

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 976 502**

(51) Int. Cl.:

C10G 1/00 (2006.01)
C10G 1/02 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2019 PCT/EP2019/069512**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2020 WO20016415**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2019 E 19742729 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2024 EP 3824044**

(54) Título: **Producción de hidrocarburos a partir de material orgánico reciclado o renovable**

(30) Prioridad:

20.07.2018 FI 20185655

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

02.08.2024

(73) Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

(72) Inventor/es:

**TOURONEN, JOUNI;
LINDBLAD, MARINA;
KÄLDSTRÖM, MATS y
LAMMINPÄÄ, KAISA**

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 976 502 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

Producción de hidrocarburos a partir de material orgánico reciclado o renovable

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de producción de hidrocarburos a partir de un material orgánico reciclado o renovable, en particular a partir de un material orgánico reciclado o renovable que comprende compuestos de oxígeno orgánicos y compuestos de fósforo.

10 Antecedentes de la invención

El material orgánico reciclado o renovable normalmente contiene compuestos de oxígeno orgánicos y compuestos de fósforo. Antes del hidrotratamiento del material orgánico reciclado o renovable mediante procesamiento catalítico, es necesario retirar los compuestos de fósforo del material, ya que se cree que el fósforo y el exceso de oxígeno provocan el bloqueo de los poros de los catalizadores durante la mejora.

El documento WO 2015/101713 A1 se refiere a un procedimiento en el que la pirólisis de la biomasa se integra con el hidroprocesamiento y la planta de hidrógeno.

20 Breve descripción de la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para superar los problemas anteriores. Los objetos de la invención se logran mediante un método que se caracteriza por lo que se establece en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención se dan a conocer en las reivindicaciones dependientes.

La invención se basa en la comprensión sorprendente de que pueden producirse hidrocarburos a partir de material orgánico reciclado o renovable que contiene compuestos de oxígeno orgánicos y compuestos de fósforo mediante un método que conduce a la retirada de oxígeno y fósforo del material orgánico reciclado o renovable cuando el material orgánico reciclado o renovable se somete a craqueo térmico a una temperatura de entre 350 y 450 °C, y luego se somete a hidrotratamiento en presencia de un catalizador de hidrotratamiento para obtener hidrocarburos que comprenden menos del 1 % en peso de oxígeno y menos del 10 % del contenido de fósforo original del material orgánico reciclado o renovable proporcionado en la etapa (a).

35 El método permite el uso de alimentaciones de material orgánico reciclado o renovable de baja calidad como materia prima en la producción de hidrocarburos, por ejemplo en procedimientos que producen productos químicos y/o combustibles renovables de alta calidad.

40 Breve descripción de los dibujos

A continuación se describirá la invención en mayor detalle por medio de realizaciones preferidas con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

45 la figura 1 ilustra un primer flujo de procedimiento a modo de ejemplo del presente método;

la figura 2 muestra el contenido de azufre en la alimentación y el producto líquido en función de la temperatura;

50 la figura 3 muestra el contenido de oxígeno y TAN en la alimentación y el producto líquido en función de la temperatura;

la figura 4 muestra el índice de Br de la alimentación y el producto líquido en función de la temperatura;

la figura 5 muestra el fósforo en la alimentación y el producto líquido en función de la temperatura.

55 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un método de producción de hidrocarburos a partir de un material orgánico reciclado o renovable.

60 El término "material orgánico reciclado o renovable" se refiere a material orgánico, es decir, material que contiene carbono, obtenido 1) a partir de un recurso natural que se repone para superar el agotamiento del recurso provocado por su uso y consumo o 2) a partir de un material de partida o procesado que se recupera de un desecho para su reutilización. El material orgánico reciclado o renovable comprende de manera característica compuestos alifáticos que tienen una cadena de carbonos de desde 4 hasta 30 átomos de carbono, en particular desde 12 hasta 22 átomos de carbono. Ejemplos típicos de tales compuestos alifáticos son ácidos grasos o

ésteres de los mismos, en particular en los que los ácidos grasos tienen una cadena alifática de desde 4 hasta 30 átomos de carbono, más en particular desde 12 hasta 22 átomos de carbono. El material orgánico reciclado o renovable normalmente comprende al menos el 50 % en peso del compuesto alifático del peso total del material orgánico reciclado o renovable.

- 5 Normalmente, el material orgánico reciclado o renovable se refiere a grasas y/o aceites de origen vegetal, microbiano, de algas y/o animal. También se refiere a cualquier corriente de desechos recibida del procesamiento de tales aceites y/o grasas. El material orgánico reciclado o renovable puede estar en forma no procesada (por ejemplo, grasa animal) o procesada (aceite de cocina usado). El material orgánico reciclado o renovable también se refiere a aceites derivados de desechos fósiles y aceites de desecho.
- 10

El término "grasas y aceites derivados de plantas" se refiere a grasas y/o aceites de origen vegetal, es decir, aceites que pueden originarse directamente de plantas o pueden ser subproductos de diversos sectores industriales, tales como la agricultura o la industria forestal.

- 15 Los ejemplos de grasas y aceites derivados de plantas de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, aceite de palma de lodo, aceite de colza, aceite de canola, aceite de nabina, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de semilla de algodón, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino y aceite de coco.
- 20

Otros ejemplos de grasas y aceites derivados de plantas incluyen biocrudos y bioaceites. Los biocrudos y los bioaceites se producen a partir de biomasa, en particular a partir de biomasa lignocelulósica, con diversos métodos de licuefacción, tales como licuefacción hidrotérmica o pirólisis, en particular pirólisis rápida.

- 25 El término "biocrudo" se refiere a aceites producidos a partir de biomasa mediante el empleo de licuefacción hidrotermal. El término "bioaceite" se refiere a aceites de pirólisis producidos a partir de biomasa mediante el empleo de pirólisis. El término "biomasa" se refiere al material derivado de organismos vivos recientemente, que incluye plantas, animales y sus subproductos. El término "biomasa lignocelulósica" se refiere a biomasa derivada de plantas o sus subproductos. La biomasa lignocelulósica está compuesta por polímeros hidrocarbonados (celulosa, hemicelulosa) y un polímero aromático (lignina).
- 30

El término "pirólisis" se refiere a la descomposición térmica de materiales a temperaturas elevadas en una atmósfera no oxidativa. El término "pirólisis rápida" se refiere a la descomposición termoquímica de la biomasa mediante calentamiento rápido en ausencia de oxígeno. El término "licuefacción hidrotérmica" (HLT) se refiere a un procedimiento de despolimerización térmica usado para convertir biomasa húmeda en petróleo similar al crudo a temperatura moderada y alta presión.

- 35 Ejemplos de bioaceite y biocrudo producidos a partir de biomasa lignocelulósica, por ejemplo, materiales como los residuos del aprovechamiento forestal o subproductos de un aserradero, son el líquido de pirólisis lignocelulósica (LPL), producido mediante el empleo de pirólisis rápida, y el biocrudo de HLT, producido mediante el empleo de licuefacción hidrotérmica.

- 40 Ejemplos adicionales de grasas y aceites derivados de plantas incluyen el aceite de bogol crudo (CTO), obtenido como subproducto del procedimiento de Kraft (formación de pasta de madera), y sus derivados, como la brea de aceite de bogol (TOP), ácido graso crudo (CFA), ácido graso de aceite de bogol (TOFA) y aceite de bogol destilado (DTO).

- 45 El aceite de bogol crudo comprende ácidos de resina, ácidos grasos y componentes insaponificables. Los ácidos de resina son una mezcla de ácidos orgánicos derivados de reacciones de oxidación y polimerización de terpenos. El principal ácido de resina del aceite de bogol crudo es el ácido abiético, pero también se encuentran derivados abiéticos y otros ácidos, como el ácido primárico. Los ácidos grasos son ácidos monocarboxílicos de cadena larga y se encuentran en maderas duras y maderas blandas. Los principales ácidos grasos del aceite de bogol crudo son los ácidos oleico, linoleico y palmítico. Los componentes insaponificables no pueden convertirse en jabones ya que son compuestos neutros que no reaccionan con el hidróxido de sodio para formar sales. 50 Incluyen esteroles, alcoholes superiores e hidrocarburos. Los esteroles son derivados de esteroides que también incluyen un grupo hidroxilo.

- 55 El término "brea de aceite de bogol (TOP)" se refiere a la fracción de fondo residual de los procedimientos de destilación de aceite de bogol crudo (CTO). La brea de aceite de bogol normalmente comprende desde el 34 hasta el 51 % en peso de ácidos libres, desde el 23 hasta el 37 % en peso de ácidos esterificados y desde el 25 hasta el 34 % en peso de compuestos neutros insaponificables del peso total de la brea de aceite de bogol. Los ácidos libres normalmente se seleccionan de un grupo que consiste en ácido deshidroabiético, ácido abiético y otros ácidos de resina. Los ácidos esterificados normalmente se seleccionan de un grupo que consiste en ácidos oleico y linoleico. Los compuestos neutros insaponificables normalmente se seleccionan de un grupo que consiste en esteroles diterpénicos, alcoholes grasos, esteroles y esteroles deshidratados.
- 60
- 65

El término "ácido graso crudo (CFA)" se refiere a materiales que contienen ácidos grasos que pueden obtenerse mediante purificación (por ejemplo, destilación a presión reducida, extracción y/o cristalización) de CTO.

- 5 El término "ácido graso de aceite de bogol (TOFA)" se refiere a la fracción rica en ácidos grasos de los procedimientos de destilación de aceite de bogol crudo (CTO). El TOFA normalmente comprende principalmente ácidos grasos, normalmente al menos el 80 % en peso del peso total del TOFA. Normalmente, el TOFA comprende menos del 10 % en peso de ácidos de colofonia.
- 10 El término "aceite de bogol destilado (DTO)" se refiere a la fracción rica en ácido de resina de los procedimientos de destilación de aceite de bogol crudo (CTO). El DTO normalmente comprende principalmente ácidos grasos, normalmente desde el 55 hasta el 90 % en peso, y ácidos de colofonia, normalmente desde el 10 hasta el 40 % en peso de ácidos de colofonia, del peso total del DTO. Normalmente, el DTO comprende menos del 10% en peso de compuestos neutros insaponificables del peso total del aceite de bogol destilado.
- 15 El término "grasas y aceites derivados de animales" se refiere a grasas y/o aceites de origen animal, es decir, materiales lipídicos derivados de animales. Los ejemplos de grasas y aceites derivados de animales incluyen, pero no se limitan a, manteca, sebo, grasa subcutánea de mamíferos acuáticos, manteca de cerdo, aceite de ballena, grasa láctea, aceite de pescado, aceite de ave y grasa de ave.
- 20 El término "aceites microbianos" se refiere a los triglicéridos (lipidos) producidos por microbios.
- El término "aceites de algas" se refiere a aceites derivados directamente de algas.
- 25 El término "aceites derivados de residuos fósiles" se refiere a aceites producidos a partir de corrientes de residuos como plásticos de desecho o neumáticos al final de su vida útil. Los ejemplos de aceites derivados de residuos fósiles incluyen el aceite de pirólisis de plástico de desecho (WPPO) y el aceite de pirólisis de neumáticos al final de su vida útil (ELT-PO).
- 30 El término "aceites de desecho" se refiere a cualquier aceite que, debido a la contaminación, se haya vuelto inadecuado para su propósito original debido a la presencia de impurezas o pérdida de propiedades originales. Ejemplos de aceites de desecho son aceites lubricantes usados (ULO), aceites hidráulicos, aceites para transformadores o aceites usados en trabajos metalúrgicos.
- 35 En la presente invención, el material orgánico reciclado o renovable normalmente se selecciona de un grupo que consiste en grasas y aceites derivados de plantas, grasas y aceites derivados de animal, aceites derivados de residuos fósiles, aceites de desecho, aceites de algas y aceites microbianos.
- Los ejemplos particulares del material orgánico reciclado o renovable de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, grasas y aceites derivados de animales tales como manteca, sebo, grasa subcutánea de mamíferos acuáticos, manteca de cerdo, aceite de ballena, grasa láctea, aceite de pescado, aceite de ave y grasa de ave; grasas y aceites derivados de plantas, tales como aceite de palma de lodo, aceite de colza, aceite de canola, aceite de nabina, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de semilla de algodón, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino y aceite de coco, líquido de pirólisis lignocelulósica (LPL), biocrudo de HTL, aceite de bogol crudo (CTO), brea de aceite de bogol (TOP), ácido graso crudo (CFA), ácido graso de aceite de bogol (TOFA) y aceite de bogol destilado (DTO); aceites microbianos; aceites de algas; grasas recicladas o diversas corrientes de residuos de la industria alimentaria, tal como aceite de cocina usado, grasas amarillas y marrones; ácidos grasos libres, cualquier lípido que contenga fósforo y/o metales, aceites que se origina a partir de productos de levadura o moho, grasas alimentarias recicladas; materiales de partida producidos mediante ingeniería genética, y cualquier mezcla de dichas materias primas. En un ejemplo de la presente invención, el material orgánico reciclado o renovable se selecciona de un grupo que consiste en aceite de bogol, sus derivados y aceites de pirólisis; en particular de un grupo que consiste en aceite de bogol, brea de aceite de bogol (TOP), ácidos grasos crudos (CFA), ácidos grasos de aceite de bogol (TOFA), aceite de bogol destilado (DTO), líquido de pirólisis de lignocelulosa (LPL) y biocrudo de HTL. En particular, el material orgánico reciclado o renovable es brea de aceite de bogol (TOP).
- 55 El material orgánico reciclado o renovable que va a tratarse mediante el presente método contiene impurezas que comprenden fósforo y también puede comprender otras impurezas tales como metales. Estas impurezas normalmente están presentes en forma de fosfolípidos, jabones y/o sales. Otras impurezas pueden estar por ejemplo en forma de fosfatos o sulfatos, sales de hierro, sales orgánicas o jabones. Las impurezas metálicas que pueden estar presentes en el material lipídico derivado de biomasa son, por ejemplo, metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como sales de sodio o potasio, o sales de magnesio o calcio, o cualquier compuesto de dichos metales.
- 60 El material orgánico reciclado o renovable de la presente invención comprende desde 1 hasta 1000 ppm de fósforo como compuestos de fósforo. Los compuestos de fósforo presentes en el material orgánico reciclado o renovable normalmente son fosfolípidos. Los fosfolípidos presentes en el material orgánico reciclado o renovable

son en particular una o más de fosfatidiletanolaminas, fosfatidilcolinas, fosfatidilinositoles, ácidos fosfatídicos y fosfatidiletanolaminas.

5 El material orgánico reciclado o renovable de la presente invención comprende además desde el 5 hasta el 30 % en peso de oxígeno como compuestos de oxígeno orgánicos del peso total del material orgánico reciclado o renovable.

10 En un ejemplo particular, el material orgánico reciclado o renovable comprende i) más de 20 ppm, especialmente más de 50 ppm, particularmente más de 70 ppm de compuestos de fósforo; y ii) más de 5 % en peso del peso total del material lipídico derivado de biomasa, especialmente desde el 8 hasta el 15 % en peso de compuestos de oxígeno orgánicos del peso total del material orgánico reciclado o renovable.

Por consiguiente, la invención es un método según la reivindicación 1.

15 En la etapa (c) el material orgánico reciclado o renovable se calienta para provocar el craqueo térmico del material orgánico reciclado o renovable alterando los compuestos de fósforo comprendidos en el material orgánico reciclado o renovable creando un material sólido que puede retirarse posteriormente del material reciclado o renovable tratado térmicamente, por ejemplo, mediante filtración.

20 El craqueo térmico de la etapa (c) puede realizarse en una unidad de reactor independiente o en un reactor de hidrotratamiento antes del lecho de catalizador en un lecho de protección.

25 Por consiguiente, en la etapa (c) el material orgánico reciclado o renovable se somete a craqueo térmico reduciendo de ese modo el contenido de oxígeno del material orgánico reciclado o renovable y contenido de fósforo del material orgánico reciclado o renovable.

El craqueo térmico de la etapa (c) normalmente tiene lugar a cualquier temperatura de desde 350 hasta 450 °C.

30 El craqueo térmico de la etapa (c) tiene lugar en un aparato que permite un tiempo de residencia suficiente. El tiempo durante el cual se calienta el material orgánico reciclado o renovable y se mantiene a la temperatura deseada, es decir el tiempo de residencia normalmente es de desde 1 hasta 300 min, preferiblemente desde 5 hasta 240 min, más preferiblemente desde 30 hasta 90 min en la etapa (c).

35 La presión en la etapa (c) es tal que se logra una eliminación suficiente de oxígeno. La presión en la etapa (c) es de desde 4 hasta 20 MPa, preferiblemente desde 8 hasta 16 MPa.

40 Despues del craqueo térmico de la etapa (c), pueden retirarse los constituyentes volátiles creados debido al craqueo térmico y/o presentes de otro modo en el material orgánico reciclado o renovable. Por consiguiente (d) el material orgánico reciclado o renovable se somete opcionalmente a la retirada de los constituyentes volátiles de la fracción de vapor obtenida en la etapa (c) del material orgánico reciclado o renovable. Esto puede lograrse en una o más etapas. Los ejemplos típicos de los constituyentes volátiles incluyen CO y CO₂.

45 La retirada de los constituyentes volátiles puede lograrse, por ejemplo, mediante cualquier método de separación que un experto considere adecuado para la separación de los constituyentes volátiles del material renovable o reciclado sometido a craqueo térmico. Los ejemplos adecuados incluyen, pero no se limitan a, evaporación, en particular evaporación instantánea y evaporación de película fina.

50 La temperatura, la presión, la masa evaporada y cuántas etapas de evaporación óptimas se usen dependen de la composición y la calidad del material orgánico reciclado o renovable y también de los parámetros de craqueo térmico (temperatura, presión y tiempo de residencia) de la etapa (c).

55 La temperatura y la presión en la etapa (d) son tales que se logra la evaporación de los compuestos de oxígeno volátiles. En la etapa (d), la retirada de constituyentes volátiles normalmente se logra a cualquier temperatura de desde 300 hasta 450 °C. Para lograr resultados óptimos, la etapa (d) se realiza a desde 350 °C hasta 450 °C. Normalmente la presión en la etapa (d) es de desde 0,1 hasta 5 kPa, preferiblemente desde 0,1 hasta 3 kPa.

La retirada de los constituyentes volátiles reduce la cantidad de oxígeno en el material orgánico reciclado o renovable.

60 Antes del craqueo térmico de la etapa (c), el material orgánico reciclado o renovable se somete a tratamiento térmico para convertir al menos parte de los compuestos de silicio presentes en el material orgánico reciclado o renovable en compuestos de silicio volátiles.

65 En la etapa (b), el material orgánico reciclado o renovable se calienta para provocar reacciones térmicas que alteran las impurezas que contienen silicio comprendidas en el material orgánico reciclado o renovable creando material de compuestos de silicio volátiles que pueden retirarse posteriormente del material orgánico reciclado o

renovable tratado térmicamente. En particular, los polidimetilsiloxanos (PDMS) que resultan de agentes antiincrustantes se degradan para dar polidimetilciclosiloxanos (PDMCS) volátiles en las condiciones del procedimiento.

5 En la etapa (b), el contenido de agua en la alimentación, es decir el material orgánico reciclado o renovable puede variar ventajosamente desde 200 hasta 5000 ppm. Si el material orgánico reciclado o renovable comprende más de 5000 ppm agua, puede retirarse de la alimentación antes de la etapa (b) mediante cualquier medio adecuado conocido por un experto para reducir el contenido de agua en el material orgánico reciclado o renovable por debajo de 5000 ppm.

10 El tratamiento térmico de la etapa (b) tiene lugar a cualquier temperatura de desde 200 hasta 300 °C, preferiblemente a de 240 a 280 °C.

15 El tiempo durante el cual se calienta el material orgánico reciclado o renovable y se mantiene a la temperatura deseada, es decir el tiempo de residencia, es de desde 5 hasta 90 min, más preferiblemente desde 20 hasta 40 min en la etapa (b).

20 La presión en el tratamiento térmico en la etapa (b) normalmente es de desde 500 hasta 5000 kPa, preferiblemente desde 800 hasta 2000 kPa.

25 El intervalo de presión en la etapa (b) viene dictado por la volatilidad del agua y resulta ventajoso mantener la presión del tratamiento térmico ligeramente por encima de la presión de equilibrio del agua en ebullición, en particular a la temperatura del tratamiento térmico. Una presión demasiado baja puede hacer que componentes volátiles como el agua y las fracciones de ácidos grasos pasen a la fase gaseosa. El arrastre de los constituyentes volátiles orgánicos se potencia por la presencia de agua o separación.

30 Opcionalmente, el procedimiento puede mejorarse adicionalmente mediante la adición de ácido antes o después del tratamiento térmico en la etapa (b). Esto elimina cualquier impureza de sodio restante. El ácido se selecciona preferentemente de ácido cítrico y ácido fosfórico.

35 En la etapa (b) puede retirarse el material sólido creado debido al tratamiento térmico. La retirada del material sólido puede lograrse, por ejemplo, mediante cualquier método de separación que un experto considere adecuado para la separación del material sólido del material renovable o reciclado tratado térmicamente. Los ejemplos adecuados incluyen, pero sin limitarse a, filtración, centrifugación, blanqueo, desgomado y separación de fases. También debe entenderse que pueden combinarse varios métodos de separación, por ejemplo filtración y centrifugación. Preferiblemente, la retirada se lleva a cabo mediante filtración. La retirada se realiza preferiblemente a cualquier temperatura de desde 100 hasta 180 °C.

40 La retirada de sólidos y/o precipitados evita la desactivación del catalizador de hidrotratamiento en el hidrotratamiento del material renovable o reciclado.

45 Despues del craqueo térmico de la etapa (c), puede retirarse el material sólido creado debido al craqueo térmico. Por consiguiente, en la etapa (e), el material orgánico reciclado o renovable se somete opcionalmente a retirada de sólidos y/o precipitados del material orgánico reciclado o renovable.

50 La retirada del material sólido puede lograrse, por ejemplo, mediante cualquier método de separación que un experto considere adecuado para la separación del material sólido del material renovable o reciclado sometido a craqueo térmico. Los ejemplos adecuados incluyen, pero sin limitarse a, filtración, centrifugación, blanqueo, desgomado y separación de fases. También debe entenderse que pueden combinarse varios métodos de separación, por ejemplo filtración y centrifugación. Preferiblemente, la retirada se lleva a cabo mediante filtración. La retirada se realiza preferiblemente a cualquier temperatura de desde 100 hasta 180 °C.

55 La retirada de sólidos y/o precipitados, en particular de aquellos que comprenden fósforo, evita la desactivación del catalizador de hidrotratamiento en el hidrotratamiento del material renovable o reciclado.

60 El material orgánico reciclado o renovable tratado según las etapas (b)-(d), y opcionalmente (e), del presente método normalmente comprende un contenido significativamente menor de oxígeno y fósforo en comparación con el material lipídico derivado de biomasa antes de la purificación.

65 Una etapa de purificación (b)-(d) aplicable y una etapa (e) opcional, proporcionan un material orgánico reciclado o renovable purificado, en el que el contenido de oxígeno del material orgánico reciclado o renovable se reduce en al menos el 10 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 50 % en comparación con el material orgánico reciclado o renovable proporcionado en la etapa (a). Esto conduce a un consumo de hidrógeno reducido en el procesamiento de hidrotratamiento del material orgánico reciclado o renovable en la etapa (f). Además, la etapa (c) conduce a la precipitación de compuestos de fósforo que pueden retirarse en la etapa (e) y el contenido de fósforo del material orgánico reciclado o renovable se reduce por tanto al menos un

10 %, preferiblemente al menos un 30 %, más preferiblemente al menos un 50 % en comparación con el material orgánico reciclado o renovable proporcionado en la etapa (a).

5 Para obtener los hidrocarburos deseados a partir del material orgánico reciclado o renovable, el material orgánico reciclado o renovable tratado según las etapas (b)-(d) y opcionalmente la etapa (e), se somete entonces a (f) hidrotratamiento del material orgánico reciclado o renovable en presencia de un catalizador de hidrotratamiento.

10 El término "hidrotratamiento" se refiere a un procedimiento de ingeniería química en el que se usa la reacción del hidrógeno para eliminar impurezas, tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, silicio y metales, especialmente como parte del refino de aceites.

El hidrotratamiento puede realizarse en una o varias etapas en una o más unidades de reactor o lechos de catalizador.

15 La etapa (f) normalmente se logra bajo un flujo continuo de hidrógeno. Para lograr resultados óptimos, el flujo continuo de hidrógeno en la etapa (f) preferiblemente tiene una razón de H₂/alimentación de desde 500 hasta 2000 n-l/l, más preferiblemente desde 800 hasta 1400 n-l/l.

20 En la etapa (f), el hidrotratamiento se realiza ventajosamente a una temperatura de desde 270 hasta 380 °C, preferiblemente desde 275 hasta 360 °C, más preferiblemente desde 300 hasta 350 °C. Normalmente la presión en la etapa (f) es de desde 4 hasta 20 MPa.

25 El catalizador de hidrotratamiento en la etapa (f) comprende preferiblemente al menos un componente seleccionado del grupo 6, 8 o 10 de la Tabla Periódica según la IUPAC. Preferiblemente, el catalizador de hidrotratamiento en la etapa (f) es un catalizador soportado de Pd, Pt, Ni, NiW, NiMo o CoMo y el soporte es zeolita, zeolita-alúmina, alúmina y/o sílice, preferiblemente NiW/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃. En particular, el catalizador de hidrotratamiento es un catalizador de NiMo o CoMo sulfurado.

30 En un ejemplo particular, la etapa (f) se lleva a cabo mediante (f1) hidrodesoxigenación (HDO) de la fracción de material orgánico reciclado o renovable tratado térmicamente. Esto se logra preferiblemente en presencia de un catalizador de HDO a una temperatura de desde 290 hasta 350 °C a una presión de desde 4 hasta 20 MPa y bajo un flujo continuo de hidrógeno.

35 El término "hidrodesoxigenación (HDO)" se refiere a la eliminación de oxígeno en forma de agua mediante hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador (HDO).

40 El tiempo durante el cual se calienta el material orgánico reciclado o renovable y se mantiene a la temperatura deseada, es decir el tiempo de residencia, normalmente es de desde 1 hasta 300 min, preferiblemente desde 5 hasta 240 min, más preferiblemente desde 30 hasta 90 min en la etapa (f1).

45 La etapa (f1) se realiza a presión de desde 4 hasta 20 MPa y bajo un flujo continuo de hidrógeno. Preferiblemente, el flujo continuo de hidrógeno tiene una razón de H₂/alimentación de desde 500 hasta 2000 n-l/l, preferiblemente desde 800 hasta 1400 n-l/l.

50 Ventajosamente, la etapa (f1) se realiza para obtener material orgánico reciclado o renovable hidrodesoxigenado que comprende menos del 1 % en peso de oxígeno.

55 Para lograr resultados óptimos, parte del material orgánico reciclado o renovable desoxigenado puede reciclarse en la etapa (f1). Preferiblemente, la razón de la alimentación nueva, es decir el material orgánico reciclado o renovable purificado obtenido en la etapa anterior con respecto al material orgánico reciclado o renovable desoxigenado reciclado es de desde 2:1 hasta 20:1.

60 En otro ejemplo, la etapa (f) se lleva a cabo mediante (f2) hidrodesulfuración (HDS) de la fracción de material orgánico reciclado o renovable tratado térmicamente. El término "hidrodesulfuración (HDS)" se refiere a la retirada de azufre en forma de sulfuro de hidrógeno por medio del hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador (HDS).

65 En otro ejemplo, la etapa (f) se lleva a cabo mediante (f3) hidrometalización (HDM) de la fracción de material orgánico reciclado o renovable tratado térmicamente. El término "hidrodesmetalización (HDM)" se refiere a la retirada de metales atrapándolos con un catalizador (HDM).

En otro ejemplo, la etapa (f) se lleva a cabo mediante (f4) hidrodesnitrificación (HDN) de la fracción de material

orgánico reciclado o renovable tratado térmicamente. El término "hidrodesnitrificación (HDN)" se refiere a la retirada de nitrógeno por medio de hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador (HDN).

En otro ejemplo, la etapa (f) se lleva a cabo mediante (f5) hidrodesaromatización (HDA) de la fracción de material orgánico reciclado o renovable tratado térmicamente. El término "hidrodesaromatización (HDA)" se refiere a la saturación o apertura de anillos de compuestos aromáticos por medio del hidrógeno molecular bajo la influencia de un catalizador (HDA).

La figura 1 ilustra un primer flujo de procedimiento a modo de ejemplo del presente método.

Con referencia a la figura 1, una alimentación de material orgánico reciclado o renovable, en particular brea de aceite de bogol (TOP), se somete a una etapa de craqueo 20 térmico del material orgánico reciclado o renovable tal como se comenta en el presente documento para la etapa (c). La alimentación tratada térmicamente de material orgánico reciclado o renovable se somete luego a evaporación 30 tal como se comenta en el presente documento para la etapa (d) y se obtiene un fondo que contiene una fracción 31 de material orgánico reciclado o renovable sometido a craqueo térmico y una fracción 32 de vapor que comprende la mayor parte de impurezas volátiles. El material 31 orgánico reciclado o renovable tratado térmicamente que comprende fósforo degradado que contiene impurezas en forma sólida se somete a eliminación de las impurezas sólidas 40 tal como se comenta en el presente documento para la etapa (e), por ejemplo mediante filtración, para obtener

material 41 orgánico reciclado o renovable purificado e impurezas 42 sólidas. El material 41 orgánico reciclado o renovable purificado se somete entonces a hidrodesoxigenación 50, tal como se comenta en el presente documento para el flujo de la etapa (f) para obtener hidrocarburos que comprenden menos del 1 % en peso de oxígeno y menos del 10 % del contenido original de fósforo del material orgánico reciclado o renovable proporcionado en la etapa (a). Los hidrocarburos obtenidos pueden someterse entonces a mejora catalítica 60.

Una vez que han producido los hidrocarburos según el presente método, pueden someterse a procesamiento adicional, por ejemplo, mejora catalítica. Tales procedimientos de mejora catalítica incluyen, pero no se limitan a, craqueo catalítico, hidrocraqueo catalítico, craqueo termocatalítico, hidrotratamiento catalítico, craqueo catalítico fluido, cetonización catalítica y esterificación catalítica. Tales procedimientos requieren que el material orgánico reciclado o renovable sea suficientemente puro y esté libre de impurezas que de otro modo podrían obstaculizar el procedimiento catalítico o envenenar el/los catalizador(es) presente(s) en el procedimiento.

Por consiguiente, también se describe un procedimiento para producir hidrocarburos reciclados o renovables, que comprende las etapas de (x) producir hidrocarburos a partir de un material orgánico reciclado o renovable tal como se comenta en el presente documento, e (y) someter el material orgánico reciclado o renovable purificado a un procedimiento de conversión de refinería de aceites, en el que el procedimiento de conversión de refinería de aceites comprende alterar el peso molecular de la alimentación, eliminar heteroátomos de la alimentación, alterar el grado de saturación de la alimentación, reordenar la estructura molecular de la alimentación, o cualquier combinación de los mismos para obtener al menos un hidrocarburo reciclado o renovable.

En un ejemplo típico del presente procedimiento, el hidrocarburo reciclado o renovable es un combustible de tráfico renovable o un componente de combustible.

En un ejemplo del presente procedimiento, la etapa (y) es hidrocraqueo. En tal ejemplo, la etapa (y) se realiza preferiblemente en una unidad de refinería de hidrocraqueo suave (MHC), en particular en presencia de un catalizador de hidrocraqueo.

En otro ejemplo del presente procedimiento, la etapa (y) es craqueo por vapor. En tal ejemplo, la etapa (y) se realiza preferiblemente en una unidad de craqueo por vapor.

Aún en otro ejemplo del presente procedimiento, la etapa (y) es la isomerización. En tal ejemplo, la etapa (y) se realiza preferiblemente en una unidad de isomerización.

Por consiguiente, también se describe un procedimiento para producir un combustible de tráfico renovable o un componente de combustible, que comprende las etapas de (x) producir hidrocarburos a partir de un material orgánico reciclado o renovable tal como se comenta en el presente documento, e (y) hidrodesoxigenar (HDO) el material orgánico reciclado o renovable purificado para obtener un combustible de tráfico renovable o un componente de combustible. La etapa (y) se realiza preferiblemente en una unidad de refinería de hidrocraqueo suave (MHC), en particular en presencia de un catalizador de HDO a base de alúmina.

Ejemplos

Ejemplo 1

El experimento se llevó a cabo en un reactor tubular continuo cargado con carburo de silicio > 0,42 mm. La presión se ajustó a una presión parcial de hidrógeno de 8 MPa, con una velocidad de alimentación de hidrógeno

de 15,7 ml/h. La tasa de alimentación de brea de aceite de bogol (TOP) fue de 15 g/h. Cuando se llevan a cabo experimentos catalíticos en esta unidad de reactor, esta tasa de alimentación se aplica habitualmente cuando se aplican velocidades espaciales en peso por hora cercanas a 1. La temperatura se varió en el intervalo de 250 -> 300 -> 350 -> 400 -> 450 °C y se analizaron las muestras de líquido.

5

Resultados

Los resultados se muestran en las figuras 2 a 5.

10 Oxígeno e índice de acidez total (TAN)

El TAN aumentó desde 71 en la alimentación hasta 89 a 350 °C, después de lo cual empezó a disminuir. Se cree que el aumento en el TAN se debe a la descomposición térmica de los ésteres, formando ácidos y alcoholes. El contenido de oxígeno comenzó a disminuir rápidamente a 350 °C y se redujo casi a la mitad, en comparación con alimentación, a 400 °C.

15

Fósforo

El contenido de fósforo se redujo a la mitad desde 300 hasta 350 °C y permaneció en el mismo nivel cuando se aumentó la temperatura adicionalmente.

20

Índice de Br

El índice de Br comenzó a disminuir después de 250 °C y se redujo a la mitad a 350 °C, en comparación con el nivel de alimentación. El índice de Br es una medida del número de dobles enlaces en la materia prima y da una idea sobre la reactividad de los componentes. A medida que el índice de Br se reduce a la mitad en comparación con la materia prima a 400 °C, la reactividad de la materia prima debido a la presencia de dobles enlaces se reduce considerablemente.

25

Azufre

El contenido de azufre de la alimentación era de 2400 ppm. El contenido de azufre en el producto líquido comenzó a disminuir cuando la temperatura aumentó por encima de 250 °C (figura 2). A 400 °C el contenido de azufre era de 1400 ppm.

30

35

Será obvio para un experto en la técnica que, a medida que avanza la tecnología, el concepto inventivo puede implementarse de diversas maneras. La invención y sus realizaciones no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente, sino que pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

40

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de hidrocarburos a partir de un material (10) orgánico reciclado o renovable, en el que el material (10) orgánico reciclado o renovable comprende desde el 5 hasta el 30 % en peso de oxígeno como compuestos de oxígeno orgánicos y desde 1 hasta 1000 ppm de fósforo como compuestos de fósforo, que comprende las etapas de
- (a) proporcionar el material (10) orgánico reciclado o renovable;
 - 10 (b) tratar térmicamente el material orgánico reciclado o renovable a una temperatura de 200 a 300 °C, preferiblemente de 240 a 280 °C en un tiempo de residencia de 5 a 90 min, preferiblemente de 20 a 40 min, para formar un material orgánico reciclado o renovable tratado térmicamente, en el que al menos parte de los compuestos de silicio presentes en el material orgánico reciclado o renovable se convierten en compuestos de silicio volátiles; y
 - 15 (c) someter a craqueo (20) térmico a una temperatura de desde 300 hasta 450 °C y a una presión de desde 4 hasta 20 MPa el material (10) orgánico reciclado o renovable tratado térmicamente reduciendo de ese modo el contenido de oxígeno y fósforo del material orgánico reciclado o renovable para obtener
 - 20 (i) una fracción (32) de vapor que comprende la mayor parte de constituyentes volátiles, y
 - (ii) una fracción (31) de material orgánico reciclado o renovable sometido a craqueo térmico que comprende menos oxígeno y menos fósforo que el material orgánico reciclado o renovable proporcionado en la etapa (a);
 - 25 (d) los constituyentes volátiles creados debido al craqueo térmico y/o presentes de otro modo en el material orgánico reciclado o renovable se retiran del material orgánico reciclado o renovable sometido a craqueo térmico;
 - (e) retirar opcionalmente sólidos y/o precipitados de la fracción de material orgánico reciclado o renovable sometido a craqueo térmico; y
 - 30 (f) someter a hidrotratamiento (50) la fracción (31) de material orgánico reciclado o renovable sometido a craqueo térmico en presencia de un catalizador de hidrotratamiento;
 - 35 para obtener hidrocarburos que comprenden menos del 1 % en peso de oxígeno y menos fósforo que el material orgánico reciclado o renovable proporcionado en la etapa (a).
2. Método según la reivindicación 1, en el que el tiempo de residencia, es de desde 1 hasta 300 min, preferiblemente desde 5 hasta 240 min, más preferiblemente desde 30 hasta 90 min en la etapa (c).
- 40 3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la presión en la etapa (c) es de desde 8 hasta 16 MPa.
 - 4. Método según la reivindicación 3, en el que la etapa (c) se realiza a de 350 a 400 °C.
 - 45 5. Método según la reivindicación 3 ó 4, en el que la presión en la etapa (d) es de desde 0,1 hasta 5 kPa, preferiblemente desde 0,1 hasta 3 kPa.
 - 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que (e) el material orgánico reciclado o renovable se somete a retirada de sólidos y/o precipitados de la fracción de material orgánico reciclado o renovable sometido a craqueo térmico, llevándose a cabo preferiblemente la retirada de sólidos y/o precipitados mediante filtración.
 - 50 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa de hidrotratamiento (f) tiene lugar bajo un flujo continuo de hidrógeno, con una razón de H₂/alimentación de desde 500 hasta 2000 n-l/l, preferiblemente desde 800 hasta 1400 n-l/l.
 - 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador de hidrotratamiento en la etapa (f) es un catalizador soportado de Pd, Pt, Ni, NiW, NiMo o CoMo y el soporte es zeolita, zeolita-alúmina, alúmina y/o sílice, preferiblemente NiW/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃.
 - 55 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (f1) se lleva a cabo mediante (f1) hidrodesoxigenación (HDO) de la fracción de material orgánico reciclado o renovable sometido a craqueo térmico en presencia de un catalizador de HDO a una temperatura de desde 290 hasta 350 °C a presión de desde 4 hasta 20 MPa y bajo un flujo continuo de hidrógeno para obtener material orgánico reciclado o renovable purificado que comprenden menos del 1 % en peso de oxígeno y menos fósforo que el material orgánico reciclado o renovable proporcionado en la etapa (a).

10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el contenido de fósforo del material orgánico reciclado o renovable purificado se reduce al menos el 10 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 50 % en comparación con el material orgánico reciclado o renovable proporcionado en la etapa (a).
- 5 11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la presión en la etapa (b) es de desde 500 hasta 5000 kPa, preferiblemente desde 800 hasta 2000 kPa.

10

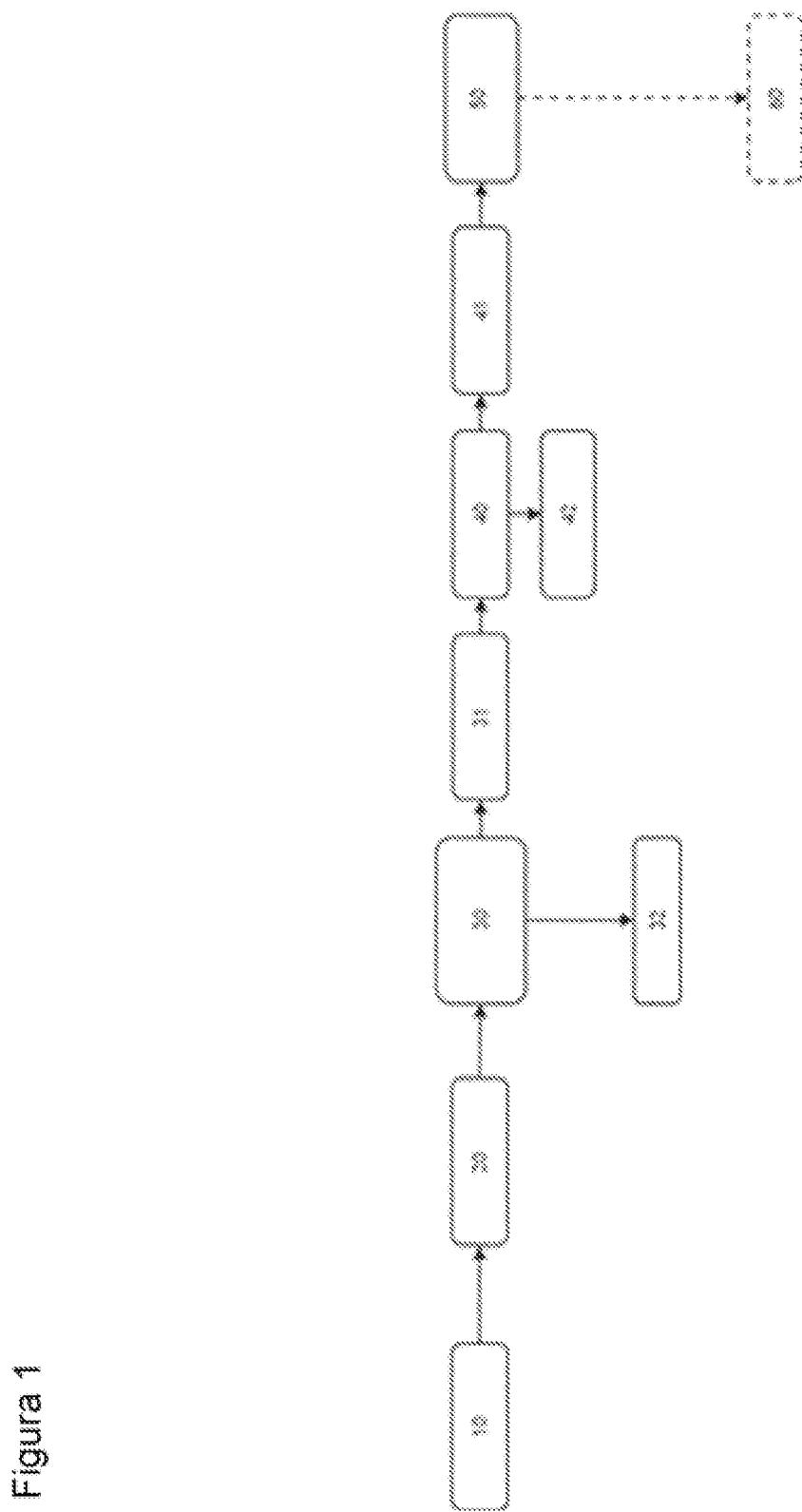


Figura 1

Figura 2

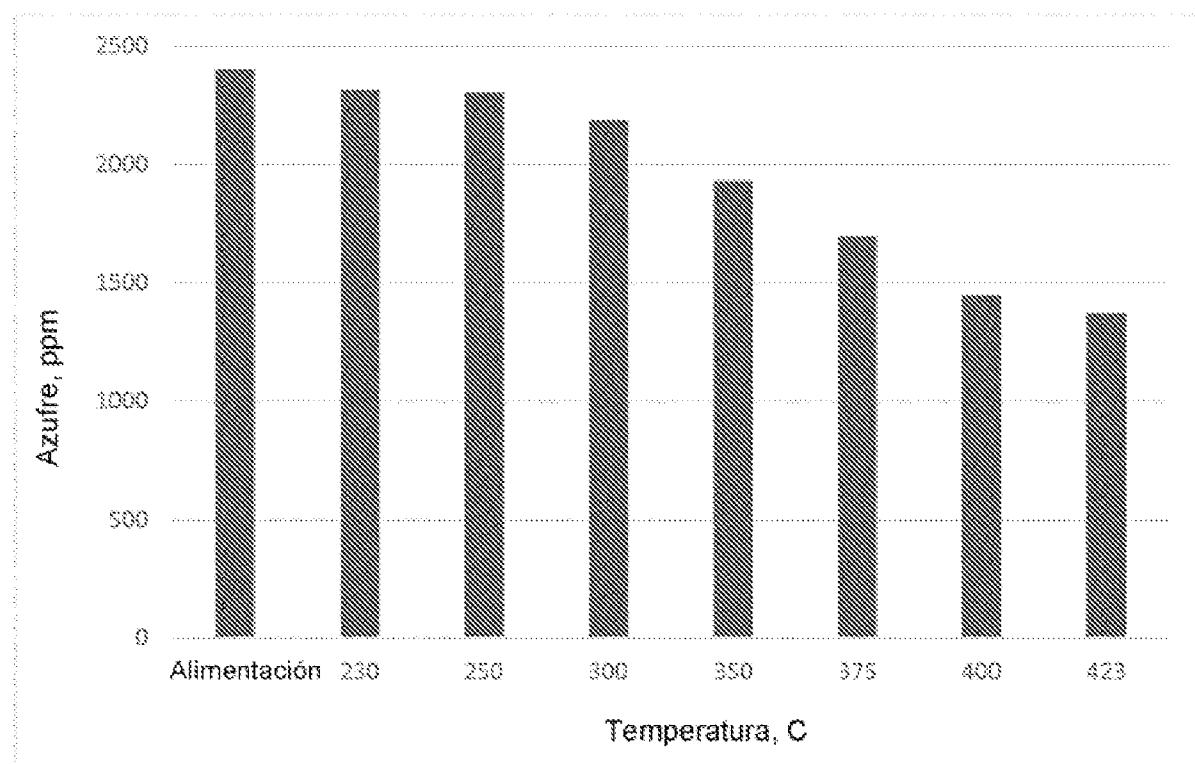


Figura 3

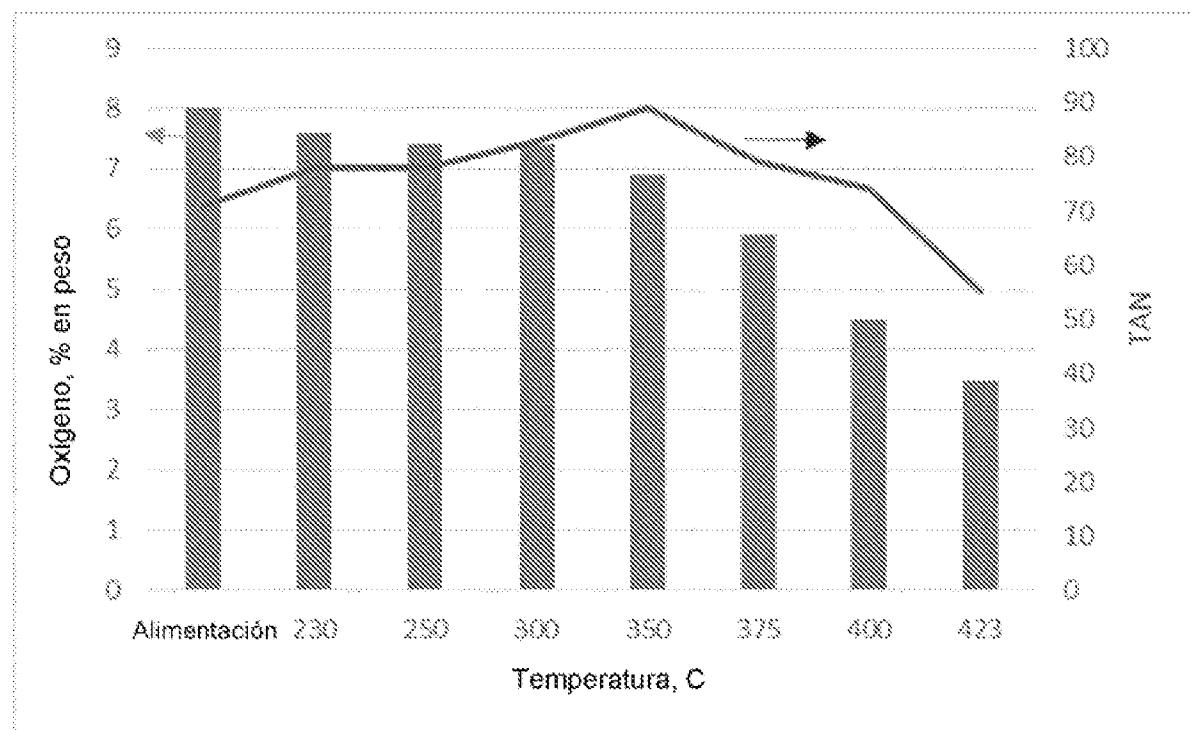


Figura 4

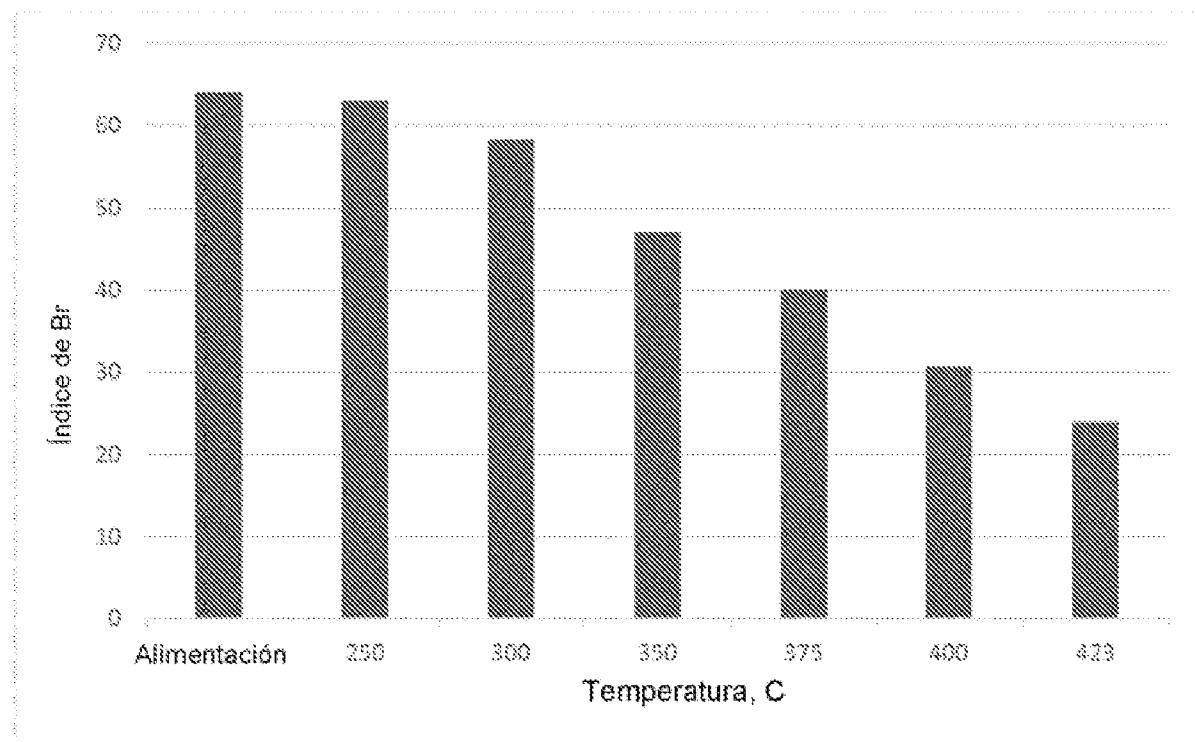


Figura 5

