferencia de calor, pero no tenga actividad catalítica con respecto a los reactivos u otros componentes en el entorno del prerreactor y/o no tenga capacidad de adsorción de componentes en el entorno del prerreactor. También se pueden usar mezclas de diferentes materiales de lecho sólido que pretratan catalizadores, sorbentes y/o medios de transferencia de calor como se definió anteriormente (por ejemplo, una mezcla de un catalizador y un medio de transferencia de calor).

De acuerdo con una realización particular, el material del lecho sólido puede ser un medio de transferencia de calor, con o sin capacidad de adsorción, de manera que el material del lecho promueva la desvolatilización de la materia prima y adsorba venenos del catalizador y/o especies corrosivas (por ejemplo, cloruro) o permita que dichos venenos y/o especies corrosivas se eliminen con carbón vegetal que sale del prerreactor. En el último caso, en el que el material del lecho sólido promueve la desvolatilización, pero carece de capacidad de adsorción, los venenos y/o las especies corrosivas pueden, no obstante, separarse de la corriente de vapor del prerreactor que sale del prerreactor. Usando tal etapa de separación, los venenos y/o especies corrosivas pueden estar ausentes o sustancialmente ausentes de la porción de la corriente de vapor del prerreactor que se pasa al recipiente del reactor de hidropirólisis, a pesar de la

falta de capacidad de adsorción. En general, la función o funciones particulares elegidas para el material del lecho sólido dependerán de la naturaleza de la materia prima que contiene biomasa y de la naturaleza de las impurezas contenidas en ésta.

De acuerdo con realizaciones ejemplares, descritas con mayor detalle a continuación, el material de lecho sólido usado en el recipiente del prerreactor puede ser un catalizador de pretratamiento que tenga actividad para el craqueo o desoxigenación de la materia prima. Los catalizadores de pretratamiento particulares (por ejemplo, catalizadores que contienen zeolita tales como los catalizadores ZSM-5) pueden tener actividad tanto para el craqueo como para la desoxigenación. De acuerdo con otras realizaciones ejemplares, el material del lecho sólido puede incluir un sorbente que tenga la capacidad de adsorber especies corrosivas (por ejemplo, especies que contienen cloruro). El material del lecho sólido puede incluir alternativamente, o en combinación, un sorbente que tenga la capacidad de adsorber venenos (por ejemplo, contaminantes metálicos tales como sodio) del catalizador desoxigenante y/o catalizador de hidroconversión. Esto puede dar como resultado una materia prima pretratada, utilizada posteriormente en la hidropirólisis, que tiene al menos las características mejoradas de un contenido reducido de especies corrosivas, un contenido reducido de veneno del catalizador de hidropirólisis y/o un contenido reducido de veneno del catalizador de hidroconversión.

En realizaciones representativas, el pretratamiento en un prerreactor, como se describe anteriormente, produce una corriente de vapor prerreactor que comprende partículas sólidas arrastradas (por ejemplo, partículas de carbón vegetal y/o material de lecho sólido). Alternativamente, dependiendo de las condiciones de funcionamiento y las separaciones de gas-sólido que se producen dentro del prerreactor, la corriente de vapor del prerreactor puede estar sustancial o completamente desprovista de material de lecho sólido. La corriente de vapor del prerreactor puede incluir gases condensables (por ejemplo, vapor de agua y/o hidrocarburos oxigenados como fenoles) así como gases no condensables (por ejemplo, hidrógeno, CO y/o CO_2). Los gases condensables generalmente tendrán un alto contenido de oxígeno (por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 35 % a aproximadamente 55 % en peso), característico de los bioaceites convencionales obtenidos por pirólisis en ausencia sustancial de reacciones de desoxigenación. Normalmente, la corriente de vapor del prerreactor, o al menos una porción de la misma, se pasará completamente en la fase de vapor a una etapa de hidropirolización posterior, sin condensación intermedia de ninguna porción de esta corriente. Sin embargo, la condensación intermedia con recalentamiento también puede ser posible, por ejemplo, para condensar selectivamente componentes no deseados de volatilidad relativamente baja (punto de ebullición relativamente alto), proporcionando opcionalmente un “lavado” de condensado líquido para eliminar al menos algo de carbón vegetal y/u otras partículas sólidas. En otras realizaciones, la corriente de vapor del prerreactor se puede condensar parcialmente y pasar como una mezcla de fase líquida y de vapor a la siguiente etapa de hidropirolización. Puede producirse condensación parcial, por ejemplo, cuando se recupera calor de la corriente de vapor del prerreactor (por ejemplo, mediante intercambio de calor con una corriente más fría), o cuando se pierde calor en el medio ambiente.

Como es evidente a partir de la descripción anterior, la totalidad o una porción de la corriente de vapor del prerreactor que sale del prerreactor puede someterse a la etapa de hidropirolización subsiguiente. Entre las etapas de desvolatilización e hidropirolización, la corriente de vapor del prerreactor puede, por separación o reacción (por ejemplo, reacción de desplazamiento de agua-gas), enriquecerse con respecto a uno o más componentes deseados y/o agotarse con respecto a uno o más componentes no deseados (por ejemplo, en el caso de condensación parcial, que puede servir para eliminar algunas de las partículas sólidas). El vapor del prerreactor también se puede mezclar antes o durante la etapa de hidropirolización con una o más corrientes adicionales. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, la etapa de hidropirolizar al menos una porción de la corriente de vapor del prerreactor pretende abarcar etapas intermedias como la separación, reacción y/o mezcla de la corriente de vapor del prerreactor o una porción de la misma. En algunas realizaciones, sin embargo, la corriente de vapor del proceso del prerreactor o una porción de la misma puede someterse a la etapa de hidropirolización, sin una etapa intermedia de enriquecimiento con respecto a uno o más componentes deseados y/o agotado con respecto a uno o más componentes indeseados, por separación o reacción. Por ejemplo, una porción de la corriente de vapor del proceso del prerreactor puede separarse de todo el efluente del prerreactor, con poco o ningún cambio en su composición. Asimismo, la corriente de vapor del prerreactor, o una porción de la misma, puede someterse a la etapa de hidropirolización, sin mezclarse antes o durante la etapa de hidropirolización con una o más corrientes adicionales. Sin embargo, en muchos casos será deseable mezclar la corriente de vapor del prerreactor o una porción de la misma con hidrógeno o una corriente de gas que contenga hidrógeno que proporcione hidrógeno adicional (más allá del contenido en la corriente de vapor del prerreactor o una porción de la misma solo) para hidropirólisis como se describe a continuación.

Por lo tanto, una parte o la totalidad de la corriente de vapor del prerreactor puede pasar a un recipiente del reactor de hidropirólisis. En el caso de una corriente de vapor del prerreactor que contiene partículas sólidas arrastradas, puede ser deseable separar una porción de calidad relativamente baja de esta corriente de vapor, como una corriente enriquecida en sólidos (es decir, que tenga una concentración más alta de sólidos en relación con la de la corriente de vapor del prerreactor) y una corriente de vapor del prerreactor purificada (que tiene una concentración de sólidos más baja que la de la corriente de vapor del prerreactor). En esta corriente enriquecida en sólidos de baja calidad, las partículas sólidas también pueden tener un tamaño de partícula promedio más alto y/o un peso de partícula promedio más alto (por ejemplo, en el caso de separación ciclónica, precipitación electrostática u otra separación basada en el tamaño de partícula o que tiene un límite de tamaño de partícula), en comparación con las partículas sólidas en la

corriente de vapor del prerreactor purificada (y también en comparación con las partículas sólidas totales en la corriente de vapor del prerreactor antes de la separación). En una realización de este tipo en la que se realiza una separación de la corriente de vapor del prerreactor, para proporcionar una corriente enriquecida en sólidos de calidad relativamente baja, la corriente de vapor del prerreactor purificada puede ser la porción de la corriente de vapor del prerreactor que se hidropirolisa en el recipiente del reactor de hidropirólisis.

En el caso de la eliminación de una porción, por ejemplo, sustancialmente todas, las partículas sólidas arrastradas de la corriente de vapor del prerreactor, la corriente de vapor del prerreactor purificada resultante puede representar una porción adecuada de la salida del prerreactor que se envía a una etapa de hidropirolización posterior en un recipiente de reactor de hidropirólisis. De acuerdo con algunas realizaciones, las partículas sólidas arrastradas en la corriente de vapor del prerreactor pueden comprender tanto una porción del material del lecho sólido, como se describió anteriormente, como carbón vegetal formado a partir de la materia prima inicial. En este caso, los procesos representativos pueden comprender recuperar al menos una porción del material del lecho sólido arrastrado para su reutilización en el prerreactor, opcionalmente con calentamiento suplementario del material del lecho sólido recuperado, con el fin de transferir calor al recipiente del prerreactor. Específicamente, una etapa de (1) separar, de las partículas sólidas arrastradas (por ejemplo, presentes en la corriente de vapor del prerreactor), una primera fracción enriquecida en el carbón vegetal y una segunda fracción enriquecida en el material del lecho sólido (es decir, lo que significa que las fracciones, que pueden ser en sí mismas corrientes de gas que contienen sólidos, están enriquecidas con relación al contenido del material de carbón vegetal y del lecho sólido, respectivamente, en la corriente de vapor del prerreactor). Esto puede ir acompañado de las siguientes etapas de (2) calentar al menos una porción de la segunda fracción y (3) devolver la segunda fracción, o porción de la misma que se ha calentado, de fresco al recipiente del prerreactor.

El material del lecho sólido puede extraerse alternativamente del recipiente del prerreactor, no como partículas arrastradas en la corriente de vapor del prerreactor, sino de un lecho de partículas fluidizado dentro de este recipiente. En cualquier caso, de retirar el material del lecho sólido del recipiente del prerreactor, es decir, en la corriente de vapor del prerreactor que sale del prerreactor o de una salida de extracción de sólidos que sale del lecho de partículas, el material sólido extraído puede separarse de las partículas de carbón vegetal sólidas en una fracción enriquecida en el material del lecho sólido (por ejemplo, mediante el uso de una separación por densidad) y devueltas al prerreactor. Antes del retorno de la fracción enriquecida en el material del lecho sólido, esta fracción se puede calentar para introducir el calor necesario en el prerreactor. El calentamiento y retorno de cualquier material del lecho sólido eliminado puede, de acuerdo con realizaciones alternativas, ser beneficiosos en ausencia de una separación que proporcione una fracción enriquecida en el material del lecho sólido. En muchos casos, el material del lecho sólido retirado del prerreactor puede haber acumulado coque y carbón depositado sobre el mismo, como resultado de su uso en el funcionamiento del prerreactor. Por lo tanto, cualquier material del lecho sólido eliminado, ya sea en la corriente de vapor del prerreactor o del lecho de partículas, y esté o no separado en una fracción enriquecida en el material del lecho sólido, puede someterse a condiciones en las que se eliminan el coque y el carbón acumulados, antes del retorno del material del lecho sólido al prerreactor (por ejemplo, en una condición calentada). Las condiciones representativas incluyen condiciones de oxidación suficientes para regenerar el material del lecho sólido mediante la eliminación del coque y el carbón acumulados por combustión, así como condiciones reductoras (por ejemplo, en presencia de un gas que fluye que contiene hidrógeno) suficientes para hidrogasificar el coque y el carbón acumulados, convertir estos contaminantes en metano y otros hidrocarburos ligeros. La regeneración y la hidrogasificación, por ejemplo, en un lecho fluidizado que actúa simultáneamente para clasificar las partículas sólidas extraídas del prerreactor, se describen con mayor detalle a continuación. La hidrogasificación y sulfuración simultáneas del material del lecho sólido eliminado también se describe con mayor detalle a continuación.

Por lo tanto, las etapas de desvolatilización representativas pueden comprender retirar una porción del material del lecho sólido del recipiente del prerreactor y poner en contacto esta porción con un gas fluidizante que contiene oxígeno (en el caso de la regeneración) o de otro modo con un gas fluidizante que contiene hidrógeno, (en el caso de la hidrogasificación), para quemar el coque y el carbón que se ha acumulado en el material del lecho sólido durante la etapa de desvolatilización (en el caso de la regeneración) o convertir este coque y carbón en metano (en el caso de la hidrogasificación). En cualquier caso, el material del lecho sólido retirado, que tiene un contenido reducido de coque y carbón como resultado de la regeneración o hidrogasificación, puede devolverse al prerreactor.

Cualquier paso descrito en el presente documento, relacionado con la eliminación del material del lecho sólido del recipiente del prerreactor (ya sea en el vapor del prerreactor o del lecho de partículas), así como la separación opcional del material del lecho sólido del carbón vegetal, la regeneración opcional, o la hidrogasificación opcional, junto con el retorno del material del lecho sólido en una condición calentada y/o regenerada, son igualmente aplicables a la eliminación del catalizador desoxigenante del recipiente del reactor de hidropirólisis (ya sea en la salida del reactor de hidropirólisis o desde el lecho de catalizador desoxigenante). En algunos casos, el material de lecho sólido retirado del prerreactor, siguiendo una o más de estas etapas opcionales, puede devolverse al recipiente del reactor de hidropirólisis. En otros casos, el catalizador desoxigenante retirado del reactor de hidropirólisis, siguiendo una o más de estas etapas opcionales, puede devolverse al prerreactor.

Puede ser deseable pasar toda la salida del pretratamiento, es decir, toda la corriente de vapor del prerreactor, que puede tener al menos una característica mejorada como se describe en este documento, como resultado del

pretratamiento, al reactor de hidropirólisis. Una característica mejorada representativa es un contenido reducido de cloruro en fase sólida con respecto al de la materia prima inicial. En muchos casos, el rendimiento de la materia prima pretratada, por ejemplo, el rendimiento de los productos sólidos y/o de vapor totales del pretratamiento (por ejemplo, en un prerreactor) que se pasa a la hidropirólisis, puede representar una cantidad sustancial, en peso base, de la entrada de pretratamiento total (por ejemplo, los productos sólidos y/o de vapor totales que se introducen en la etapa de pretratamiento, por ejemplo, en el prerreactor). El rendimiento de la materia prima pretratada puede ser generalmente de al menos aproximadamente un 25 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 25 % a aproximadamente un 100 % en peso), típicamente de al menos aproximadamente un 50 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 50 % a aproximadamente un 100 % en peso), y, a menudo, al menos aproximadamente un 70 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente un 70 % a aproximadamente un 99 % en peso).

Debido a las diversas funciones del prerreactor y las características de amplio intervalo de la materia prima que contiene biomasa, además del número de posibles tipos de material de lecho sólido como se describe anteriormente, las condiciones de operación en el prerreactor pueden variar ampliamente, y pueden incluir los intervalos de temperaturas y presiones que se describen a continuación con respecto al reactor de hidropirólisis. Sin embargo, se contemplan temperaturas más altas y más bajas para algunas realizaciones, por ejemplo, las temperaturas representativas pueden oscilar generalmente entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 650 °C, y típicamente entre aproximadamente 260 °C y aproximadamente 540 °C, dependiendo del o los objetivo(s) específico(s) de la etapa de pretratamiento.

Otras etapas de pretratamiento

Como se describió anteriormente, los aspectos de la presente invención están asociados con procesos para la conversión efectiva de RSU y otras materias primas iniciales que contienen biomasa que son de peor calidad, en relación con materias primas que comprenden exclusivamente biomasa, y también más difíciles de convertir en procesos, que comprende al menos una etapa de hidropirólisis. En procesos representativos que comprenden pretratar la materia prima inicial para producir una materia prima pretratada, la materia prima pretratada tiene al menos una característica mejorada sobre la materia prima inicial. La al menos una característica mejorada puede resultar de una etapa de pretratamiento que comprende desvolatilización y/o hidropirólisis en un prerreactor como se describió anteriormente. Alternativamente, la al menos una característica mejorada puede resultar de otras etapas (por ejemplo, etapas de separación o clasificación) antes de hidropirolizar la materia prima pretratada y/o en algunos casos puede resultar de etapas realizadas in situ, es decir, dentro del recipiente del reactor de hidropirólisis. Por lo tanto, son posibles varias etapas de pretratamiento, como alternativa a las descritas anteriormente o en combinación con ellas.

La al menos una característica mejorada se puede seleccionar del grupo que consiste en contenido reducido de material no biológico (por ejemplo, contenido de vidrio, metales y óxidos metálicos, incluidas todas las formas minerales), una temperatura más alta, un tamaño de partícula promedio reducido, un diámetro aerodinámico de partícula promedio reducido, un área de superficie de partícula promedio aumentada a relación de masa, un tamaño de partícula más uniforme, un contenido de especies corrosivas reducido, un contenido de veneno de catalizador de hidropirólisis reducido (por ejemplo, sodio reducido) y un contenido de veneno de catalizador de hidroconversión reducido.

Además de un contenido reducido, en relación con la materia prima inicial, de (B) plásticos totales, uno o más de (A) cloruro total, (C) vidrio total, (D) metales totales (con metales representativos como se definió anteriormente, en sus formas elementales y/o presentes como compuestos, por ejemplo, en sus formas de óxido y mineral), y (E) el contenido total combinado de nitrógeno y azufre, también puede reducirse.

De acuerdo con realizaciones representativas, la materia prima pretratada puede tener un contenido de uno o más de (A), (B), (C), (D) y/o (E) que se reduce generalmente en al menos aproximadamente 10 % en peso (% en peso) (por ejemplo, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 99 % en peso), típicamente en al menos aproximadamente 25 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente 25 % en peso a aproximadamente 98 % en peso), y a menudo en al menos aproximadamente 50 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 95 % en peso) con respecto a la materia prima inicial. De acuerdo con diversas realizaciones, el rendimiento de la etapa de pretratamiento puede caracterizarse por cualquiera de los intervalos de rendimiento mencionados anteriormente en combinación con cualquiera de los intervalos de reducción mencionados anteriormente en una o más impurezas seleccionadas del grupo que consiste en (A), (B), (C), (D) y (E) (por ejemplo, un rendimiento de materia prima pretratada de al menos aproximadamente 70 % en peso, en combinación con una reducción del total de plásticos en una cantidad de aproximadamente 50 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso).

Las materias primas iniciales representativas, por ejemplo, pueden comprender cloruro total (medido como Cl elemental) en una cantidad generalmente de al menos aproximadamente 200 partes por millón (ppm) (por ejemplo, de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 10.000 ppm), típicamente a al menos alrededor de 500 ppm (por ejemplo, de aproximadamente de 500 ppm a alrededor de 7.500 ppm), y frecuentemente al menos alrededor de 1.000 ppm (por ejemplo, de aproximadamente de 1.000 ppm a alrededor de 5.000 ppm). Materias primas particulares, como las algas cultivadas en agua salada, pueden tener altos niveles de cloruro y sodio. En el entorno de un proceso de hidropirólisis integrado, el cloruro puede formar potencialmente ácido clorhídrico acuoso y el sodio puede actuar como

un veneno que desactiva los catalizadores que tienen actividad de hidrotratamiento, como se describió anteriormente. Por lo tanto, las algas pueden beneficiarse significativamente de una etapa de pretratamiento en la que se reducen los niveles tanto de cloruro como de sodio (por ejemplo, de acuerdo con los intervalos de reducción de estas impurezas antes mencionados).

Los plásticos representativos que pueden estar presentes en las materias primas iniciales (por ejemplo, RSU) incluyen cloruro de polivinilo, poliolefinas (por ejemplo, polietileno, incluido polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad (LDPE); polipropileno; polibutileno; y copolímeros de poliolefina), poliésteres (por ejemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y copolímeros de poliéster), poliamidas (por ejemplo, policaprolactama), poli(met) acrilatos, óxidos de polialquilo (por ejemplo, óxido de polietileno), homopolímeros y copolímeros de alcohol polivinílico (por ejemplo, Espumas de PVA, polietilen vinil alcohol), homopolímeros y copolímeros de polietilenglicol, polioxámeros, polisiloxanos (por ejemplo, polidimetilsiloxano), polietiloxazolina y polivinilpirrolidona, así como hidrogeles como los formados a partir de polivinilpirrolidinona reticulada y poliésteres (por ejemplo, polivinilpirrolidona/ésteres de celulosa y polivinilpirrolidona/poliuretano), polímeros acrílicos (por ejemplo, metacrilato) y copolímeros, polímeros y copolímeros de haluro de vinilo (por ejemplo, cloruro de polivinilo), éteres de polivinilo (por ejemplo, polivinilmetiléter), haluros de polivinilideno (por ejemplo, fluoruro de polivinilideno y cloruro de polivinilideno), poliacrilonitrilo, polivinil cetonas, polivinil aromáticos (por ejemplo, poliestireno), polivinil ésteres (por ejemplo, acetato de polivinilo), copolímeros de monómeros de vinilo entre sí y olefinas (por ejemplo, copolímeros de etileno-metacrilato de metilo, copolímeros de acrilonitrilo-estireno, resinas ABS y copolímeros de etileno-acetato de vinilo), resinas alquídicas, policarbonatos, polioximetilenos, poliimidas, poliéteres, resinas epoxi, rayón, rayón -triacetato y combinaciones de los mismos. De acuerdo con la información de la EPA (consulte, por ejemplo, http//www.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/index.htm), los RSU representativos tienen plásticos de cualquiera de los siguientes tipos y/o cantidades, de acuerdo con la cantidad total de plásticos: tereftalato de polietileno en el intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % en peso, polietileno de alta densidad en el intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 % en peso, cloruro de polivinilo en el intervalo de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 % en peso, polietileno de baja densidad en el intervalo de aproximadamente 10 % a aproximadamente 35 % en peso, polipropileno en el intervalo de aproximadamente 12 % a aproximadamente 40 % en peso y/o poliestireno en el intervalo de aproximadamente 3 % a aproximadamente 15 % en peso.

Las etapas de pretratamiento representativas pueden implicar la clasificación de partículas de la materia prima inicial en fracciones de calidad relativamente más alta y más baja, teniendo la fracción de calidad más alta la al menos una característica mejorada, como se describe anteriormente. De acuerdo con una realización particular, por ejemplo, el pretratamiento puede comprender separar la materia prima inicial en al menos una primera y segunda fracciones que tienen contenidos de plástico que son menores y mayores, respectivamente, en comparación con el contenido de plástico de la materia prima inicial. Por lo tanto, la primera fracción puede estar sustancialmente desprovista de plástico (o tener una reducción en el contenido total de plástico como se describió anteriormente), mientras que la segunda fracción puede comprender una cantidad sustancial de plástico.

Las separaciones o clasificaciones de partículas representativas que se pueden realizar para proporcionar fracciones de partículas sólidas de diferentes densidades (por ejemplo, en virtud de tener diferentes contenidos de plásticos) incluyen separaciones que utilizan, por ejemplo, el contacto de las partículas sólidas con los líquidos de separación o el uso de una centrífuga. También es posible la clasificación de partículas sólidas usando una corriente de gas que fluye (por ejemplo, en un separador neumático) para proporcionar fracciones de densidades diferentes o propiedades dinámicas de fluidos diferentes en general, y por lo tanto tener al menos una característica mejorada como se describe anteriormente, también es posible. Tal clasificación se puede usar, por ejemplo, para proporcionar una materia prima pretratada que tenga partículas con un diámetro aerodinámico de partícula promedio reducido, un área de superficie de partícula promedio aumentada a una relación de masa, un tamaño de partícula más uniforme y/o incluso un contenido de material no biológico reducido. De acuerdo con una realización representativa, una etapa de pretratamiento puede comprender poner en contacto la materia prima que contiene biomasa con una corriente de gas que fluye (por ejemplo, aire) para separar materiales menos densos (por ejemplo, partículas a base de madera y/o papel) en una fracción con una característica deseada (por ejemplo, un contenido reducido de material no biológico) para su posterior procesamiento. En el caso de cualquier separación basada en la densidad u otra propiedad dinámica del fluido, la materia prima que contiene biomasa puede redimensionarse apropiadamente (por ejemplo, picada o triturada) para formar partículas que sean más adecuadas para una separación dada. Se pueden alimentar diferentes fracciones de la materia prima que contiene biomasa, obtenida de la clasificación, a un prerreactor o reactor de hidropirólisis en diferentes ubicaciones y/o utilizando diferentes equipos de transporte de partículas sólidas.

De acuerdo con algunas realizaciones, la primera fracción, que tiene una mejora en al menos una característica (por ejemplo, un contenido total de plásticos reducido) puede representar la materia prima pretratada que se somete posteriormente a la etapa de hidropirolización, mientras que la segunda fracción puede ser sometida a otras etapas de procesamiento, reciclado (al menos en parte) a la etapa de pretratamiento o utilizado para un propósito diferente (por ejemplo, recuperación y reciclaje de plásticos). Alternativamente, la segunda fracción también se puede pasar al recipiente del reactor de hidroprocesamiento, aunque en una ubicación diferente y/o de una manera diferente, con respecto a la primera fracción. Por ejemplo, un proceso representativo puede comprender alimentar por separado la primera y la segunda fracciones (por ejemplo, que tengan contenidos relativamente más bajos y más altos de plásticos totales, como se describió anteriormente) al recipiente del reactor de hidropirólisis en ubicaciones separadas (por

ejemplo, diferentes alturas axiales). Las ubicaciones particulares, en las que se introducen las fracciones por separado, pueden asociarse con condiciones localizadas (por ejemplo, temperatura, velocidad del gas, concentración de sólidos, tamaño medio de partícula) que son compatibles con las composiciones de la primera y segunda fracciones. De acuerdo con otras realizaciones, la primera y segunda fracciones pueden introducirse en el reactor de hidropirólisis utilizando técnicas de introducción que sean compatibles con las composiciones de la primera y segunda fracciones. Por ejemplo, una primera fracción que tiene un contenido relativamente menor de plásticos totales puede alimentarse a el recipiente del reactor de hidropirólisis a través de un conjunto de tornillo enfriado, mientras que la segunda fracción que tiene un contenido relativamente más alto de plásticos totales puede alimentarse a este recipiente del reactor a través de una extrusora calentada. En cualquiera de tales realizaciones, la primera y segunda fracciones pueden, en combinación, representar todo o una parte de la materia prima inicial, por ejemplo, estas fracciones en combinación pueden representar un rendimiento de la materia prima pretratada en los intervalos dados anteriormente (con alguna porción, por ejemplo, una tercera fracción, que no se usa en el recipiente del reactor de hidropirólisis).

Los vidrios representativos que pueden estar presentes en las materias primas iniciales (por ejemplo, RSU) incluyen vidrios E, vidrios E sin boro, vidrios S, vidrios R, vidrios AR, vidrios de silicato Ba-Ti de tierras raras, vidrios de silicato, vidrios nitrurados como vidrios Si-Al-O-N, vidrios A, vidrios C y vidrios CC. Cada uno de estos tipos de vidrio es conocido en la técnica, particularmente con respecto a las composiciones que abarcan.

Las materias primas iniciales representativas pueden comprender metales tales como Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, W, Pb y/o Hg que están presentes en forma elemental o como compuestos metálicos tales como óxidos metálicos, incluidas todas las formas minerales. Estos metales pueden estar presentes en la materia prima inicial en una cantidad combinada de generalmente al menos aproximadamente 0.1 % en peso (% en peso) (por ejemplo, de aproximadamente 0.1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso), típicamente al menos aproximadamente 0.5 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente 0.5 % en peso a aproximadamente 7.5 % en peso) y, a menudo, al menos aproximadamente 1 % en peso (por ejemplo, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso). Los intervalos anteriores con respecto al contenido de metales en la materia prima inicial también son aplicables al contenido de cenizas. El contenido de cenizas se refiere al porcentaje en peso de la materia prima inicial que no se quema a una temperatura de 750 °C. La ceniza está generalmente en forma de óxidos metálicos (por ejemplo, sílice) y representa un tipo específico de material no biológico que está presente en la biomasa en general y, en consecuencia, también está presente en las materias primas que contienen biomasa, como los RSU, pero a menudo a una concentración superior. que en la porción de biomasa de la materia prima sola.

Las materias primas iniciales pueden comprender una cantidad combinada total de nitrógeno y azufre (medidos como N y S elementales totales) de al menos aproximadamente 100 ppm (por ejemplo, de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 30.000 ppm), típicamente al menos aproximadamente 500 ppm (por ejemplo, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 25.000 ppm) y, a menudo, al menos aproximadamente 1.000 ppm (por ejemplo, de aproximadamente 1.000 ppm a aproximadamente 20.000 ppm). De acuerdo con diversas realizaciones, las materias primas iniciales representativas pueden tener cualquiera de los intervalos mencionados anteriormente de material no biológico, cloruro total, ceniza total y/o N y S totales, en combinación (por ejemplo, al menos aproximadamente 5 % en peso de material no biológico y de aproximadamente 1.000 ppm a aproximadamente 5.000 ppm de cloruro total).

Los sorbentes sólidos en el prerreactor, o usados de otro modo in situ en el recipiente del reactor de hidropirólisis, pueden usarse para eliminar especies corrosivas y/o especies que impactan negativamente la actividad del catalizador desoxigenante y/o catalizador de hidroconversión. De acuerdo con realizaciones particulares, la materia prima pretratada tiene una característica mejorada de un contenido reducido de cloruro total, un contenido reducido de metales totales o un contenido reducido tanto de cloruro total como de metales totales, y la etapa de pretratamiento comprende poner en contacto la materia prima inicial con un sorbente sólido en condiciones de pretratamiento mediante el cual el cloruro y/o los metales presentes en la materia prima inicial se adsorben sobre el sorbente sólido. Los sorbentes adecuados que tienen tanto la capacidad de adsorber cloruro como la capacidad de soportar temperaturas elevadas asociadas con la desvolatilización y/o pirólisis en el prerreactor y/o reactor de hidropirólisis, incluyen, por ejemplo, carbonato de calcio ($CaCO_3$) y otros minerales que contienen aniones básicos tales como como carbonato e hidróxido. Dichos sorbentes sólidos pueden ser adecuados en un prerreactor o de otro modo en el reactor de hidropirólisis para proporcionar las características mejoradas de cloruro total reducido y/o metales totales reducidos (por ejemplo, sodio reducido) in situ.

De acuerdo con una realización alternativa, la materia prima que contiene biomasa puede someterse a una simple etapa de lixiviación (por ejemplo, poniéndola en contacto con una solución acuosa en condiciones discontinuas o con flujo continuo de la solución) para eliminar los cloruros solubles en agua y/u otras especies potencialmente corrosivas o perjudiciales. La materia prima pretratada resultante obtenida de esta manera puede tener una característica mejorada de cloruro total reducido y/o metales totales reducidos (por ejemplo, presente en la materia prima inicial en forma de sales metálicas solubles en agua). Una materia prima pretratada de este tipo puede secarse antes de la hidropirólisis o introducirse de otro modo en el reactor de hidropirólisis sin secar, o incluso introducirse en forma de suspensión. De lo contrario, la materia prima pretratada puede introducirse en forma seca, en forma saturada de agua o en forma de suspensión, en un prerreactor como se describe en el presente documento, aguas arriba de un reactor de hidropirólisis. Cualquier efluente acuoso obtenido de dicha etapa de lixiviación puede ponerse en contacto en condiciones apropiadas (por ejemplo, condiciones ambientales de temperatura y presión) con una resina de

intercambio iónico adecuada u otro sorbente sólido, que tenga la capacidad de eliminar las especies lixiviadas solubles en agua y purificar el efluente acuoso.

En una realización particular en la que el contenido de cenizas u otro material no biológico se reduce en la materia prima pretratada con respecto al de la materia prima inicial, la etapa de pretratamiento comprende desvolatilizar la materia prima inicial en un lecho fluidizado, con la eliminación de material no biológico en una o más ubicaciones de extracción correspondientes a una o más alturas axiales en el lecho fluidizado. Por lo tanto, en la medida en que un lecho fluidizado de un prerreactor o reactor de hidropirólisis pueda actuar para separar o clasificar diferentes tipos de partículas sólidas (por ejemplo, partículas que tienen diferentes densidades) en regiones dentro del lecho fluidizado, la eliminación de partículas sólidas en ubicaciones de extracción seleccionadas (por ejemplo, donde las partículas que tienen una característica dada deseada o no deseada determinada se enriquecen selectivamente) permiten ventajosamente la eliminación selectiva de partículas que tienen tales características deseadas o no deseadas. Por ejemplo, la eliminación selectiva de partículas que tienen características no deseadas tales como un alto contenido de cenizas u otro material no biológico proporciona una materia prima pretratada que tiene la característica mejorada de contenido reducido de cenizas o contenido reducido de material no biológico, que permanece en el reactor. Alternativamente, las partículas que tienen una característica deseada, tal como un tamaño de partícula más uniforme, pueden eliminarse selectivamente del lecho fluidizado dentro del reactor para proporcionar la materia prima pretratada. De acuerdo con un método representativo para clasificar o concentrar diferentes tipos de partículas sólidas (por ejemplo, partículas sólidas de diferentes densidades y/o diferentes diámetros aerodinámicos), se pueden usar diferentes velocidades superficiales del gas con el recipiente del prerreactor. Estas diferentes velocidades de gas se pueden lograr variando el área de la sección transversal a diferentes alturas axiales, mientras se mantiene un caudal volumétrico de gas fijo, y/o de otra manera agregando (inyectando) gas en diferentes ubicaciones axiales mientras se mantiene un área de sección transversal fija. También se puede usar una combinación de área de sección transversal variable e inyección de gas a una altura axial dada.

La eliminación de material no biológico de una ubicación o ubicaciones particulares también puede evitar la acumulación de dicho material, lo que puede conducir a la interrupción de la acción y función del lecho de material sólido. De acuerdo con algunas realizaciones, la eliminación de materiales sólidos también puede ocurrir aguas arriba del prerreactor (por ejemplo, mediante clasificación física o el uso de un sistema de separación de gas que fluye, como un separador neumático), dentro del prerreactor, dentro del recipiente del reactor de hidropirólisis (in situ), o incluso aguas abajo del recipiente del reactor de hidropirólisis pero aguas arriba de un recipiente del reactor de hidroconversión, lo que da como resultado el mismo efecto o uno similar de reducir el contenido de un material no biológico en la materia prima inicial (en este caso el contenido de material no biológico en la materia prima a cualquiera del recipiente del prerreactor, el recipiente del reactor de hidropirólisis o posiblemente incluso el recipiente del reactor de hidroconversión).

Se pueden realizar diversos otros tipos de separaciones y clasificaciones para ajustar las propiedades dinámicas del fluido de la materia prima inicial, antes o durante su uso en un recipiente del reactor de hidropirólisis de lecho fluidizado. Por lo tanto, por ejemplo, las características mejoradas de una materia prima pretratada, como un tamaño de partícula promedio reducido, un diámetro aerodinámico de partícula promedio reducido, un área de superficie de partícula promedio aumentada a la relación de masa y/o un tamaño de partícula más uniforme, pueden ser beneficiosos en mantener buenos parámetros de fluidización (por ejemplo, en términos de la velocidad superficial del gas necesaria para la fluidización) de la materia prima pretratada. La mejora de la materia prima a lo largo de cualquiera de estas líneas también puede tener el beneficio adicional de mejorar los RSU, algas, lemna u otra materia prima que contenga biomasa en términos de su composición. Por ejemplo, aumentar el promedio de área de superficie de partículas a la relación de masa puede referirse a una separación aerodinámica en la que los objetos metálicos y otras partículas de una baja relación de área de superficie a masa se eliminan selectivamente en la materia prima pretratada en relación con la materia prima inicial, dejando un contenido aumentado de mayor área superficial a partículas de relación de masa, tales como partículas de madera, en la materia prima pretratada. De esta manera, una separación que resulte en el aumento del área superficial promedio de las partículas a la relación de masa, o mejorando cualquiera de las otras propiedades dinámicas de fluidos como se describe anteriormente, puede tener el beneficio adicional de reducir el contenido de materiales no biológicos en la materia prima pretratada.

El ajuste de las propiedades de dinámica de fluidos de las partículas puede, de acuerdo con algunas realizaciones, ocurrir in situ (por ejemplo, dentro del recipiente del reactor de hidropirólisis, o dentro de un recipiente del prerreactor utilizado para desvolatilizar la materia prima), particularmente con respecto a la ruptura de la formación de partículas aglomeradas de la materia prima que contiene biomasa. Los aglomerados de partículas pueden formarse, por ejemplo, como resultado de un alto contenido de plásticos que, cuando se ablandan o funden, pueden revestir partículas de la materia prima y/u otras partículas sólidas, haciendo que se peguen entre sí (aglomerados). Las características mejoradas de tamaño de partícula medio reducido y/o tamaño de partícula más uniforme, como se describe anteriormente, así como otras propiedades dinámicas de fluidos mejoradas, pueden, de acuerdo con algunas realizaciones, referirse a mejoras relativas a la materia prima inicial en su estado aglomerado o parcialmente aglomerado, en condiciones de procesamiento en el recipiente del prerreactor o el recipiente del reactor de hidropirólisis. La característica mejorada, como resultado de tomar medidas positivas para romper las partículas de materia prima aglomeradas o prevenir la formación de tales aglomerados en primer lugar, puede, por lo tanto, basarse en la mejora sobre la situación hipotética que ocurriría en ausencia de tales etapas. En consecuencia, en algunas

realizaciones, la etapa de pretratar una materia prima inicial para producir una materia prima pretratada que tiene al menos una característica mejorada sobre la materia prima inicial puede satisfacerse mediante la remediación (por ejemplo, agitación para romper aglomerados de partículas o prevenir su formación) que se realiza en in situ, es decir, en el recipiente del prerreactor o en el recipiente del reactor de hidropirólisis.

De manera más general, tales etapas de remediación pueden usarse para romper aglomerados, o prevenir la formación de aglomerados, de cualquier partícula sólida que interactúe dentro del prerreactor o reactor de hidropirólisis, incluidos aglomerados de (i) partículas de materia prima, (ii) partículas de materia prima con partículas de material de lecho sólido, partículas de catalizador y/o partículas de carbón vegetal, (iii) partículas de material de lecho sólido, (iv) partículas de catalizador y/o (v) partículas de carbón vegetal. De acuerdo con realizaciones particulares, las etapas de pretratamiento y/o hidropirolización pueden operarse con condiciones de alta agitación continua, intermitente o localizada que reducen la formación de cualquiera de estos tipos de aglomerados. Tales condiciones de alta agitación, por ejemplo, pueden reducir la formación de aglomerados de partículas de catalizador desoxigenante en el recipiente del reactor de hidropirólisis. El uso de velocidades de gas específicas se puede adaptar a las propiedades de los aglomerados (por ejemplo, el tamaño medio de partícula y/o la distribución del tamaño de partícula de los aglomerados de partículas del catalizador desoxigenante en el recipiente del reactor de hidropirólisis) que se rompen, o que de otra manera se forma en ausencia de las condiciones de alta agitación. De acuerdo con algunas realizaciones, el uso de altas velocidades de gas de fluidización solo puede ser suficiente para romper los aglomerados de partículas o prevenir su formación y así lograr el grado de remediación deseado. De lo contrario, se pueden usar los intervalos de tamaño seleccionados del material del lecho y/o la materia prima, de modo que, en las condiciones de procesamiento, las interacciones de los intervalos de tamaño seleccionados de las partículas promuevan el grado de remediación deseado.

De acuerdo con realizaciones particulares, las condiciones de alta agitación, efectivas para romper aglomerados de partículas o prevenir su formación, pueden incluir el uso localizado, ya sea de forma continua o intermitente, de una velocidad de gas que exceda significativamente (por ejemplo, en un factor de al menos aproximadamente 2, al menos aproximadamente 5, o al menos aproximadamente 10) la velocidad superficial total del gas fluidizante en el recipiente del prerreactor o el recipiente del reactor de hidropirólisis, o de lo contrario la velocidad superficial promedio general del gas fluidizante en los lechos de partículas fluidizadas de estos respectivos recipientes de reactor (por ejemplo, en el caso de un reactor que tiene un área de sección transversal variable). Por ejemplo, la velocidad superficial total del gas fluidizante puede calcularse como el caudal volumétrico total del gas fluidizante, dividido por el área de sección transversal promedio del reactor o del lecho de partículas sólidas asociado, que puede ser un lecho fluidizado, dentro del recipiente del reactor. Se pueden crear altas velocidades de gas localizadas usando boquillas de inyección de gas en las áreas deseadas donde las partículas aglomeradas son susceptibles de formación y/o rotura. Las condiciones de alta agitación también se pueden mejorar utilizando estructuras internas (por ejemplo, deflectores o placas de impacto) en combinación con boquillas de inyección de gas, cuyas estructuras y boquillas se pueden colocar en combinación para someter las partículas aglomeradas a fuerzas de impacto suficientes para su rotura y/o prevención. de aglomeración desde el principio, o al menos la prevención del crecimiento adicional de aglomerados formados.

Hidropirolizar el vapor del prerreactor u otra materia prima pretratada

Después de poner en contacto la materia prima que contiene biomasa con un gas que contiene hidrógeno (u otro gas del prerreactor como se describe anteriormente), en un recipiente del prerreactor que contiene un material de lecho sólido, los procesos representativos pueden incluir la hidropirolización de al menos una porción, (es decir, parte o la totalidad) de la corriente de vapor del proceso del prerreactor, como se describe anteriormente, o de otro modo hidropirolizar al menos una porción de una materia prima pretratada, como se describe anteriormente.

En realizaciones en las que se usa un prerreactor para el pretratamiento, el prerreactor puede efectuar la desvolatilización y/o al menos alguna pirólisis (por ejemplo, hidropirólisis) de la materia prima que contiene biomasa. En general, las reacciones de desoxigenación no se producirán en un grado significativo, ya que están reservadas principalmente para el recipiente del reactor de hidropirólisis y un recipiente del reactor de hidroconversión posterior (si se usa). Los expertos en la técnica, consultando la presente divulgación, apreciarán las condiciones operativas en el prerreactor requeridas para lograr un grado dado de desvolatilización y/o hidropirólisis, incluyendo temperatura, presión parcial de hidrógeno y tiempo de residencia de la materia prima. Debido al grado significativo de desoxigenación en el recipiente del reactor de hidropirólisis y en el recipiente del reactor de hidroconversión opcional, las etapas asociadas de hidropirólisis e hidroconversión son normalmente ambas exotérmicas, es decir, las reacciones asociadas con estas etapas involucran una generación neta de calor, a pesar de las reacciones de pirólisis en forma aislada, que son endotérmicas. Por el contrario, debido al grado relativamente bajo de hidroconversión (o en algunos casos sin hidroconversión), que ocurre en el recipiente del prerreactor, la desvolatilización y pirólisis opcional en la etapa de desvolatilización es generalmente endotérmica, es decir, las reacciones asociadas con esta etapa, implican un consumo neto de calor. Con el fin de gestionar eficazmente la termodinámica de reacción tanto del recipiente del reactor de hidropirólisis como del prerreactor, la temperatura de la corriente de vapor del prerreactor (o porción de la misma que se introduce en el reactor de hidropirólisis) se puede ajustar hacia arriba o hacia abajo, para cumplir con los requisitos de temperatura del reactor de hidropirólisis. Por ejemplo, de acuerdo con una realización, la temperatura de la corriente de vapor del prerreactor o porción de la misma se ajusta a la temperatura media, o dentro de

aproximadamente 10 °C de la temperatura media, del reactor de hidropirólisis durante un período de tiempo corto (por ejemplo, en menos de aproximadamente 2 minutos o incluso en menos de aproximadamente 1 minuto).

En vista de las consideraciones anteriores, si se usa un catalizador como material de lecho sólido en el prerreactor, los catalizadores adecuados para tal propósito pueden incluir aquellos que tienen una actividad de desoxigenación relativamente menor, en comparación con los catalizadores usados en el recipiente del reactor de hidropirólisis y/o recipiente del reactor de hidroconversión. De acuerdo con algunas realizaciones, el catalizador gastado o parcialmente gastado del reactor de hidropirólisis y/o reactor de hidroconversión (por ejemplo, después de algún período de uso en las etapas de hidropirólisis y/o hidroconversión) puede usarse ventajosamente en el prerreactor, para proporcionar un catalizador que tenga un nivel deseado de actividad de desoxigenación. De acuerdo con realizaciones específicas, por lo tanto, el material de lecho sólido en el recipiente del prerreactor puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en catalizador desoxigenante gastado o parcialmente gastado previamente en el recipiente del reactor de hidropirólisis y/o catalizador de hidroconversión gastado o parcialmente gastado previamente utilizado en el recipiente del reactor de hidroconversión.

Por lo tanto, de acuerdo con realizaciones particulares, el material de lecho sólido en el prerreactor puede comprender un catalizador desoxigenante gastado o parcialmente gastado transferido desde el reactor de hidropirólisis, un catalizador de hidroconversión gastado o parcialmente gastado transferido desde el reactor de hidroconversión, o una combinación del mismo. Por ejemplo, el o los catalizadores gastados o parcialmente gastados se pueden retirar continuamente de uno o ambos de estos recipientes del reactor y alimentarse al recipiente del prerreactor para obtener un uso beneficioso adicional del catalizador o los catalizadores en el pretratamiento de la materia prima. Debe apreciarse que, en algunas realizaciones, los tamaños de partículas del catalizador para el prerreactor, el reactor de hidropirólisis y el reactor de hidroconversión no son necesariamente compatibles, particularmente en los casos de los diferentes reactores que operan bajo diferentes regímenes de lecho fluidizado (por ejemplo, para el prerreactor y/o reactor de hidropirólisis) y procesamiento de lecho fijo (por ejemplo, para el reactor de hidroconversión). Por lo tanto, el uso de catalizador gastado o parcialmente gastado en el recipiente del prerreactor puede requerir un fresco tamaño, por ejemplo, triturando o moliendo para lograr un tamaño de partícula medio que sea adecuado para su uso en el prerreactor.

Las referencias a catalizadores desoxigenantes “gastados o parcialmente gastados” se refieren a catalizadores que tienen una actividad de desoxigenación reducida, en relación con el mismo catalizador en su estado no utilizado (fresco). Se puede verificar una pérdida de actividad de desoxigenación mediante pruebas comparativas en un entorno controlado, en el que la temperatura de reacción requerida para lograr un grado dado de desoxigenación de una materia prima de prueba proporciona una medida de la actividad del catalizador. Una temperatura de reacción más alta es indicativa de una actividad más baja. La condición de un catalizador desoxigenante que da como resultado una pérdida al menos parcial de actividad, volviéndolo gastado o parcialmente gastado y, por lo tanto, adecuado en algunas realizaciones para su uso en un prerreactor, puede resultar de la coquización, contaminación con impurezas (por ejemplo, metales), u otra condición que conduzca a la pérdida de actividad. La condición puede ser reversible (por ejemplo, mediante la regeneración del catalizador y/o la sulfuración del catalizador) o irreversible.

La etapa de hidropirolización puede ocurrir en un recipiente de reactor de hidropirólisis que contiene hidrógeno y un catalizador desoxigenante, para producir una salida del reactor de hidropirólisis que comprende al menos un gas no condensable, un producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado y partículas de carbón vegetal. En muchos casos, la salida del reactor de hidropirólisis comprenderá, como gases no condensables, uno o más de H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6 y C_2H_4. Sin embargo, dependiendo de la actividad de metanización y la actividad de conversión de desplazamiento de agua-gas del catalizador desoxigenante, se producirá más o menos metano (CH_4) a expensas de CO, CO_2 y H_2. En entornos de alta metanización, puede ser posible que la salida del reactor de hidropirólisis comprenda poco o nada de CO y/o CO_2 como gases no condensables (por ejemplo, en una cantidad de menos del 5 % en volumen, o incluso menos de 1 % en volumen, de todos los gases no condensables) pero, sin embargo, todavía comprenden uno o más de H_2, CH_4, C_2H_6 y C_2H_4.

Por lo tanto, en general, la salida del reactor de hidropirólisis comprenderá (i) CO_2, CO y otros gases no condensables o de bajo peso molecular (por ejemplo, gases de hidrocarburos C_1-C_3, incluidos hidrocarburos parafínicos y olefínicos), junto con cualquier exceso estequiométrico de H_2 que no se consume en el reactor de hidropirólisis, (ii) un producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado (por ejemplo, en forma de vapor condensable), y (iii) partículas sólidas de carbón vegetal. Como se usa en este documento, el “producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado” de la etapa de hidropirolización puede comprender hidrocarburos oxigenados (por ejemplo, derivados de celulosa, hemicelulosa y/o lignina) que pueden someterse a una desoxigenación más completa (por ejemplo, para producir hidrocarburos y eliminar el oxígeno en forma de CO, CO_2 y/o agua) en un proceso de hidroconversión posterior. Sin embargo, el término “producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado” no excluye la presencia de alguna cantidad de hidrocarburos (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como alquilbencenos) que están completamente desoxigenados y por lo tanto no pueden desoxigenarse más. El producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado, de acuerdo con algunas realizaciones, generalmente contendrá un contenido de oxígeno menor en comparación con los bioaceites convencionales obtenidos por pirólisis en ausencia sustancial de reacciones de desoxigenación. Esto se debe a la extensión de las reacciones de desoxigenación catalítica que ocurren dentro del reactor de hidropirólisis en presencia de hidrógeno. Los contenidos de oxígeno representativos del producto de hidropirólisis parcialmente

desoxigenado están generalmente en el intervalo de aproximadamente 2 % a aproximadamente 30 % en peso, y típicamente en el intervalo de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % en peso.

Como en el caso del recipiente del prerreactor, descrita anteriormente, el recipiente del reactor de hidropirólisis puede contener un lecho fluidizado, pero en este caso incluye el catalizador desoxigenante. Otros sólidos en este lecho fluidizado pueden incluir la materia prima pretratada o los sólidos presentes en la corriente de vapor del prerreactor, o presentes de otro modo en la porción de la corriente de vapor del prerreactor que se pasa desde el recipiente del prerreactor a el recipiente del reactor de hidropirólisis. En consecuencia, la etapa de hidropirolización se puede realizar usando un lecho fluidizado del catalizador desoxigenante, y el gas de fluidización de la hidropirólisis puede comprender al menos la porción de la corriente de vapor del proceso del prerreactor que se hidropiroliza, después de generarse en el recipiente del prerreactor. Las velocidades de gas superficiales representativas para el gas de fluidización de hidropirólisis varían generalmente de aproximadamente 0.03 metros/segundo (m/s) a aproximadamente 6 m/s, típicamente de aproximadamente 0.15 m/s a aproximadamente 3 m/s, y a menudo de aproximadamente 0.3 m/s a aproximadamente 1.5 m/s.

Después de la etapa de hidropirolización, los procesos representativos pueden comprender además eliminar todas o sustancialmente todas las partículas de carbón vegetal y/u otras partículas sólidas (por ejemplo, finos de catalizador) de la salida del reactor de hidropirólisis para proporcionar una corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada que tiene un contenido de carbón vegetal reducción. La eliminación de partículas de carbón vegetal, como las que pueden ser arrastradas en la corriente de vapor del prerreactor, puede ser particularmente importante en procesos en los que los productos de la hidropirólisis, incluida la corriente de vapor del producto de hidropirólisis purificada o una porción de la misma, se someten a un proceso de conversión catalítica de lecho fijo. En tales casos, la eliminación de partículas finas de carbón vegetal evita los problemas asociados con el taponamiento prematuro del lecho fijo cuando las partículas de carbón vegetal quedan atrapadas dentro de los huecos del lecho de catalizador fijo. Como se define en este documento, la eliminación de sustancialmente todas las partículas de carbón significa que al menos el 99 % en peso de las partículas de carbón vegetal en la salida del reactor de hidropirólisis se excluyen de la corriente de vapor del producto de hidropirólisis purificado. De acuerdo con otras formas de realización, se excluye al 99.9 % en peso, o al menos al 99.99 % en peso, de las partículas de carbón vegetal.

Los procesos representativos pueden comprender además hidroconvertir al menos una porción de la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada en un recipiente del reactor de hidroconversión que contiene hidrógeno y un catalizador de hidroconversión, produciendo una salida del reactor de hidroconversión. La corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada, como la salida del reactor de hidropirólisis, puede incluir gases condensables (por ejemplo, vapor de agua; C_3H_8, C_3H_6 e hidrocarburos de mayor peso molecular; e hidrocarburos oxigenados como fenoles), así como gases no condensables (por ejemplo, H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6 y C_2H_4). Generalmente, la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada, o al menos una porción de la misma, se pasará completamente en la fase de vapor a una etapa de hidroconversión posterior, sin condensación intermedia de ninguna porción de esta corriente. Sin embargo, la condensación intermedia con recalentamiento también puede ser posible, por ejemplo, para condensar selectivamente componentes no deseados de volatilidad relativamente baja (punto de ebullición relativamente alto), proporcionando opcionalmente un “lavado” de condensado líquido para eliminar carbón vegetal y/u otras partículas sólidas (por ejemplo, finos de catalizador). En otras realizaciones, la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada se puede condensar parcialmente y pasar como una fase de vapor y líquida mezclada a la siguiente etapa de hidroconversión. Puede producirse condensación parcial, por ejemplo, cuando se recupera calor de la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada (por ejemplo, mediante intercambio de calor con una corriente más fría), o cuando se pierde calor en el medio ambiente.

Como es evidente a partir de la descripción anterior, toda o una porción de la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada que sale del reactor de hidropirólisis (y obtenida después de la eliminación sustancial de todas las partículas de carbón vegetal) puede someterse a la siguiente etapa de hidroconversión. Por lo tanto, entre las etapas de hidropirolización e hidroconversión, la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada puede, por separación o reacción, enriquecerse con respecto a uno o más componentes deseados y/o agotarse con respecto a uno o más componentes no deseados. La corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada también se puede mezclar antes o durante la etapa de hidroconversión con una o más corrientes adicionales. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, la etapa de hidroconvertir al menos una porción de la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada pretende abarcar etapas intermedias tales como separación, reacción y/o mezclado. En algunas realizaciones, sin embargo, la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada, o porción de la misma, puede someterse a la etapa de hidroconversión, sin una etapa intermedia de enriquecimiento con respecto a uno o más componentes deseados y/o empobrecido con respecto a uno o más componentes no deseados, por separación o reacción (por ejemplo, en el caso de condensación parcial, que puede servir para eliminar algunas de las partículas sólidas). Por ejemplo, una porción de la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada puede separarse de todo el efluente del reactor de hidropirólisis (y tras la eliminación sustancial de todas las partículas de carbón vegetal), con poco o ningún cambio en su composición. Asimismo, la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada, o una porción de la misma, puede someterse a la etapa de hidroconversión, sin mezclarse antes o durante la etapa de hidroconversión con una o más corrientes adicionales. Sin embargo, en muchos casos será deseable mezclar la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada o una porción de la misma con hidrógeno o una corriente de

gas que contenga hidrógeno que proporcione hidrógeno adicional (más allá del contenido en la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada o una porción de la misma) para la hidroconversión como se describe abajo.

Los catalizadores adecuados para su uso en el prerreactor (en el caso del material de lecho sólido que tiene actividad catalítica), el reactor de hidropirólisis y/o el reactor de hidroconversión tendrán, en general, actividad para el hidroprocesamiento de la materia prima que contiene biomasa, la materia prima pretratada y/o sus productos de reacción de hidropirólisis, en un entorno de presión parcial de hidrógeno, temperatura y otras condiciones adecuadas como se describe en el presente documento. El hidroprocesamiento pretende abarcar ampliamente una serie de posibles reacciones, que incluyen hidrotratamiento, hidrocraqueo, hidroisomerización y combinaciones de los mismos, así como la posible oligomerización que se produce en un entorno rico en hidrógeno. Los catalizadores de hidroprocesamiento representativos incluyen aquellos que comprenden al menos un metal del Grupo VIII, como hierro, cobalto y níquel (por ejemplo, cobalto y/o níquel) y al menos un metal del Grupo VI, como molibdeno y tungsteno, sobre un material de soporte de gran área superficial, tal como un óxido inorgánico refractario (por ejemplo, sílice, alúmina, titania y/o zirconia). También se puede utilizar un soporte de carbón. Por lo tanto, un catalizador representativo que tiene actividad de hidroprocesamiento comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto, tungsteno, molibdeno y mezclas de los mismos (por ejemplo, una mezcla de níquel y molibdeno), depositado sobre cualquiera de estos materiales de soporte, o combinaciones de materiales de soporte. La elección del material de soporte puede verse influida, en algunos casos, por la necesidad de resistencia a la corrosión en vista de la posibilidad de formar ácidos acuosos condensados, por ejemplo, ácidos que se sabe que están presentes en bioaceites obtenidos a partir de pirólisis de biomasa convencional y/o ácidos obtenidos a partir de la hidrogenación de impurezas en la materia prima que contiene biomasa (por ejemplo, cloruros), como se describe en el presente documento.

El metal del Grupo VIII está presente típicamente en el catalizador de hidroprocesamiento en una cantidad que varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 por ciento en peso, y normalmente de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 por ciento en peso, basado en el peso del catalizador libre de volátiles. El metal del Grupo VI está presente típicamente en una cantidad que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 por ciento en peso, y normalmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 por ciento en peso, también basado en el peso del catalizador libre de volátiles. Se puede obtener una muestra de catalizador libre de volátiles sometiendo el catalizador a secado a 200-350 °C bajo una purga de gas inerte o al vacío durante un período de tiempo (por ejemplo, 2 horas), de modo que el agua y otros componentes volátiles se eliminen del catalizador.

Otros catalizadores de hidroprocesamiento adecuados incluyen catalizadores zeolíticos, así como catalizadores de metales nobles en los que el metal noble se selecciona entre paladio y platino. Se pueden utilizar dos o más catalizadores de hidroprocesamiento del mismo tipo o de diferente tipo en el recipiente del prerreactor, el recipiente del reactor de hidropirólisis y/o el recipiente del reactor de hidroconversión o la combinación de recipientes de la zona de hidroconversión (descritas más detalladamente a continuación) que proporcionan el líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo. Por ejemplo, diferentes catalizadores de hidroprocesamiento pueden ser útiles para catalizar la desoxigenación (por ejemplo, en un recipiente de reactor de hidropirólisis) o hidrocraqueo (por ejemplo, en un recipiente de reactor de hidroconversión). En algunos casos, el catalizador y las condiciones en un recipiente del reactor de hidroconversión pueden elegirse por su eficacia para catalizar el hidrocraqueo, mejorando así el rendimiento de hidrocarburos de un peso molecular deseado (por ejemplo, hidrocarburos en el intervalo de ebullición de la gasolina). El catalizador y las condiciones en un recipiente del reactor de hidroconversión también se pueden elegir por su efectividad para catalizar la hidroisomerización, mejorando así el rendimiento de isoparafinas, que pueden mejorar la calidad del líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo, o al menos una fracción del intervalo de ebullición del combustible diésel, del mismo, en términos de reducción de sus temperaturas de punto de fluidez y punto de enturbiamiento.

Los catalizadores de hidrocraqueo representativos incluyen los descritos en los documentos US 6,190,535 y US 6,638,418, incorporados aquí como referencia con respecto a sus divulgaciones de estos catalizadores. Otros catalizadores de hidrocraqueo adecuados incluyen aquellos que comprenden un metal seleccionado del grupo que consiste en hierro, níquel, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, rutenio y mezclas de los mismos, depositados sobre una zeolita. Las zeolitas representativas para soportes de catalizador de hidrocraqueo pueden incluir zeolita beta, zeolita Y y zeolita MFI. Las estructuras de la zeolita Y y la zeolita MFI se describen, y se proporcionan referencias adicionales, en Meier, W. M, et al., Atlas of Zeolite Structure Types, 4ª Ed., Elsevier: Boston (1996). Los catalizadores de hidroisomerización representativos incluyen los descritos en el documento US 2009/0077866 como “catalizadores de isomerización”. El contenido del documento US 2009/0077866 con respecto a tales catalizadores de isomerización se incorpora aquí como referencia.

Como se entiende en la técnica, el término “catalizador de hidrotratamiento” abarca catalizadores que tienen actividad para cualquiera de hidrodesoxigenación de moléculas orgánicas que contienen oxígeno para formar agua; descarbonilación o descarboxilación de moléculas orgánicas que contienen oxígeno para formar CO y CO_2, respectivamente; hidrodesnitrificación de moléculas orgánicas que contienen nitrógeno; y/o hidrodesulfuración de moléculas orgánicas que contienen azufre. Los catalizadores representativos útiles en el recipiente del prerreactor, el recipiente del reactor de hidropirólisis y/o al menos un recipiente del reactor de hidroconversión, incluyen por lo tanto catalizadores de hidrotratamiento como se describe en los documentos US 6,190,535 y US 6,638,418, incorporados

aquí como referencia con respecto a sus divulgaciones de estos catalizadores. En una realización representativa, los metales catalíticamente activos (por ejemplo, níquel y molibdeno) pueden ser los mismos en los catalizadores que se utilizan en dos o más del recipiente del prerreactor, el recipiente del reactor de hidropirólisis y al menos un recipiente del reactor de hidroconversión, siendo también los mismos materiales de soporte para los catalizadores. Alternativamente, los materiales de soporte pueden variar con respecto a su acidez, con el fin de proporcionar diversos grados de funcionalidad de hidrocraqueo. Por ejemplo, el material de soporte usado para un catalizador en el recipiente del reactor de hidropirólisis puede ser un material de acidez relativamente baja (por ejemplo, una mezcla de alúmina-fósforo) mientras que el material de soporte usado para un catalizador en el recipiente del reactor de hidroconversión puede ser un material de acidez relativamente alta (por ejemplo, una sílice-alúmina amorfa o zeolítica), mejorando así la tendencia de la zona de reacción de hidroconversión a catalizar reacciones de craqueo, si se desea una reducción en el peso molecular de los hidrocarburos en el producto de hidrocarburo líquido sustancialmente desoxigenado por completo. La acidez se puede determinar, por ejemplo, en unidades de moles de sitios ácidos por gramo de catalizador, por desorción programada por temperatura (TPD) de una cantidad de amoníaco, de una muestra saturada de amoníaco del catalizador, a una temperatura de 275 °C a 500 °C, que está más allá de la temperatura a la que se fisisorbe el amoníaco. Por lo tanto, la cantidad de sitios ácidos corresponde al número de moles de amoniaco que se desorben en este intervalo de temperatura.

Los procesos representativos pueden comprender además recuperar un líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo y una mezcla gaseosa de la salida del reactor de hidroconversión. En este sentido, la salida del reactor de hidroconversión puede comprender gases condensables de los cuales el líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo (que puede incluir uno o una mezcla de productos líquidos de valor superior sustancialmente desoxigenados por completo) se puede condensar y luego separar usando uno o más procesos de separación que incluyen separación de fases de una fase acuosa condensada y/o destilación. Por ejemplo, se puede usar la separación de fases para recuperar el líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo de una fase acuosa que comprende principalmente agua condensada. A continuación, se puede utilizar la destilación, por ejemplo, para obtener productos líquidos de valor superior sustancialmente desoxigenados por completo, tales como fracciones de hidrocarburos en el intervalo de ebullición de gasolina y/o intervalo de ebullición de combustible diésel. La designación de “sustancialmente desoxigenado por completo” en referencia a los líquidos de hidrocarburo, así como a los productos líquidos de mayor valor que pueden obtenerse de estos líquidos (por ejemplo, mediante fraccionamiento) puede referirse a un contenido total de oxígeno de menos de aproximadamente 2 % en peso, menos de aproximadamente 1 % en peso, menos de aproximadamente 5.000 ppm en peso, menos de aproximadamente 2.000 ppm en peso, o incluso menos de aproximadamente 1.000 ppm en peso. El bajo contenido de oxígeno hace que el líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo sea fácilmente separable en fase del agua condensada. Ventajosamente, cualquier agua condensada neta producida en un proceso integrado tendrá un bajo contenido de carbón orgánico total disuelto (TOC), generalmente menos de aproximadamente 5.000 ppm en peso, típicamente menos de aproximadamente 2.000 ppm en peso y, a menudo, menos de aproximadamente 500 ppm en peso.

La mezcla gaseosa que se recupera de la salida del reactor de hidroconversión generalmente incluirá gases no condensables (por ejemplo, H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_6 y C_2H_4) y opcionalmente una cantidad menor de gases condensables (por ejemplo, C_3 e hidrocarburos más pesados), dependiendo de las condiciones (es decir, temperatura y presión) en las que la mezcla gaseosa se separa de la salida del reactor de hidroconversión (por ejemplo, utilizando un separador de gas-líquido o un separador para lograr una o más etapas de separación teóricas de equilibrio líquido-vapor). En la medida en que esta mezcla gaseosa contenga CO, CO_2 e hidrocarburos, al menos una porción de la misma puede someterse a reformado con vapor, con el fin de producir hidrógeno reformado y mejorar el balance general de hidrógeno del proceso integrado. Esto puede disminuir ventajosamente o incluso eliminar la necesidad de hidrógeno importado obtenido del reformado convencional de hidrocarburos. De acuerdo con algunas realizaciones, por lo tanto, una menor dependencia de las fuentes de carbón a base de petróleo puede reducir la huella de carbón general de las fracciones de combustible de transporte separadas del líquido de hidrocarburo sustancialmente completamente desoxigenado, de acuerdo con una evaluación del ciclo de vida del valor de emisión de gases de efecto invernadero (GEI), de acuerdo con las prácticas contables del gobierno de EE. UU.

Las condiciones en el reactor de hidropirólisis incluyen una temperatura generalmente de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 600 °C, típicamente de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 500 °C y, a menudo, de aproximadamente 410 °C a aproximadamente 475 ° C. La velocidad espacial horaria por peso (WHSV) del reactor de hidropirólisis, calculada como el caudal másico de la materia prima que contiene biomasa o la materia prima pretratada dividida por el inventario de catalizador del recipiente del reactor de hidropirólisis, es generalmente de aproximadamente 0.1 h^{-1} a aproximadamente 10 h^{-1}, típicamente de aproximadamente 0.5 h^{-1} a aproximadamente 5 h^{-1}, y a menudo de aproximadamente 0.8 h^{-1} a aproximadamente 2 h^{-1}. Las condiciones en el reactor de hidroconversión (o cualquiera de posiblemente dos o más reactores de hidroconversión, si se usa) incluyen una temperatura generalmente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 475 °C, típicamente de aproximadamente 260 °C a aproximadamente 450 °C, y a menudo de aproximadamente 315 °C a aproximadamente 430 °C. La velocidad espacial horaria por peso (WHSV) del reactor de hidroconversión, calculada como el caudal másico de la alimentación al reactor de hidroconversión (por ejemplo, una corriente de vapor purificada obtenida del reactor de hidropirólisis) dividida por el inventario de catalizador del recipiente del reactor de hidroconversión, es

generalmente de aproximadamente 0.01 h^{-1} a aproximadamente 5 h^{-1}, típicamente de aproximadamente 0.05 h^{-1} a aproximadamente 5 h^{-1}, y a menudo de aproximadamente 0.1 h^{-1} a aproximadamente 4 h^{-1}

Otras condiciones operativas representativas para la hidropirólisis y la hidroconversión y su significado se describen con mayor detalle a continuación. Algunas condiciones representativas también se describen en las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU. US 2010/0251600, US 20100256428 y US 2013/0338412,

Como se describe en estas publicaciones, los catalizadores y las condiciones operativas en los recipientes de los reactores de hidropirólisis e hidroconversión pueden ajustarse de modo que las reacciones de desoxigenación, que eliminan el oxígeno de las moléculas derivadas de la biomasa (por ejemplo, celulosa, hemicelulosa y/o lignina), se equilibran entre la hidrodesoxigenación, que produce H_2O, y las reacciones de descarbonilación y descarboxilación que producen gas no condensable, que producen CO y CO_2, respectivamente. Ventajosamente, la producción de una cantidad significativa de estos gases a partir del oxígeno de la biomasa permite a su vez su uso posterior, en el reformado de mezclas gaseosas (por ejemplo, a partir de la salida del reactor de hidropirólisis y/o la salida del reactor de hidroconversión) en las que están contenidos (por ejemplo, junto con los hidrocarburos ligeros), para generar parte o la totalidad del hidrógeno requerido en el proceso integrado. En el caso del uso de un prerreactor como se describe en este documento, el hidrógeno requerido para el proceso integrado puede incluir la cantidad de hidrógeno consumido en el prerreactor, por ejemplo, si se usa un gas que contiene hidrógeno como gas fluidificante de prerreactor, para llevar a cabo la desvolatilización y/o hidropirólisis.

De acuerdo con realizaciones representativas, al menos aproximadamente el 20 % del contenido de oxígeno de la materia prima que contiene biomasa, o al menos aproximadamente el 20 % del contenido de oxígeno de la materia prima pretratada como se describe en este documento, se convierte en CO y CO_2 después de la hidropirólisis e hidroconversión, y opcionalmente también después del pretratamiento, incluida la desvolatilización. Los intervalos representativos de conversión del contenido de oxígeno de la materia prima que contiene biomasa o materia prima pretratada en CO y CO_2 siguiendo estas etapas son de aproximadamente 20 % a aproximadamente 80 %, de aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 % y de aproximadamente 40 % a aproximadamente 60 %, para lograr un equilibrio adecuado entre hidrodesoxigenación y descarbonilación/descarboxilación, como se describió anteriormente. Los intervalos representativos de conversión de este contenido de oxígeno en H_2O después de estas etapas son como máximo aproximadamente 80 %, desde aproximadamente 20 % hasta aproximadamente 80 %, desde aproximadamente 30 % hasta aproximadamente 70 % y desde aproximadamente 40 % hasta aproximadamente 60 %. Estos intervalos de contenido de oxígeno de la materia prima o de la materia prima pretratada que se convierte después de la hidropirólisis y la hidroconversión no son necesariamente representativos de la disposición final del contenido de oxígeno de la biomasa después de la conversión aguas abajo por reformado con vapor, en el que el H_2O formado en la hidropirólisis y/o la hidroconversión puede consumirse. De acuerdo con algunas realizaciones, la disposición final de la materia prima o el contenido de oxígeno de la materia prima pretratada en CO y CO_2, después del reformado con vapor, puede ser significativamente mayor. Por ejemplo, de acuerdo con algunas realizaciones en las que el proceso se integra con reformado con vapor, al menos aproximadamente el 90 %, y en algunos casos al menos aproximadamente el 95 %, de la materia prima o el contenido de oxígeno de la materia prima pretratada se puede usar para formar CO y/o CO_2. Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que, de acuerdo con otras realizaciones, la metanización de CO y/o CO_2 para formar metano servirá para reducir estas cantidades.

De acuerdo con algunas realizaciones, el equilibrio deseado de conversión de oxígeno de biomasa en productos líquidos y gaseosos se puede lograr usando condiciones de reacción moderadas, tales como niveles moderados de presión y/o presión parcial de hidrógeno en los reactores de hidropirólisis y/o hidroconversión, ya que se ha encontrado que niveles moderados de presión y/o presión parcial de hidrógeno dan como resultado rendimientos relativamente mayores de CO y CO_2, a expensas de H_2O, en comparación con el uso de niveles más altos de presión y/o presión parcial de hidrógeno en operaciones convencionales de hidroprocesamiento (por ejemplo, hidrotratamiento y/o hidrocraqueo convencional de fracciones de petróleo). Las presiones representativas y/o las presiones parciales de hidrógeno en los reactores de hidropirólisis e hidroconversión (expresadas como presiones manométricas) pueden ser independientemente menores de aproximadamente 55 barg (por ejemplo, de aproximadamente 7 barg a aproximadamente 55 barg, de aproximadamente 14 barg a aproximadamente 41 barg, o desde aproximadamente 21 barg hasta aproximadamente 38 barg).

De acuerdo con algunas realizaciones, puede ser deseable que la presión del reactor de hidropirólisis sea sustancialmente la misma que la del reactor de hidroconversión, por ejemplo en el caso en el que el recipiente del reactor de hidropirólisis funcione a una presión solo ligeramente superior a la del recipiente del reactor de hidroconversión (por ejemplo, como máximo aproximadamente 3.5 bar por encima, o como máximo aproximadamente 2 bar por encima), según sea necesario para superar al menos la diferencia de presión entre estos recipientes durante el funcionamiento normal. Asimismo, el recipiente del prerreactor, si se usa, puede funcionar a una presión sólo ligeramente superior a la del recipiente del reactor de hidropirólisis (por ejemplo, como máximo aproximadamente 3.5 bar por encima, o como máximo aproximadamente 2 bar por encima). De esta manera, se pueden reducir los costes asociados con la compresión de corrientes de gas (por ejemplo, corrientes que contienen hidrógeno reciclado). De acuerdo con procesos representativos en los que se minimiza la diferencia de presión entre reactores, el recipiente del prerreactor puede disponerse directamente debajo del recipiente del reactor de hidropirólisis, o puede formar parte del recipiente del reactor de hidropirólisis (es decir, el material del lecho sólido del prerreactor puede estar dispuesto

en el mismo recipiente físico que el reactor de hidropirólisis), en cuyo caso las presiones operativas del prerreactor y del reactor de hidropirólisis serán sustancialmente las mismas.

El hidrógeno adicional que se genera a partir de una etapa de reformado integrado puede usarse ventajosamente para satisfacer al menos parcialmente los requisitos de hidrógeno del pretratamiento (en un recipiente del prerreactor) y/o la hidropirólisis (en un recipiente del reactor de hidropirólisis) como se describió anteriormente. De acuerdo con realizaciones particulares, se pueden introducir porciones, por ejemplo, una primera porción y/o una segunda porción, respectivamente, del hidrógeno reformado en (i) el recipiente del reactor de hidropirólisis para hidropirolizar la corriente de vapor del prerreactor o una porción de la misma y/o (ii) el recipiente del prerreactor. Estas porciones, cuando se introducen en los respectivos recipientes del reactor, se pueden calentar a temperaturas efectivas para promover las transformaciones deseadas de la materia prima que contiene biomasa asociada con la hidropirólisis y/o el pretratamiento (por ejemplo, desvolatilización), como se describe en el presente documento.

En el caso de materias primas iniciales de baja calidad, como RSU, que contienen cantidades relativamente altas (en relación con la biomasa contenida en dichas materias primas) de heteroátomos como halógenos (por ejemplo, en forma de compuestos que contienen cloruros como cloruros orgánicos) así como nitrógeno (por ejemplo, en forma de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno) y azufre (por ejemplo, en forma de compuestos orgánicos que contienen azufre), la salida del reactor de hidroconversión y la mezcla gaseosa que se recupera de la salida del reactor de hidroconversión, como se describió anteriormente, puede contener gases contaminantes que incluyen productos de reacción de hidrogenación de estos heteroátomos, incluidas cantidades perjudiciales de HCl, H_2S y NH_3, que pueden ser problemáticos en términos de corrosión y preocupaciones de seguridad. Por lo tanto, los procesos representativos pueden comprender eliminar al menos una porción (por ejemplo, todo o sustancialmente todo) de uno o más de estos gases contaminantes de la salida del reactor de hidroconversión o de la mezcla gaseosa. Tal eliminación se puede lograr, por ejemplo, poniendo en contacto al menos una porción de la salida del reactor de hidroconversión y/o la mezcla gaseosa con un sorbente sólido como $CaCO_3$ u otro mineral adecuado que tenga capacidad para eliminar cloruros (por ejemplo, en la forma de HCl), como se describió anteriormente. De acuerdo con otras realizaciones, los gases contaminantes pueden eliminarse eficazmente poniendo en contacto las corrientes de gas, incluidas las descritas anteriormente, que contienen gases contaminantes ácidos y/o básicos, con una solución de depuración líquida adecuada (por ejemplo, una solución cáustica, como una solución de NaOH), para la eliminación de gases contaminantes ácidos).

Realizaciones representativas

De acuerdo con una realización representativa, un proceso para producir productos líquidos a partir de una materia prima que contiene biomasa, como RSU o algas, puede comprender la desvolatilización de la materia prima en un recipiente de prerreactor que contiene hidrógeno y un material de lecho sólido como se describe anteriormente, para producir una corriente de vapor prerreactor que comprende partículas sólidas arrastradas. El proceso puede comprender además separar, de la corriente de vapor del prerreactor, una corriente enriquecida en sólidos y una corriente de vapor del prerreactor purificada (es decir, una corriente de vapor empobrecida en sólidos, que tiene una concentración de sólidos más baja en relación con aquella de la corriente de vapor del prerreactor). La corriente de vapor del prerreactor purificada puede servir como materia prima pretratada. En este caso, dicha materia prima pretratada es la porción de la corriente de vapor del proceso del prerreactor que se somete a hidropirolización en un recipiente del reactor de hidropirólisis. El recipiente del reactor de hidropirólisis puede contener hidrógeno y un segundo catalizador o material de lecho sólido (por ejemplo, un catalizador desoxigenante), de manera que la etapa de hidropirolización produzca una salida del reactor de hidropirólisis que comprenda (i) al menos un gas no condensable (por ejemplo, H_2, CO_2 , CO y/o uno o más hidrocarburos gaseosos de bajo peso molecular como CH_4, C_2H_6 y/o C_2H_4), junto con cualquier exceso estequiométrico de H_2 que no se consuma en el reactor de hidropirólisis y que quede después de que se produzca cualquier reacción de desplazamiento de agua-gas que ocurra en este reactor (ii) un producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado (por ejemplo, en forma de vapor condensable), y (iii) partículas de carbón vegetal que tienen un tamaño de partícula promedio y/o un peso de partícula promedio que es menor que el tamaño de partícula promedio y/o el peso medio de las partículas, respectivamente, de las partículas de carbón arrastradas en la corriente de vapor del prerreactor. El proceso puede comprender eliminar al menos una porción, y preferiblemente sustancialmente todas, las partículas de carbón vegetal de la salida del reactor de hidropirólisis para proporcionar una salida del reactor de hidropirólisis purificada (es decir, una salida del reactor de hidropirólisis agotada en sólidos, que tiene una concentración más baja de sólidos en relación con el de la salida del reactor de hidropirólisis). El proceso puede comprender hidroconvertir el producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado en un recipiente de reactor de hidroconversión, o de otra manera en una zona de hidroconversión que comprende uno o más recipientes de reactor de hidroconversión en serie o en paralelo, usando al menos un catalizador de hidroconversión, como se describe anteriormente. La hidroconversión se produce en presencia de al menos una porción de los componentes de salida de la hidropirólisis (i), (ii) y (iii) anteriores que no se han separado (por ejemplo, para eliminar las partículas de carbón arrastradas), produciendo un producto líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo. También se producen gases no condensables o de bajo peso molecular, incluidos los hidrocarburos C_1-C_3 (que pueden ser parafínicos u olefínicos), así como cualquier CO y/o CO_2 que quede después de cualquier reacción de metanización que se produzca en el recipiente o zona del reactor de hidroconversión junto con cualquier exceso estequiométrico de H_2 que no se consuma en el recipiente o zona del reactor de hidroconversión y que quede después de cualquier reacción de desplazamiento de agua-gas que se produzca en este reactor o zona.

La figura 1 representa un sistema 110 posible, no limitativo, (cuyos límites están delimitados por un recuadro) para llevar a cabo las etapas de pretratamiento de una materia prima que contiene biomasa, seguido de la hidropirólisis de una corriente de vapor del prerreactor que se genera a partir del pretratamiento. De acuerdo con esta realización particular, la materia prima que contiene biomasa (por ejemplo, RSU) se introduce en una sección inferior (por ejemplo, el fondo) del prerreactor 120 a través de la entrada 112 de materia prima después de combinarse con un gas del prerreactor, introducido en el prerreactor 120 a través de la entrada 114 de gas del prerreactor. La materia prima y el gas del prerreactor pueden introducirse en el prerreactor 120 en la misma ubicación o en ubicaciones diferentes, por ejemplo, dentro del lecho 116 de partículas. Tanto la materia prima como el gas del prerreactor pueden, de forma independiente, también introducirse en múltiples ubicaciones. Por ejemplo, el gas del prerreactor puede introducirse a múltiples alturas axiales del prerreactor 120 (correspondientes a las que se encuentran dentro y/o fuera del lecho 116 de partículas) con el fin de controlar la temperatura y/o las velocidades localizadas del gas, o de otro modo mejorar la uniformidad del consumo de gases reactivos (por ejemplo, hidrógeno). Tanto la entrada 112 de materia prima como la entrada 114 de gas del prerreactor representan entradas al sistema 110 general.

El gas del prerreactor puede contener hidrógeno y tener una velocidad superficial suficiente, dentro del prerreactor 120, para la fluidización de algunas o todas las partículas sólidas de un lecho 116 de partículas contenidas en este reactor. El lecho 116 de partículas generalmente incluye partículas de materia prima que contienen biomasa introducidas a través de la entrada 112 de materia prima, así como un material de lecho sólido que puede cargarse en el prerreactor 120 inicialmente y retenido en este reactor debido a la separación gas-sólido que se produce en la interfaz 118 del lecho de partículas, por ejemplo, si el gas del prerreactor dentro del prerreactor 120 fluidiza el lecho 116 de partículas pero tiene una velocidad superficial insuficiente para el arrastre (elutriación) del material del lecho sólido. La interfaz 118 del lecho de partículas puede representar, por lo tanto, un límite superior de una fase de lecho denso, expandida o inactiva, o de otro modo un límite superior de un lecho fijo. Para asegurar una separación completa o sustancialmente completa del material del lecho sólido de la corriente 136 de vapor del prerreactor que sale del prerreactor 120, se puede incluir una zona 124 de liberación de gas-sólidos de diámetro expandido en una sección superior (por ejemplo, región de francobordo) de este reactor, por encima de la interfaz 118 del lecho de partículas. La zona 124 de liberación de gas-sólidos generalmente se extenderá a una altura por encima de la altura de liberación de transporte (TDH) para partículas de material de lecho sólido en las condiciones de operación empleadas en el prerreactor 120. La Zona 124 de liberación de gas-sólidos puede proporcionar una zona de velocidad de gas superficial reducida, promoviendo la liberación efectiva de partículas sólidas de diámetro relativamente pequeño que de otro modo serían elutriadas a la velocidad superficial más alta del gas a través del lecho 116 de partículas. Opcionalmente, la separación gas-sólido puede mejorarse aún más usando dispositivos de separación mecánica tales como ciclones (no mostrados) dentro de la zona 124 de liberación de gas-sólidos.

Tanto la materia prima que contiene biomasa como el material del lecho sólido pueden introducirse en el prerreactor 120 usando un equipo mecánico adecuado para mover partículas sólidas, tal como una barrena o una extrusora de tornillo. Una corriente de gas portador en movimiento rápido (por ejemplo, un gas inerte que tiene una velocidad superficial de más de aproximadamente 5 m/s), puede usarse sola o en combinación con el gas del prerreactor, para ayudar a la introducción de la materia prima que contiene biomasa y/o material de lecho sólido en el prerreactor 120.

Como se describió anteriormente, el material del lecho sólido en el prerreactor 120 puede actuar como catalizador, sorbente, medio de transferencia de calor o proporcionar alguna combinación de estas funciones. En realizaciones particulares, este material se puede introducir de forma continua o intermitente en el prerreactor 120 a través de la entrada 132 de material del lecho para compensar cualquier pérdida, por ejemplo, debida al desgaste. De lo contrario, se puede introducir material de lecho sólido para compensar las pérdidas que acompañan a la eliminación intencionada de sólidos del lecho 116 de partículas. Como se describió anteriormente, los sólidos pueden eliminarse de una o más salidas 134 de extracción de sólidos correspondientes a una o más alturas axiales dentro del lecho 116 de partículas sólidas, en el que la materia prima que contiene biomasa sólida (por ejemplo, que representa al menos una porción de las partículas sólidas en el lecho 116 de partículas) que tiene una característica no deseada, o una característica mejorada, en relación con la materia prima inicial (por ejemplo, introducida a través de la entrada 112 de la materia prima), se enriquece.

De acuerdo con una realización representativa, la materia prima que contiene biomasa se elimina selectivamente del lecho 116 de partículas a una altura axial a la que se enriquecen las partículas de materia prima que son relativamente inertes en el entorno del prerreactor 120. Por ejemplo, las partículas de materia prima pueden acumularse en el lecho 116 de partículas si su composición no permite suficiente desvolatilización y posterior elutriación del prerreactor 120. Tales partículas pueden incluir partículas de vidrio, metal o plástico que, sin el uso de una salida 134 de extracción de sólidos, permanecería en el prerreactor 120 indefinidamente, representaría una proporción creciente del lecho 116 de partículas y eventualmente interrumpiría el funcionamiento previsto del prerreactor 120.

En el caso de la eliminación de materia prima que contiene biomasa enriquecida en una característica no deseada, como un alto contenido de cenizas o un alto contenido de material no biológico, la materia prima que permanece en el prerreactor 120 tiene necesariamente una característica mejorada, es decir, un contenido reducido de cenizas, sobre la materia prima inicial. Por lo tanto, esta eliminación da como resultado una etapa de pretratamiento como se define en el presente documento, que se lleva a cabo in situ en el prerreactor 120, mediante el cual la materia prima que

permanece en el lecho 116 de partículas es una materia prima pretratada, además de la corriente 136 de vapor del prerreactor que sale del prerreactor 120. De acuerdo con esta realización, tanto una etapa de pretratamiento como una etapa de desvolatilización, como se define aquí, puede ser llevada a cabo simultáneamente en el prerreactor 120. La materia prima eliminada a través de una salida 134 de extracción de sólidos, enriquecida en una característica no deseada, pueden enviarse para la recuperación/reclamación de materiales no biológicos (por ejemplo, plásticos) o pueden usarse de otro modo en otras etapas de procesamiento (por ejemplo, hidropirólisis), aunque de una manera diferente a la forma en que se usa la materia prima pretratada. Por ejemplo, la materia prima eliminada se puede alimentar al recipiente del reactor de hidropirólisis en una ubicación diferente (por ejemplo, una altura axial diferente), a una temperatura diferente, y/o a través de un equipo diferente (por ejemplo, una extrusora de tornillo), en relación con la materia prima pretratada. Como otro ejemplo de una etapa de pretratamiento y una etapa de desvolatilización que se llevan a cabo simultáneamente en el prerreactor 120, el material del lecho sólido puede tener capacidad de absorción de especies corrosivas tal como el cloruro que, podría en ausencia de dicho material del lecho sólido, salir de otra forma del prerreactor 120 en la corriente 136 de vapor del prerreactor (por ejemplo, en forma de HCl). En este caso, la corriente 136 de vapor del prerreactor, que incluye partículas sólidas arrastradas, es una materia prima pretratada que tiene una característica mejorada, en términos de contenido reducido de especies corrosivas, sobre la materia prima inicial introducida a través de la entrada 112 de la materia prima.

Cualquier uso de la materia prima extraída del prerreactor 120, ya sea que tenga una característica mejorada o que esté enriquecida de otra manera en una característica no deseada, y ya sea procesada adicionalmente o no en un proceso integrado como se describe en este documento, puede ir precedido de su separación (por ejemplo, por tamaño o densidad) de parte o de todo el material del lecho sólido. Cualquier material de lecho sólido separado de esta manera puede devolverse al prerreactor 120, por ejemplo, a través de la entrada 132 de material de lecho. Por lo tanto, dependiendo de una operación particular, los sólidos extraídos del lecho 116 de partículas a través de la(s) salida(s) 134 de extracción de sólidos pueden representar salida(s) del sistema 110 general o se pueden retener de otro modo en este sistema. En realizaciones particulares, diferentes porciones de sólidos extraídos (por ejemplo, porciones enriquecidas en materia prima y material de lecho sólido, respectivamente) pueden salir de, o retenerse de otro modo en, el sistema 110 general.

En el caso de la eliminación de materia prima enriquecida en una característica deseada (por ejemplo, que tiene una o más de las características mejoradas como se describe anteriormente), como tener un tamaño de partícula más uniforme, esta eliminación da como resultado una etapa de pretratamiento como se define en este documento, en el que la materia prima eliminada tiene una característica mejorada, haciéndola más fácilmente mejorable en etapas de procesamiento adicionales (por ejemplo, hidropirólisis), por ejemplo después de su separación (por ejemplo, por tamaño o densidad) de parte o todo el material del lecho sólido. Cualquier material de lecho sólido separado de esta manera puede devolverse al prerreactor 120, por ejemplo, a través de la entrada 132 del material del lecho.

En vista de la descripción anterior, la fluidización del lecho 116 de partículas puede servir ventajosamente para clasificar la materia prima inicial, introducida a través de la entrada 112 de la materia prima, de acuerdo con una serie de posibles características descritas en el presente documento, y en particular las características relacionadas con las propiedades dinámicas de los fluidos a saber, tamaño de partícula medio reducido, diámetro aerodinámico medio de partícula reducido, relación de área superficial media de partícula aumentada a masa y un tamaño de partícula más uniforme. De acuerdo con otra realización representativa, una fracción de la materia prima dentro del prerreactor 120 puede no fluidizarse en absoluto, bajo un conjunto de condiciones dado. Por lo tanto, dicha fracción puede eliminarse a través de una salida 134 de extracción de sólidos colocada en o cerca del fondo del lecho 116 de partículas, con la materia prima eliminada con un relación de área de superficie de partículas promedio a masa reducida (por ejemplo, que está enriquecida en vidrio o partículas metálicas densas contenidas en la materia prima), lo que da como resultado una etapa de pretratamiento in situ como se define en el presente documento, en la que la materia prima pretratada que queda en el lecho 116 de partículas tiene la característica mejorada de una relación de área superficial de partículas promedio a masa aumentada. De acuerdo con realizaciones adicionales, la velocidad superficial del gas en el prerreactor 120 se puede variar (por ejemplo, variando el área de la sección transversal dentro del lecho 116 de partículas) para segregar/concentrar partículas sólidas que tienen ciertas propiedades de dinámica de fluidos a diferentes alturas axiales dentro del prerreactor 120.

Dependiendo del gas introducido a través de la entrada 114 de gas del prerreactor, las condiciones usadas en el prerreactor 120, y el posicionamiento de la(s) salida(s) 134 de extracción de sólidos, se puede realizar una etapa de pretratamiento adecuada en el prerreactor 120, opcionalmente en combinación con una etapa de desvolatilización. Como es evidente a partir de la descripción anterior, si se llevan a cabo las etapas de pretratamiento y desvolatilización, ellas se pueden realizar en toda la materia prima introducida en el prerreactor 120, o de lo contrario en diferentes fracciones de esta materia prima que se eliminan del lecho 116 de partículas o retenido en este lecho de partículas hasta que esté suficientemente desvolatilizado/pirolizado y elutriado del prerreactor 120.

La desvolatilización y la pirólisis opcional (por ejemplo, hidropirólisis) de la materia prima, cuando se llevan a cabo en el prerreactor 120, requieren temperaturas elevadas. En muchos casos, por lo tanto, puede ser deseable que cualquier material de lecho sólido, introducido de forma continua (por ejemplo, después de la regeneración como se describe con mayor detalle a continuación) o intermitentemente a través de la entrada 132 del material del lecho, actúe como un medio de transferencia de calor conveniente que transfiera suficiente calor al prerreactor 120 para desvolatilización

y pirólisis opcional de la materia prima. Esta función de transferencia de calor puede combinarse con otras funciones del material del lecho sólido, descritas anteriormente, que incluyen funciones catalíticas y/o absorbentes. El calor puede transferirse al prerreactor utilizando el gas del prerreactor y la materia prima que contiene biomasa, como alternativa al material del lecho sólido o en combinación con él. Cualquiera de la materia prima que contenga biomasa, material de lecho sólido, gas del prerreactor o cualquier combinación de los mismos, puede calentarse antes de entrar en el prerreactor 120.

Además de funcionar como un medio de transferencia de calor, el material de lecho sólido puede exhibir actividad catalítica, tal como actividad catalítica de hidroconversión (por ejemplo, hidrotratamiento) como se describe anteriormente, para facilitar al menos alguna conversión de los productos de desvolatilización y/o pirólisis a intermedios (que pueden reaccionar más en operaciones posteriores), o incluso a productos finales deseados. La actividad catalítica puede facilitar la conversión de productos gaseosos de desvolatilización y/o pirólisis a una composición deseada, por ejemplo, en términos de cantidades de gases no condensables, incluidos H_2, CO_2, CO y CH_4, así como las cantidades y tipos de gases condensables tales como hidrocarburos aromáticos oxigenados (por ejemplo, fenoles y cresoles). Los materiales de lecho sólido representativos pueden tener una o más actividades catalíticas específicas que incluyen actividad de desoxigenación, actividad de craqueo, actividad de desplazamiento de agua-gas, actividad de metanización y combinaciones de las mismas. Los expertos en la técnica, consultando la presente divulgación, están informados de metales catalizadores activos adecuados (por ejemplo, Co, Mo, Ni, V, W, Pd, Pt, Rh) y materiales de soporte del catalizador adecuados (por ejemplo, óxidos metálicos amorfos o cristalinos tales como sílice y alúmina, zeolitas tales como zeolitas de tipo MFI incluyendo ZSM-5, y tamices moleculares no zeolíticos tales como materiales de tipo SAPO) para impartir una o más actividades catalíticas deseadas al material del lecho sólido, para su uso en el entorno del prerreactor 120.

De acuerdo con algunas realizaciones, la actividad catalítica de al menos parte del material del lecho sólido puede ser deseablemente del mismo tipo y grado que se utiliza en un reactor de hidropirólisis posterior. En otras realizaciones, se puede desear el mismo tipo de actividad catalítica, pero en un grado (nivel) diferente de actividad. En tales realizaciones, los materiales de lecho sólido, en este caso catalizadores, para el prerreactor y el reactor de hidropirólisis pueden incluir los mismos tipos de materiales, pero con diferentes cantidades de metales catalizadores activos depositados sobre un material de soporte. Alternativamente, se puede usar un catalizador en condición fresca en el reactor de hidropirólisis, si se desea una mayor actividad catalítica en su operación, mientras que el mismo catalizador en una condición parcialmente gastada (por ejemplo, parcialmente coquizada) se puede usar en el prerreactor si se desea en su operación actividad catalítica reducida. Por lo tanto, convenientemente, el catalizador se puede eliminar de forma continua o intermitente del reactor de hidropirólisis (por ejemplo, después de alcanzar un nivel de coque especificado o una reducción en la actividad) e introducirse de forma continua o intermitente en el prerreactor. Dependiendo de si la entrada 132 del material del lecho se usa para introducir catalizador parcialmente gastado del reactor de hidropirólisis, o si se usa para introducir material del lecho sólido desde una fuente externa, la entrada 132 del material del lecho puede representar o no una entrada al sistema 110 general. En una realización alternativa, si se desea una mayor actividad catalítica en el prerreactor con respecto al reactor de hidropirólisis, se puede usar catalizador fresco en el primero y transferir continua o intermitentemente al segundo.

Después de la desconexión del material del lecho y las partículas de carbón vegetal no elutriadas en la zona 124 de separación de gas-sólidos del prerreactor 120, la corriente 136 de vapor del prerreactor puede retirarse del prerreactor 120. La corriente 136 de vapor del prerreactor generalmente comprende partículas sólidas de carbón vegetal arrastradas o elutriadas, opcionalmente en combinación con partículas (por ejemplo, partículas finas desgastadas) del material del lecho sólido. Las condiciones de fluidización se pueden controlar dentro del prerreactor 120 para establecer un diámetro de corte de material de lecho sólido y/o carbón vegetal dados, por encima del cual el material de lecho sólido y/o carbón vegetal se devuelve o se retiene en el lecho 116 de partículas y por debajo del cual el material de carbón vegetal y/o lecho sólido se retira del prerreactor 120 en una corriente 136 de vapor. De esta manera, el tiempo de residencia de las partículas de materia prima sólida se puede controlar, en la medida en que se prohíbe que la materia prima salga del prerreactor 120 hasta que se desvolatilice/pirolice en la medida deseada, correspondiente a un diámetro de corte. Debido a densidades y geometrías superficiales potencialmente diferentes del carbón vegetal y el material del lecho sólido, los diámetros de corte del carbón vegetal y material del lecho sólido pueden ser diferentes y seleccionarse para lograr diferentes objetivos. Como se señaló anteriormente, los equipos mecánicos como los ciclones pueden, en combinación con las condiciones de fluidización (por ejemplo, la velocidad superficial del gas) influir en los diámetros de corte. El control del tiempo de residencia del carbón vegetal, junto con el control de otras condiciones en el prerreactor 120, incluyendo, por ejemplo, temperatura, presión total y/o presión parcial de hidrógeno, puede promover la desvolatilización, pirólisis y/o hidropirólisis de materia prima que contiene biomasa en condiciones de fluidización de partículas de una manera adaptada a las características iniciales de la materia prima y las características deseadas del vapor del prerreactor y/o cualquier materia prima extraída del lecho 116 de partículas.

Además de las partículas de carbón vegetal arrastradas, la corriente 136 de vapor del prerreactor que sale del prerreactor 120 generalmente contiene los productos gaseosos formados por la desvolatilización, y posiblemente también formados a partir de una extensión deseada de pirólisis. Dichos productos gaseosos pueden incluir CO, CO_2, H_2O, hidrocarburos e hidrocarburos oxigenados. Bajo ciertas condiciones de operación del prerreactor 120, combinado con el uso de un material de lecho sólido que tiene actividad de metanización catalítica (y potencialmente actividad de

desplazamiento de agua-gas), el CO y/o CO_2 pueden convertirse sustancial o completamente en CH_4, en cuyo caso el CO y/o el CO_2 pueden estar sustancial o completamente ausentes de la corriente 136 de vapor del prerreactor. En un ambiente altamente metanizante, puede ser posible que la corriente 136 de vapor del prerreactor comprenda menos del 5 % en volumen o incluso menos de 1 % en vol. de CO y CO_2 combinados, basado en la cantidad de todos los gases no condensables en esta corriente.

De acuerdo con la realización de la figura 1, la corriente 136 de vapor del prerreactor se alimenta al separador 138 de sólidos de gas del prerreactor opcional, para la eliminación de sólidos arrastrados tales como carbón vegetal y/o partículas finas de material de lecho sólido. Los sólidos arrastrados pueden eliminarse utilizando dispositivos mecánicos que incluyen filtros, ciclones externos, separadores electrostáticos, contactores de líquidos (por ejemplo, burbujeadores), etc. Si se utiliza el separador de sólidos de gas antes del reactor 138, se obtiene una corriente de vapor purificada antes del reactor 140, que tiene un contenido reducido de sólidos con respecto a la corriente 136 de vapor del prerreactor. Dependiendo del método particular para separar los sólidos, también se puede obtener una corriente 142 enriquecida en sólidos, que tiene un contenido incrementado de sólidos con respecto a la corriente 136 de vapor del prerreactor. Por ejemplo, ciclones externos, separadores electrostáticos y otros dispositivos mecánicos pueden proporcionar una corriente 142 continua enriquecida en sólidos de partículas sólidas relativamente concentradas. En general, las partículas sólidas en la corriente 142 enriquecida en sólidos tendrán un tamaño de partícula promedio más alto y/o un peso promedio de partículas más alto, en comparación con cualquier partícula sólida que quede en la corriente 140 de vapor prerreactor purificado. Si se usa el separador 138 de gas y sólidos, una porción de la corriente 136 de vapor del prerreactor, a saber, la corriente 140 de vapor del prerreactor purificada, puede introducirse en el reactor 150 de hidropirólisis, y la corriente 142 enriquecida en sólidos puede representar una salida del sistema 110. Si no se usa un separador de gas-sólidos, entonces toda la corriente 136 de vapor del prerreactor, incluidos los sólidos arrastrados desde el prerreactor 120, puede introducirse en el reactor 150 de hidropirólisis.

Además de la totalidad o una porción de la corriente 136 de vapor del prerreactor, la corriente 144 que contiene hidrógeno también se puede introducir en el reactor 150 de hidropirólisis y, si se usa (por ejemplo, de acuerdo con la realización particular representada en la Figura 1), representa una entrada al sistema 110 general. La corriente 144 que contiene hidrógeno puede introducirse en el fondo del reactor 150 de hidropirólisis, como se muestra en la figura 1, y puede servir para arrastrar cualquier partícula sólida presente en la corriente 136 de vapor del prerreactor o en la corriente 140 de vapor purificada del prerreactor. La corriente 144 que contiene hidrógeno puede introducirse en múltiples alturas axiales del reactor 150 de hidropirólisis (correspondientes a las que se encuentran dentro y/o fuera del lecho 146 de catalizador desoxigenante) con el fin de controlar la temperatura y/o las velocidades localizadas del gas, o mejorar de otro modo la uniformidad del consumo de hidrógeno.

Por lo tanto, el reactor 150 de hidropirólisis puede contener un lecho 146 de catalizador desoxigenante, por encima del cual se encuentra la zona 148 de liberación de gas-catalizador de diámetro expandido, que funciona de manera similar a la zona 124 de liberación de gas-sólidos del prerreactor 120. Además, una o más entradas 152 de catalizador desoxigenante y una o más salidas 154 de extracción de catalizador desoxigenante pueden proporcionar la introducción y/o eliminación continua o intermitente de catalizador desoxigenante hacia y/o desde el reactor 150 de hidropirólisis. Por ejemplo, puede introducirse catalizador desoxigenante fresco de forma continua o intermitente a través de la entrada 152 del catalizador desoxigenante(s) y el catalizador desoxigenante gastado o parcialmente gastado se puede eliminar continua o intermitentemente a través de la(s) salida(s) 154 de extracción del catalizador desoxigenante. De acuerdo con un tipo particular de operación descrita anteriormente, el catalizador eliminado se puede transferir a la entrada 132 del material del lecho del prerreactor 120 para proporcionar material de lecho sólido en forma de catalizador parcialmente gastado. Dependiendo de si se usan las entradas 152 del catalizador desoxigenante y las salidas 154 de extracción del catalizador desoxigenante, y si el catalizador extraído del reactor 150 de hidropirólisis se usa en el prerreactor 120 (o se regenera o envía de otro modo para la reclamación de metales), la(s) entrada(s) 152 catalizador desoxigenante puede representar la(s) entrada(s) al sistema 110 general y la(s) salida(s) de extracción del catalizador desoxigenante pueden representar la(s) salida(s) del sistema 110 general.

Al menos una porción de la corriente 136 de vapor del prerreactor (por ejemplo, la corriente 140 de vapor del prerreactor purificada) puede someterse a una etapa de hidropirólisis en el reactor 150 de hidropirólisis en presencia de hidrógeno y el catalizador desoxigenante. Se elimina la salida 156 de un reactor de hidropirólisis, que contiene uno o más gases no condensables, un producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado y partículas de carbón vegetal producidas en el recipiente 150 del reactor de hidropirólisis. Como se describió anteriormente con respecto a la corriente 136 de vapor del prerreactor, los gases no condensables en la salida 156 del reactor de hidropirólisis pueden incluir H_2, CO_2, CO, CH_4 y mezclas de los mismos, dependiendo las proporciones relativas de, por ejemplo, la actividad de metanización y actividad de desplazamiento de agua-gas del catalizador desoxigenante. En el caso de un catalizador desoxigenante con actividad de metanización sustancial, el CO_2 y/o CO pueden estar sustancialmente ausentes de la salida 156 del reactor de hidropirólisis. Por ejemplo, puede ser posible que la salida 156 del reactor de hidropirólisis comprenda menos del 5 % en volumen o incluso menos de 1 % en volumen de CO y CO_2 combinados, basado en la cantidad de todos los gases no condensables presentes.

De acuerdo con la realización mostrada en la figura 1, sustancialmente todas las partículas de carbón vegetal en la salida 156 del reactor de hidropirólisis se eliminan en el separador 158 de sólidos de gas del reactor de hidropirólisis.

Las partículas de carbón vegetal arrastradas se pueden eliminar utilizando dispositivos mecánicos que incluyen filtros, ciclones externos, separadores electrostáticos, contactores de líquidos (por ejemplo, burbujeadores), etc. para proporcionar una corriente 160 de vapor de hidropirólisis purificada que tiene un contenido de carbón reducido y opcionalmente una corriente 162 enriquecida en carbón vegetal, por ejemplo en el caso de ciclones externos, separadores electrostáticos y otros dispositivos mecánicos que proporcionan una corriente efluente de partículas de carbón vegetal relativamente concentradas. Tanto la corriente 160 de vapor de hidropirólisis purificada como la corriente 162 enriquecida en carbón vegetal opcional representan salidas del sistema 110.

La figura 2 representa un sistema 210 alternativo no limitativo (cuyos límites están delimitados por una caja) en el que el prerreactor 220 y el reactor 250 de hidropirólisis están en una relación apilada. Esta configuración puede ser ventajosa en ciertos casos, por ejemplo, si las condiciones operativas (por ejemplo, temperaturas y/o presiones) en estos reactores 220, 250 son iguales o similares. De lo contrario, esta configuración puede emplearse en realizaciones en las que no hay separación externa de partículas sólidas (por ejemplo, utilizando el separador de gas-sólidos del prerreactor mostrado en la Figura 1) arrastradas en el vapor 236 del prerreactor, entrando en el reactor 250 de hidropirólisis. Usar esta configuración, parte o todos los requisitos de gas, incluidos los requisitos de hidrógeno, tanto para el reactor 250 de hidropirólisis como, opcionalmente, para el prerreactor 220, se puede proporcionar a través de la entrada 214 de gas del prerreactor. Sin embargo, parte o todos estos requisitos de gas pueden alternativamente proporcionarse a través de una combinación de la entrada 214 de gas del prerreactor y la corriente 244 que contiene hidrógeno, opcionalmente en combinación con otras entradas de gas (no mostradas).

La separación del lecho 246 de catalizador desoxigenante en el reactor 250 de hidropirólisis del lecho 216 de partículas en el prerreactor 220 puede ser ayudada en cierta medida por el vapor 236 del prerreactor que fluye hacia arriba y, a este respecto, la velocidad superficial de este vapor puede ser aumentada al entrar en el reactor 250 de hidropirólisis, por ejemplo, al pasar este vapor a través de la abertura 275 constreñida en la base del reactor 250 de hidropirólisis. La abertura 275 constreñida generalmente tendrá un área de la sección transversal que es menor que el área de la sección transversal del prerreactor 220, o al menos menos que el área de la sección transversal de la zona 224 de liberación de gas-sólidos del prerreactor 220. La abertura 275 constreñida puede estar cubierta por uno o más elementos mecánicos de separación, tales como una pantalla, malla, material inerte, etc. Para mantener el lecho 246 de catalizador desoxigenante dentro del reactor 250 de hidropirólisis. Por ejemplo, la abertura 275 constreñida puede estar cubierta por una pantalla que tenga aberturas de un tamaño o diámetro adecuados, que permitan partículas sólidas elutriadas en el vapor 236 del prerreactor para pasar al reactor 250 de hidropirólisis, pero no permiten que el catalizador desoxigenante pase al prerreactor 220.

Como es evidente a partir de la descripción anterior de la realización representada en la figura 2, el prerreactor 220 y el reactor 250 de hidropirólisis pueden comprender juntos un solo recipiente. Como en la realización representada en la figura 1, el prerreactor 220 y el reactor 250 de hidropirólisis pueden incluir, respectivamente, la zona 224 de liberación de gas-sólidos y la zona 248 de liberación de gas-catalizador, que se extienden a alturas suficientes por encima del lecho 216 de partículas y el lecho 248 de catalizador desoxigenante, respectivamente, para una liberación eficaz de material de lecho sólidos del vapor 236 del prerreactor y catalizador desoxigenante de la salida 256 del reactor de hidropirólisis. La eficiencia o el grado de esta liberación puede mejorarse utilizando dispositivos de separación mecánica tales como ciclones (no mostrados) dentro de la zona 224 de liberación de gas-sólidos y/o la zona 248 de liberación de gas-catalizador. El desenganche efectivo que se produce dentro de las zonas 224, 248 de liberación, se utilicen o no dispositivos mecánicos de separación, no excluye la existencia de cantidades menores de material de lecho sólido en el vapor 236 del prerreactor y/o cantidades menores de catalizador desoxigenante en la salida 256 del reactor de hidropirólisis, con estas cantidades menores que comprenden partículas sólidas finas resultantes de, por ejemplo, rotura mecánica por desgaste. Tales partículas sólidas finas, así como las partículas de carbón vegetal arrastradas, se pueden eliminar en etapas de separación adicionales, por ejemplo, usando el separador 258 de gas-sólidos del reactor de hidropirólisis para producir la corriente 260 de vapor de hidropirólisis purificada y, opcionalmente, la corriente 262 enriquecida con carbón vegetal, las cuales representan salidas del sistema 210. El separador 258 de gas-sólidos puede incluir cualquier dispositivo como se describe con respecto a la realización representada en la figura 1 para la eliminación de las partículas de carbón vegetal arrastradas que salen del reactor de hidropirólisis.

Otras características descritas con respecto a la realización representada en la figura 1 funcionan igual o análogamente en el modo de realización representado en la figura 2. Estas características incluyen las que representan entradas al sistema 210, como la entrada 212 de materia prima, la entrada 214 de gas del prerreactor, la corriente 244 que contiene hidrógeno, la entrada 232 de material del lecho y la entrada 252 de catalizador desoxigenante. Estas características también incluyen las que representan posibles salidas del sistema 210, como salida(s) 234 de extracción de sólidos, corriente 262 enriquecida en carbón vegetal y salida 254 de extracción de catalizador desoxigenante. La introducción de sólidos (por ejemplo, materia prima, material de lecho sólido y/o catalizador) al prerreactor 120, 220 o el reactor 150, 250 de hidropirólisis, se puede realizar usando un equipo mecánico adecuado para mover partículas sólidas, tal como una barrena o una extrusora de tornillo. Una corriente de gas portador de movimiento rápido (por ejemplo, un gas inerte que tiene una velocidad superficial de más de aproximadamente 5 m/seg), puede usarse sola o en combinación con las corrientes de gas de proceso descritas en este documento, con el fin de ayudar a la introducción de los sólidos.

Asimismo, la extracción de sólidos (por ejemplo, materia prima enriquecida en contenido de cenizas o que tiene alguna otra característica indeseable) del prerreactor 120, 220 o del reactor 150, 250 de hidropirólisis, se puede lograr utilizando un equipo similar, como un tornillo de extracción de sólidos, o de otro modo utilizando una tubería de desbordamiento, tolvas de bloqueo de ciclo secuencial u otro equipo conocido. De acuerdo con una realización particular, los sólidos extraídos de la(s) salida(s) 134, 234 de extracción de sólidos del prerreactor 120, 220 pueden incluir material de lecho sólido que tiene actividad de hidrotratamiento catalítico, como se describió anteriormente. Esta actividad disminuye con el tiempo a medida que las impurezas como el carbón (coque), el plástico fundido y otros productos de reacción o las impurezas de la materia prima se depositan en el material del lecho sólido. El material de lecho sólido que es un catalizador de hidrotratamiento, después de la eliminación de las salidas 134, 234 de extracción de sólidos, puede por lo tanto someterse a una regeneración adecuada, quemando el coque acumulado y otras impurezas con oxígeno para producir un material de lecho sólido regenerado que puede volver al prerreactor 120, 220 (por ejemplo, a través de la entrada 132 de material del lecho) o incluso introducirse en el reactor 150, 250 de hidropirólisis, (por ejemplo, a través de la entrada 152, 252 de catalizador desoxigenante. Antes de cualquiera de dicha regeneración y reutilización del catalizador regenerado, puede ser deseable separar el material del lecho sólido eliminado (por ejemplo, catalizador de hidrotratamiento gastado) de otros sólidos (por ejemplo, partículas de carbón vegetal generadas a partir de la materia prima y/o materiales inertes contenidos en la materia prima) contenidos en el lecho 116, 216 de partículas, en la ubicación (por ejemplo, la altura axial del prerreactor 120, 220) en la que se elimina el material del lecho sólido. De manera similar, el catalizador desoxigenante retirado del lecho 146, 246 de catalizador desoxigenante, del reactor 150, 250 de hidropirolisis, también se puede regenerar, opcionalmente después de una separación de otros sólidos (por ejemplo, partículas de carbón vegetal) contenidos en el lecho 146, 246 de catalizador desoxigenante, en la ubicación (por ejemplo, altura axial del reactor 150, 250 de hidropirólisis) en el que se elimina el catalizador desoxigenante.

Ventajosamente, la regeneración en lecho fluidizado del material del lecho sólido retirado del prerreactor 120, 220 o del catalizador desoxigenante retirado del reactor 150, 250 de hidropirólisis, para restaurar al menos parcialmente la actividad de hidrotratamiento, puede actuar simultáneamente para clasificar diversos sólidos, en una de manera similar a la descrita anteriormente con respecto al funcionamiento del prerreactor 120, 220. Es decir, los sólidos que tienen propiedades dinámicas de fluido distintas pueden, en condiciones apropiadas de fluidización (por ejemplo, velocidad superficial del gas), segregarse/concentrarse a diferentes alturas axiales dentro de un recipiente de regeneración de lecho fluidizado, donde ellos se pueden retirar para lograr la separación deseada. Por ejemplo, en el caso de material de lecho sólido extraído del prerreactor 120, 220, partículas que tienen una relación de área superficial a masa relativamente baja (por ejemplo, metales, vidrio y/u otros materiales inertes), que son más difíciles de fluidizar (o puede que no esté fluidizado en absoluto) puede tender a concentrarse cerca (o en) el fondo de un lecho fluidizado. De acuerdo con otras separaciones ejemplares basadas en las propiedades dinámicas de los fluidos, las cenizas (en forma de carbón vegetal descarbonizado) pueden retirarse de una sección superior o de la parte superior de un recipiente de regeneración de lecho fluidizado (por ejemplo, como partículas elutridas en la corriente de gas que sale, tal como un efluente de gas de combustión (escape)). El catalizador regenerado, que tiene un contenido de coque reducido, puede retirarse de una sección central de un recipiente regenerador de lecho fluidizado (por ejemplo, desde el interior del lecho de partículas fluidizadas) y devolverse al prerreactor 120, 220 y/o utilizarse en el reactor 150, 250 de hidropirólisis. De acuerdo con otras realizaciones, la velocidad superficial del gas en un recipiente regenerador de lecho fluidizado se puede variar (por ejemplo, variando el área de la sección transversal dentro del lecho fluidizado) para segregar/concentrar partículas sólidas que tengan ciertas propiedades dinámicas de fluidos en diferentes alturas axiales dentro del recipiente del regenerador.

Algunos catalizadores de hidrotratamiento, y particularmente aquellos que tienen Co, Ni y/o Mo como metales catalíticos (por ejemplo, catalizadores de CoMo y NiMo) requieren que estos metales existan en su estado sulfurado (u oxidado) para permanecer catalíticamente activos. Específicamente, si los catalizadores sulfurados no se exponen a suficiente azufre (por ejemplo, como H_2S) durante su uso normal, ellos pueden desactivarse con el tiempo debido a la pérdida de sitios de metales sulfurados. En consecuencia, el material de lecho sólido extraído del prerreactor 120, 220 o el catalizador desoxigenante extraído del reactor 150, 250 de hidropirólisis, puede someterse a sulfuración en lecho fluidizado, con las mismas ventajas, en términos de clasificación de partículas sólidas con diferentes propiedades dinámicas de fluidos, como se describió anteriormente con respecto a la regeneración en lecho fluidizado. Por lo tanto, las separaciones ejemplares descritas anteriormente, basadas en las diferentes propiedades dinámicas de fluido de las partículas, son aplicables tanto a la sulfuración del lecho fluidizado como a la regeneración del lecho fluidizado. Por consiguiente, en el caso de separar sólidos finos elutriados en corrientes efluentes gaseosas, estos sólidos pueden eliminarse en un efluente de gas de combustión (escape) de un recipiente de regeneración o en un efluente sulfurante que contiene hidrógeno de un recipiente sulfurante.

A diferencia de la regeneración del catalizador que involucra la combustión del coque depositado en un entorno oxidante, la sulfuración del catalizador adecuada se realiza en condiciones reductoras. Un gas fluidizante preferido para sulfurar material de lecho sólido o catalizador desoxigenante es un gas que contiene predominantemente hidrógeno que tiene una cantidad menor de sulfuro de hidrógeno (H_2S) o compuesto precursor que forma H_2S en condiciones de sulfuración. Por ejemplo, el gas fluidizante puede comprender al menos 50 % en moles de H_2 (por ejemplo, de aproximadamente 50 % en moles a aproximadamente 99 % en moles) y menos de aproximadamente 3 % en moles de H_2S (por ejemplo, de aproximadamente 250 ppm en moles a aproximadamente 3 % en moles, y más típicamente desde aproximadamente 1.000 ppm en moles hasta aproximadamente 1 % en moles). El uso de dicho

gas fluidizante que contiene hidrógeno a temperatura elevada puede, además del catalizador retirado de sulfuración, también promover la hidrogasificación del coque depositado sobre el catalizador, así como la hidrogasificación de cualquier carbón vegetal que pueda ser transportado a un recipiente de sulfuración de lecho fluidizado. La hidrogasificación puede eliminar ventajosamente los depósitos de coque del material del lecho sólido o del catalizador desoxigenante, lo que puede ayudar a restaurar la actividad catalítica u otras funciones (por ejemplo, la capacidad de adsorción). Además, la hidrogasificación de coque y carbón vegetal pueden usarse para formar metano y otros hidrocarburos ligeros en el efluente gaseoso de un recipiente de sulfuración de lecho fluidizado. En una realización particular, se puede usar un catalizador de metanización adecuado (por ejemplo, un catalizador de níquel soportado) para facilitar la producción de metano en condiciones de hidrogasificación, o de otra manera en una etapa de reacción separada realizada (por ejemplo, en un reactor de metanización) en el efluente gaseoso del recipiente de sulfuración de lecho fluidizado.

La figura 3 representa una realización de un proceso de hidropirólisis integrado que incorpora el sistema 310, como se describió anteriormente con respecto al sistema 110 en la realización de la figura 1 o el sistema 210 en la realización de la figura 2. En consecuencia, las entradas al sistema 310 incluyen la entrada 312 de materia prima para la introducción de materia prima que contiene biomasa (por ejemplo, RSU), así como la entrada 314 de gas del prerreactor al reactor y la corriente 344 que contiene hidrógeno (si se usa) para la introducción de alimentaciones gaseosas al prerreactor y el reactor de hidropirólisis, respectivamente. Las entradas opcionales incluyen la entrada 332 de material del lecho y la entrada 352 de catalizador desoxigenante. Las salidas opcionales del sistema 310 incluyen la corriente 342 enriquecida en sólidos (por ejemplo, en el caso del sistema 110 de la Figura 1), así como las salidas 334 de extracción de sólidos, corriente 362 enriquecida con carbón vegetal y salida 354 de extracción del catalizador desoxigenante.

Como se muestra en la figura 3, la corriente 360 de vapor de hidropirólisis purificada, después de la eliminación de sustancialmente todas las partículas de carbón vegetal de la salida del reactor de hidropirólisis, es una salida del sistema 310 que se envía para su procesamiento adicional. Como se describió anteriormente, la corriente 360 de vapor de hidropirólisis purificada generalmente comprende al menos un gas no condensable (por ejemplo, H_2, CO, CO_2 y/o CH_4), vapor de agua y otros vapores condensables que comprenden un producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado. La temperatura de la corriente 360 de vapor de hidropirólisis purificada se puede ajustar (calentar o enfriar) según sea necesario, por ejemplo, utilizando el intercambiador 365 de calor de entrada de la zona de hidroconversión, para obtener las condiciones deseadas en la zona 375 de hidroconversión. El intercambiador 365 de calor de entrada de la zona de hidroconversión puede utilizar un medio de intercambio de calor externo (por ejemplo, agua de refrigeración o vapor de alta presión), un medio de intercambio interno al proceso integrado (por ejemplo, una corriente de alimentación), o una combinación de los mismos. La zona 375 de hidroconversión puede comprender uno o más recipientes de reactor de hidroconversión. De acuerdo con una realización, se usa un recipiente del reactor de hidroconversión simple en la zona 375 de hidroconversión. El recipiente del reactor puede contener un tipo único de catalizador de hidroconversión para convertir, mediante desoxigenación adicional, el producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado en un producto de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo, que puede finalmente ser condensado para proporcionar un líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo que tiene las propiedades descritas anteriormente.

Los catalizadores adecuados para usar en la zona 375 de hidroconversión incluyen aquellos que tienen actividad de hidrotratamiento, como se describió anteriormente, para promover las reacciones de hidrodesoxigenación, descarbonilación y descarboxilación deseadas, cuyas proporciones pueden controlarse de acuerdo con las condiciones de operación particulares (por ejemplo, presión o presión parcial de hidrógeno) utilizado en la zona 375 de hidroconversión, incluyendo uno o más recipientes del reactor de hidroconversión. Dichos catalizadores también se pueden usar para promover la hidrodentrificación, hidrodesulfuración y/o hidrodescloración, según sea necesario para eliminar heteroátomos del producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado, en forma de los gases NH_3, H_2S y/o HCl, que se pueden eliminar del líquido de hidrocarburo completamente desoxigenado mediante separación de fases aguas abajo de una mezcla gaseosa del mismo. La necesidad de eliminar heteroátomos depende en gran medida de las propiedades de la materia prima que contiene biomasa particular que se procesa, incluido el contenido de estos heteroátomos.

De acuerdo con algunas realizaciones, se usa un recipiente del reactor de hidroconversión único en la zona 375 de hidroconversión, que tiene catalizadores con actividad de hidrotratamiento y opcionalmente otras actividades de hidroprocesamiento como se describe anteriormente (por ejemplo, actividades de hidrocraqueo y/o hidroisomerización). Las diferentes actividades se pueden proporcionar con un solo catalizador (por ejemplo, un catalizador que tiene actividad de hidrotratamiento además de actividad de hidrocraqueo en virtud de la introducción de sitios ácidos en el material de soporte). De lo contrario, las diferentes actividades pueden proporcionarse con múltiples catalizadores, que tienen diferentes actividades de hidroprocesamiento como se describe anteriormente, colocados en lechos de catalizador discretos dentro del recipiente del reactor de hidroconversión (por ejemplo, un lecho de catalizador aguas arriba que tiene principalmente actividad de hidrotratamiento, para llevar a cabo un grado deseado de desoxigenación y un lecho aguas abajo de catalizador que tiene principalmente actividad de hidrocraqueo, para reducir el peso molecular del líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo). De lo contrario, las diferentes actividades se pueden proporcionar con múltiples catalizadores dispersos uniformemente en un solo lecho de catalizador, usando una relación de mezcla deseada de los múltiples catalizadores.

De acuerdo con otras realizaciones, la zona 375 de hidroconversión puede comprender dos o más recipientes de reactor de hidroconversión, por ejemplo, colocados en paralelo o en serie, y que contienen catalizadores que tienen diferentes actividades de hidroprocesamiento y que funcionan en diferentes condiciones (por ejemplo, diferentes presiones y/o temperaturas). En una realización particular, un primer recipiente del reactor de hidroconversión que contiene un catalizador que tiene actividad de hidrotratamiento puede colocarse en serie con, y aguas arriba de, un segundo reactor de hidroconversión que contiene un catalizador que tiene actividad de hidrocraqueo. De lo contrario, estos reactores de hidroconversión primero y segundo pueden colocarse en paralelo. Como apreciarán los expertos en la técnica, y beneficiándose del conocimiento obtenido de la presente divulgación, el uso de diferentes catalizadores de hidroprocesamiento en uno o más recipientes de reactor de hidroconversión, dispuestos en diversas configuraciones, se puede adaptar para lograr las características deseadas del líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo, basándose en las propiedades de la materia prima que contiene biomasa particular que se está procesando.

La salida 380 de una zona de hidroconversión (por ejemplo, el efluente o la salida de un reactor de hidroconversión), que contiene una mezcla gaseosa que incluye hidrógeno y otros gases no condensables (por ejemplo, CO, CO_2 y/o CH_4) se puede enfriar utilizando el intercambiador 385 de calor de salida de la zona de hidroconversión, que puede utilizar un medio de intercambio de calor externo (por ejemplo, agua de refrigeración), un medio de intercambio interno al proceso integrado (por ejemplo, una corriente de alimentación), o una combinación de los mismos. El enfriamiento de la salida 380 de la zona de hidroconversión (por ejemplo, la salida de un solo reactor de hidroconversión, o de dos o más de tales reactores, como se describe anteriormente) permite la separación de fases de los componentes de esta corriente en la zona 390 de separación. La zona 390 de separación puede comprender una o más etapas de separación de fases, que se pueden lograr, por ejemplo, usando uno o más separadores flash que operan en serie, o usando una columna empaquetada, y opcionalmente un medio de extracción (por ejemplo, un gas de extracción que fluye), para lograr múltiples etapas de separación líquido-vapor en equilibrio teórico. Debido a las diferencias significativas en la volatilidad relativa entre los componentes de la mezcla gaseosa y los componentes del líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo, la separación usando un solo separador flash o dos separadores flash puede ser suficiente.

De la zona 390 de separación, el líquido 395 de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo se recupera como una fracción condensada o fase líquida, y la mezcla 397 gaseosa se elimina como una fracción no condensada o fase de vapor. Al menos una porción de la mezcla 397 gaseosa separada se introduce en el reformador 370 de vapor, que proporciona una producción neta de hidrógeno que puede reciclarse al sistema 310, a través de la corriente 398 de reciclaje de hidrógeno, para satisfacer algunos o todos los requisitos de hidrógeno de este sistema. El reformador 370 de vapor también genera una cantidad neta de CO_2. La salida del reformador 370 de vapor, o una parte del mismo, se puede enriquecer en hidrógeno (por ejemplo, mediante la eliminación selectiva de CO_2 y/u otros gases) utilizando un equipo de separación adicional (no mostrado), por ejemplo, una unidad de separación de membrana o una unidad de adsorción de presión oscilante (PSA), para proporcionar una corriente de gas que contiene hidrógeno de alta pureza para reciclar al sistema 310. Además, el líquido 395 de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo puede fraccionarse, como se describe anteriormente, usando equipo de separación adicional (no mostrado), por ejemplo, una columna de destilación o una serie de columnas de destilación, para obtener productos líquidos sustancialmente desoxigenados por completo de mayor valor tales como fracciones de hidrocarburos en el intervalo de ebullición de gasolina y/o intervalo de ebullición de combustible diésel.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se exponen como representativos de la presente invención. Estos ejemplos no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención, ya que estas y otras realizaciones equivalentes serán evidentes a la vista de la presente divulgación y las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1: preparación y composición de materia prima de RSU

Aproximadamente 500 gramos de gránulos de RSU de 3.2 mm de diámetro medio, obtenidos de un proveedor comercial de materiales derivados de RSU reciclados, se redujeron de tamaño a partículas que tenían diámetros que variaban de aproximadamente 0.85 mm a 3.35 mm, basándose en el cribado. El contenido de plástico de los RSU fue de aproximadamente el 5 % en peso, que es menos que la mayoría de los tipos de RSU típicos que se envían a los vertederos. Los RSU también contenían otros tipos de materiales no biológicos (por ejemplo, vidrio y metales) que normalmente están contenidos en estos desechos sólidos. El contenido de humedad y cenizas de los RSU, así como algunos análisis elementales, se proporcionan a continuación en la Tabla 1, como medición utilizando métodos de prueba estándar (ASTM).

Tabla 1-Análisis de componentes seleccionados de materia prima de RSU

	Como se recibió	Base libre de humedad
Humedad, %	2.91	
Ceniza (750 °C), %	10.59	10.91

Carbón, %		44.94
Hidrógeno, %		6.27
Nitrógeno, %		0.72
Azufre, %		0.20
Oxígeno, %		36.96

El contenido de cenizas del 10.91 % en peso (base libre de humedad), que se muestra en la Tabla 1, fue considerablemente más alto que el valor correspondiente de 0.21 % en peso para la madera sola (ver la Tabla 2 a continuación). Además, se encontró que los RSU contienen aproximadamente 0.5 % en peso (aproximadamente 5.000 ppm en peso) de cloruro elemental, que también está muy por encima de la cantidad presente en la madera, típicamente en el intervalo de aproximadamente 100-200 ppm en peso. La adición sustancial de cloruro procedente de los RSU plantea importantes obstáculos de procesamiento, en términos del aumento del potencial de corrosión y/o la emisión de gases peligrosos. A modo de comparación, el contenido de humedad y cenizas de una materia prima de madera utilizada en la pirólisis de biomasa, así como los mismos análisis elementales que se proporcionan en la Tabla 1 con respecto a los RSU, se proporcionan a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2-Materia prima de madera, análisis de componentes seleccionados

	Como se recibió	Base libre de humedad
Humedad, %	4.11	
Ceniza (750 °C), %	0.20	0.21
Carbón, %		50.13
Hidrógeno, %		5.83
Nitrógeno, %		0.05
Azufre, %		0.02
Oxígeno, %		43.76

Al menos algunas de las diferencias en las cantidades de carbón elemental (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O) en los RSU en comparación con la madera son atribuibles principalmente a la presencia de plástico. Este material no biológico también afecta las relaciones molares de estos elementos, como se muestra a continuación en la Tabla 3, lo que a su vez afecta la química de la reacción de hidropirólisis. Además, el plástico normalmente se funde en condiciones adecuadas para la hidropirólisis y la hidroconversión de la biomasa, lo que puede provocar el recubrimiento/aglomeración de partículas sólidas (carbón vegetal, catalizador, material de lecho sólido y el propio RSU) presentes en las etapas de procesamiento. Esto afecta negativamente al funcionamiento en lecho fluidizado, ya que se obstaculiza el libre movimiento de las partículas.

Tabla 3-Comparación de proporciones elementales, madera frente a RSU

	Madera	RSU
Relación molar C / H	0.72	0.60
Relación molar C / O	1.53	1.62

Ejemplo 2 - Conversión de materia prima de RSU a través de hidropirolisis e hidroconversión

La materia prima de RSU, que tiene el tamaño de partícula y la composición como se describe en el Ejemplo 1, se probó en una unidad de procesamiento de hidropirólisis a escala piloto, en términos de su capacidad para convertirse en hidrocarburos en el intervalo de ebullición de la gasolina y/o combustible diésel. Las partículas de RSU se transportaron a través de un transportador de tornillo desde una tolva de alimentación hasta el fondo de un recipiente de reactor de hidropirólisis de lecho fluidizado con dimensiones de aproximadamente 3.3 cm i.d. x 76 cm de altura. También se introdujo hidrógeno precalentado en el fondo de este reactor y sirvió como gas fluidizante tanto para las partículas de RSU transportadas como para aproximadamente 200 gramos de catalizador convencional de hidrotratamiento de cobalto/molibdeno (Co/Mo), que se precargó en el recipiente del reactor. El reactor se mantuvo en condiciones de temperatura y presión de aproximadamente 457 °C y 19 barg. La residencia del vapor fue de aproximadamente 1-2 segundos. El carbón vegetal resultante de la hidropirólisis de los RSU permaneció en gran parte dentro del recipiente del reactor, aunque este material también podría haber sido elutriado en condiciones de mayor velocidad de fluidización.

Los vapores generados en el reactor de hidropirólisis se filtraron para capturar cualquier partícula sólida fina en esta corriente de gas, antes del enfriamiento y la introducción de estos vapores en un reactor de hidroconversión del reactor de segunda etapa que contenía aproximadamente 780 gramos de un catalizador de hidrotratamiento níquel-molibdeno (NiMo) convencional en un lecho fijo. La presión del reactor de la segunda etapa se mantuvo sustancialmente igual que la del reactor de hidropirólisis, pero la temperatura de funcionamiento se redujo a aproximadamente 371 °C. El reactor de la segunda etapa sirvió para desoxigenar aún más los vapores condensables derivados de la biomasa producidos a partir de la hidropirólisis. Los vapores que salían del reactor de hidroconversión incluían, por lo tanto, hidrocarburos adecuados para su uso en combustibles de transporte. Estos vapores se enfriaron luego para condensar

un producto líquido de alto valor y productos gaseosos separados, incluidos CO y CO_2. Usando recipientes knockout en serie, los hidrocarburos del producto líquido se separaron en fracciones que contenían material de intervalo de ebullición de gasolina de menor peso molecular y material de intervalo de ebullición de combustible diésel de peso molecular más alto. Los rendimientos del producto de esta prueba, utilizando RSU como materia prima, se calcularon basándose en las cantidades medidas de productos, así como en el análisis de la composición del producto gaseoso. Estos rendimientos se compararon con los obtenidos en una prueba ejecutada en condiciones similares, pero utilizando una materia prima de biomasa pura (madera). Los datos de rendimiento comparativo, basados en el peso de la materia prima, se proporcionan a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4-Datos comparativos de rendimiento (%), RSU frente a madera (humedad, base libre de cenizas)

	Madera	RSU
Carbón vegetal	9 %	9 %
Hidrocarburos en vapores y líquidos C_4^+	30 %	29 %
Agua	38 %	37 %
Vapores C_1-C_3	18 %	15 %
CO y CO_2	13 %	12 %

Sobre una base libre de humedad y cenizas (MAF), los perfiles de rendimiento son casi los mismos para la madera y las materias primas de RSU. Sorprendentemente, por lo tanto, el alto contenido de plásticos, el contenido de cloro y el contenido de cenizas de los RSU no parecen tener un impacto significativo en la química del proceso de hidropirólisis/hidroconversión. Estos resultados indican que, en condiciones de procesamiento adecuadas, es posible convertir materias primas que están mezcladas (es decir, contienen tanto biomasa como no biomasa), contaminadas o de otra manera problemáticas (por ejemplo, que contienen cantidades significativas de vidrio, catalizadores venenosos y/o metales), tales como RSU, hidrocarburos líquidos C_4^+, incluyendo fracciones de gasolina y combustible diésel, con rendimientos económicamente favorables. La reducción marginal en los rendimientos de vapor de C_1-C_3, para la materia prima de RSU en comparación con la madera, puede indicar que los hidrocarburos más pesados se producen preferentemente por conversión de plásticos, en lugar de gases ligeros no condensables.

En base a estos resultados, el uso de las etapas de pretratamiento adecuadas descritas en el presente documento puede ser eficaz para mejorar otros tipos de materias primas iniciales, incluidos los RSU que contienen niveles más altos de plásticos, materiales inertes y catalizadores venenosos. Esto es a pesar del fracaso de los procesos convencionales para lograr resultados satisfactorios y también a pesar del fracaso de las técnicas de pirólisis e hidropirólisis de biomasa para reconocer o contemplar incluso en general el uso de etapas de pretratamiento, incluidos los descritos en este documento, para mejorar materiales de muy bajo valor (por ejemplo, RSU o algas) y hacerlos útiles para el procesamiento en un proceso integrado que comprende las etapas adicionales de hidropirólisis e hidroconversión.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir productos líquidos a partir de una materia prima inicial de residuos sólidos urbanos (RSU) que contiene biomasa, el proceso comprende:

eliminar al menos una porción de plástico en la materia prima inicial para proporcionar una materia prima de RSU que contiene biomasa que tiene un contenido de plástico reducido en relación con la materia prima inicial; e

hidropirolizar la materia prima de RSU que contiene biomasa que tiene el contenido de plástico reducido en un recipiente del reactor de hidropirólisis que contiene hidrógeno y un catalizador desoxigenante, produciendo una salida del reactor de hidropirólisis que comprende al menos un gas no condensable, un producto de hidropirólisis parcialmente desoxigenado y partículas de carbón vegetal,

en la que la materia prima de RSU inicial comprende uno o más de (i) de aproximadamente 5 % a aproximadamente 25 % en peso de tereftalato de polietileno, (ii) de aproximadamente 5 % a aproximadamente 30 % en peso de polietileno de alta densidad (iii) de aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 % en peso de cloruro de polivinilo, (iv) de aproximadamente 10 % a aproximadamente 35 % en peso de polietileno de baja densidad, (v) de aproximadamente 12 % a aproximadamente 40 % en peso de polipropileno, o (vi) de aproximadamente 3 % a aproximadamente 15 % en peso de poliestireno.

2. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende:

eliminar sustancialmente todas las partículas de carbón vegetal de la salida del reactor de hidropirólisis para proporcionar una corriente de vapor purificada del reactor de hidropirólisis que tiene un contenido de carbón vegetal reducido;
hidroconvertir al menos una porción de la corriente de vapor del reactor de hidropirólisis purificada en un recipiente del reactor de hidroconversión que contiene hidrógeno y un catalizador de hidroconversión, produciendo una salida del reactor de hidroconversión; y

recuperar un líquido de hidrocarburo sustancialmente desoxigenado por completo y una mezcla gaseosa de la salida del reactor de hidroconversión,

en el que la salida del reactor de hidroconversión y la mezcla gaseosa incluyen uno o más gases contaminantes generados a partir de la hidrogenación de compuestos que contienen heteroátomos en la materia prima de RSU, el uno o más gases contaminantes seleccionados del grupo que consiste en HCl, H_2S y NH_3, el proceso que comprende además:
eliminar al menos una porción del uno o más gases contaminantes de la salida del reactor de hidroconversión o de la mezcla gaseosa.

3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la materia prima que contiene biomasa comprende cloruro total en una cantidad de 1.000 ppm a 5.000 ppm.

4. El proceso de la reivindicación 2, en el que el uno o más gases contaminantes incluyen HCl y en el que la etapa de eliminar al menos una porción del uno o más gases contaminantes comprende poner en contacto al menos una porción de la salida del reactor de hidroconversión o la mezcla gaseosa con un sorbente sólido que adsorbe HCl.

5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa de hidropirolización se opera con condiciones de alta agitación continua, intermitente, o localizada que reducen la formación de aglomerados de partículas del catalizador desoxigenante.

6. El proceso de la reivindicación 5, en el que las condiciones de alta agitación incluyen el uso continuo, intermitente, o localizado de una velocidad de gas que, en combinación con el tamaño de partícula promedio y la distribución del tamaño de partícula de las partículas del catalizador desoxigenante y aglomerados del mismo en el recipiente del reactor de hidropirólisis, se rompen aglomerados formados de partículas del catalizador desoxigenante.

7. El proceso de la reivindicación 6, en el que las condiciones de alta agitación incluyen el uso intermitente y localizado de una velocidad del gas que excede la velocidad superficial global del gas fluidizante en el recipiente del reactor de hidropirólisis.

8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de eliminar al menos una porción de plástico en la materia prima inicial comprende proporcionar, como al menos una primera fracción, la materia prima de RSU, y además proporcionar una segunda fracción que tiene un contenido de plástico que es más alto, en comparación con el contenido de plástico de la materia prima de RSU.

9. El proceso de la reivindicación 8, que comprende además alimentar por separado la primera y la segunda fracciones al recipiente del reactor de hidropirólisis en ubicaciones separadas.

10. El proceso de la reivindicación 9, en el que la primera fracción se alimenta al recipiente del reactor de hidropirólisis a través de un conjunto de tornillo enfriado, y en el que la segunda fracción se alimenta al recipiente del reactor de hidropirólisis a través de una extrusora calentada.

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los productos líquidos comprenden hidrocarburos en el intervalo de ebullición de gasolina y de combustible diésel.

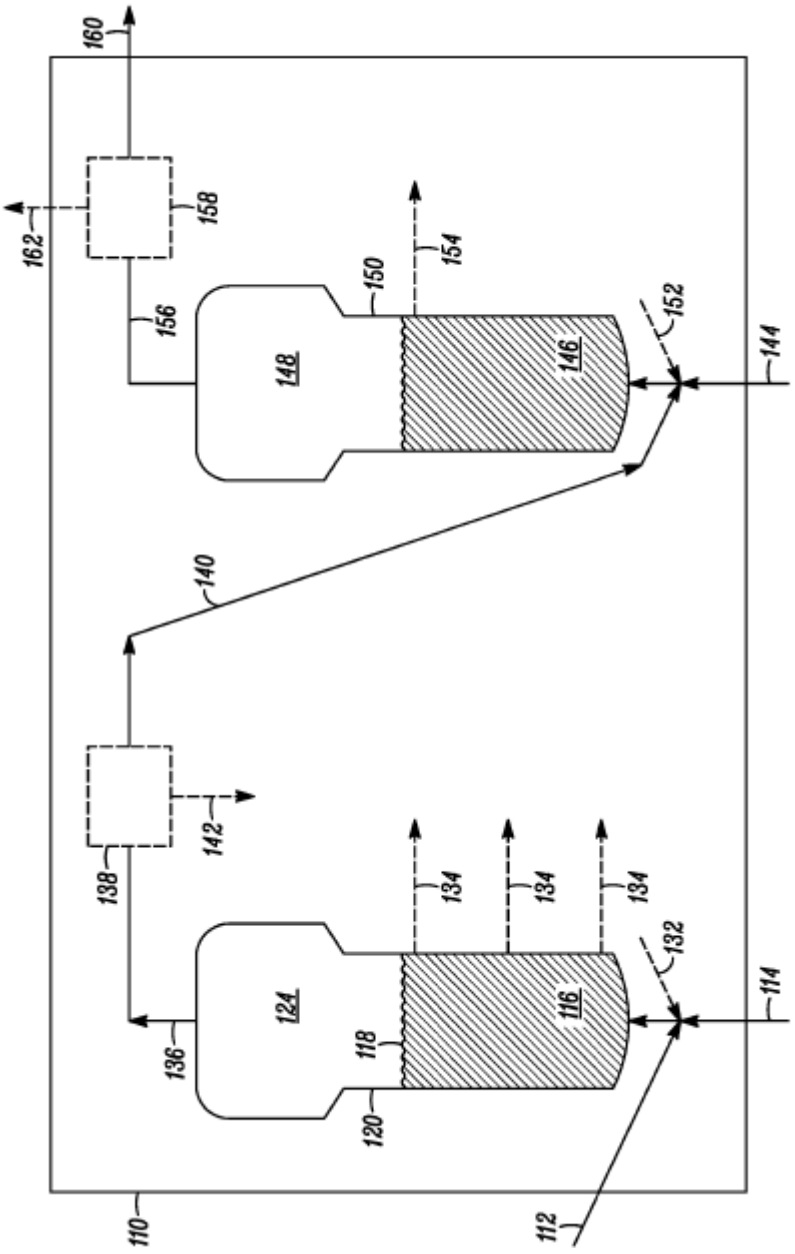

160
162
158
156
148
150
154
152
146
144
140
142
138
134
134
134
132
124
116
118
120
136
114
110
112

FIG. 1

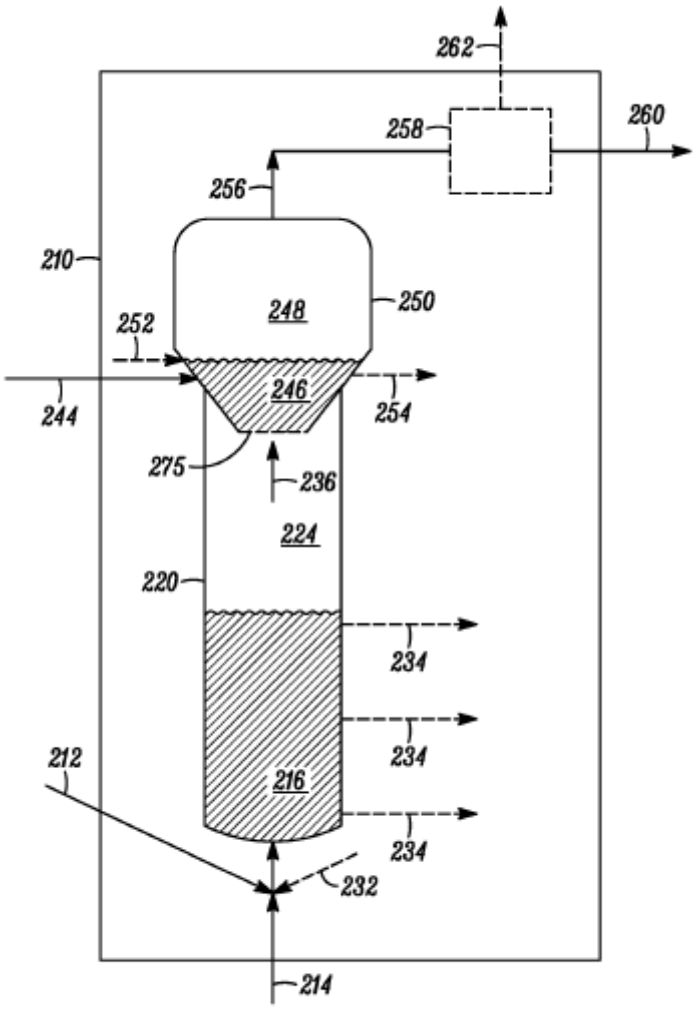

262
258
260
256
210
248
250
252
246
244
254
275
236
224
220
234
234
212
216
234
232
214

FIG. 2

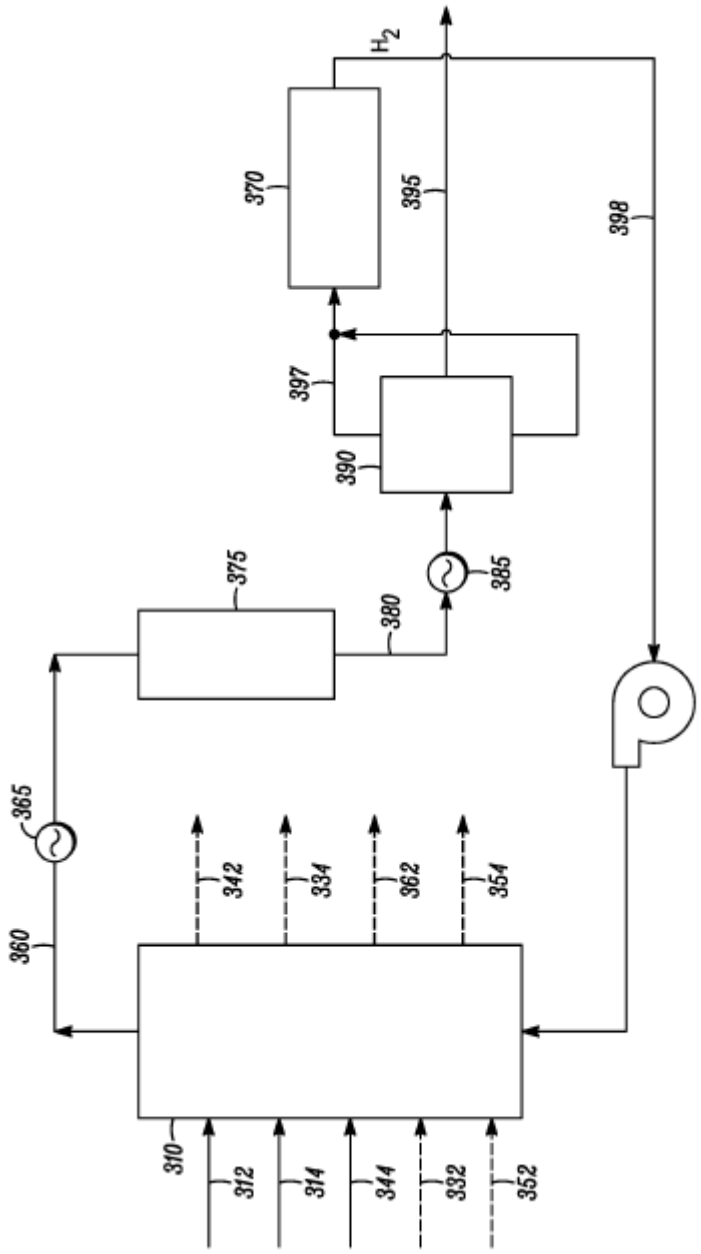

H_2
370
395
398
397
390
385
375
380
365
360
342
334
362
354
310
312
314
344
332
352

FIG. 3