

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 451**

51 Int. Cl.:

C10G 1/00 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)
C10G 51/06 (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01)
C10G 1/06 (2006.01)
C10G 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2020** **PCT/EP2020/025057**
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2020** **WO20160850**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2020** **E 20704395 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2022** **EP 3921387**

54 Título: **Proceso de mejora de hidrocarburos líquidos renovables**

30 Prioridad:

08.02.2019 DK PA201970087

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2023

73 Titular/es:

STEEPER ENERGY APS (100.0%)
Frydenlundsvej 30, Bygn. B, 1.tv
2950 Vedbæk, DK

72 Inventor/es:

IVERSEN, STEEN B.;
GUERRERO, JULIE KATERINE RODRIGUEZ;
ALMAO, PEDRO RAFAEL PEREIRA;
TIBERI, MONICA BARTOLINI;
VACCARI, MARIANNA ISABEL TRUJILLO y
CARBOGNANI, LANTE ANTONIO

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 933 451 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso de mejora de hidrocarburos líquidos renovables

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de la producción de hidrocarburos líquidos renovables a partir de biomasa y/o flujos de residuos en una calidad compatible con la infraestructura existente. En concreto, se refiere a un proceso mejorado de mejora catalítica para producir combustibles o mezclas base renovables compatibles para combustibles de transporte, combustibles de transporte terminados y aceites base renovables para la producción de lubricantes renovables utilizando significativamente menos o sin utilizar hidrógeno y energía externos, es decir, produciendo hidrocarburos líquidos renovables compatibles de una manera más eficiente, económica y ambientalmente sostenible.

Antecedentes de la invención

El cambio climático ha obligado a la sociedad internacional a establecer objetivos ambiciosos de reducción de las emisiones totales de gases de efecto invernadero para lograr un aumento máximo de la temperatura de 2 °C en 2050. La conversión eficiente y económica de los recursos de biomasa y residuos orgánicos en hidrocarburos líquidos constituye una vía clave para reducir la huella de carbono de los hidrocarburos líquidos, por ejemplo, para el sector del transporte.

La licuefacción hidrotérmica y/o solvotérmica ("hydrothermal liquefaction", HTL; "solvothermal liquefaction", STL) son métodos termoquímicos muy eficientes para la conversión de dichos materiales bioorgánicos en un combustible bruto renovable utilizando agua a alta presión y/o disolventes cercanos al punto crítico del agua (218 bares, 374 °C), por ejemplo, a presiones de 150 bares a 400 bares y temperaturas en el intervalo de 300 a 450 °C. En estas condiciones, el agua adquiere propiedades especiales que la convierten en un medio ideal para muchas reacciones químicas, como la conversión de materiales bioorgánicos en combustibles brutos renovables. La licuefacción hidrotérmica es muy eficiente en cuanto a recursos debido a su alta conversión y eficiencia de carbono, ya que todo el material de carbono orgánico (incluidos los biopolímeros recalcitrantes, como la lignina) se convierte directamente en biocombustible renovable. Tiene una eficiencia energética muy alta debido a las bajas pérdidas parásitas y, a diferencia de otros procesos termoquímicos, no se requiere la adición de calor latente, ya que no se requiere el secado o el cambio de fase, es decir, se pueden procesar materiales húmedos. Además, los procesos de licuefacción hidrotérmica y/o solvotérmica permiten amplios procesos de recuperación de calor. El combustible bruto renovable producido tiene muchas similitudes con sus homólogos fósiles y, por lo general, es de una calidad mucho mayor que, por ejemplo, los biocombustibles producidos por pirólisis, que suelen contener una cantidad significativa de heteroátomos, como el oxígeno, así como un alto contenido de agua.

La cantidad y la calidad del combustible bruto renovable producido depende de las condiciones específicas de funcionamiento y del proceso de licuefacción hidrotérmica aplicado, por ejemplo, de parámetros como el material de alimentación, el contenido de materia seca, la presión y la temperatura durante el calentamiento y la conversión, los catalizadores, la presencia de compuestos orgánicos líquidos, las velocidades de calentamiento y enfriamiento, el sistema de separación, etc.

Al igual que en el caso de los combustibles brutos convencionales, el combustible bruto renovable producido a partir de procesos de licuefacción hidrotérmica y/o solvotérmica necesita ser mejorado, antes de que pueda ser utilizado en sus aplicaciones finales, por ejemplo, el uso directo en la infraestructura existente como combustibles "drop-in" o mezclas base. En el caso de los combustibles brutos convencionales, esto se realiza normalmente fraccionando primero los combustibles brutos en fracciones de punto de ebullición específico y, a continuación, tratando las fracciones de punto de ebullición individual mediante procesos catalíticos, como los hidroprocesos, tales como el hidrotratamiento, el hidrocrackeo, el craqueo y la isomerización para proporcionar combustibles de transporte terminados.

Sin embargo, a pesar de que los combustibles brutos renovables producidos se asemejan a sus homólogos fósiles en muchos aspectos, también suelen tener sus propias propiedades, entre ellas:

- Punto de ebullición elevado (escasa volatilidad), elevado índice de acidez total ("Total Acid Number", TAN) y alta viscosidad en comparación con los combustibles fósiles convencionales
- Enorme diferencia en el punto de ebullición con y sin oxígeno
- Mayor contenido de oxígeno que los combustibles fósiles, que da lugar a una mayor liberación de calor durante la mejora, por ejemplo, mediante la hidrogenación catalítica, debido al mayor contenido de oxígeno. De hecho, el calor liberado por masa de heteroátomo es de 2 a 4 veces mayor para la eliminación de oxígeno en comparación con la eliminación convencional de azufre. Por otra parte, el contenido de heteroátomos es de 1 a 2 órdenes de magnitud mayor para los combustibles brutos oxigenados en comparación con el crudo de petróleo. En consecuencia, la liberación de calor durante el hidrotratamiento de este tipo de combustible es unas 20-200 veces mayor que durante la hidrodesulfuración de un alimentación de petróleo. Por lo tanto, existe el riesgo de un aumento rápido y significativo de la temperatura y la consiguiente falta de hidrógeno

alrededor de los sitios activos del catalizador, lo que induce el riesgo de desactivación, coquización y ensuciamiento de los lechos de catalizador, así como el aumento de la caída de presión. Por lo tanto, el diseño del proceso y los protocolos de funcionamiento, incluido el control de las temperaturas, son aspectos importantes del diseño del proceso de mejora.

- 5 • Un contenido de oxígeno mayor que el de los combustibles fósiles se traduce en un mayor consumo de hidrógeno que el de sus homólogos fósiles, lo que afecta directamente no solo a la economía del proceso y a la escala en la que dicho proceso de mejora es económicamente viable, sino también a su huella de carbono, que depende de la fuente de hidrógeno.
- 10 • Los combustibles brutos renovables oxigenados son ricos en compuestos aromáticos y fenólicos, y el carbono Conradson del 15-20 % en peso es elevado en comparación con las alimentaciones convencionales para el hidroprocesamiento. La aromaticidad y, en concreto, el contenido de HAP de la alimentación de un hidrotratador se relaciona con el riesgo de desactivación del catalizador por coquización. Además, los oxigenados y, en particular, los metoxi- y difenoles son precursores del coque. Por ello, es importante controlar la propensión a la coquización durante el proceso de mejora. La acidez del catalizador, incluida la del soporte, facilita la coquización, por lo que es necesario seleccionar cuidadosamente los catalizadores heterogéneos, el esquema de mejora y el protocolo de funcionamiento.
- 15 • El combustible bruto renovable no es totalmente mezclable/compatible con sus homólogos fósiles ni con el combustible parcial o totalmente mejorado resultante, por ejemplo, del tratamiento catalítico con hidrógeno.
- 20 • Los combustibles brutos renovables tienen un bajo contenido en azufre cuando se producen a partir de fuentes de materia prima carbonácea con bajo contenido en azufre, como muchas materias primas lignocelulósicas. Esto debe tenerse en cuenta tanto en el diseño del proceso de mejora como en el protocolo de funcionamiento y en el diseño del catalizador heterogéneo.

Estas propiedades distintas deben tenerse en cuenta en el proceso de mejora.

Objetivo de la invención

- 25 Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso mejorado para mejorar combustibles renovables que contienen oxígeno, solucionando parcial o totalmente los problemas y desventajas descritos anteriormente, es decir, un proceso más eficiente, económico y sostenible, por ejemplo, utilizando significativamente menos o sin utilizar hidrógeno externo en comparación con la técnica anterior y/o teniendo una menor huella de carbono y/o siendo más estable y económico que los procesos de la técnica anterior.

30 Descripción de la invención o sumario de la invención

Según la invención, los objetivos se cumplen mediante un proceso catalítico para mejorar un combustible bruto renovable producido a partir de biomasa y/o residuos que comprende:

- a. Proporcionar un combustible bruto renovable y presurizarlo hasta una presión en el intervalo de 60 a 150 bares,
- 35 b. Poner en contacto el combustible bruto renovable presurizado con hidrógeno y al menos un catalizador heterogéneo contenido en una primera zona de reacción a una velocidad espacial másica por hora (WHSV) en el intervalo de 0,1 a 2,0 h⁻¹ y a una temperatura en el intervalo de 150 °C a 360 °C, proporcionando así un combustible bruto renovable parcialmente mejorado;
- 40 c. Separar el combustible bruto renovable parcialmente mejorado procedente de la primera zona de reacción en una fracción de combustible renovable pesado parcialmente mejorado; una fracción de combustible renovable ligero parcialmente mejorado; una corriente de agua y una corriente de gas del proceso;
- 45 d. Introducir la fracción de combustible pesado renovable separada y parcialmente mejorada y el gas del proceso separado en una segunda zona de reacción que comprende al menos dos reactores dispuestos en paralelo y que están adaptados para funcionar en un primer y un segundo modo de funcionamiento, comprendiendo los reactores un catalizador o catalizadores heterogéneos de doble funcionamiento capaces de realizar una reacción de craqueo catalítico con vapor en un primer modo de funcionamiento o una reacción de reformado con vapor en un segundo modo de funcionamiento, donde la fracción de combustible pesado renovable parcialmente mejorada procedente de la primera zona de reacción se pone en contacto con el catalizador heterogéneo de doble funcionamiento y vapor a una presión de 10 a 150 bares y a una
- 50 temperatura de 350 °C a 430 °C, con lo que se lleva a cabo un craqueo catalítico con vapor del combustible pesado renovable parcialmente mejorado en los reactores en el primer modo de funcionamiento, proporcionando así una fracción de combustible pesado renovable más mejorada, mientras que el gas del proceso separado procedente de la primera zona de reacción se pone en contacto con el catalizador de doble funcionamiento y vapor a una presión de 0,1 a 10 bares y a una temperatura de 350 a 600 °C en los reactores

en el segundo modo de funcionamiento y se pone en contacto con el catalizador de doble funcionamiento, produciendo así un gas enriquecido con hidrógeno;

e. Separar la fracción de combustible renovable pesado mejorada del reactor de craqueo catalítico con vapor en al menos una fracción de combustible renovable ligero, una fracción de combustible renovable pesado, un gas del proceso rico en hidrógeno y una fase acuosa;

f. Separar el hidrógeno del gas enriquecido en hidrógeno de la zona de craqueo catalítico con vapor y/o del reformado catalítico con vapor y reciclarlo a la primera zona de reacción;

g. Alternar los reactores entre el primer modo de funcionamiento y el segundo modo de funcionamiento a intervalos de tiempo predeterminados, permitiendo así la regeneración del catalizador heterogéneo para el craqueo catalítico con vapor en el primer modo de funcionamiento mientras se lleva a cabo la reacción de reformado con vapor de los hidrocarburos contenidos en el gas del proceso en el segundo modo de funcionamiento.

De este modo, se proporciona un proceso significativamente más simple que requiere menos o no requiere hidrógeno externo que los procesos de la técnica anterior y, por lo tanto, es más eficaz y económico y ambientalmente sostenible que los procesos de la técnica anterior.

El documento WO2018/011189 divulga un proceso para producir combustibles renovables mejorados a partir de materiales carbonáceos renovables. El documento US2010/256428 se refiere a un proceso integrado para transformar termoquímicamente biomasa en combustibles líquidos de alta calidad. El documento WO2018/069794 se refiere a la producción de productos químicos de alto valor, como olefinas e hidrocarburos aromáticos, a partir de plásticos mixtos mediante procesos que incluyen la pirólisis, y el craqueo con corriente de gases y el craqueo con corriente de líquidos.

Las realizaciones y los efectos ventajosos de la presente invención se presentan en la siguiente descripción detallada de la invención.

A lo largo de este documento, la expresión y el término "que comprende" o "comprende" no excluyen otros posibles elementos o etapas. Asimismo, la mención de referencias como "un" o "una", etc., no debe interpretarse como una exclusión de una pluralidad.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una realización de un proceso continuo para la producción de combustible bruto renovable según la presente invención.

La figura 2 muestra una realización preferida de un proceso de mejora catalítica para mejorar un combustible bruto renovable según la presente invención que comprende una primera zona de reacción para producir un combustible renovable parcialmente mejorado y una segunda zona de reacción que comprende dos modos de funcionamiento de los reactores.

La figura 3 muestra los modos de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción según una realización preferida de la presente invención con más detalles.

La figura 4 muestra una realización ventajosa de un proceso catalítico para mejorar el combustible renovable que comprende además una tercera zona de reacción para tratar los productos ligeros procedentes de la primera zona de reacción y de la segunda zona de reacción.

La figura 5 muestra los resultados experimentales de las pruebas de selección para la optimización de las condiciones de funcionamiento en la primera zona de reacción, como se describe en el ejemplo 1.

La figura 6 muestra un espectro FTIR del combustible bruto renovable y del combustible renovable parcialmente mejorado después de la primera zona de reacción.

La figura 7 muestra los resultados de una prueba de rendimiento y estabilidad continuada del catalizador heterogéneo en la primera zona de reacción durante 55 días.

La figura 8 muestra los resultados de una prueba de rendimiento y estabilidad continua de un catalizador heterogéneo en el primer modo de funcionamiento para dos combustibles parcialmente mejorados de diferente calidad.

La figura 9 muestra la composición del producto gaseoso procedente del primer modo de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción a dos temperaturas y velocidades espaciales máximas por hora (WHSV).

La figura 10 muestra fotos de microscopía del combustible mejorado procedente del primer modo de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción a diferentes temperaturas de funcionamiento.

5 La figura 11 muestra el balance de hidrógeno expresado como la relación entre la cantidad de hidrógeno contenida en la corriente de producto gaseoso tras el reformado con vapor en el segundo modo de funcionamiento de los reactores de la segunda zona de reacción y la cantidad de hidrógeno consumida por las reacciones en la primera zona de reacción en función de la temperatura de funcionamiento y de la relación molar vapor/carbono.

10 La figura 12 muestra el balance de hidrógeno expresado como la relación entre la cantidad de hidrógeno contenida en la corriente de producto gaseoso tras el reformado con vapor en el segundo modo de funcionamiento de los reactores de la segunda zona de reacción y la cantidad de hidrógeno consumida por las reacciones en la primera zona de reacción, en función de la presión de funcionamiento.

Descripción de una realización ventajosa de la invención

15 La figura 1 muestra una realización de un proceso de producción continuo para producir un combustible bruto renovable que contiene oxígeno, producido a partir de materiales carbonáceos, como la biomasa.

20 Como se muestra en la figura 1, el material carbonáceo se somete primero a una etapa de pretratamiento. El pretratamiento está diseñado para convertir el material carbonáceo en una mezcla de alimentación bombeable y, por lo general, incluye medios para la reducción del tamaño del material carbonáceo y la suspensión del material carbonáceo con otros ingredientes como el agua, catalizadores y otros aditivos, como compuestos orgánicos, en la mezcla de alimentación.

La mezcla de alimentación se presuriza hasta una presión de al menos 150 bares y hasta aproximadamente 400 bares antes de calentarla a una temperatura de aproximadamente 300 a 450 °C.

25 La mezcla de alimentación se mantiene generalmente en estas condiciones durante el tiempo suficiente para la conversión del material carbonáceo, por ejemplo, durante un período de 5 a 30 minutos, antes de que se enfríe y se expanda a temperatura ambiente.

La mezcla de alimentación convertida se separa además en al menos una fase gaseosa, una fase de combustible bruto renovable que contiene oxígeno y una fase acuosa con compuestos orgánicos hidrosolubles, así como sales disueltas como catalizadores homogéneos y, en algún momento, partículas en suspensión. La separación puede realizarse por separación gravimétrica de fases o por otros medios adecuados, como la centrifugación.

30 El combustible bruto renovable que contiene oxígeno entra en la parte de mejora del proceso según la presente invención.

La figura 2 muestra una realización ventajosa de un proceso catalítico para mejorar un combustible bruto renovable producido a partir de biomasa y/o residuos según la presente invención que comprende:

35 a. Proporcionar un combustible bruto renovable y presurizarlo hasta una presión en el intervalo de 60 a 150 bares,

b. Poner en contacto el combustible bruto renovable presurizado con hidrógeno y al menos un catalizador heterogéneo contenido en una primera zona de reacción a una velocidad espacial másica por hora (WHSV) en el intervalo de 0,1 a 2,0 h.⁻¹ y a una temperatura en el intervalo de 150 °C a 360 °C, proporcionando así un combustible bruto renovable parcialmente mejorado;

40 c. Separar el combustible bruto renovable parcialmente mejorado procedente de la primera zona de reacción en una fracción de combustible renovable pesado parcialmente mejorado; una fracción de combustible renovable ligero parcialmente mejorado; una corriente de agua y una corriente de gas del proceso;

45 d. Introducir la fracción de combustible pesado renovable separada y parcialmente mejorada y el gas del proceso separado en una segunda zona de reacción que comprende al menos dos reactores dispuestos en paralelo y que están adaptados para funcionar en un primer y un segundo modo de funcionamiento, comprendiendo los reactores un catalizador o catalizadores heterogéneos de doble funcionamiento capaces de realizar una reacción de craqueo catalítico con vapor en un primer modo de funcionamiento o una reacción de reformado con vapor en un segundo modo de funcionamiento, donde la fracción de combustible pesado renovable parcialmente mejorada procedente de la primera zona de reacción se pone en contacto con el catalizador heterogéneo de doble funcionamiento y vapor a una presión de 10 a 150 bares y a una temperatura de 350 °C a 430 °C, con lo que se lleva a cabo un craqueo catalítico con vapor del combustible pesado renovable parcialmente mejorado en los reactores en el primer modo de funcionamiento, proporcionando así una fracción de combustible pesado renovable más mejorada, mientras que el gas del proceso separado procedente de la primera y/o segunda zona de reacción se pone en contacto con el

catalizador de doble funcionamiento y vapor a una presión de 0,1 a 10 bares y a una temperatura de 350 a 600 °C en los reactores en el segundo modo de funcionamiento y se pone en contacto con el catalizador de doble funcionamiento, produciendo así un gas enriquecido con hidrógeno;

5 e. Separar la fracción de combustible renovable pesado mejorada del reactor de craqueo catalítico con vapor en al menos una fracción de combustible renovable ligero, una fracción de combustible renovable pesado, un gas del proceso rico en hidrógeno y una fase acuosa;

f. Separar el hidrógeno del gas enriquecido en hidrógeno de la zona de craqueo catalítico con vapor y/o del reformado catalítico con vapor y reciclarlo a la primera zona de reacción;

10 g. Alternar los reactores entre el primer modo de funcionamiento y el segundo modo de funcionamiento a intervalos de tiempo predeterminados, permitiendo así la regeneración del catalizador heterogéneo para el craqueo catalítico con vapor en el primer modo de funcionamiento mientras se lleva a cabo la reacción de reformado con vapor de los hidrocarburos contenidos en el gas del proceso en el segundo modo de funcionamiento.

Combustible bruto renovable

15 El contenido de oxígeno del combustible bruto renovable suministrado está generalmente en el intervalo del 3 al 20 % en peso, tal como en el intervalo del 3 al 15 % en peso. Preferentemente, el contenido de oxígeno del combustible bruto renovable está en el intervalo del 4 al 13 % en peso, tal como del 5 al 12 % en peso.

20 El contenido de humedad del combustible bruto renovable es generalmente inferior al 2,0 % en peso, tal como inferior al 1,5 % en peso. Preferentemente, el contenido de agua del combustible renovable es inferior al 1,0 % en peso, tal como inferior al 0,5 % en peso. Aún más preferentemente, el contenido de humedad del combustible bruto renovable es inferior al 0,3 % en peso, tal como inferior al 0,1 % en peso.

25 El índice de acidez total (TAN) del combustible bruto renovable está generalmente en el intervalo de 4 a 80 mg KOH/g de combustible, tal como en el intervalo de 4 a 70 mg/g. Las realizaciones preferidas incluyen aplicaciones en las que el TAN está en el intervalo de 5 a 60 mg KOH/g de combustible, tal como en el intervalo de 5 a 50 mg KOH/g de combustible.

30 En muchas aplicaciones de la presente invención, la fracción del combustible bruto renovable que contiene oxígeno proporcionado y que tiene un punto de ebullición inferior a 350 °C es inferior al 70 % en peso, por ejemplo, inferior al 60 % en peso. Sin embargo, otras realizaciones preferidas incluyen aplicaciones en las que la fracción del combustible bruto renovable que contiene oxígeno proporcionado y que tiene un punto de ebullición inferior a 350 °C es inferior al 50 % en peso, por ejemplo, inferior al 40 % en peso.

35 La fracción del combustible bruto renovable que contiene oxígeno proporcionado y que tiene un punto de ebullición de más de 450 °C es generalmente superior al 10 % en peso, por ejemplo, superior al 20 % en peso. Las realizaciones preferidas incluyen aplicaciones en las que la fracción del combustible bruto renovable que contiene oxígeno proporcionado y que tiene un punto de ebullición inferior a 450 °C es superior al 30 % en peso, por ejemplo, superior al 40 % en peso.

En muchas realizaciones de la invención, el combustible bruto renovable que contiene oxígeno proporcionado en la etapa a tiene un contenido de productos aromáticos de al menos el 20 % en peso o de al menos el 30 % en peso; en concreto en el intervalo de aproximadamente el 20 al 70 % en peso, como en el intervalo de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso.

40 La relación H/C del combustible renovable es relativamente baja en comparación con otros combustibles brutos renovables producidos a partir de muchos materiales carbonáceos importantes, como los materiales lignocelulósicos. A menudo, la relación H/C del combustible bruto renovable es inferior a 1,6, por ejemplo, inferior a 1,5. En otras aplicaciones, la relación H/C del combustible bruto renovable es inferior a 1,4, por ejemplo, inferior a 1,3.

45 La concentración de productos inorgánicos en el combustible bruto renovable, en una realización preferida de la presente invención, puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 ppm en peso a aproximadamente 1000 ppm en peso, tal como en el intervalo de 1 ppm en peso a aproximadamente 600 ppm en peso; preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 ppm en peso a aproximadamente 400 ppm en peso, tal como en el intervalo de aproximadamente 1 ppm en peso a aproximadamente 300 ppm en peso; aún más preferentemente en el intervalo de 1 ppm en peso a aproximadamente 200 ppm en peso, tal como en el intervalo de aproximadamente 1 ppm en peso a aproximadamente 100 ppm en peso.

50 El contenido de azufre del combustible bruto renovable según la presente invención es a menudo inferior o igual al 0,5 % en peso, como por ejemplo inferior al 0,3 % en peso. En muchas realizaciones según la presente invención, el contenido de azufre del combustible renovable es inferior o igual al 0,2 % en peso, como por ejemplo inferior al 0,1 % en peso. Otras realizaciones preferidas incluyen el combustible bruto renovable que contiene oxígeno, cuyo contenido de azufre es inferior al 0,05 % en peso, por ejemplo, inferior al 0,01 % en peso.

El contenido de nitrógeno del combustible bruto renovable que contiene oxígeno, en algunas realizaciones preferidas, está en el intervalo del 0,01 al 7 % en peso, como en el intervalo del 2,0 al 6,5 % en peso.

5 El combustible bruto renovable proporcionado puede producirse a partir de una amplia gama de biomásas y materiales de desecho mediante técnicas, como la licuefacción hidrotérmica o solvotérmica, y mediante técnicas de pirólisis avanzadas, como el reformado termocatalítico (<http://www.susteen-tech.com/overview.html>) y la pirólisis rápida seguida de hidrorreformación, como proponen Radlein *et al.* (documento US 9.896.390).

Primera zona de reacción

10 La temperatura de funcionamiento, la presión de funcionamiento, el catalizador heterogéneo y la velocidad espacial por hora del líquido de la primera zona de reacción se seleccionan, según la invención, en general para reducir el contenido de compuestos oxigenados reactivos, como los ácidos carboxílicos y aminoácidos, las cetonas, los aldehídos, los alcoholes, los fenoles, etc. y/o los compuestos insaturados (olefinas) y/o los compuestos aromáticos y/o los metales del combustible bruto renovable. Estos compuestos reactivos pueden causar problemas de polimerización/formación de gomas, coquización y obstrucción de los lechos de los catalizadores y/o de desactivación del catalizador si las reacciones no se gestionan y controlan adecuadamente. Por lo tanto, la velocidad de las reacciones debe ser cuidadosamente gestionada y controlada.

15 Por lo tanto, la primera zona de reacción según la presente invención es donde la primera zona de reacción comprende una zona de estabilización para reducir y/o eliminar la cantidad de especies reactivas, tales como aldehídos y/o cetonas y/u otros compuestos oxigenados y/o compuestos insaturados y/o compuestos aromáticos y/o elementos inorgánicos, tales como compuestos metálicos, reduciendo así la polimerización y/o la coquización y/o el envenenamiento durante el calentamiento y protegiendo así los catalizadores corriente abajo frente a la obstrucción y al envenenamiento. De este modo, se reduce el periodo de inactividad y se prolonga la vida útil del catalizador, por lo que se consigue un proceso más eficaz y económico.

20 La presión de funcionamiento en la primera zona de reacción puede ser de al menos 60 bares, tal como una presión de funcionamiento en la primera zona de reacción de al menos 70 bares; preferentemente, la presión de funcionamiento en la primera zona de reacción es de al menos 80 bares, tal como una presión de funcionamiento en la primera zona de reacción de al menos 90 bares;

25 Además, según una realización preferida de la invención, la presión de funcionamiento en la primera zona de reacción puede ser inferior a 200 bares, tal como una presión de funcionamiento en la primera zona de reacción inferior a 180 bares; preferentemente, la presión de funcionamiento de la primera y/o segunda zona de reacción es inferior a 150 bares, tal como inferior a 120 bares.

30 En una realización ventajosa, la presión de funcionamiento de la primera zona de reacción está en el intervalo de 70 bares a 130 bares, como por ejemplo en el intervalo de 80 a 110 bares.

35 La temperatura de funcionamiento en la primera zona de reacción depende del catalizador o catalizadores específicos y de la presión de hidrógeno utilizados en la primera zona de reacción. El límite inferior de la temperatura de funcionamiento en la primera zona de reacción se selecciona generalmente para que las reacciones deseadas se produzcan a una velocidad razonable sin que se agote el hidrógeno en la superficie, lo que puede provocar la coquización, mientras que el límite superior se selecciona para evitar una coquización excesiva.

40 El límite superior de la temperatura de funcionamiento de dicho primer reactor de la zona de reacción 1 se selecciona generalmente para evitar una coquización excesiva. Por lo tanto, en muchas realizaciones, la temperatura de entrada a la primera zona de reacción es inferior a 360 °C, por ejemplo, inferior a 350 °C, preferentemente inferior a 340 °C, por ejemplo, inferior a 330 °C.

45 El límite inferior de la temperatura de funcionamiento de dicho primer reactor de la zona de reacción 1 puede ser, según la invención, superior a 200 °C, tal como una temperatura de funcionamiento de la primera zona de reacción 1 de al menos 270 °C; preferentemente, la temperatura de la primera zona de reacción es de al menos 280 °C. De forma ventajosa, la temperatura de funcionamiento de la primera zona de reacción está en el intervalo de 260 a 350 °C, tal como en el intervalo de 280 a 350 °C.

La temperatura de entrada del combustible bruto renovable antes de la etapa de presurización, en una realización preferida, está en el intervalo de 80 a 150 °C, tal como en el intervalo de 100 a 130 °C.

50 El calentamiento desde la temperatura de entrada del combustible bruto renovable presurizado hasta la temperatura de funcionamiento puede ser suministrado en su totalidad mediante el calentamiento del combustible bruto renovable presurizado en un intercambiador de calor externo. Sin embargo, en muchas realizaciones ventajosas de la presente invención, al menos una parte del calor necesario para alcanzar la temperatura de funcionamiento en la zona de reacción 1 se proporciona en los reactores. En una realización preferida de la invención, la temperatura de entrada del combustible bruto renovable a la primera zona de reacción es sustancialmente la misma que la temperatura previa a la etapa de presurización, y sustancialmente todo el calentamiento hasta la temperatura de funcionamiento se realiza en los reactores de la primera zona de reacción.

Las reacciones de hidrogenación en la primera zona de reacción son muy exotérmicas, es decir, dichas reacciones generan calor. Por lo tanto, la temperatura de salida desde los reactores es generalmente más alta que la temperatura de entrada, y al menos parte del calor para calentar el combustible renovable hasta las temperaturas de funcionamiento deseadas en la zona de reacción puede ser generado por las reacciones en la zona.

- 5 A menudo, el combustible bruto renovable en la primera zona de reacción es muy reactivo debido al contenido relativamente alto de oxígeno. No se desea una actividad demasiado elevada del catalizador heterogéneo en la primera zona de reacción, ya que la superficie del catalizador puede agotarse y dar lugar a depósitos. Además, una actividad demasiado elevada del catalizador heterogéneo en la primera parte de la primera zona reactiva puede conducir a la desactivación del catalizador/pérdida de superficie específica debido a la generación de puntos calientes de la reacción exotérmica que aparecen durante dicho proceso de mejora en la primera zona de reacción.

10

Por lo tanto, según aspectos de la presente invención, la actividad de los catalizadores heterogéneos en la primera zona de reacción se selecciona de manera que tenga una actividad relativamente baja inicialmente y se incrementa gradualmente a través de la primera zona de reacción. De este modo, se mejora el control de la velocidad de reacción y el perfil de temperatura y se evitan los puntos calientes.

- 15 La primera zona de reacción, según la presente invención, puede comprender al menos 2 reactores. Una realización ventajosa es aquella en la que la primera zona de reacción comprende más de un catalizador heterogéneo y en la que las velocidades de reacción se controlan graduando el lecho o lechos de catalizador de manera que la actividad del catalizador vaya aumentando durante la primera zona de reacción. De este modo, se obtiene un mejor control del aumento de temperatura de las reacciones exotérmicas y de la consiguiente desactivación del catalizador y de la coquización debida a la falta de hidrógeno. Mediante el control de las velocidades de reacción de esta manera se consigue además que el producto y la alimentación sean totalmente miscibles en cualquier punto de la primera zona de reacción, con lo que se evita el riesgo de obstrucción del reactor debido a que se depositan partes del combustible por incompatibilidad entre la alimentación entrante y el producto de la reacción.

- 20
- 25 Generalmente, los catalizadores heterogéneos en la primera zona de reacción comprenden uno o más catalizadores de hidrotratamiento, hidroprocesamiento, hidrocrackeo, hidrogenación, hidrodesaromatización, hidrodesmetalización y/o hidroisomerización.

- 30 Las formas preferidas de los catalizadores heterogéneos según muchos aspectos de la presente invención incluyen catalizadores heterogéneos en forma sulfurada, en forma reducida y/o en forma de carburo y/o en forma de carbonato y/o en forma de nitrato y/o en forma de fosfuro y/o en forma de fosfato y/o en forma de boruro y/o en forma de óxido y/o en forma de hidróxido y/o en forma de sulfato o sus combinaciones.

- 35 Una realización ventajosa es aquella en la que la primera zona de reacción comprende una zona de estabilización que comprende un catalizador heterogéneo con una actividad relativamente baja y una estructura de poros abierta, por ejemplo, un alto volumen de poros con muchos poros en el intervalo de tamaño macro- y mesoporoso para garantizar la accesibilidad de la composición de combustible junto con una gran capacidad de almacenamiento de metales y metaloides. De este modo, se produce una hidrodesmetalización en paralelo a las reacciones de hidrodesoxigenación, lo que protege a los catalizadores heterogéneos más activos utilizados corriente abajo.

- 40 El catalizador en la zona de estabilización se selecciona a menudo para que sea menos activo que en el reactor catalítico posterior, con el fin de obtener unos perfiles de temperatura y prerreacción controlados y para garantizar que la alimentación entrante y los productos no sean demasiado diferentes en una posición determinada de la zona de reacción.

- En una realización preferida, el catalizador heterogéneo de la zona de estabilización de la primera zona de reacción es un catalizador agotado procedente de los catalizadores más activos de los reactores posteriores de la primera y/o segunda zona de reacción.

- 45 En otra realización preferida, puede obtenerse una menor actividad diluyendo el catalizador con un material inerte, como el carburo de silicio.

En otra realización ventajosa, se aplica una combinación de dilución y catalizadores con diferentes actividades.

La velocidad espacial másica por hora (WHSV) en dicha zona de estabilización, según muchos aspectos de la invención, está en el intervalo de 0,1 a 1,5 horas.⁻¹, tal como de 0,2 a 1,0 horas.⁻¹. Preferentemente, la velocidad espacial másica por hora (WHSV) en la zona de estabilización está en el intervalo de aproximadamente 0,2 a 0,5 horas.⁻¹.

- 50 Las formas preferidas de los catalizadores heterogéneos utilizados en la primera zona de reacción, según muchos aspectos de la presente invención, incluyen catalizadores heterogéneos en forma sulfurada, reducida y/o en forma de carburo y/o en forma de carbonato y/o en forma de nitrato y/o en forma de fosfuro y/o en forma de fosfato y/o en forma de boruro y/o en forma de borato y/o en forma de óxido y/o en forma de hidróxido y/o en forma de sulfato o sus combinaciones.

Una realización preferida de la invención es cuando el catalizador heterogéneo en la primera zona de reacción y/o la segunda zona de reacción comprende uno o más elementos seleccionados del grupo de Fe, Ni, Co, Mo, Cr, W, Ce, Ru, Rh, Pd, Pt, V, Cu, Au, Zr, Ti, B, Bi, Nb, Na, K sostenidos por una estructura de soporte.

- 5 Otra realización preferida de la invención es cuando los catalizadores heterogéneos en la primera zona de reacción y/o la segunda zona de reacción según la presente invención son un catalizador bimetalico o trimetalico sostenido por una estructura de soporte.

Una realización ventajosa de la invención es cuando los catalizadores heterogéneos bimetalicos o trimetalicos y/o los elementos catalizadores en la primera zona de reacción y/o en la segunda zona de reacción comprenden:

- 10 a. Uno o dos metales seleccionados del grupo VIII B de la tabla periódica, tales como uno o dos metales seleccionados del grupo de Fe, Co, Ni, Ru, sostenidos por una estructura de soporte, y
- b. Uno o más elementos seleccionados del grupo VIB de la tabla periódica, como uno o dos metales seleccionados del grupo de Cr, Mo, W,
- 15 c. Una estructura de soporte para dichos catalizadores o elementos catalizadores seleccionada del grupo de que consiste en alúmina, tal como γ -alúmina o δ -alúmina, γ -alúmina estabilizada con Si, sílice, silicato y aluminosilicato, tal como MCM-41 silicoaluminofosfatos (SAPO), aerogirina, caolín, gel de sílice, óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de cerio, hidrotalcita, escandio, itrio, iterbio, carbono, tal como carbono activado o coque de petróleo, lodo rojo, zeolitas o sus combinaciones.

En una realización preferida según la presente invención, el catalizador heterogéneo en la primera zona de reacción puede comprender además uno o más elementos seleccionados entre Ce, Ti, Zr, B, Bi, Cu, Na, K, Mg.

- 20 Generalmente, se prefiere que la acidez de dicha estructura de soporte sea de baja a moderada para minimizar las reacciones no deseadas, como las reacciones de formación de coque y/o de polimerización. En algunas aplicaciones de la presente invención, el número de sitios ácidos en el soporte del catalizador puede reducirse haciendo reaccionar los sitios ácidos con una base adecuada, como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, antes del secado.

- 25 Las realizaciones ventajosas de la presente invención incluyen estructuras de soporte que comprenden Ce. Se ha comprobado que el Ce reduce la formación de coque y permite mayores cargas de elementos catalizadores activos.

El catalizador de la primera zona de reacción puede comprender otros elementos en cantidades mínimas.

- Entre los soportes particularmente preferidos para su uso en dicha primera zona de reacción según la presente invención se incluyen soportes de alúmina, como γ -alúmina o δ -alúmina, sílice, alúmina estabilizada, silicato y aluminosilicato, como MCM-41, silicoaluminofosfatos (SAPO), aerogirina, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de titanio, carbono activado y hidrotalcita y sus combinaciones.

- Además, algunos de los compuestos del combustible bruto renovable que contiene oxígeno comprenden moléculas relativamente grandes, en el intervalo de hasta 50-100 nm. Dichas moléculas son demasiado grandes para penetrar en los poros más pequeños de algunos soportes de catalizadores de alta superficie específica disponibles en el mercado, y pueden provocar la desactivación del catalizador debido a la obstrucción de los poros. Además,
- 35 demasiados poros pequeños conducen a una producción excesiva de gas a partir de compuestos más ligeros y, por tanto, reducen el rendimiento de los productos deseados.

Por lo tanto, según una realización de la presente invención, la estructura de soporte para el catalizador heterogéneo tiene pocos microporos con un tamaño de poro inferior a 20 ángstrom, una gran cantidad de mesoporos en el intervalo de 20 a 500 ángstrom y algunos macroporos con un tamaño de poro superior a 500 ángstrom.

- 40 Una realización preferida de la presente invención comprende una estructura de soporte para el catalizador heterogéneo que tiene un tamaño de poro promedio, medido por porosimetría de Hg y/o adsorción de N_2 a 77 K, en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 10000 ángstrom, tal como en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 1000 ángstrom, preferentemente dicho tamaño de poro promedio de la estructura de soporte del catalizador heterogéneo en la primera zona de reacción está en el intervalo de
- 45 aproximadamente 30 a aproximadamente 500 ángstrom, tal como en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 ángstrom.

- Otra realización preferida de la presente invención comprende una estructura de soporte para el catalizador heterogéneo que tiene una superficie BET medida por adsorción de N_2 a 77K en el intervalo de 20 a aproximadamente 500 m^2/g , tal como en el intervalo de 20 a 250 m^2/g , preferentemente el soporte tiene una superficie específica (BET)
- 50 en el intervalo de 30 a 150 m^2/g , tal como en el intervalo de 40 a 120 m^2/g , incluso más preferentemente el soporte tiene una superficie específica (BET) en el intervalo de 60 a 120 m^2/g , tal como en el intervalo de 60 a 100 m^2/g .

La densidad de poros de la estructura de soporte para el catalizador heterogéneo, medida por adsorción de N_2 a 77K, está generalmente en el intervalo de 0,3 a 0,9 ml/g , como en el intervalo de 0,4 a 0,85 ml/g , preferentemente la densidad de poros está en el intervalo de 0,4 a 0,65 ml/g , como en el intervalo de 0,45 a 0,6 ml/g .

El hidrógeno se añade generalmente al combustible bruto renovable después de la presurización a la presión de funcionamiento deseada para estabilizar el combustible bruto renovable durante el calentamiento a la temperatura de funcionamiento de la primera zona de reacción, pero también puede añadirse, al menos parcialmente, al reactor o reactores en la primera zona de reacción.

- 5 La cantidad de hidrógeno consumido en la primera zona de reacción, en una realización preferida, está en el intervalo del 0,5 al 6,0 % del peso del combustible bruto renovable, como por ejemplo en el intervalo del 0,7 al 4,0 % del peso del combustible bruto renovable. En una realización ventajosa, el consumo de hidrógeno en la primera zona de reacción está en el intervalo del 1,5 al 3,0 % del peso del combustible bruto renovable.

- 10 La cantidad de hidrógeno añadida al combustible bruto renovable en la primera zona de reacción es generalmente superior a la cantidad estequiométrica requerida por las reacciones en la primera zona de reacción. En una realización preferida de la presente invención, la cantidad de hidrógeno añadida en la primera zona de reacción es hasta 10 veces mayor que la cantidad estequiométrica de hidrógeno requerida por las reacciones, como por ejemplo hasta 5 veces mayor que la cantidad estequiométrica de hidrógeno, preferentemente la cantidad de hidrógeno añadida está en el intervalo de 1,5 a 5 veces mayor que la cantidad estequiométrica de hidrógeno, como por ejemplo en el intervalo de 2 a 5 veces mayor que la cantidad estequiométrica de hidrógeno consumida en la primera zona de reacción.

Los catalizadores heterogéneos en la primera zona de reacción pueden estar en cualquier forma conocida, como en forma de comprimidos, cilindros, cilindros huecos extruidos, polvo, esferas, estructura monolítica o sus combinaciones.

Los catalizadores heterogéneos en la primera zona de reacción pueden estar contenidos en uno o más lechos fijos, uno o más lechos ebullicidos, uno o más lechos en suspensión o sus combinaciones.

- 20 Una realización preferida según la presente invención comprende uno o más lechos fijos.

Otra realización preferida es aquella en la que la primera zona de reacción comprende dos o más reactores y en donde los gases producidos y el agua se separan del combustible renovable parcialmente mejorado antes del último reactor de la primera zona de reacción. De este modo, se puede obtener un aumento de la actividad del catalizador en el último reactor de la primera zona de reacción, y se puede obtener una hidrooxigenación más profunda, por ejemplo, de los fenoles.

- 25 En muchas realizaciones de la presente invención, en la primera zona de reacción se obtiene generalmente una reducción de los ácidos carboxílicos de aproximadamente el 80 al 100 % y una reducción de los fenoles de al menos el 10 al 50 %. El combustible parcialmente mejorado obtenido de la zona de reacción 1 puede contener un contenido de oxígeno en el intervalo del 0,0 al 7 % en peso y un TAN entre 0,0 y 3 mg KOH/g de combustible. Además, el combustible renovable parcialmente mejorado puede tener una viscosidad en el intervalo de 900 a 1400 cP a 40 °C

- 30 Mediante la hidrodesoxigenación de los ácidos carboxílicos, los ésteres, las cetonas, los aldehídos y los fenoles del combustible bruto renovable en la primera zona de reacción según la presente invención se obtiene una reducción y/o eliminación del número de especies reactivas, como los ácidos carboxílicos y/o las cetonas y/o los fenoles y/u otros compuestos oxigenados y/o compuestos insaturados y/o compuestos aromáticos, con lo que se minimizan los riesgos de polimerización y/o coquización y/o envenenamiento y/u obstrucción de los catalizadores heterogéneos, originando así un proceso más eficaz y económico con un mayor factor de entrada.

Separación después de la primera zona de reacción

- 40 El producto parcialmente mejorado procedente de la primera zona de reacción se separa, según la invención, en una fase gaseosa, una fase acuosa, una fracción de bajo punto de ebullición ("ligera") y una fracción de alto punto de ebullición ("pesada"). En una realización preferida de la presente invención, la separación puede comprender dos o más etapas de separación, como una primera etapa de separación instantánea, que separa el producto de la zona de reacción en una corriente de combustible pesado parcialmente mejorado y una fase que comprende combustible ligero parcialmente mejorado, gas y agua, y en la que el combustible ligero parcialmente mejorado, el gas y el agua se separan además en una segunda etapa de separación, como en un separador de fase instantáneo y/o gravimétrico.

- 45 El punto de corte de dicha separación, según ciertas realizaciones preferidas, puede seleccionarse para producir una fracción de combustible ligero parcialmente mejorado que tenga un punto de ebullición de hasta 350 °C, como por ejemplo un punto de ebullición de hasta 300 °C. Preferentemente, la fracción ligera parcialmente mejorada tiene un punto de ebullición de hasta 270 °C, por ejemplo, de hasta 250 °C.

- 50 Una realización preferida de la presente invención incluye que la separación comprenda una o más etapas de separación instantánea, condensación y separación gravimétrica.

Segunda zona de reacción

La segunda zona de reacción según la invención tiene una doble función y comprende un reactor o reactores en dos modos de funcionamiento diferentes:

1. La fracción de alto punto de ebullición separada del combustible renovable parcialmente mejorado procedente de la primera zona de reacción se convierte en compuestos más ligeros (con un punto de ebullición más bajo, por ejemplo, en el intervalo del combustible para aviación y el gasóleo) y más saturados mediante reacciones de conversión catalítica con vapor y/o craqueo catalítico con vapor, que utiliza el vapor como fuente de hidrógeno y genera un exceso de hidrógeno;

2. El hidrógeno se produce a partir del gas del proceso separado procedente de la primera zona de reacción y/o de la segunda zona de reacción y/o de la etapa de suministro del combustible renovable y/o de otras etapas de tratamiento posteriores a la segunda zona de reacción, al tiempo que se regenera la actividad de los catalizadores heterogéneos de doble funcionamiento para la posterior conversión catalítica con vapor y/o la ejecución del craqueo catalítico con vapor.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la fracción de alto punto de ebullición (pesada) del combustible renovable parcialmente mejorado separado procedente de la primera zona de reacción se trata además en una segunda zona de reacción que comprende al menos dos reactores dispuestos en paralelo y que contienen catalizadores heterogéneos de doble funcionamiento capaces de realizar tanto un craqueo catalítico con vapor/conversión catalítica con vapor como una reacción de reformado con vapor de los gases, y que están adaptados para actuar en un primer y un segundo modo de funcionamiento, como se ilustra en la figura 3.

La figura superior muestra un modo en el que la fracción de alto punto de ebullición del combustible renovable parcialmente mejorado separado se dirige a uno o más reactores que se encuentran en el primer modo de funcionamiento (reactor 1), donde se pone en contacto con el catalizador o los catalizadores heterogéneos de doble funcionamiento y el vapor, mientras que al menos uno de los reactores dispuestos en paralelo (reactor 2) está adaptado para funcionar en el segundo modo de funcionamiento para la regeneración por reformado con vapor del gas del proceso separado procedente de la primera zona de reacción y/o de la segunda zona de reacción y/o de la etapa de suministro del combustible bruto renovable y/o de las etapas de procesamiento posteriores opcionales. Los gases del proceso separados se dirigen a los reactores que se encuentra en el segundo modo de funcionamiento, donde se pone en contacto con el vapor y el catalizador heterogéneo de doble funcionamiento para ser regenerados, produciendo así un gas enriquecido en hidrógeno, al mismo tiempo que se regenera el catalizador heterogéneo para su posterior uso en el primer modo de funcionamiento.

El hidrógeno se extrae del gas enriquecido en hidrógeno resultante producido en la segunda zona de reacción en la etapa de separación, y se recicla a la primera zona de reacción como se muestra en la figura 2. En algunas realizaciones, el hidrógeno puede recomprimirse antes de entrar en la primera zona de reacción.

Opcionalmente, el agua y/o el CO₂ también pueden separarse de los gases del proceso antes de entrar en el segundo modo de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción.

Los métodos adecuados para la separación del hidrógeno del gas reformado incluyen la separación por membrana, la adsorción por cambio de presión y las técnicas de absorción, por ejemplo, utilizando una amina, como la MEA, como absorbente.

Una unidad de válvulas situada antes de los reactores y una unidad de válvulas situada después de los reactores, controlan qué reactores están en el primer modo de funcionamiento para la conversión catalítica con vapor/craqueo catalítico con vapor, y qué reactores están en el segundo modo de funcionamiento de reformado con vapor, como se muestra en la figura 2. Las unidades de válvulas controlan además la alternancia entre el primer modo de funcionamiento y el segundo modo de funcionamiento de los reactores a intervalos de tiempo predefinidos. La figura inferior de la figura 3 muestra la situación en la que los reactores de la zona de reacción 2 se han alternado, es decir, los reactores que anteriormente estaban en el primer modo de funcionamiento (reactor 1) en la figura superior están ahora actuando en el segundo modo de funcionamiento, mientras que los reactores que anteriormente estaban actuando en el segundo modo de funcionamiento en la figura superior (reactor 2) están ahora actuando en el primer modo de funcionamiento.

Mediante el tratamiento de la fracción de alto punto de ebullición separada procedente de la segunda zona de reacción por separado de la fracción de bajo punto de ebullición procedente de la segunda zona de reacción, se consigue que la fracción de bajo punto de ebullición no se vuelve demasiado ligera y, finalmente, termina como gas, es decir, se maximizan los rendimientos de las fracciones para aviación y de gasóleo. Por lo tanto, la segunda zona de reacción según la presente invención genera mayores rendimientos de los productos más ligeros deseados, un mayor tiempo de funcionamiento y un proceso de mejora que requiere menos o no requiere hidrógeno externo, es decir, un proceso global que es más eficiente, económico y medioambientalmente sostenible.

A menudo, la cantidad de hidrógeno extraída procedente de la segunda zona de reacción según la presente invención comprende al menos el 50 % del hidrógeno total requerido por el proceso de mejora parcial en la primera zona de reacción, tal como al menos el 60 % del hidrógeno total requerido por el proceso de mejora parcial en la primera zona de reacción. Preferentemente, la cantidad de hidrógeno extraído procedente de la segunda zona de reacción según la presente invención comprende al menos el 70 % del hidrógeno total requerido por el proceso de mejora parcial en la primera zona de reacción, como por ejemplo al menos el 80 % del hidrógeno total requerido por el proceso de

mejora parcial en la primera zona de reacción. En otra realización preferida, prácticamente todo el hidrógeno requerido por el proceso de mejora se produce y se extrae de la segunda zona de reacción, por ejemplo, al menos el 90 % del hidrógeno consumido por dicho proceso de mejora en la primera zona de reacción. En una realización ventajosa, la cantidad de hidrógeno extraída supera la cantidad de hidrógeno añadida al proceso de mejora.

- 5 De este modo se elimina o se reduce significativamente la necesidad de hidrógeno externo y/o la escala y/o la necesidad de una planta de hidrógeno. Dado que el hidrógeno constituye una parte importante de los costes del proceso de mejora, se obtiene una importante ventaja económica. Además, como el hidrógeno extraído del proceso se produce a partir de recursos renovables, la huella de carbono de los productos mejorados se reduce considerablemente. Como el principal motor de los productos renovables es la reducción de la huella de carbono, este es un elemento clave.

- 10 La huella de carbono de los productos mejorados producidos por el proceso de mejora según la presente invención es al menos un 60 % menor que los equivalentes fósiles, como por ejemplo un 70 % menor que los equivalentes fósiles; en una realización preferida según la presente invención, la huella de carbono de los productos mejorados es al menos un 80 % menor que los equivalentes fósiles, como por ejemplo un 90 % menor que los equivalentes fósiles; en una realización ventajosa, la huella de carbono de los productos mejorados producidos por el proceso de mejora es al menos un 100 % menor que el equivalente fósil, como por ejemplo un 110 % menor que su equivalente fósil.

Primer modo de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción

- 20 La presión de funcionamiento de los reactores que están en línea en la segunda zona de reacción es generalmente más baja que la presión de funcionamiento en la primera zona de reacción, como por ejemplo por debajo de 150 bares. En el primer modo de funcionamiento, la presión de funcionamiento del reactor o reactores en la segunda zona de reacción, según una realización preferida de la presente invención, es inferior a 130 bares, como por ejemplo inferior a 100 bares. Ventajosamente, la presión de funcionamiento de los reactores que se encuentran en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción es inferior a 80 bares, como por ejemplo inferior a 60 bares.

- 25 Según una realización preferida, la presión de funcionamiento de los reactores que se encuentran en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción es de al menos 10 bares, tal como una presión de funcionamiento de al menos 20 bares; preferentemente, la presión de funcionamiento de los reactores que se encuentran en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción es de al menos 30 bares, tal como una presión de funcionamiento de al menos 40 bares. En una realización ventajosa de la presente invención, la presión de funcionamiento de los reactores que se encuentran en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 10 a 60 bares, como por ejemplo en el intervalo de 20 a 40 bares.

- 30 La temperatura de funcionamiento de los reactores que están en línea en la segunda zona de reacción que realizan una conversión catalítica con vapor y/o un craqueo catalítico con vapor de la fracción separada de alto punto de ebullición del combustible renovable parcialmente mejorado se encuentra generalmente en el intervalo de 350 °C a 430 °C. En muchas aplicaciones de la presente invención, la temperatura de funcionamiento de los reactores que están en línea en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 360 a 410 °C, tal como en el intervalo de 360 a 400 °C; preferentemente, la temperatura de funcionamiento de los reactores que están en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 370 a 400 °C, tal como en el intervalo de 370 a 390 °C.

- 40 La velocidad espacial másica por hora (WHSV) en los reactores que están en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción, según una realización de la presente invención, puede estar en el intervalo de 0,1 a 1,5 horas.⁻¹, tal como en el intervalo de 0,1 a 1,0 horas.⁻¹, preferentemente la velocidad espacial másica por hora en los reactores que están en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 0,2 a 0,5 horas.⁻¹, tal como en el intervalo de 0,25 a 0,5 horas.⁻¹.

- 45 El vapor se inyecta en la parte de alto punto de ebullición separada del combustible parcialmente mejorado o directamente en los reactores que están en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción. La cantidad de vapor que se inyecta en el reactor o reactores en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción suele estar en el intervalo del 5,0 al 35 % en peso del combustible renovable parcialmente mejorado, como por ejemplo en el intervalo del 5,0 al 30% en peso del combustible renovable parcialmente mejorado, preferentemente, la cantidad de vapor que se inyecta en el primer modo de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción está en el intervalo del 5,0 al 25 % en peso de la fracción de alto punto de ebullición del combustible parcialmente renovable que se está tratando, por ejemplo del 5,0 al 20 %. Aún más preferentemente, la cantidad de vapor que se inyecta está en el intervalo del 5,0 al 15 % en peso de la fracción de alto punto de ebullición separada del combustible renovable parcialmente mejorado que se está tratando, como por ejemplo en el intervalo del 5,0 al 10 %.

- 55 Segundo modo de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción

En el segundo modo de funcionamiento, el catalizador heterogéneo de doble funcionamiento del reactor o reactores se regenera mientras se produce un gas enriquecido en hidrógeno mediante el reformado del gas del proceso

procedente de la primera zona de reacción y/o de la segunda zona de reacción y/o de la etapa de suministro del combustible renovables y/o de otras etapas de tratamiento posteriores a la segunda zona de reacción.

El vapor para las reacciones de reformado se inyecta a los reactores o al gas antes de entrar en los reactores que están en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción. La proporción de masa del vapor al gas inyectado suele estar en el intervalo de 0,01 a 1,0. Preferentemente, la proporción de masa del vapor al gas inyectado está en el intervalo de 0,01 a 0,33.

La presión de funcionamiento de los reactores que se encuentran en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción que realizan el reformado del gas del proceso es generalmente de 0,1 bares a 10 bares, tal como en el intervalo de 0,3 a 5,0 bares; preferentemente, la presión de funcionamiento de los reactores que se encuentran en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción en el intervalo de 0,5 a 3 bares, tal como en el intervalo de 0,5 a 2 bares.

La temperatura de funcionamiento de los reactores que se encuentran en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción durante el reformado del gas del proceso está, según la invención, generalmente en el intervalo de 350 a 650 °C, tal como en el intervalo de 360 a 600 °C, y ventajosamente, la temperatura de funcionamiento de los reactores que se encuentran fuera de línea en la segunda zona de reacción durante el reformado del gas del proceso está en el intervalo de 370 a 550 °C, tal como en el intervalo de 390 a 470 °C. Esta gama de temperaturas de funcionamiento para el reformado del gas del proceso mientras se regenera el catalizador es considerablemente inferior a las temperaturas de funcionamiento normales para las reacciones de reformado y, al mantener la temperatura de funcionamiento por debajo de la temperatura de calcinación, se consigue que el tamaño de los poros y la superficie específica y, por tanto, la actividad del catalizador, se mantengan sustancialmente.

La velocidad espacial másica por hora en los reactores que se encuentran en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción se encuentra en el intervalo de 0,1 a 2,0 horas.⁻¹, tal como en el intervalo de 0,15 a 1,0 horas.⁻¹. En una realización preferida, la velocidad espacial másica por hora en los reactores que se encuentran en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 0,15 a 0,5 horas.⁻¹.

La relación molar vapor/carbono en los reactores que se encuentran en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción se encuentra a menudo en el intervalo de 1 a 30, preferentemente en el intervalo de 2 a 20, tal como de 3 a 10.

Catalizadores heterogéneos de doble funcionamiento en la segunda zona de reacción

Los catalizadores heterogéneos de doble funcionamiento utilizados en los reactores de la segunda zona de reacción tienen generalmente una funcionalidad de división del agua para realizar una conversión catalítica con vapor y/o craqueo catalítico con vapor de dicho combustible renovable parcialmente mejorado mientras están en el primer modo de funcionamiento. La conversión catalítica con vapor y/o el craqueo catalítico con vapor utilizan vapor como fuente de hidrógeno, y generan un exceso de hidrógeno que puede ser recuperado, comprimido y reciclado a la primera zona de reacción después de ser separado del combustible mejorado o ser mezclado con otros gases del proceso y ser reformado en el segundo modo de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción. Sin querer ceñirse a una teoría específica, se cree que la conversión catalítica con vapor y/o el craqueo catalítico con vapor se debe a las deficiencias y/o vacantes del oxígeno en la superficie del catalizador o catalizadores heterogéneos. El combustible bruto renovable parcialmente mejorado que contiene oxígeno puede ser adsorbido a la superficie del catalizador heterogéneo y puede reaccionar con el oxígeno en la superficie del catalizador heterogéneo formando así CO₂. El agua puede ser adsorbida y disociada a la vacante de oxígeno, o en la vacante de oxígeno, en la superficie del catalizador heterogéneo, renovando así el oxígeno en la superficie, mientras se produce hidrógeno. Dependiendo del catalizador específico y de las condiciones de funcionamiento, el hidrógeno puede reaccionar además con el combustible parcialmente mejorado o puede recuperarse de dicha fase gaseosa después de la separación e introducirse para las reacciones en la primera zona de reacción, reduciendo así la cantidad de hidrógeno externo necesaria para el proceso y dando lugar a un proceso más eficiente y económico con una huella de carbono menor que la de la técnica previo.

El catalizador heterogéneo aplicado para la conversión catalítica con vapor también es activo para el reformado del gas del proceso por reacción con el vapor, es decir, tiene una doble función. Durante este reformado, el coque y/u otro tipo de carbono en el catalizador heterogéneo también reacciona y el catalizador se regenera.

El catalizador heterogéneo de doble funcionamiento en la segunda zona de reacción es, según una realización particularmente preferida de la presente invención, un catalizador bimetálico o trimetálico sostenido por una estructura de soporte, y en el que dicho catalizador y/o elementos catalizadores comprenden:

a. Uno o dos metales de transición seleccionados del grupo VIIIB de la tabla periódica de los elementos, tales como uno o dos metales seleccionados de Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

b. Uno o más catalizadores seleccionados del grupo VIB de la tabla periódica de los elementos, tales como un elemento seleccionado de Cr, Mo, W

c. Una estructura de soporte para dichos catalizadores o elementos catalizadores seleccionados del grupo que consiste en alúmina, como γ -alúmina o δ -alúmina, γ -alúmina estabilizada con Si, sílice, silicato y aluminosilicato, como MCM-41 silicoaluminofosfatos (SAPO), aerogirina, caolín, gel de sílice, óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de cerio, hidrotalcita, escandio, itrio, iterbio, carbono, como carbono activado, zeolitas o sus combinaciones.

5

Otra realización preferida del catalizador heterogéneo de doble funcionamiento en la segunda zona de reacción consiste en que dicho catalizador heterogéneo en la segunda zona de reacción comprende o comprende además uno o más elementos seleccionados del grupo de Ce, Ti, Zr, B, Ga, Cu, P, Bi, Na, K, Mg. Otros metales de transición también pueden estar presentes en cantidades mínimas.

- 10 Según muchas realizaciones de la presente invención, dicho uno o más elementos o elementos adicionales pueden estar presentes en una concentración del elemento en el intervalo del 1,0 % en peso a aproximadamente el 25,0 % en peso, tal como una concentración de dichos elementos catalizadores adicionales que está en el intervalo de aproximadamente el 2,0 % en peso a aproximadamente el 25,0 % en peso. Preferentemente, dicho elemento o elementos adicionales están presentes en un intervalo de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, tal como en un intervalo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso.

15

En otras realizaciones según la presente invención, la concentración de dichos uno o más elementos o elementos adicionales puede estar en el intervalo de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, como en el intervalo de aproximadamente el 1,0 % a aproximadamente el 7,0 % en peso. Preferentemente, dicho elemento o elementos adicionales están en el intervalo de aproximadamente el 1,5 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso.

- 20 Ventajosamente, dicha estructura de óxido o hidróxido de soporte comprende Ce, Zr, Al, Sc, Yt, Yb, Mg, Ni, Fe y/o Pt o sus combinaciones.

Una estructura de soporte particularmente ventajosa comprende un hidróxido doble estratificado, como una hidrotalcita.

La hidrotalcita puede comprender Mg y/o Ca y/o Ni y/o Co y/o Mn y/o Cr y/o Al y/o Fe y/o Ce o sus combinaciones.

- 25 Una realización particularmente preferida según la presente invención es cuando dicho catalizador heterogéneo y/o estructura de soporte tiene la fórmula empírica $M(II)_xM(III)_z(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, en la que M(II) es un ion metálico divalente que comprende uno o dos elementos seleccionados del grupo de Mg, Ca, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Fe, y M(III) es un ion metálico trivalente que comprende uno o dos elementos seleccionados del grupo de Al, Fe, Co, Ni, Cr, Bi, Mn, Ce, Ga.

- 30 Además, una realización preferida es cuando dicho catalizador heterogéneo y/o estructura de soporte tiene la fórmula empírica $Mg_xNi_yFe_zCe_wAl_q(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$, en la que x: 1,0-2,0, y: 4,0-5,0, z: 0,0-1,0, w: 0,0-1,0, q: 1,0-2,0, tal como $Mg_{4.3}Ni_{1.70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

Otra realización preferida según la invención es cuando el catalizador heterogéneo y/o la estructura de soporte comprende $Mg_{4.3}Ni_{1.70}CeAl(OH)_{16} \cdot CO_3 \cdot 4H_2O$.

- 35 Según una realización preferida, dicho catalizador bimetalico o trimetalico está preferentemente en forma de sulfuro, de carburo, de carbonato, de fosfuro, de fosfato, de nitruro, de boruro, de óxido y/o de hidróxido y/o de sus combinaciones.

- 40 Algunos de los compuestos de la fracción pesada del combustible bruto renovable parcialmente mejorado comprenden moléculas relativamente grandes, en el intervalo de 50-100 nm. Dichas moléculas son demasiado grandes para penetrar en los poros más pequeños de algunos soportes de catalizadores de alta superficie específica disponibles en el mercado, y pueden provocar la desactivación del catalizador debido a la obstrucción de los poros. Además, demasiados poros pequeños conducen a una producción excesiva de gas a partir de compuestos más ligeros y, por tanto, reducen el rendimiento de los productos deseados.

- 45 Por lo tanto, según una realización de la presente invención, el catalizador heterogéneo de doble funcionamiento en la segunda zona de reacción tiene pocos microporos con un tamaño de poro inferior a 20 ángstrom, una gran cantidad de mesoporos en el intervalo de 20 a 500 ángstrom y algunos macroporos con un tamaño de poro superior a 500 ángstrom.

- 50 Una realización preferida de la presente invención comprende un catalizador heterogéneo de doble funcionamiento que tiene un tamaño de poro promedio medido por porosimetría de Hg y/o adsorción de N_2 a 77 K en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 10000 ángstrom, tal como en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 1000 ángstrom, preferentemente dicho tamaño de poro promedio de la estructura de soporte del catalizador heterogéneo en la primera zona de reacción está en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 500 ángstrom, tal como en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 ángstrom.

Otra realización preferida de la presente invención comprende un catalizador heterogéneo de doble funcionamiento que tiene una superficie BET, medida por adsorción de N_2 a 77K, en el intervalo de 20 a aproximadamente 500 m_2/g , como en el intervalo de 20 a 250 m_2/g , preferentemente el soporte tiene una superficie específica (BET) en el intervalo de 30 a 150 m_2/g , como en el intervalo de 40 a 120 m_2/g , incluso más preferentemente el soporte tiene una superficie específica (BET) en el intervalo de 60 a 120 m_2/g , como en el intervalo de 60 a 100 m_2/g .

La densidad de poros del catalizador heterogéneo de doble funcionamiento en la segunda zona de reacción, medida por la adsorción de N_2 a 77 K, está generalmente en el intervalo de 0,3 a 0,9 ml/g, como en el intervalo de 0,4 a 0,85 ml/g, preferentemente la densidad de poros está en el intervalo de 0,4 a 0,65 ml/g, como en el intervalo de 0,45 a 0,6 ml/g.

10 Separación del combustible mejorado procedente de la segunda zona de reacción

El producto mejorado de la segunda reacción se separa posteriormente en una fase gaseosa, una fase acuosa, una fracción de combustible de bajo punto de ebullición ("ligero") y una fracción de alto punto de ebullición ("pesado"). El gas separado se suele mezclar con el gas del proceso procedente de la primera zona de reacción y se utiliza para producir hidrógeno por reformado en el reactor o reactores que están fuera de línea en la segunda zona de reacción.

15 El punto de corte (punto de ebullición) entre la fracción ligera y la pesada puede seleccionarse en muchas aplicaciones para que sea hasta 450 °C, por ejemplo hasta 400 °C. En una realización preferida según la presente invención, el punto de corte entre la fracción ligera y la pesada es de hasta 370 °C, por ejemplo, hasta 350 °C.

La separación de los productos de los reactores que están en línea en la segunda zona de reacción se realiza, según una realización preferida, en un sistema de separación que comprende un separador caliente de alta presión y un

20 separador caliente de baja presión.

La temperatura de funcionamiento del separador caliente de alta presión está en muchas aplicaciones en el intervalo de 270 a 400 °C, tal como en el intervalo de 300-370 °C.

La presión de funcionamiento del separador caliente de alta presión suele estar en el intervalo de 50-130 bares, como por ejemplo en el intervalo de 60-100 bares.

25 La temperatura de funcionamiento del separador caliente de baja presión suele estar en el intervalo de 270-400 °C, como por ejemplo en el intervalo de 300 a 370 °C. Preferentemente, la temperatura de funcionamiento del separador caliente de baja presión está en el intervalo de 300-350 °C, como por ejemplo en el intervalo de 300 a 330 °C.

La presión del separador caliente de baja presión está generalmente en el intervalo de 0,1-6 bares, como por ejemplo en el intervalo de 1,5-5 bares.

30 *Fracción ligera*

Las fracciones ligeras de la primera y la segunda zona de reacción pueden someterse opcionalmente a un tratamiento de hidroprocesamiento adicional en una tercera zona de reacción, por ejemplo, para llevar a cabo reacciones de hidrogenación e isomerización, como la desaromatización y/o la saturación de dobles enlaces de las fracciones ligeras de la fracción de combustible renovable procedente de la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción,

35 como se muestra en la figura 4.

En una realización preferida de la invención, la temperatura de funcionamiento de la tercera zona de reacción se controla para que sea inferior a 420 °C, por ejemplo, inferior a 410 °C. Preferentemente, la temperatura de funcionamiento de la tercera zona de reacción es inferior a 390 °C, por ejemplo, inferior a 380 °C. Una realización preferida comprende una temperatura de funcionamiento de la tercera zona de reacción en el intervalo de 350-420 °C,

40 tal como una temperatura de funcionamiento en el intervalo de 350-410 °C, tal como en el intervalo de 350-390 °C.

La velocidad espacial másica por hora en dicha tercera zona de reacción, según una realización de la presente invención, puede estar en el intervalo de 0,1 a 1,5 horas.⁻¹, como en el intervalo de 0,1 a 1,0 horas.⁻¹, preferentemente la velocidad espacial másica por hora en dicha tercera zona de reacción está en el intervalo de 0,2 a 0,8 horas.⁻¹, como en el intervalo de 0,2 a 0,7 horas.⁻¹.

45 La presión de funcionamiento en la tercera zona de reacción puede ser de al menos 60 bares, como una presión de funcionamiento de al menos 80 bares; preferentemente, la presión de funcionamiento de la tercera zona de reacción es de al menos 90 bares, como una presión de funcionamiento de al menos 100 bares.

Además, según una realización preferida de la invención, la presión de funcionamiento en la tercera zona de reacción puede ser inferior a 200 bares, como una presión de funcionamiento en la tercera zona de reacción inferior a 150

50 bares; preferentemente, la presión de funcionamiento de la tercera zona de reacción es inferior a 130 bares, como inferior a 120 bares.

El catalizador heterogéneo utilizado en la tercera zona de reacción puede ser sustancialmente el mismo que el descrito y utilizado en la primera zona de reacción.

El efluente de la tercera zona de reacción puede separarse en al menos una fase gaseosa y una fase de combustible renovable. La fase de combustible renovable de la tercera zona de reacción puede separarse además, por ejemplo, en hidrocarburos de la gama de la nafta, hidrocarburos del queroseno, hidrocarburos de la gama del gasóleo y, finalmente, gasóleo.

5 *Fracción pesada*

La fracción pesada separada procedente de la segunda zona de reacción puede utilizarse directamente, por ejemplo, como materia prima para combustibles marinos y/o para aplicaciones de calefacción y/o como producto intermedio para la producción de biolubricantes y/o combustibles especiales, como combustibles de transformadores y/o productos químicos finos, como compuestos bioaromáticos y/o precursores de bioplásticos.

- 10 Sin embargo, en algunas realizaciones según la presente invención, la fracción pesada puede someterse a un tratamiento adicional, como una etapa de hidrocrqueo, en una cuarta zona de reacción.

Ejemplos

El combustible bruto renovable se mejoró mediante hidroprocesamiento en una primera zona de reacción, seguido de craqueo catalítico con vapor en la segunda zona de reacción.

- 15 Se realizó una serie de experimentos que incluían la selección paramétrica de las condiciones del proceso. Los experimentos se llevaron a cabo en una unidad de planta piloto continua a escala experimental, utilizando un reactor tubular de flujo ascendente para garantizar una zona isotérmica adecuada para alojar el lecho catalítico.

- 20 Se utilizaron tres zonas de calentamiento independientes para garantizar un perfil isotérmico en el lecho de catalizador. Independientemente de la configuración del proceso, el reactor dispone de tres secciones: zona de precalentamiento, lecho de catalizadores (zona isotérmica) y zona de salida. La zona de precalentamiento y salida se rellenó con un material inerte de carburo de silicio, y el catalizador se colocó en la zona isotérmica.

El lecho de catalizador se secó primero en una atmósfera de nitrógeno a temperaturas en el intervalo de 100-130 °C, y posteriormente se activó por reducción en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 500-550 °C a presión atmosférica.

- 25 La calidad del combustible renovable parcialmente mejorado se evaluó mediante el índice de acidez total (TAN), la viscosidad, el residuo de microcarbono (RMC), el análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), el contenido de oxígeno y la distribución del producto líquido.

Ejemplo 1: Zona de reacción 1 - Procesos de hidrotratamiento de selección

- 30 Se colocaron aproximadamente 10 g de un catalizador heterogéneo de carburo de molibdeno altamente disperso y personalizado en la zona isotérmica de la zona de reacción 1. El combustible bruto renovable se precalentó a aproximadamente 90-100 °C, se mezcló con hidrógeno y se dirigió al reactor con el caudal deseado.

- 35 La velocidad espacial másica por hora (WHSV) se varió en el intervalo de 0,2 a 0,5 h⁻¹, y el flujo de hidrógeno de 300 a 1300 ml SCC H₂/CC de combustible. La temperatura de funcionamiento de la zona isotérmica que contiene el catalizador heterogéneo se varió en el intervalo de 280 a 310 °C, y la presión de funcionamiento en el reactor se varió en el intervalo de 62 a 100 bares.

Los resultados de la variación de la temperatura a una presión de funcionamiento constante de 62 bares, una relación H₂/combustible constante de 900 SCC/CC de combustible y una velocidad espacial másica de 0,4 horas⁻¹ se muestran a continuación en las tablas 1 y 2.

- 40 Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas del combustible bruto renovable y del combustible parcialmente mejorado tras la primera zona de reacción

Temperatura [°C] de la zona de reacción 1	TAN [mg de KOH/g de combustible]	Viscosidad a 40 °C [cP]	RMC [% de reducción]	Rendimiento de H ₂ O [g de H ₂ O/g de combustible]
Combustible bruto renovable	51,49	7949	17,01	
280	27,98	4453	12,57	0,0314
300	25,79	3167	13,45	0,0377

Temperatura [°C] de la zona de reacción 1	TAN [mg de KOH/g de combustible]	Viscosidad a 40 °C [cP]	RMC [% de reducción]	Rendimiento de H ₂ O [g de H ₂ O/g de combustible]
310	27,87	3174	-	0,0423
Pruebas realizadas en WSH: 0,4 h ₋₁ , relación H ₂ /combustible: 900 y presión: 62 bares.				

Tabla 2: Ensayos de selección HTD de composición de gases

Temperatura de la reacción [°C]	280	300	310
Muestra			
H ₂	99,88	99,69	99,52
CH ₄	0,07	0,18	0,22
CO	0	0,03	0,06
CO ₂	0,04	0,07	0,10
Etileno	0	0	0
Etano	0,01	0,04	0,05
Butano	0,0	0,0	0,10

5 Como se ve en la tabla, el aumento de la temperatura de funcionamiento de la primera zona aumenta los rendimientos de gas y agua. Esto puede explicarse por las mayores velocidades de reacción de las reacciones de descarboxilación/metanación e hidrogenación/deshidratación. Como resultado, la viscosidad, el RMC y el TAN se reducen al aumentar la temperatura de funcionamiento (tabla 1). La presencia de butano en las reacciones realizadas a 310 °C indica que se están produciendo reacciones de craqueo (tabla 2).

10 La tabla 3 muestra el efecto de la velocidad espacial másica sobre las propiedades del combustible.

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas del combustible parcialmente mejorado, efecto WSHV

WSHV [h ⁻¹]	TAN [mg de KOH/g de combustible]	Viscosidad a 40 °C [cP]	RMC [% de reducción]	Rendimiento de H ₂ O [g de H ₂ O/g de combustible]	H ₂ cons. [g de H ₂ /g de combustible]
Combustible bruto renovable	48,7	6027	17,01	-	-
0,4	25,79	3167	13,45	0,0377	3,19×10 ⁻³
0,25	20,35	3556	9,35	0,0427	3,33×10 ⁻³
Pruebas realizadas a temperatura: 300 °C, relación H ₂ /combustible: 900 y presión: 62 bares.					

15 Como se ve en la tabla, la velocidad espacial másica (WSHV) desempeña un papel importante para las reacciones de hidrotratamiento en la primera zona de reacción. Las velocidades espaciales más bajas favorecen las reacciones de hidrodescarboxilación, aumentando así la reducción del índice de acidez total (TAN) y estimulando una hidrogenación más profunda del combustible bruto renovable, como lo demuestra la reducción del residuo de microcarbono (RMC) observada en la tabla 3. Además, el rendimiento del agua producida aumentó a la velocidad espacial más baja, lo que indica una mayor hidrogenación del combustible bruto renovable.

20 Las reacciones de hidrotratamiento deben producirse preferentemente en un entorno rico en hidrógeno, por lo que se evaluó la disponibilidad de hidrógeno en los medios de reacción. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Propiedades fisicoquímicas del combustible parcialmente mejorado, efecto de la relación H₂/combustible

Temperatura de reacción [°C]	Relación H ₂ /combustible	TAN [mg de KOH/g de combustible]	Viscosidad a 40 °C [cP]	RMC [% de reducción]
-	Biocombustible bruto	49,1	6027	20,49
280	300	32,0	5836	19,17
	600	29,2	5957	18,91
	900	26,7	6078	19,94
300	300	30,2	2739	18,61
	600	26,4	4429	18,49
	900	24,2	4146	18,62
Pruebas realizadas a temperatura: 300 °C, WHSV: 0,25 h. ₋₁ y presión: 62 bares.				

Como se observa en los resultados de la tabla 4, la disminución de la relación H₂/combustible de 900 a 600 y 300 SCC/CC aumenta el índice de acidez total (TAN) en un 5 % y un 16 %, respectivamente, en comparación con la reducción del TAN con una relación H₂/combustible de 900 SCC/CC. Por lo tanto, la reducción del oxígeno parece depender de la relación H₂/combustible. Además, a la mayor relación H₂/combustible, es decir, 900, se favorece la hidrogenación de los compuestos aromáticos, lo que reduce la viscosidad.

Una presión de funcionamiento suficientemente alta garantiza una mayor solubilidad del hidrógeno en el combustible bruto renovable y, por tanto, una mayor disponibilidad de hidrógeno en las proximidades del catalizador heterogéneo. El efecto de la presión de funcionamiento se muestra en la tabla 5.

Tabla 5: Propiedades fisicoquímicas del combustible parcialmente mejorado, efecto de la presión

Presión de reacción [bares]	Reducción del TAN [%]	Reducción de la viscosidad [%]	DOD* [%]	Rendimiento de H ₂ O [g de H ₂ O/g de combustible]	H ₂ cons. [mg de H ₂ /g de combustible]
62	55,7 ± 2,8	20,1 ± 1,0	32,1 ± 0,1	0,043	4,8
96,5	67,9 ± 3,4	27,8 ± 1,4	37,1 ± 0,1	0,045	5,3
Pruebas realizadas a temperatura: 300 °C, WHSV: 0,25 h. ₋₁ y la relación H ₂ /combustible: 900.					
$* DOD = \left(1 - \frac{\% \text{ en peso de oxígeno en el producto}}{\% \text{ en peso de oxígeno en la alimentación}}\right) \times 100$					

La Tabla 5 muestra que se observa una reducción significativa del TAN a la presión de funcionamiento más alta ensayada (es decir, 96,5 bares), lo que indica que se producen más reacciones de hidrotratamiento a la presión de funcionamiento más alta. Además, el aumento del consumo de hidrógeno indica mayores niveles de hidrotratamiento y, por tanto, que el grado de desoxigenación aumenta.

Ejemplo 2: Efecto combinado de las condiciones del proceso en la primera zona de reacción

Se ensayaron unas condiciones de funcionamiento más rigurosas en la zona de reacción 1 después de las pruebas de selección descritas en el ejemplo 1 con el objetivo de reducir aún más el TAN y los fenoles del biocombustible bruto. Las condiciones de funcionamiento estudiadas se presentan en la tabla 6.

Tabla 6: Condiciones del proceso HDT ensayadas

Temperatura [°C]	300	300	310	310*	320*
WHSV [h⁻¹]	0,25	0,25	0,2	0,2*	0,2*
Presión [bares]	62	96,5	96,5	96,5*	96,5*
Relación H₂/combustible [scc/cc]	900	900	900	900	900

En la figura 5 se muestra una representación de la reducción del TAN, el grado de desoxigenación ("Degree Of Deoxygenation", DOD) y el consumo de hidrógeno en función de la rigurosidad de las condiciones del proceso HDT. Los resultados demuestran que con el aumento de la rigurosidad del proceso, el grado de desoxigenación (DOD) del combustible bruto renovable aumenta, así como la reducción del TAN. Como se observa en la figura 5, la reducción del TAN determinada por el método de valoración alcanzó un máximo del 98 % a 320 °C. Sin embargo, como se observa en los espectros FTIR de la figura 6, el método de valoración para la determinación del índice de acidez total (TAN) solo detecta los ácidos carboxílicos, pero no la acidez relacionada con los fenoles residuales. Los espectros FTIR se captaron en el intervalo de 4000 a 1000 cm⁻¹ disolviendo la muestra en tetracloruro de carbono, y utilizando una célula líquida con ventanas de CaF₂. En los espectros FTIR del producto parcialmente mejorado con TAN de cero, se observó una única banda con $\nu_{\text{máx}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ en la región de las vibraciones O-H libres. Esto indica que, al eliminar los ácidos carboxílicos del combustible bruto renovable en la primera zona de reacción, se destruyen las asociaciones de enlaces de hidrógeno inter/intramoleculares, pero una parte importante de las moléculas de fenol residuales en el producto parcialmente mejorado existen como forma no agregada. Las propiedades fisicoquímicas de los productos parcialmente mejorados seleccionados después de la primera zona de reacción se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Propiedades fisicoquímicas de los productos de combustible parcialmente mejorados

Temperatura [°C]	300	310	320*
WHSV [h⁻¹]	0,25	0,2	0,2*
Presión [bares]	62	96,5	96,5*
Relación H₂/combustible [scc/cc]	900	900	900
<i>Propiedad</i>			
Viscosidad a 40 °C [cP]	17500	9010	3200
TAN [mg de KOH/g de combustible]	21,3	11,6	<1,0
Contenido de oxígeno [% en peso]	8,5	7,5	5,1
Relación H/C	1,38	1,43	1,47
<i>Cortes de destilación [% en peso]</i>			
Nafta (IBP-190 °C)	ND	3,1	4,4
Queroseno (190-260 °C)	ND	7,7	9,3
Gasóleo (260-343 °C)	ND	14,9	22,3
VGO (343-550 °C)	ND	20,5	16,5
Residuos (550+ °C)	ND	53,8	47,5

Ejemplo 3: Estabilidad del catalizador en la primera zona de reacción

La estabilidad y el rendimiento de los catalizadores en la primera zona de reacción se evaluó utilizando el índice de acidez total (TAN) como indicador de rendimiento en una prueba continua durante 55 días. La prueba se realizó a una presión de funcionamiento de 96,5 bares, una relación H_2 /combustible de 1150 SCC/CC, una velocidad espacial (WHSV) de 0,2 h^{-1} y una temperatura de funcionamiento en la zona isotérmica que variaba en el intervalo de 295 a 325 °C. La reacción a 310 °C se ensayó tres veces durante la duración de la campaña. Los resultados se muestran en la figura 7.

Como se ve en la figura 7, la reducción del TAN fue estable en cada temperatura de reacción ensayada, por ejemplo, a 310 °C, la reducción del TAN fue estable (95 %) durante 132 horas en la ejecución. A 320 °C, la reducción del TAN fue estable (99 %) durante 276 h de funcionamiento. El mismo nivel de reducción del TAN (95 %) a 310 °C se alcanzó por segunda vez después de 800 h y por tercera vez después de 1250 h, como se muestra en la figura 7. Por lo tanto, la actividad del catalizador se mantuvo durante el transcurso de la prueba.

Ejemplo 4: Craqueo catalítico con vapor (primer modo de funcionamiento de la segunda zona de reacción) como una única etapa de mejora

Las pruebas de craqueo catalítico con vapor se realizaron a una temperatura de funcionamiento de 370 °C, una presión de funcionamiento de 27,6 bares, una velocidad espacial (WHSV) de 0,3 h^{-1} y una relación de H_2O a combustible del 5 % en peso. La prueba indicó que el combustible estaba muy afectado por la polimerización de las especies reactivas en el combustible bruto renovable y la precipitación de los compuestos térmicamente inestables a la temperatura de reacción. Se comprobó que las condiciones de reacción daban lugar a un aumento de la viscosidad, una disminución de la actividad del catalizador y un aumento del contenido de microrresiduos de carbono. Además, la prueba dio como resultado un producto de combustible que era sólido a temperatura ambiente. El resultado demuestra la necesidad de una etapa de hidrotratamiento antes de la zona de reacción de craqueo catalítico con vapor (primer modo de funcionamiento de la segunda zona de reacción) para garantizar la estabilidad del proceso y la eficacia de las reacciones de craqueo catalítico con vapor.

Ejemplo 5: Selección de las materias primas para el craqueo catalítico con vapor

El combustible parcialmente mejorado producido en los ejemplos 1, 2 y 3 se utilizó para estudiar el efecto de las condiciones de funcionamiento y la actividad del catalizador heterogéneo. La dependencia de la materia prima se evaluó inicialmente a 27,6 bares, un WHSV de 0,25 h^{-1} , una temperatura de reacción de 371 a 388 °C y una relación vapor/combustible del 6,8 % en peso.

Se utilizaron como materias primas dos combustibles parcialmente mejorados con diferentes índices de acidez total (TAN): combustible-A con un TAN de 21,3 mg de KOH/g de combustible y combustible -B con un TAN de 11,6 mg de KOH/g. La reducción máxima del TAN fue del 82 % y del 98 %, respectivamente, y se alcanzó en ambos casos en las primeras 24 horas de reacción. Sin embargo, a medida que avanzaba el tiempo, la reducción del TAN se vio comprometida debido a la desactivación indeseada del catalizador por el depósito de coque en la superficie del mismo durante las primeras 50 horas de funcionamiento continuo, como se muestra en la figura 8. Además, parece que la eficiencia de las reacciones de craqueo CSC depende de la materia prima. Por lo tanto, parece necesario un mayor hidrotratamiento del combustible bruto renovable en la primera zona de reacción, por ejemplo, en condiciones de funcionamiento más rigurosas, para conservar la actividad del catalizador de craqueo con vapor.

Ejemplo 6: Selección de las condiciones del proceso de craqueo catalítico con vapor

Se utilizó un combustible parcialmente mejorado tratado con hidrotratamiento más intenso producido como se describe en los ejemplos 2 y 3 (es decir, 96,5 bares, 320 °C, 0,2 h^{-1}) como materia prima para seleccionar las condiciones del proceso para las reacciones de craqueo catalítico con vapor. La prueba se llevó a cabo a una presión de funcionamiento de 27,6 bares y una relación vapor/combustible del 5,0 % en peso. La velocidad espacial (WHSV) varió entre 0,2 y 0,25 h^{-1} . La temperatura de funcionamiento varió en el intervalo de 380 y 390 °C durante aproximadamente 320 horas de funcionamiento.

Se observó una producción constante de CO_2 (aproximadamente 5%) y no se observó una disminución de la relación parafina-olefina a las velocidades espaciales y temperaturas estudiadas, lo que indica que la actividad del catalizador heterogéneo se conservó durante toda la reacción. Se habría producido un aumento de la producción de CO_2 en caso de producción de depósitos carbonáceos. Las composiciones de los gases en las diferentes condiciones de funcionamiento estudiadas se muestran en la figura 9. La producción de hidrocarburos ligeros se ve favorecida por una mayor temperatura de funcionamiento, como confirma el aumento de la concentración de etano y propano en los productos gaseosos. Además, la disminución de las concentraciones de hidrógeno y propeno a la temperatura de funcionamiento más alta indica el consumo parcial del hidrógeno formado por la saturación de las olefinas en el combustible mejorado. El máximo rendimiento de hidrocarburos en los intervalos de queroseno y gasóleo se obtuvo a 385 °C y WHSV de 0,2 h^{-1} . Cuando la temperatura de funcionamiento aumenta hasta 390 °C, el rendimiento de la fracción que tiene un punto de ebullición en el intervalo del gasóleo de vacío ("vacuum gas oil", VGO) aumenta, mientras que los rendimientos del queroseno y del gasóleo disminuyen, como se muestra en la tabla 8. La cantidad de residuos, determinada por la fracción insoluble en el CS_2 , también aumentó a 390 °C, como lo demuestra el

aumento de sólidos en el producto mejorado observado por microscopía, como se muestra en la figura 10. Esto sugiere que la temperatura óptima de funcionamiento en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 380-385 °C para el combustible renovable específico y las condiciones de funcionamiento en la primera zona de reacción ensayados.

- 5 Tabla 8: Propiedades fisicoquímicas del combustible renovable mejorado tras el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción

Temperatura [°C]	HDT-combustible A		380	HDT-combustible B		385	385	390
WHSV [h-1]	-		0,25	-		0,25	0,2	0,2
Viscosidad a 40 °C [cP]	3200		1039	3200		837	1888	1762
RMC [%]	16,2		18,2	16,2		18,3	19,4	18,2
CS ₂ insoluble [%]	7,4		10,8	7,4		10,0	11,6	12,5
H/C	-		-	1,46		1,41	1,43	1,43
Cortes de destilación [% en peso]								
Nafta (IBP-190 °C)	3,2	5,1	4,4	5,5		5,6	5,7	
Queroseno (190-260 °C)	8,4	10,8	9,3	11,2		12,8	11,3	
Gasóleo (260-343 °C)	21,6	25,3	22,3	23,8		25,6	23,3	
VGO (343-550 °C)	16,8	20,6	16,5	18,2		15,3	20	
Residuos (550+ °C)	50	38,2	47,5	41,3		40,7	40,6	
550 °C+ % de conversión	-	30,3	-	13,4 ± 1,3		14,3 ± 1,4	14,4 ± 1,4	
Presión 27,6 bares, 5,6 % en peso de vapor								

- 10 Ejemplo 7: Segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción: reformado con vapor de los gases del proceso

El reformado con vapor de los gases de proceso de la zona de reacción 1 y el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción se simularon en VMG utilizando el modelo termodinámico APR para el gas natural. No se realizó ninguna separación de hidrógeno de los gases de proceso antes del reformado con vapor en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción. La composición del gas del proceso antes y después del reformado con vapor se muestra en la tabla 10, y las hipótesis utilizadas para la simulación se muestran en la tabla 9.

15

Tabla 9: Hipótesis para la simulación del reformado con vapor

Gas eliminado de la corriente de gas de alimentación	H ₂ *, CO y CO ₂
Reactor	equilibrio
Consumo de H ₂	0,021 g de H ₂ /g de combustible
En el hidrotratamiento (zona de reacción 1)	

$$\text{Balance de } H_2 = \frac{H_2 \text{ producido por CSC (primer modo de funcionamiento)} + H_2 \text{ procedente del reformado del gas}}{H_2 \text{ consumido en el hidroprocesamiento (primera zona de reacción)}}$$

Tabla 10: Composición del gas antes y después del reformado con vapor en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción

Componente	Corriente de gas de alimentación	Corriente de producto de gas*
	Molar [%]	Molar [%]
Dióxido de carbono	5,55	19,22
Monóxido de carbono	1,58	0,70
Hidrógeno	24,02	57,19
Metano	26,53	20,98
Etano	15,92	0
Propano	19,05	0
Isobutano	0	0
1-Butano	0,87	0
n-Butano	4,03	0
Isopentano	0	0
n-Pentano	0	0
n-Hexano	0	0
Agua	0	1,90
Etileno	1,36	0
Propileno	1,09	0
1-Buteno	0	0

5

En la figura 11 se muestra el balance de hidrógeno expresado como la relación entre la cantidad de hidrógeno contenida en la corriente de producto gaseoso después del reformado con vapor en el segundo modo de funcionamiento de los reactores de la segunda zona de reacción y la cantidad de hidrógeno consumida por las reacciones en la primera zona de reacción en función de la temperatura de funcionamiento del reactor o reactores de reformado con vapor para una temperatura de funcionamiento de 1 bar.

10

Como indica la figura 11, la cantidad de hidrógeno necesaria para el hidrotratamiento en la primera zona de reacción puede producirse a temperaturas de funcionamiento inferiores a 500 °C. Como se observa también en la figura 11, la temperatura de funcionamiento necesaria para producir suficiente hidrógeno para las reacciones en la primera zona de reacción disminuye al aumentar la relación molar vapor/carbono, por ejemplo, el 100 % del hidrógeno necesario puede producirse a 440 °C utilizando una relación molar vapor/carbono de 6. Estas temperaturas de funcionamiento

15

están muy por debajo de los 700 a 1100 °C que se suelen utilizar para el reformado con vapor convencional del gas natural (https://en.wikipedia.org/wiki/Steam_reforming). La posibilidad de utilizar temperaturas inferiores a la temperatura de calcinación del catalizador heterogéneo para el craqueo catalítico con vapor (por ejemplo, 550-600 °C) permite la regeneración del catalizador heterogéneo mientras se produce el hidrógeno mediante las reacciones de reformado con vapor en el mismo reactor en el segundo modo de funcionamiento del reactor o reactores en la segunda zona de reacción.

La figura 12 muestra el efecto de la presión de funcionamiento del reactor o reactores de reformado sobre el balance de hidrógeno expresado como la relación de la cantidad de hidrógeno contenida en la corriente de producto gaseoso después del reformado con vapor en el segundo modo de funcionamiento de los reactores en la segunda zona de reacción con respecto a la cantidad de hidrógeno consumida por las reacciones en la primera zona de reacción en función de la temperatura de funcionamiento y la presión de funcionamiento del reactor o reactores de reformado con vapor a una relación molar fija de vapor a carbono de 6. Como se observa en la figura, el balance de hidrógeno mejora en general a presiones de funcionamiento más bajas para el reactor o reactores de reformado. Por lo tanto, se prefiere una presión de funcionamiento relativamente baja del reactor o reactores de reformado en la segunda zona de reacción. En una realización preferida de la presente invención, la presión de funcionamiento está en el intervalo de 0,1 a 10 bares, como por ejemplo en el intervalo de 0,3 a 5 bares. Ventajosamente, la presión de funcionamiento del reactor o reactores en el segundo modo de funcionamiento de la segunda zona de reacción se mantiene cerca de la presión atmosférica, como por ejemplo en el intervalo de 0,5 a 3,0 bares.

Ejemplo 8: Optimización de la conversión de residuos y reducción de la viscosidad en la primera zona de reacción

Se ensayó un catalizador heterogéneo de carburo de molibdeno altamente disperso, con tamaño de poro ajustado y características químicas y estructurales similares al utilizado en los ejemplos 1 a 4, a temperaturas de hasta 370 °C y con velocidades espaciales (WHSV) de 0,2 y 0,4 h⁻¹, con el fin de obtener una mayor reducción de la viscosidad y un aumento de la conversión de residuos y de la desoxigenación.

Los resultados indicaron que las reacciones relacionadas con la hidrogenación y la reducción del contenido de oxígeno se vieron favorecidas debido a la mejor accesibilidad de las moléculas voluminosas hacia los sitios activos y desde estos que están confinados en el sistema de poros del catalizador. A medida que el hidroprocesamiento avanza en rigurosidad, el contenido de oxígeno disminuye en los productos hidrotratados, alcanzando un valor mínimo del 2,5 % a 370 °C y WHSV = 0,4 h⁻¹. Se logró un nivel similar de desoxigenación a 345 °C y WHSV = 0,2 h⁻¹ como se presenta en la tabla 11. Además, se obtuvo una reducción significativa de la viscosidad de los productos hidrotratados, alcanzando valores inferiores a 1000 cP a 40 °C.

Tabla 11: Propiedades fisicoquímicas de los productos de combustible parcialmente mejorado

Temperatura [°C]	Alimentación	330	335	340	340	345	350	360	370
WHSV [h ⁻¹]	-	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Presión [bares]	-	120	120	120	120	120	120	120	120
Relación H ₂ /combustible [scc/cc]	-	1150	1150	1150	575	575	575	575	575
Viscosidad a 40 °C [cP]	23130	1017	444	343	718	495	353	176	112
RMC [% en peso]	20,9	13,0	12,0	11,8	13,3	13,0	12,4	10,5	10,3
Contenido de oxígeno [% en peso]	11,2	3,5	3,2	2,8	3,6	3,3	3,4	3,1	2,5
Relación H/C	1,30	1,40	1,41	1,41	1,40	1,30	1,40	1,40	1,40

La distribución de productos y la conversión a 343+ °C y 550+ °C para el biocombustible bruto y los productos parcialmente mejorados se muestran en la figura 13. El grado de conversión del residuo aumentó con el incremento de la temperatura de reacción, alcanzando una conversión del 91 % (es decir, el 4,5 % en peso). Sin embargo, el

funcionamiento a temperaturas de aproximadamente 370 °C en la primera etapa de reacción contribuyó a la acumulación de presión relacionada con el ensuciamiento en todo el reactor. Por lo tanto, las condiciones de reacción más atractivas son las temperaturas entre 345 y 360 °C y una velocidad espacial de 0,4 h⁻¹ en las que el consumo de hidrógeno no supera los 3 mg de H₂/g de combustible.

- 5 De este modo se proporciona un proceso significativamente más eficiente, económico y ambientalmente sostenible.

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso catalítico para mejorar un combustible bruto renovable producido a partir de biomasa y/o residuos que comprende:

- 5 a. Proporcionar un combustible bruto renovable y presurizarlo hasta una presión en el intervalo de 60 a 150 bares,
- b. Poner en contacto el combustible bruto renovable presurizado con hidrógeno y al menos un catalizador heterogéneo contenido en una primera zona de reacción a una velocidad espacial másica por hora (WHSV) en el intervalo de 0,1 a 2,0 h.⁻¹ y a una temperatura en el intervalo de 150 °C a 360 °C, proporcionando así un combustible bruto renovable parcialmente mejorado;
- 10 c. Separar el combustible bruto renovable parcialmente mejorado procedente de la primera zona de reacción en una fracción de combustible renovable pesado parcialmente mejorado; una fracción de combustible renovable ligero parcialmente mejorado; una corriente de agua y una corriente de gas del proceso;
- d. Introducir la fracción de combustible pesado renovable separada y parcialmente mejorada y el gas del proceso separado en una segunda zona de reacción que comprende al menos dos reactores dispuestos en paralelo y que están adaptados para funcionar en un primer y un segundo modo de funcionamiento, comprendiendo los reactores un catalizador o catalizadores heterogéneos de doble funcionamiento capaces de realizar una reacción de craqueo catalítico con vapor en un primer modo de funcionamiento o una reacción de reformado con vapor en un segundo modo de funcionamiento, donde la fracción de combustible pesado renovable parcialmente mejorada procedente de la primera zona de reacción se pone en contacto con el catalizador heterogéneo de doble funcionamiento y vapor a una presión de 10 a 150 bares y a una temperatura de 350 °C a 430 °C, con lo que se lleva a cabo un craqueo catalítico con vapor del combustible pesado renovable parcialmente mejorado en los reactores en el primer modo de funcionamiento, proporcionando así una fracción de combustible pesado renovable más mejorada, mientras que el gas del proceso separado procedente de la primera zona de reacción se pone en contacto con el catalizador de doble funcionamiento y vapor a una presión de 0,1 a 10 bares y a una temperatura de 350 a 600 °C en los reactores en el segundo modo de funcionamiento y se pone en contacto con el catalizador de doble funcionamiento, produciendo así un gas enriquecido con hidrógeno;
- 15 e. Separar la fracción de combustible renovable pesado mejorada del reactor de craqueo catalítico con vapor en al menos una fracción de combustible renovable ligero, una fracción de combustible renovable pesado, un gas del proceso rico en hidrógeno y una fase acuosa;
- 20 f. Separar el hidrógeno del gas enriquecido en hidrógeno de la zona de craqueo catalítico con vapor y/o del reformado catalítico con vapor y reciclarlo a la primera zona de reacción;
- g. Alternar los reactores entre el primer modo de funcionamiento y el segundo modo de funcionamiento a intervalos de tiempo predeterminados, permitiendo así la regeneración del catalizador heterogéneo para el craqueo catalítico con vapor en el primer modo de funcionamiento mientras se lleva a cabo la reacción de reformado con vapor de los hidrocarburos contenidos en el gas del proceso en el segundo modo de funcionamiento.
- 25
- 30
- 35

2.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que la fracción de combustible ligero separada del combustible parcialmente mejorado procedente de la primera zona de reacción se mezcla con la fracción de combustible ligero renovable separada procedente de la segunda zona de reacción y se mejora aún más en una tercera zona de reacción presurizando la mezcla ligera hasta una presión en el intervalo de 60 a 150 bares, y poniendo en contacto la mezcla ligera presurizada con hidrógeno y al menos un catalizador heterogéneo a una temperatura en el intervalo de 350 a 420 °C a una velocidad espacial másica por hora (WHSV) en el intervalo de 0,2 a h.⁻¹.

3.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la presión en la primera zona de reacción está en el intervalo de 80 a 120 bares.

4.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión del reactor o reactores en el primer modo de funcionamiento del reactor o reactores en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 20 a 60 bares.

5.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión del reactor o reactores en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 1 a 30 bares.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla presurizada antes de la primera zona de reacción se mantiene a una temperatura en el intervalo de 60 a 150 °C.

7.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera zona de reacción comprende un lecho escalonado con una actividad catalizadora creciente.

- 8.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de funcionamiento en la primera zona de reacción está en el intervalo de 280 a 360 °C.
- 5 9.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de funcionamiento del reactor o reactores que están en el primer modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 360 a 400 °C.
- 10.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de funcionamiento del reactor o reactores que están en el segundo modo de funcionamiento en la segunda zona de reacción está en el intervalo de 370 a 500 °C.
- 10 11.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de hidrógeno consumida en la primera zona de reacción está en el intervalo del 0,5 al 6,0 % en peso del combustible bruto renovable, preferentemente en el intervalo del 1,0 al 4,0 % en peso, más preferentemente del 1,5 al 3,0 % en peso.
- 15 12.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad total de hidrógeno consumido en la primera zona de reacción y en la tercera zona de reacción está en el intervalo del 0,5 al 6,0 % en peso del combustible bruto renovable, preferentemente en el intervalo del 1,0 al 5,0 % en peso, más preferentemente del 1,5 al 4,0 % en peso.
- 20 13.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de hidrógeno reciclado a la primera zona de reacción y/o a la tercera zona de reacción procedente de la segunda zona de reacción comprende al menos el 50 % del hidrógeno consumido en la primera zona de reacción, tal como al menos 2/3 del hidrógeno consumido en la primera zona de reacción; preferentemente al menos el 90 % del hidrógeno consumido en la primera zona de reacción, tal como más del 100 % del hidrógeno consumido en la primera zona de reacción.
- 25 14.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el corte del punto de ebullición entre la fracción ligera de combustible renovable y la fracción pesada de combustible renovable está en el intervalo de 200 a 350 °C; preferentemente en el intervalo de 230 a 270 °C, tal como 250 °C.
- 15.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el corte del punto de ebullición entre la fracción ligera de combustible renovable y la fracción pesada de combustible renovable procedente de la etapa de craqueo catalítico con vapor está en el intervalo de 300 a 400 °C; tal como en el intervalo de 340 a 370 °C, tal como 350 °C.

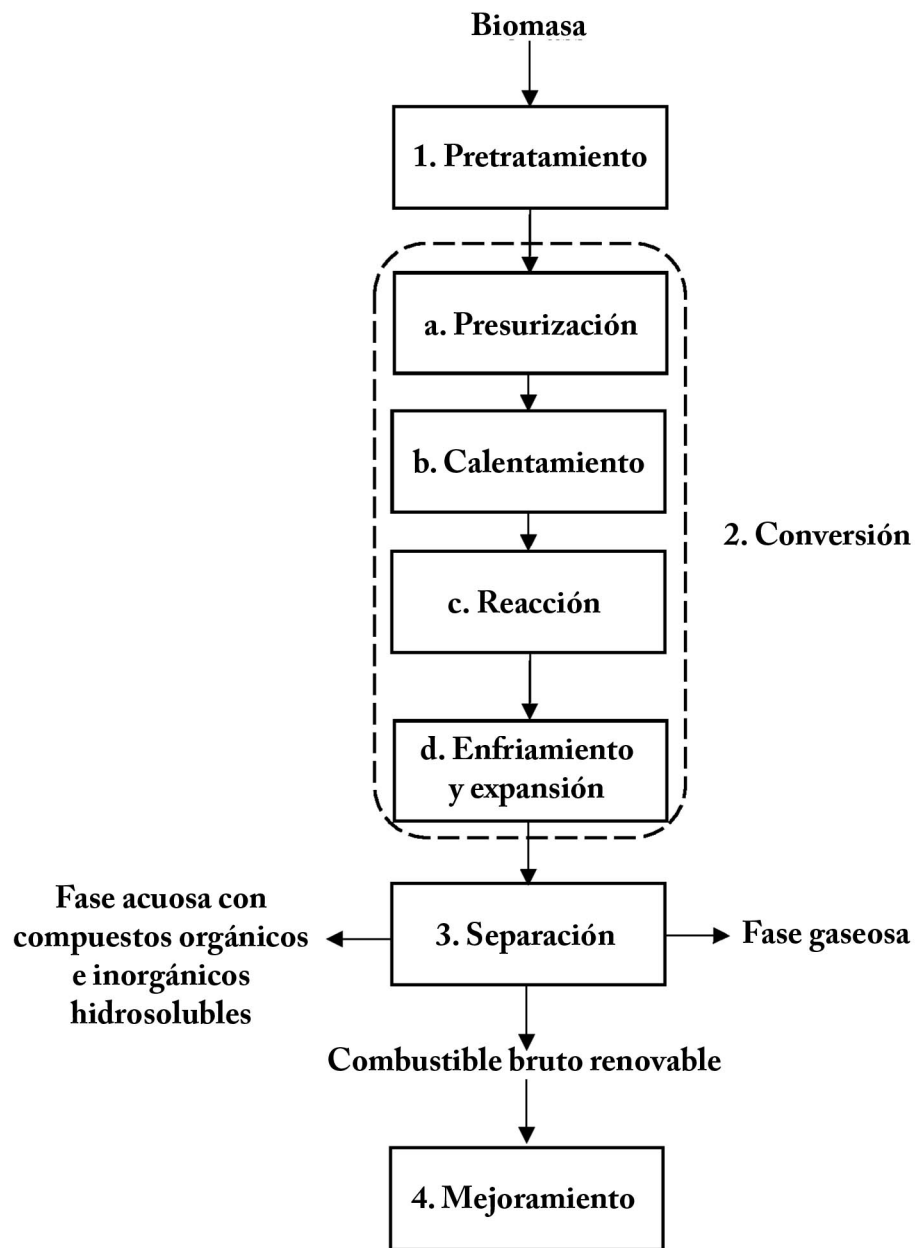


Fig. 1

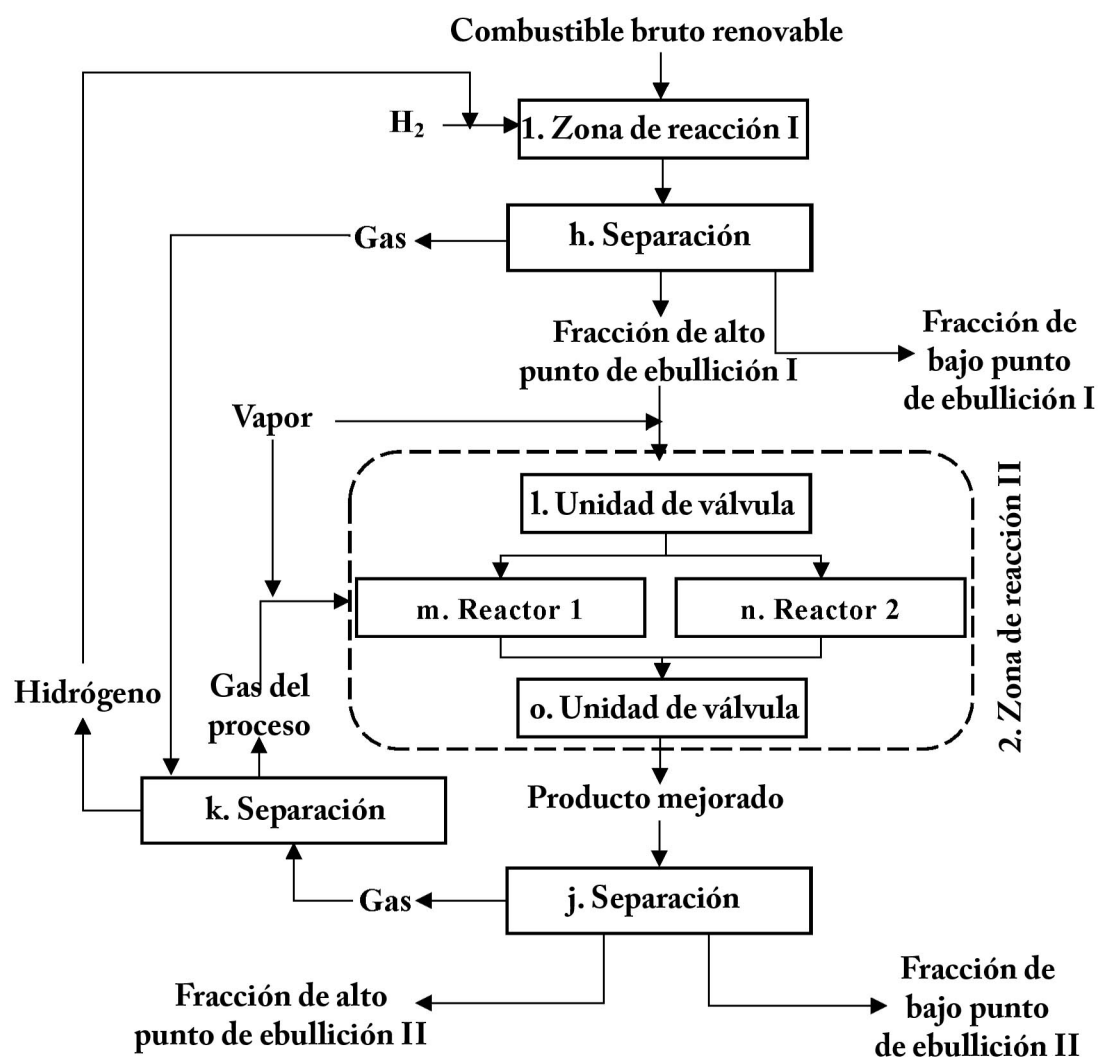


Fig. 2

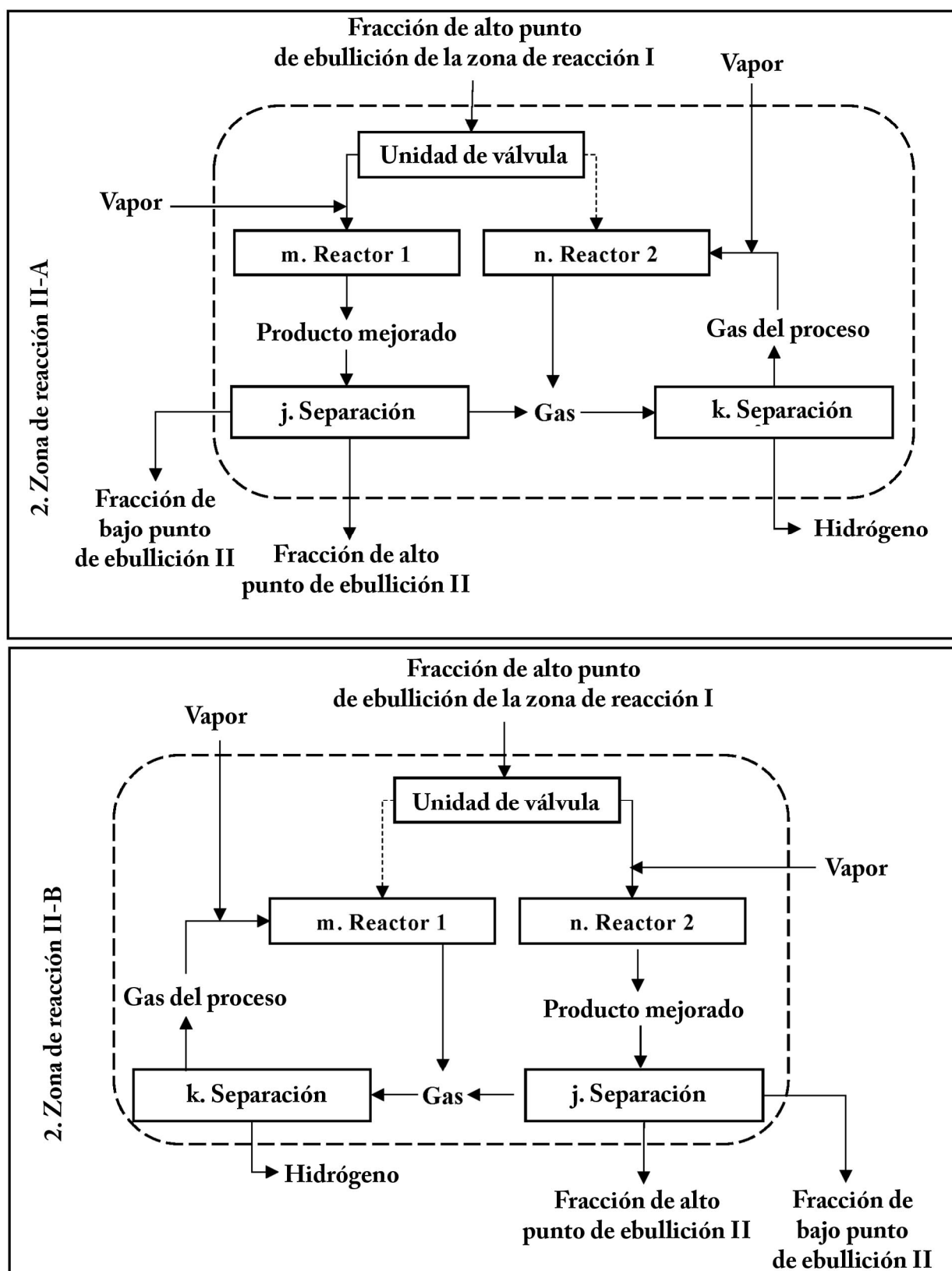


Fig. 3

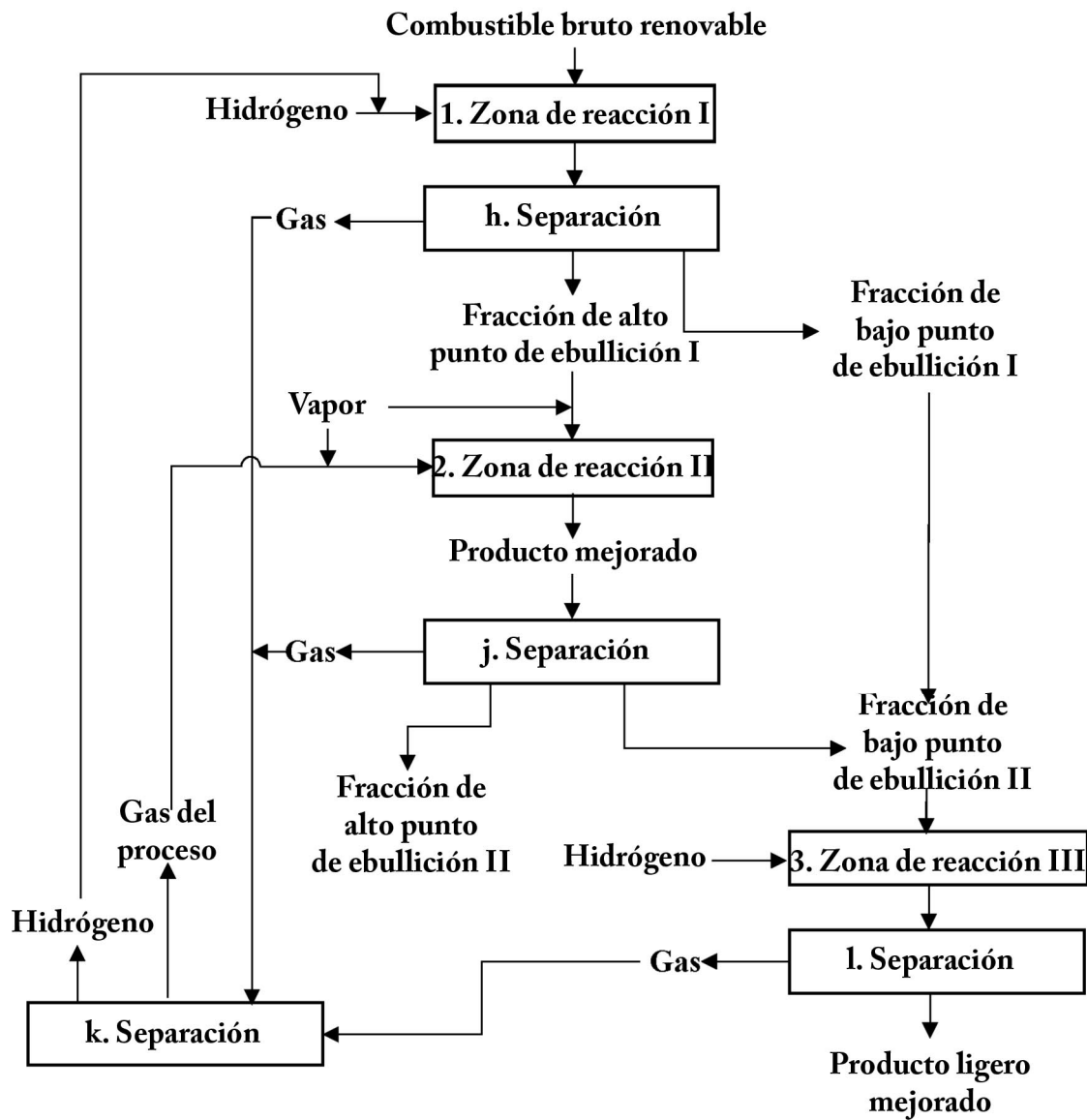


Fig. 4

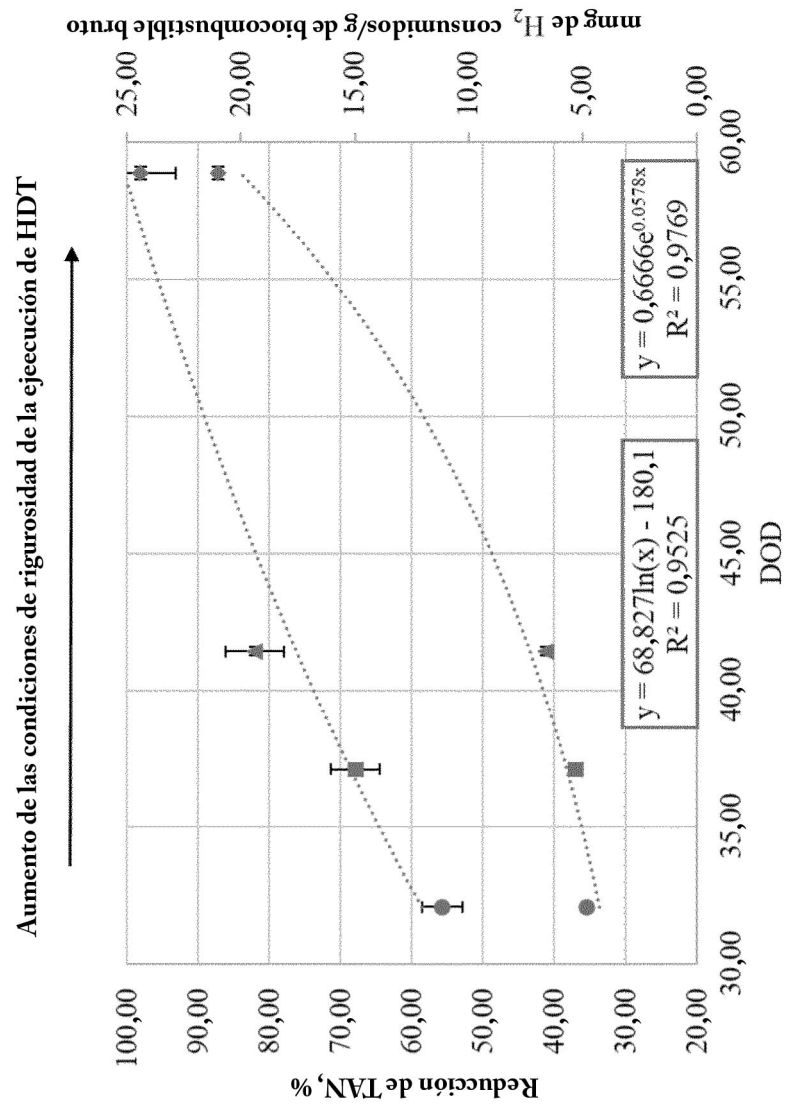


Fig. 5

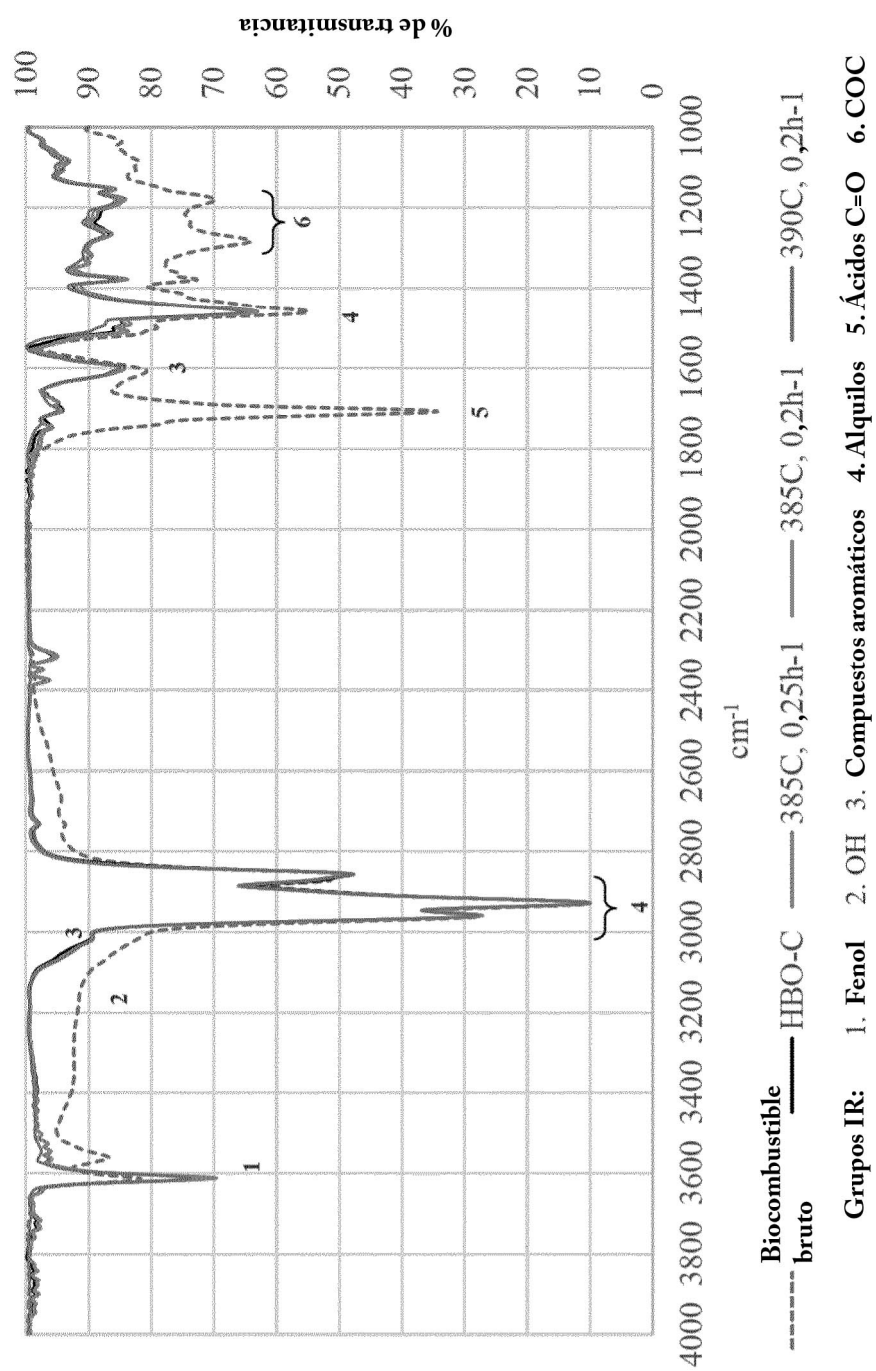


Fig. 6

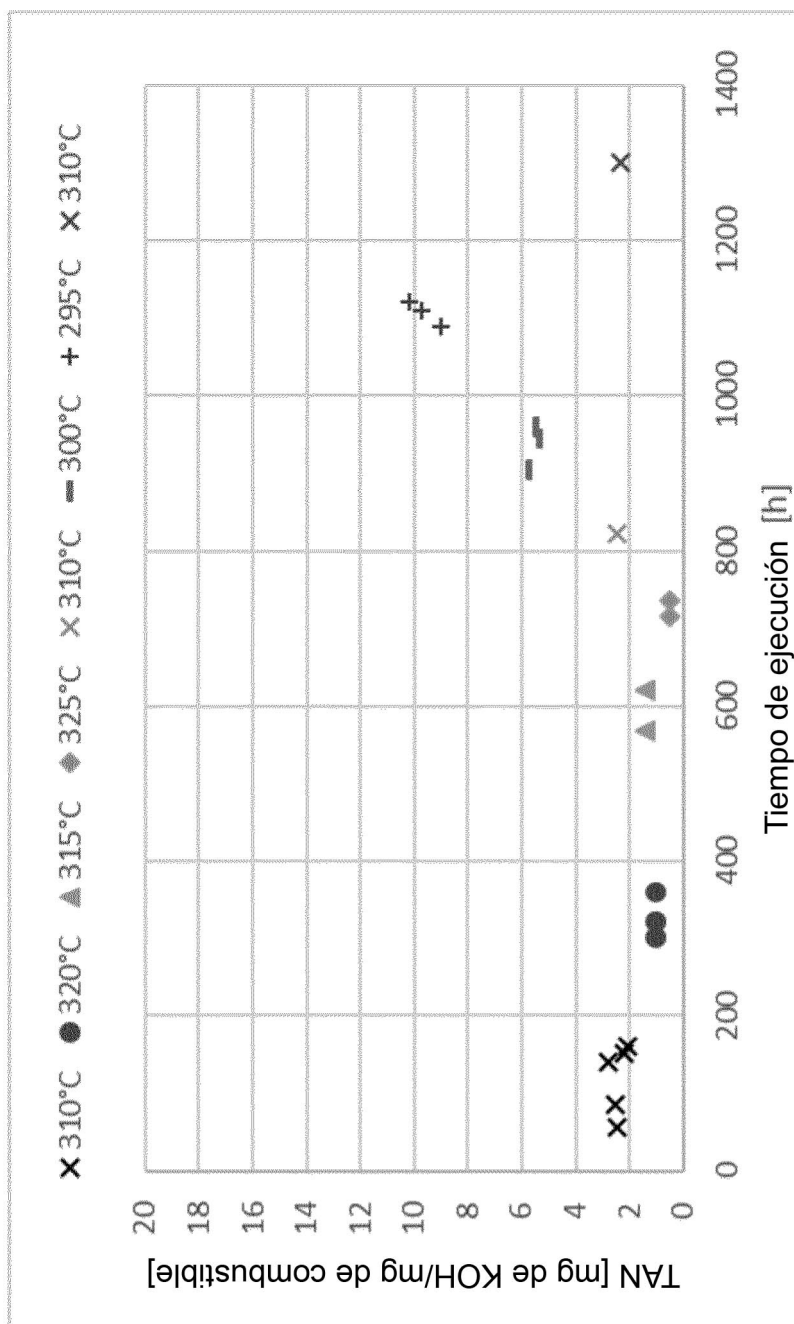


Fig. 7

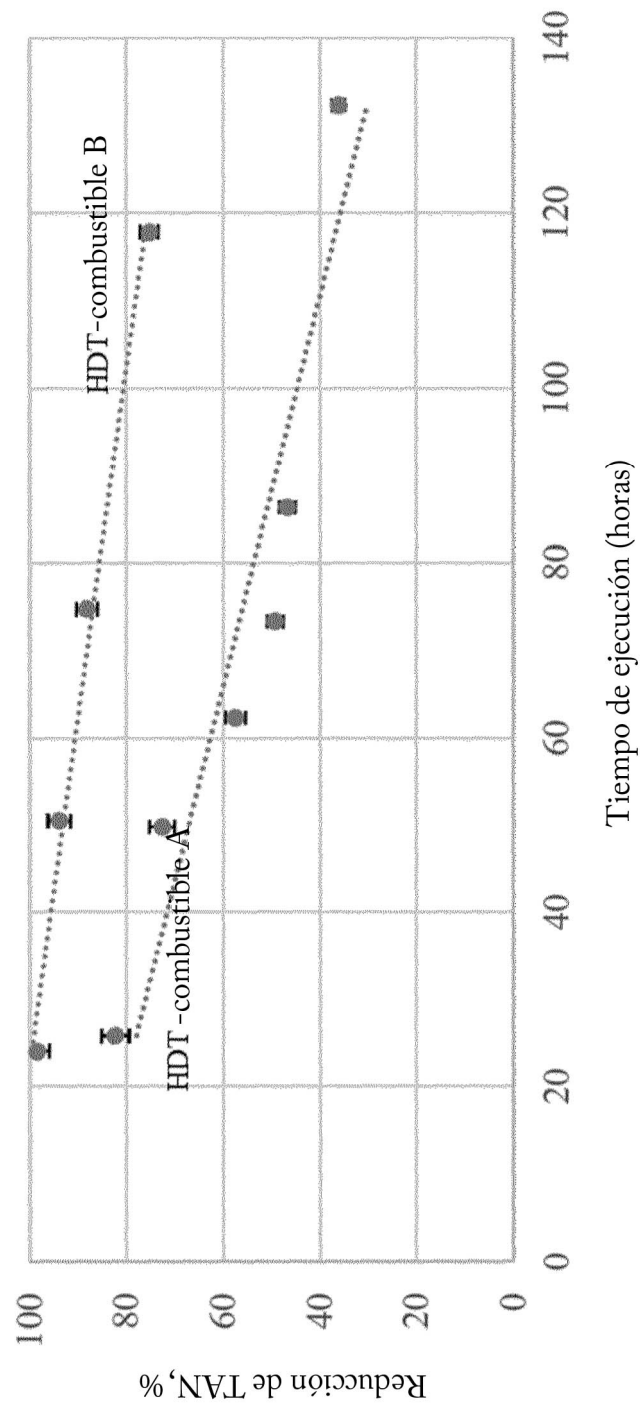


Fig. 8

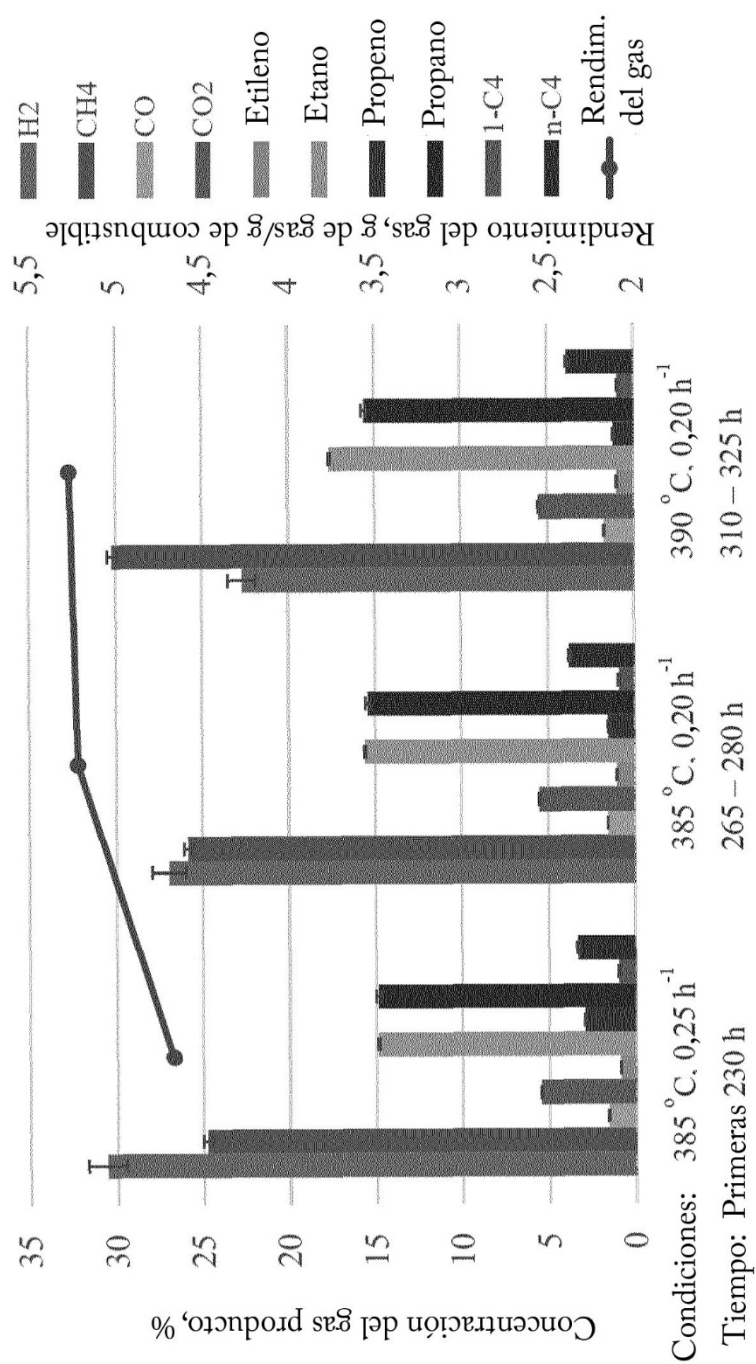
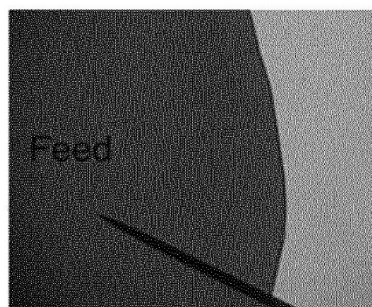
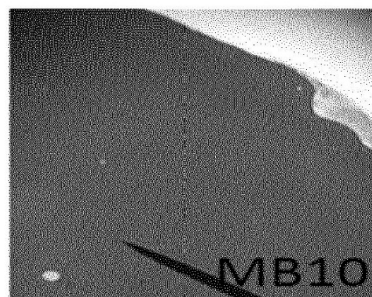


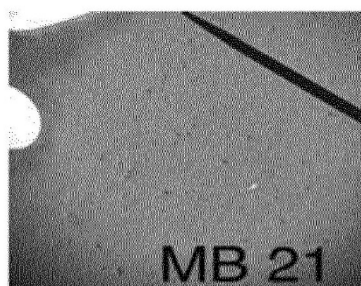
Fig. 9



Combustible bruto renovable



**Producto obtenido a
380°C, 0,25 h⁻¹**



**Producto obtenido a
385°C, 0,25 h⁻¹**



**Producto obtenido a
385°C, 0,20 h⁻¹**



**Producto obtenido a
390°C, 0,20 h⁻¹**

Fig. 10

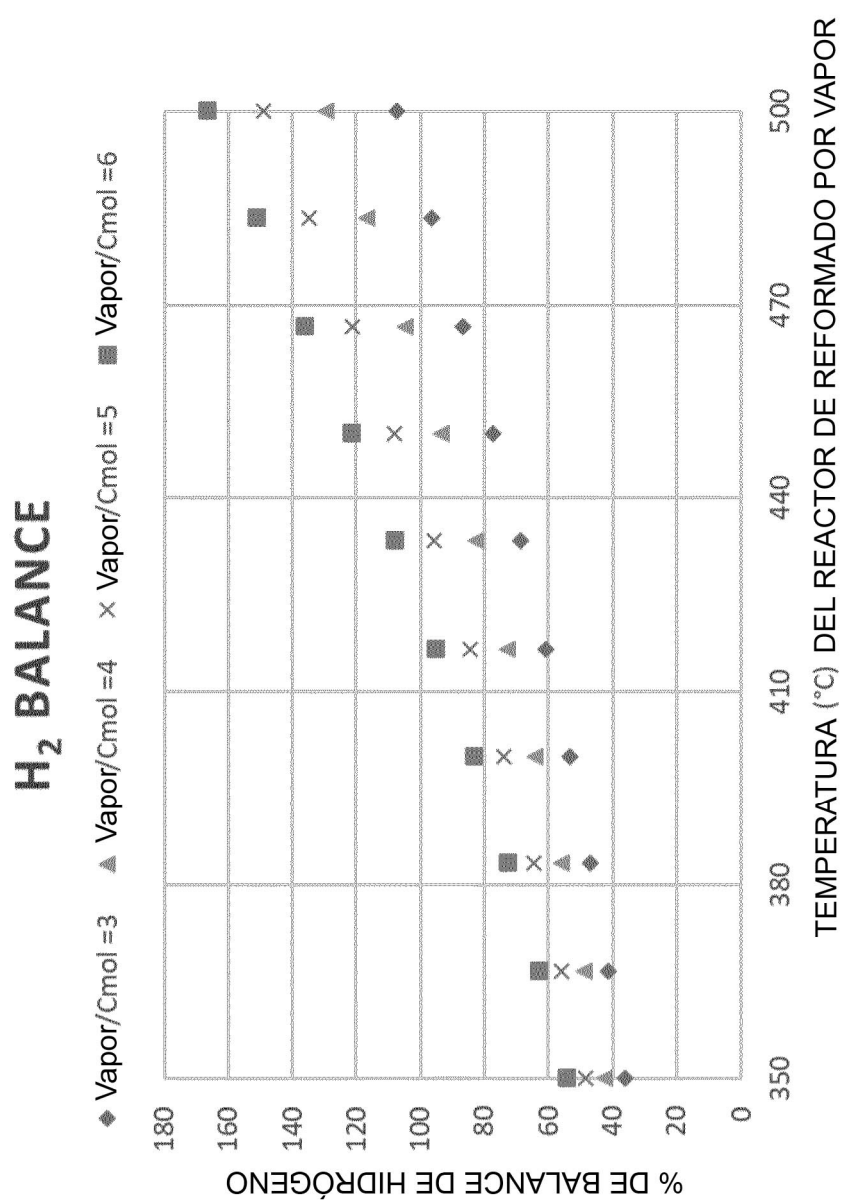


Fig. 11

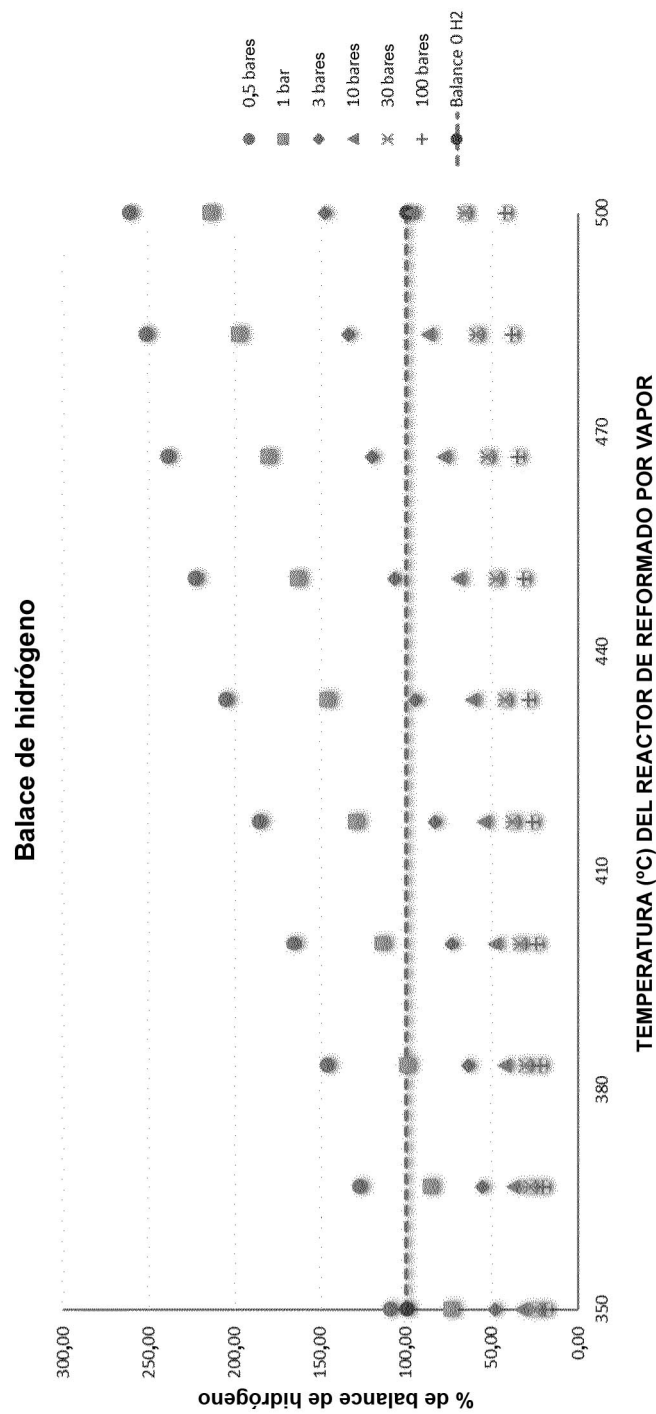


Fig. 12

