

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

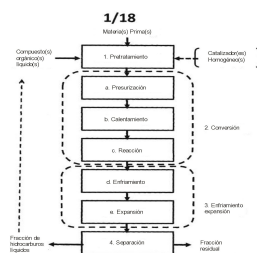


Fig. 1

1	Título de la Invención (200 caracteres o espacios máximos)		
PROCESO Y APARATO PARA PRODUCIR HIDROCARBUROS LÍQUIDOS			
2	Datos del Solicitante / Titular		
	Nombre:	STEEPER ENERGY APS	Dirección Electrónica: sic@castellanosyco.co
	Dirección:	GONGEHUSVEJ 117, DK-2950 VEDBAEK, DINAMARCA	Domicilio/País de constitución: DINAMARCA - GØNGEHUSVEJ - VEDBAEK
Identificación:			
☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE		☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT	
Número:		24385793920-	
3	Solicitantes		

Apellidos - Nombres o Razón Social		Tipo	Identificación
1.	STEEPER ENERGY APS	NN	24385793920
4	Datos del Inventor		
Nombre:		STEEN B. IVERSEN	Dirección Electrónica: sic@castellanosyco.co
Dirección:		GONGEHUSVEJ 117, DK-2950 VEDBAEK, DINAMARCA	Domicilio/País de constitución: DINAMARCA - GØNGEHUSVEJ - VEDBAEK
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT ☒ No Aplica Número: -			
5	Inventor(es)		
Apellidos - Nombres		Domicilio	
1.	IVERSEN STEEN B.	DINAMARCA	
6	Datos Inventor(es)		
País de Residencia		Departamento/Estado	Ciudad
1.	DINAMARCA	GØNGEHUSVEJ	VEDBAEK
		Dirección	
		GONGEHUSVEJ 117, DK-2950 VEDBAEK, DINAMARCA	
7	Datos del Representante Legal / Apoderado		
Nombre:		MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO	Dirección Electrónica: sic@castellanosyco.co

Dirección:		CALLE 94A No. 7A-09	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 39779654-				
Presentación de Poder				
Año de Radicación				
Número de Radicación				
8	Datos Solicitud: PCT / WO			
Número Solicitud:		pct/dk2012/000071	Fecha Solicitud:	11/06/2012
Número Publicacion:		wo2012/167794 a2	Fecha Publicacion:	13/12/2012
9	Declaraciones de prioridad		☒ SI ☐ NO	
	(33) País de origen	Codigo del país	(31) No. Solicitud	(32) Fecha
1.	AUSTRALIA	AU	2011902293	10/06/2011
2.	DINAMARCA	DK	PA 2011 00444	11/06/2011
10	Reivindicaciones			
Número reivindicaciones:		67	Pago Reivindicaciones:	No
11	Reducción de tasas.			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				

12 Documentos Anexos

- ☒ Reivindicaciones
- ☒ Descripción
- ☒ Dibujos y/o Figuras
- ☒ Resumen
- ☐ Certificado Depósito Material Biológico
- ☐ Uso de Conocimiento tradicional
- ☐ Listado de secuencias
- ☒ Artes finales 12 x 12 cm
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Otros Anexos

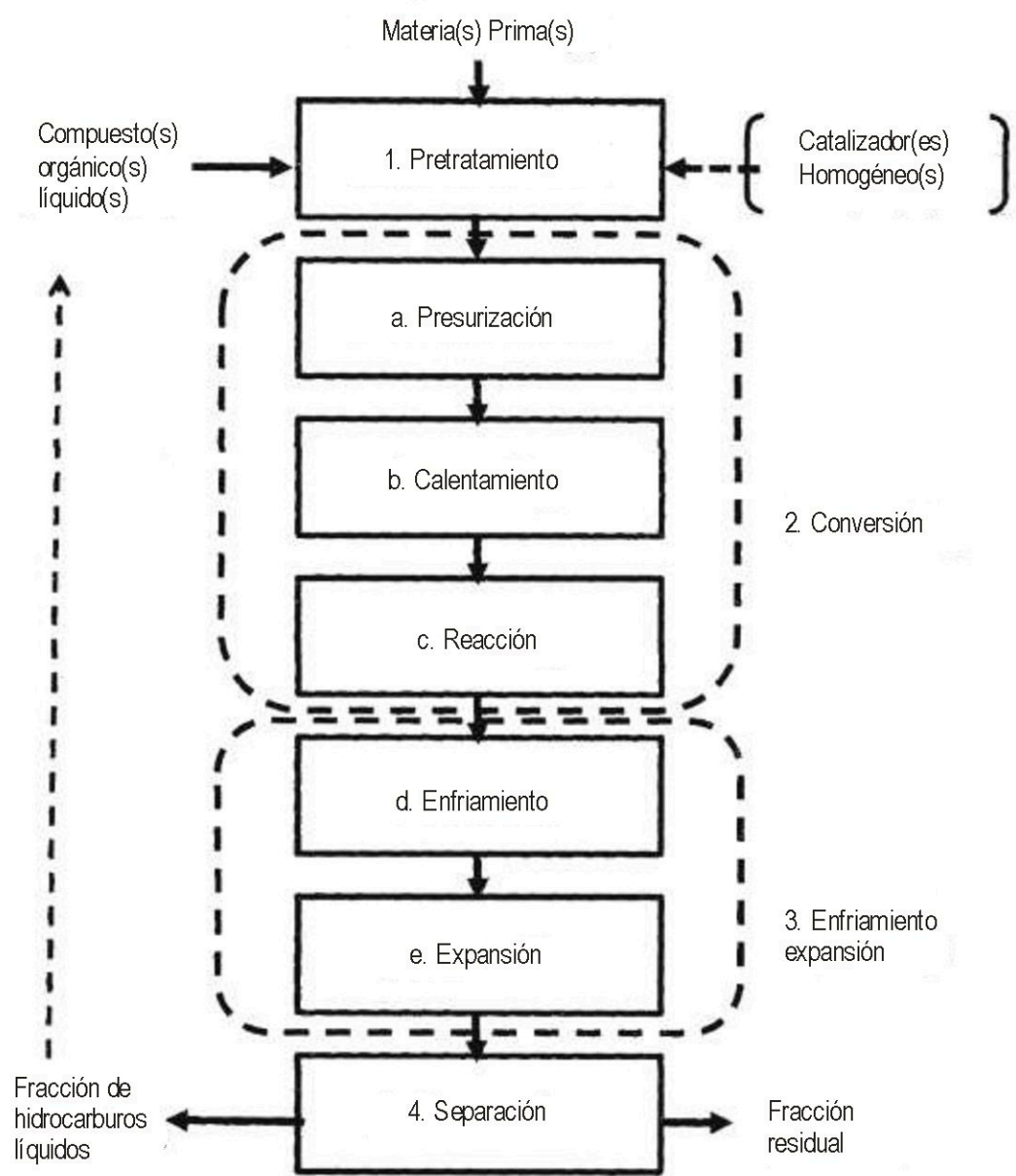


Fig. 1

PROCESO Y APARATO PARA PRODUCIR HIDROCARBUROS LÍQUIDOS

Campo de la Invención

La presente invención se refiere al campo de producir hidrocarburos
líquidos a partir de materiales carbonáceos. En particular se refiere a un proceso y
aparato mejorados para realizarlo en una forma eficiente, económica y
ambientalmente sostenible.

Antecedentes de la Invención

El mundo está enfrentando fluctuaciones en precios de petróleo
crudo, así como retos en cuanto a seguridad de energía, estabilidad y crecimiento
económico. Las adicionales consideraciones ambientales relacionadas al cambio
climático debido al “efecto invernadero” cada vez más entran en foco. Además,
una cantidad de fuentes de energía convencionales tales como el petróleo se
están agotando. Esto requiere un uso más eficiente y sostenible de recursos,
incluyendo recursos no convencionales y alternos.

Por lo tanto, hay un gran y creciente interés global en nuevas
tecnologías para la producción de hidrocarburos líquidos a partir de recursos
abundantes de bajo valor tales como lignita, turba, biomasa, residuos y desecho.
Una característica general de estos recursos de bajo valor es que típicamente
tienen alto contenido de humedad, un contenido de oxígeno en una base libre de
cenizas secas en el intervalo de 20-60% y un contenido de cenizas en el intervalo
de una pequeña cantidad en por ciento a más de 50% en peso, que resulta en
bajo valor de calentamiento como se recibe.

Las tecnologías para producción de hidrocarburos líquidos no
convencionales se conocen, por ejemplo la producción de hidrocarburos líquidos a
partir del carbón, se han conocido por más de 150 años. La pirólisis o
carbonización a alta temperatura es otra ruta bien conocida para producción de
hidrocarburos líquidos a partir de combustible sólido. Dependiendo del proceso
específico, la corriente de alimentación puede calentarse a una temperatura en el
intervalo de 450 a 1000°C en la ausencia de oxígeno, desplazando los
compuestos volátiles y dejando un producto de coque. Los rendimientos de

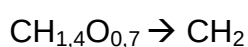
hidrocarburos pueden ser de variación amplia a intervalos de 10 a 75% dependiendo del contenido volátil de las corrientes de alimentación específicas y las condiciones de proceso. En general, un rápido calentamiento (rápida pirólisis) y cortos tiempos de residencia proporcionan los más altos rendimientos. Sin embargo, la pirólisis se limita a corrientes de alimentación secas, por ejemplo contenido de humedad de hasta aproximadamente 10% en peso. Además, como sólo una conversión muy limitada del hidrocarburo líquido producido ocurre durante el procesamiento, los hidrocarburos líquidos producidos tienen un alto contenido de oxígeno y agua, y los hidrocarburos líquidos producidos consecuentemente tienen un bajo valor de calentamiento. Además, los hidrocarburos líquidos no se mezclan con petrodiesel y petróleo crudo, y son corrosivos y susceptibles a polimerización que hace difícil su almacenamiento a largo plazo. Esto limita el uso directo de estos líquidos hidrocarburos pirolíticos. La mejora de hidrocarburos pirolíticos puede realizarse por hidroxigenación o al agregar hidrógeno durante el proceso de pirólisis. Sin embargo, aunque estos procesos de hidrogenación son técnicamente factibles, contribuirán en forma significativa a los costos de producción ya que no se retira oxígeno por la pirólisis, y la producción de hidrógeno es relativamente costosa.

La licuefacción indirecta de carbón al producir primero un gas de síntesis por gasificación térmica y subsecuente conversión en hidrocarburos líquidos por la ruta Fischer-Tropsch, se ha practicado por Sasol en Sudáfrica desde 1950. Shell y ExxonMobil han desarrollado tecnologías similares para producción de hidrocarburos líquidos a partir de gas natural. Gasificación indirecta se caracteriza por ser muy intensa en capital y tener eficiencias relativamente bajas. Típicamente, la eficiencia de energía para conversión de carbón a hidrocarburos líquidos está en el intervalo de 30-50%.

La producción de hidrocarburos líquidos por disolución de carbón en un solvente en la presencia de altas presiones de hidrógeno y catalizadores de hierro para producir líquidos de alto punto de ebullición, se conoce como el proceso Bergius, Pott Broche o I.G. Farben, y se empleó para producir gasolina durante la Segunda Guerra Mundial, las características comunes son disolución de

una alta proporción de carbón en un solvente a temperatura elevada, seguido por hidro piezo-pirólisis del carbón disuelto con hidrógeno y un catalizador. Los procesos difieren en el número de etapas, condiciones de proceso y catalizadores específicos aplicados.

5 La producción de hidrocarburos líquidos a partir de material de alimentación diferente a carbón también se realiza por las técnicas de pirólisis, de licuefacción indirecta y directa descritas anteriormente. Sin embargo, es común para todos ellos que todos requieren corrientes de alimentación relativamente secas. Un aspecto fundamental es la diferencia en la estequiometría de la corriente de alimentación y los combustibles hidrocarburos líquidos. Por ejemplo, 10 la madera seca puede ser representada por la fórmula $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,7}$, mientras que combustibles hidrocarburos líquidos pueden ser representados por la fórmula CH_2 :



Estos fundamentales resultan en una necesidad indispensable por 15 adición de hidrógeno y/o eliminación de carbono durante el procesamiento para adaptación de la proporción H/C y eliminación de oxígeno. La eliminación de carbón como residuo carbonoso y CO_2 reduce los rendimientos máximos a obtener de los hidrocarburos deseados, mientras que la producción de hidrógeno es relativamente costosa y contribuye significativamente a la complejidad y reduce 20 la eficiencia de estos procesos. Por lo tanto, para hacer viables estos procesos, requieren una muy gran escala y de esta manera se vuelven muy intensos en capital (UK DTI, Coal Liquefaction, Cleaner Coal Programme, Technology Status Report 010, October 1999).

Por lo tanto, hay un gran interés en desarrollar mejoradas técnicas 25 de producción para hidrocarburos líquidos que no sufren de las desventajas descritas anteriormente. La conversión del material de alimentación en agua a presión a temperaturas elevadas es una ruta que ha atraído atención significativa sobre las recientes décadas. Estas técnicas en general se denominan procesamiento hidrotérmico y en general convierten el material de alimentación en 30 un producto hidrocarburo líquido, un producto de residuo carbonoso, una fase de agua que comprende orgánicos solubles en agua, un gas y un producto mineral.

Una ventaja del procesamiento hidrotérmico es que el agua se mantiene bajo presión de manera tal que se mantiene en su estado líquido y/o supercrítico lo que significa que durante el procesamiento no ocurre transición de fases en vapor. Por lo tanto, la pérdida de energía en la forma de calor latente de evaporación, no requiere suministrarse, y de esta manera, se eliminan los procesos consumidores de energía tales como evaporación o destilación. Esto hace a estos procesos muy eficientes en energía particularmente para corrientes de alimentación húmedas. El agua, en la vecindad de su punto crítico (374 °C, 221 bar) obtiene propiedades físicas que son muy diferentes del agua a condiciones ambiente, por ejemplo el producto de disociación del agua es más de tres órdenes de magnitud superior, cambia su polaridad de un solvente polar a un solvente no polar, resistencias de transferencia térmica y de masa interfaces se reducen de manera significativa y de esta manera se mejoran las velocidades de transferencia térmica y de masas.

Debido a estas propiedades del agua en la vecindad de su punto crítico, el agua puede servir tanto como un medio de reacción, un catalizador para reacciones catalizadas por ácido y base, y como un reactivo y fuente de hidrógeno en el proceso de conversión.

Por lo tanto, el procesamiento hidrotérmico mantiene el potencial para reducir el contenido de oxígeno de material de alimentación oxigenado húmedo con menores pérdidas de energía parasitarias y con menos hidrógeno requerido debido a la formación de hidrógeno *in situ*.

Una excelente revisión del estado de la técnica de estos procesos hidrotérmicos y reacciones químicas características para conversión de macromoléculas orgánicas se da en A. Peterson *et al*, "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies, Energy Environ. Sci., 2008, 1, 32-65.

La desoxigenación pasa a través de reacciones de deshidratación, descarboxilación e hidrogenación. Sin embargo, las rutas de reacción son complejas y en una gran medida desconocidas excepto por moléculas simples. Macromoléculas carbonáceas pueden someterse a diversas reacciones

incluyendo hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, reformación con vapor, desplazamiento de gas de agua, piezo-pirólisis con vapor, reacción Boudouard, hidrogenación, metanación, Fischer-Tropsch, condensación aldol, esterificación, síntesis de metanol, etc. La velocidad de las reacciones individuales y la extensión
5 a la cual procede la conversión por rutas de reacción específicas, dependen de una cantidad de factores.

Los procesos difieren en las condiciones de operación específicas y el diseño y organización de procesos se aplican por ejemplo el material de alimentación, el contenido de sólidos secos en la alimentación, el contenido de
10 cenizas de la alimentación, la presión y temperatura de operación, el pH, los catalizadores y otros aditivos presentes en diferentes partes del proceso, el tiempo de residencia en partes diferentes del proceso, la integración de calor, las técnicas de separación aplicadas incluyendo manejo adicional y mejora de productos etc.

Todos estos factores tienen influencia en la distribución, rendimientos y calidad de los productos elaborados, es decir la cantidad y calidad
15 de hidrocarburos líquidos, la cantidad y calidad de residuo carbonoso, la cantidad de componentes orgánicos contenidos en la fase de agua, y la cantidad y calidad de gas, y la cantidad y calidad de producto mineral. Además influyen en la eficiencia total del proceso, es decir la pérdida de energía parasitaria y
20 recuperación de energía total en el o los productos deseados, cantidad de consumibles empleados, la robustez y complejidad del proceso así como la economía del proceso total.

Varios procesos de conversión hidrotérmica de biomasa y otras macromoléculas carbonáceas están en desarrollo o demostración incluyendo
25 procesos hidrotérmicos que producen residuos carbonosos o un residuo sólido como producto principal, gasificación húmeda térmica, gasificación catalítica y licuefacción hidrotérmica para producir hidrocarburos líquidos.

Procesos para la producción de coque/productos de residuos carbonosos por deshidratación hidrotérmica supercrítica y/o despolimerización
30 parcial se han desarrollado. Ejemplos de procesos hidrotérmicos que se comercializan son el proceso Slurycarb por Enertech (N.L. Dickinson,

WO95/014850, www.enertech.com), el proceso K-fuel por Evergreen Energy (R.F. Hogsett, EP2,287,279, www.evergreen.com), y el proceso JGC Coal Fuel por JGC Corporation (M. Tsurui *et al*, US6,132,478, www.jgc.co.jp/enindex.html). Comunes a estos procesos son el objetivo de producir un producto de residuo carbonoso
 5 parcialmente despolimerizado como el producto principal y que operan a relativamente bajas presión (50-150 Bar) y temperatura (200-300°C).

La gasificación húmeda térmica se dirige a producir gas por descomposición térmica sin aplicar un catalizador heterogéneo. Típico de estos procesos es que operan a temperaturas en el intervalo de 500-700°C y presiones
 10 sobre la presión crítica del agua. La corrosión es severa en estas condiciones, y aplica muy altas demandas en materiales de construcción (A. Peterson *et al*, 2008). Por lo tanto, se dirige un interés considerable a procesos de gasificación que aplican un catalizador heterogéneo para disminuir la temperatura requerida para que proceda la gasificación con una velocidad de rendimiento razonables (A.
 15 Peterson *et al*, 2008; M. Osada *et al*, 2006; F. Vogel *et al*, US2009/0126274; D.C. Elliott *et al*, WO2009/099684). Puede proceder gasificación catalítica a temperaturas de operación en el intervalo de 400 a 500°C. Sin embargo, el uso de catalizadores heterogéneos requiere eliminación eficiente de partículas suspendidas antes de contacto con el catalizador heterogéneo para evitar
 20 obturación o taponamiento del reactor (A. Peterson *et al*, 2008; F. Vogel *et al*; US2009/0126274; D.C. Elliott *et al*, WO2009/099684). El progreso se realiza en esta dirección (F. Vogel *et al*; US2009/0126274; D.C. Elliott *et al*, WO2009/099684). Ninguna planta de gasificación hidrotérmica se ha comercializado todavía (A. Peterson *et al*, 2008).

25 Los procesos hidrotérmicos para producción de hidrocarburos líquidos a partir de materiales carbonáceos en general se realizan a presión suficiente para evitar evaporación del fluido, y a menores temperaturas que los procesos de gasificación hidrotérmicos, para llevar al máximo rendimiento de los productos de hidrocarburos líquidos. Típicamente, la presión está en el intervalo
 30 de entre 40 a 200 bar y la temperatura en el intervalo de 200 a 370 °C (A. Peterson, 2008). Algunos de los procesos previos más significantes se describen a

continuación.

Shell desarrolló el proceso así denominado HTU para producción de líquidos que contienen hidrocarburos a partir de biomasa (Annee *et al*, EP 0,204,354). El proceso convierte productos de biomasa tales como madera a temperaturas en el intervalo de 300 a 380°C y una presión sobre el punto de ebullición del agua, de preferencia en el intervalo 150 a 250 bar y tiempos de residencia de 3 a 10 minutos. No se empleó catalizador en el proceso. El calentamiento se realizó por una combinación de calentamiento indirecto y calentamiento por inyección de vapor directo. Un rendimiento de petróleo de 30-50% calculado como la proporción de masa de aceite a la masa de alimentación de biomasa seca se obtiene a partir de trozos de madera así como de residuo carbonoso (carbón) en una cantidad de 10 a 22% en peso, 20-25% de gas en peso y 20-23% de agua y solubles en agua en peso. El aceite o petróleo producido contiene hasta 20% de oxígeno en peso. Una modalidad comprende reciclar un líquido sustancialmente acuoso a una etapa de pretratamiento para incrementar la eficiencia térmica y reducir el consumo de agua.

Un desarrollo adicional del proceso HTU anterior, se describe por Van de Beld *et al.*, en la Patente de los E.U.A. Número 7,262,331. El desarrollo adicional incluye someter a presión el material de alimentación de preferencia a 130 a 180 bar, calentar a una temperatura en el intervalo de 180-280°C y mantener a estas condiciones en un período de hasta 60 minutos para producir una mezcla de reacción, que además se calienta a una temperatura en el intervalo de 280 a 350°C sobre un periodo de hasta 60 minutos. Una opción incluye separación de una fracción líquida que contiene compuestos fermentables a partir de la mezcla antes de calentar a la temperatura de reacción. El calentamiento se realiza por una combinación de calentamiento indirecto, inyección directa de vapor, inyección directa de un gas que contiene CO₂ precalentado y/o un gas que contiene oxígeno. El proceso resulta en un hidrocarburo crudo líquido con un contenido de oxígeno a 10-25% en peso, una fracción de minerales de 0.5-10% en peso y con aproximadamente 50% de los hidrocarburos líquidos que hierven sobre 450°C. La fracción pesada tiene un contenido de oxígeno de 10-20% en peso y contenido

mineral de 0.5 a 25% en peso, y la fracción ligera tiene un contenido de oxígeno de 5 a 25% y un contenido mineral menor a 0.5% en peso.

Yokoyama et al (US 4,935,567) describen un proceso para producir un producto hidrocarburo líquido a partir de biomasa celulósica, tal como madera por tratamiento de la biomasa por conversión de la biomasa a una presión de 3 a 100 atm y a una temperatura de 25°C a 400°C (372 a 378°C preferida) en la presencia de un líquido orgánico que contiene oxígeno neutro en la forma de alcoholes, cetonas, éteres, ésteres y sus mezclas. Una modalidad particularmente preferida es cuando el líquido orgánico que contiene oxígeno neutro es acetona. El líquido que contiene oxígeno se reclama que acelera las reacciones y hace más fácil el separar el producto licuado de la mezcla de reacción. Otra modalidad incluye el uso de un catalizador alcalino en una concentración de 1 a 10% en peso de la biomasa seca. El catalizador alcalino puede emplearse en una cantidad de manera tal que la mezcla de reacción tenga un pH en el intervalo de 10-14 y de preferencia en el intervalo. El contenido de sólidos secos de la biomasa está preferiblemente en el intervalo de 5 a 20% en peso (5-20 partes). El producto se separó por decantado (fase de aceite más pesada que el agua), y por destilación subsecuente para separar el agua. Los productos de hidrógeno licuados producidos tuvieron valores caloríficos entre 24.5 MJ/Kg y 35.5 MJ/kg y contienen 14-31% de oxígeno en peso. La mayoría de los aceites solidificaron a temperatura ambiente y no se consideran estables a temperatura ambiente. Un experimento realizado a 375°C produce aceite que no solidifica a temperatura ambiente. Aunque la patente describe algunas partes que pueden ser atractivas, los rendimientos logrados se consideran como muy bajos, es decir 20-25% del peso de biomasa seca. El contenido de oxígeno del producto de hidrocarburo líquido producido se considera alto a pesar de los valores caloríficos relativamente altos. Además puede notarse que la presión aplicada no es suficientemente elevada para asegurar que la mezcla fluida esté en una sola fase. Considerando que la mezcla fluida comprende agua pura, el fluido estará en una fase vapor en todo el intervalo de temperatura de 200 a 400°C, y a 100 atm el fluido estará en forma líquida hasta 312°C, y una forma vapor de 312 a 400°C. Esto se considera

insuficiente de acuerdo con la presente invención.

Humfreys (WO2009/015409) describe un proceso para convertir materia orgánica tal como lignita o lignito, lignina, celulosa, hemicelulosa, desechos orgánicos, plástico o un polímero genérico, en productos incluyendo mezclarlo con un líquido supercrítico que comprende uno o más del grupo que consiste de agua, metanol y etanol a una presión mayor que 220 bar (más de 300 bar) y temperaturas en el intervalo 350 a 420°C. Los productos elaborados por el proceso incluyen fracciones de aceites pesados, referidos como aceite, asfaltenos y pre-asfaltenos, y también dan por resultado residuo carbonoso, gas (primordialmente dióxido de carbono) y el agua producida como los productos principales. El proceso descrito en muchas formas es muy similar al proceso HTU descrito anteriormente en relación a las descripciones por Annee et al and Van de Beld et al con diferencias principales que solo la presencia de metanol y/o etanol en el fluido y/u operación a superiores presiones y/o temperaturas.

Iversen et al. (WO2006/1170002A3) describe un proceso catalítico, en donde material orgánico se convierte en combustibles hidrocarburos con alta eficiencia. En este proceso, materia orgánica tal como biomasa, desechos y fangos se convierte por presión de la materia orgánica a cuando menos 225 bar, y calentar el fluido que comprende la materia orgánica a una temperatura de al menos 200°C en la presencia de un catalizador homogéneo (que comprende cuando menos un compuesto de un elemento del grupo IA de la tabla periódica de los elementos, tal como al menos un compuesto de potasio y/o sodio), y subsecuentemente poner en contacto el fluido que contiene materia orgánica con un catalizador heterogéneo (que comprende un compuesto de al menos un elemento del grupo IVB de la tabla periódica tal como zirconia o dióxido de zirconio, óxido de titanio y/o alfa alumina a una temperatura de hasta 374°C, mientras que mantiene el fluido a pH de al menos 7. En una modalidad preferida descrita, el calentamiento se realiza en una forma secuencial y el efluente caliente del reactor heterogéneo, que contiene los productos de reacción y/o productos de reacción intermedios, al menos se recicla parcialmente y mezcla con la mezcla de alimentación después de calentar a más de 200°C. El fluido combinado de la

mezcla de alimentación de ingreso y el efluente reactor re-circulado además se calienta a una temperatura de reactor en un calentador de ajuste. Ejemplos acompañantes indican hasta 40% del carbón y hasta 76% de la energía contenida en la alimentación que se recupera como un hidrocarburo líquido (aceite).

5 A pesar de que las tecnologías hidrotérmicas tienen muchos beneficios potenciales sobre los métodos convencionales del procesamiento de biomasa y otras macromoléculas orgánicas a combustibles y productos químicos útiles, el hecho permanece en que estas tecnologías todavía no se han comercializado ampliamente (A. Peterson et al, 2008).

10 Hay una cantidad de retos que pueden atenderse para mejorar la efectividad de procesamiento. Estos incluyen:

- Los procesos de gasificación que operan sin un catalizador heterogéneo a temperaturas en el intervalo 450-700°C, demandan materiales especializados para soportar la alta temperatura y el ambiente corrosivo en estas

15 condiciones (e.g. A. Peterson et al, 2008).

- Los procesos efectivos y económicamente viables demandan un material de alimentación a una alta carga de sólidos secos, por ejemplo, al menos 20% en peso. La reducción en tamaño y alimentación de este material de alimentación son difíciles ya que puede tener una apariencia sólida y alta

20 viscosidad, particularmente para materiales fibrosos, y pueden bloquear orificios y contra válvulas en bombas. Un inadecuado pre-tratamiento y/u homogenización y/o diseño de bomba ha limitado un número de procesos para operar a bajo contenido de sólidos secos, que somete a prueba la economía de estos procesos (e.g. A. Peterson et al, 2008; M. Osada et al, 2006).

- 25 • Cierta material de alimentación contiene una alta cantidad de sales y compuestos inorgánicos que pueden llevar a precipitación, incrustación y taponado de tuberías, superficies de transferencia térmica, reactores y otro equipo de proceso si no se manejan adecuadamente (e.g. A. Peterson et al, 2008; Osada, et al, 2006).

- 30 • Los procesos que aplican catalizadores heterogéneos para producción de gas de síntesis y crudos de síntesis, se aplican en una cantidad de procesos

para reducir la temperatura operativa y/o incrementar el rendimiento de producto deseado. El éxito de estos procesos ha sido variante. Una cantidad de procesos se han desarrollado en donde catalizadores inadecuados que no soportan condiciones de procesamiento hidrotérmicas se han aplicado. Además, la aplicación de estos catalizados heterogéneos tienden a obturar o taponar los reactores y poros de catalizador si no se diseñan adecuadamente para altas cargas de impurezas y/o eliminación eficiente de partículas suspendidas antes de que se realicen los reactores catalíticos (A.Peterson et al, 2008, Vogel et al, US2009/0126274A1, Elliott et al, WO2009/099684A3).

- 10 • Los procesos son susceptibles para formación de alquitrán y de residuos carbonosos si las etapas de proceso y las condiciones de operación no se seleccionan adecuadamente. La formación de alquitranes y residuos carbonosos puede resultar en incrustación incrementada y resulta en un proceso menos eficiente debido a la formación de residuos sólidos en lugar de los puntos deseados (Vogel et al, US US2009/0126274A1).
- 15 • Algunos materiales de alimentación tales como lignita, carbones sub-bituminosos y biomasas de alto contenido de lignina son susceptibles a formación de alquitrán y residuos carbonosos y a menudo producen cantidad significativa de residuos sólidos.
- 20 • Los compuestos orgánicos solubles en agua en procesos hidrotérmicos de la técnica previa para producción de hidrocarburo líquido, puede comprender 5 a 70% del carbono y 10 a 60% de la energía contenida en el material carbonáceo que se alimenta al proceso, dependiendo del material carbonáceo específico y/o combinación de materiales carbonaceos que se convierten, etapas de proceso y parámetros de proceso específicos para el proceso de conversión hidrotérmica (e.g. Hammerschmidt et al, 2011). Además de

25 representar una pérdida de proceso que reduce el rendimiento de productos deseados, estos productos orgánicos solubles en agua pueden considerarse como contaminantes que aumentan los requerimientos de tratamiento y purificación del efluente agua.

30 • Los catalizadores homogéneos tales como potasio y sodio se conocen bien

que mejoran la degradación y conversión de macromoléculas orgánicas en la mezcla de alimentación y suprimen la formación de coque y residuo carbonoso para ambos procesos de gasificación y licuefacción (A. Peterson, 2008; S. Karagöz et al, 2006; T. Bhaskar et al, 2006; Hammerschmidt, 2011). Sin embargo, estos catalizadores homogéneos son relativamente costosos, y deben recuperarse o reutilizarse para lograr un proceso económicamente viable (A. Peterson et al; 2008).

Por lo tanto, un proceso y aparato mejorados para producción de hidrocarburos líquidos como producto principal y que no sufren de problemas y desventajas de la técnica previa son ventajosos y deseables.

De acuerdo con esto, un objeto de la invención es proporcionar un proceso mejorado para la producción de hidrocarburo líquido, y además proporcionar un aparato mejorado para la producción de hidrocarburo líquido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

De acuerdo con la invención el objetivo de la invención se ha logrado mediante un proceso continuo para convertir material carbonáceo contenido en uno o más materiales de alimentación en un producto de hidrocarburo líquido, los materiales de alimentación incluyen el material carbonáceo que es una mezcla de alimentación que incluye uno o más fluidos, los fluidos incluyen agua y compuestos orgánicos líquidos adicionales al menos producidos parcialmente por el proceso en una concentración de al menos 1% en peso, el proceso comprende:

- convertir al menos parte del material carbonáceo por:
- someter a presión la mezcla de alimentación a una presión en el intervalo de 250-400 bar
- calentar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo de 370-450 °C; y
- mantener la mezcla de alimentación sometida a presión y calentada a los intervalos de presión y temperatura deseados en una zona de reacción por un tiempo predefinido;
- enfriar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo

25-200 °C y

- expansión de la mezcla de alimentación a una presión en el intervalo de 1-70 bar,
- de esta manera provocando que el material carbonáceo se convierta a un producto hidrocarburo líquido; y
- separar una fracción que comprende producto de hidrocarburo líquido.

Al realizar el proceso con los parámetros especificados se ha logrado un proceso más efectivo y, por lo tanto, un producto hidrocarburo más competitivo puede lograrse.

De preferencia, la concentración del compuesto orgánico líquido como mínimo contenido en la mezcla de alimentación es cuando menos 5% en peso de preferencia a cuando menos 10% en peso más preferiblemente cuando menos 20% en peso.

El compuesto orgánico como mínimo se agrega en una concentración de al menos 1% en peso y puede comprender un intervalo de diferentes compuestos incluyendo alcoholes y polialcoles, cetonas, ácidos carboxílicos, aminoácidos, aldehídos, éteres, ésteres, aminas, amidas, piroles, indoles, catecoles, fenoles, piperidona, ciclopentanonas, ciclopentenonas, tolueno, ácidos fenólicos tales como ácido ferúlico, ácido benzoico, flavonoides tales como flavonas, flavenoles, ácido cumárico y/o ácido cinámico, derivados de ácido hidroxycinámico, monómeros de lignina (monolignoles) tales como p-coumaril alcohol, coniferil alcohol y/o sinapil alcohol y otros derivados de fenol tales como polifenoles, fenoles alquilados monoméricos y oligoméricos, cresol, catecoles, fenoles alcoxi timol, ciclohexanos alquilados, ciclopentanos alquilados, tolueno, compuestos aromáticos mono- y polinucleares tales como aromáticos substituidos, quinonas y benzoquinonas, antrax quinona, fenantreno quinona, acenafefteno quinona, crisen quinona, difenoquinona, estilben quinona, nafodiquinonas, tetralina, naftenos, preasfaltenos, asfaltenos, poliaromáticos, ácidos grasos, lípidos, grasa, ceras, parafinas, alcanos, alquenos y sus combinaciones.

Un material carbonáceo, en el presente contexto, significa un material que contiene carbono. El material carbonáceo deberá interpretarse en

términos amplios y puede estar contenido en uno o más materiales de alimentación tales como biomasa antigua (por ejemplo: lignita y turba), lignina, materiales celulósicos tales como biomasa y desechos incluyendo plásticos (polímeros hechos por el hombre). Lo carbonáceo puede estar en forma sólida, tener una apariencia substancialmente sólida, o estar suspendido, disuelto y/o en fango en un fluido tal como lodo o incluso en forma líquida. Materiales carbonaceos de acuerdo con la presente invención además se ejemplifican en la adicional descripción y los ejemplos y reivindicaciones acompañantes.

El producto hidrocarburo líquido, en el presente contexto, significa un combustible tal como un aceite o una sustancia de tipo aceite, aditivos de combustibles, y otros productos hidrocarburos y productos químicos comercialmente útiles. El producto hidrocarburo líquido puede ser un crudo que además puede mejorarse y/o refinarse. El producto de hidrocarburo líquido puede contener oxígeno y/o agua y/o cenizas.

El efecto de la presencia del uno o más compuestos orgánicos líquidos a la presión y temperaturas durante la segunda etapa de conversión se considera que son multifuncionales. Pueden funcionar como estabilizante y/o dispersante asistiendo en homogenizar la mezcla de alimentación tal como reducir la viscosidad y/o disminuir la sedimentación y/o precipitación durante el proceso de conversión. Además pueden actuar como un solvente que ayuda en disolver y/o extraer el material carbonáceo de esta manera reduciendo la viscosidad de la mezcla de alimentación y/o mejorando la conversión hacia los productos deseados. Además, pueden actuar como depuradores de radicales que suprimen reacciones de polimerización tales como formación de alquitrán y residuo carbonoso y/o como donadores de hidrógeno durante el proceso de conversión, de esta manera incrementando el rendimiento y calidad de los productos hidrocarburos líquidos deseados. Además de esto, el uno o más compuestos líquidos orgánicos pueden funcionar como reactivos que pueden consumirse y/o involucrados en el proceso de conversión.

En una modalidad preferida, la proporción en peso de la concentración del uno o más compuestos orgánicos líquidos al peso del material

carbonáceo sólido seco en la mezcla de alimentación es al menos 0.01 tal como una proporción en peso de al menos 0.025, y de preferencia la proporción en peso es al menos 0.05 tal que al menos 0.1 o al menos 0.2, y de preferencia la proporción en peso de los compuestos orgánicos como mínimo al peso de material carbonáceo sólido seco en la mezcla de alimentación está en el intervalo 0.05 a 2, tal como en el intervalo 0.1 a 0.15 o en el intervalo 0.10 a 1.0 e incluso más preferible la proporción en peso del uno o más compuestos orgánicos al peso del material carbonáceo sólido seco en una mezcla de alimentación está en el intervalo de 0.15 a 0.75 tal como en el intervalo de 0.2 a 0.5.

De preferencia, la mezcla de alimentación proporcionada contiene cuando menos un catalizador homogéneo en la forma de un compuesto de potasio y/o sodio para asegurar una concentración total de potasio y sodio de al menos 0.5% en peso, de preferencia 1-10% en peso, más preferible en el intervalo de 2-5% en peso. El catalizador homogéneo como mínimo en la forma de potasio y/o sodio, y el pretratamiento pueden incluir el controlar la concentración del catalizador homogéneo como mínimo al medir el contenido y ajustar la concentración agregando potasio y/o sodio en la forma de una sal o solución. Formas convenientes de potasio y sodio incluyen hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de potasio y bicarbonato de sodio. Además, en muchas aplicaciones de acuerdo con la presente invención, el catalizador homogéneo como mínimo puede estar al menos parcialmente contenido en uno o más materiales de alimentación, y el control de la concentración del catalizador homogéneo como mínimo puede involucrar el mezclar un material de alimentación que tiene una alta concentración de potasio y sodio con un material de alimentación que tiene una baja concentración del catalizador homogéneo en la forma de potasio y/o sodio.

La concentración del catalizador homogéneo como mínimo es de acuerdo con la presente invención de al menos 0.5% en peso y de preferencia la concentración del catalizador homogéneo como mínimo es de al menos 1% en peso y aún más preferible la concentración del catalizador homogéneo como mínimo en la forma de potasio y/o sodio está en el intervalo de 1 a 10% en peso

tal como en el intervalo de 1 a 5% en peso y más preferible en el intervalo de 1 a 3% en peso tal como en el intervalo de 1.5 a 2.5% en peso.

De preferencia, la proporción en peso del uno o más compuestos orgánicos líquidos al peso seco de material carbonáceo en la mezcla de alimentación está en el intervalo de 0.1 a 2.0, de preferencia en el intervalo de 0.15 a 1.0, más preferible en el intervalo de 0.2-0.5.

De preferencia, la presión durante la etapa de conversión está en el intervalo de 275 a 350 bar, de preferencia de 290 a 330 bar, más preferible en el intervalo de 300 a 325 bar. De preferencia, la temperatura durante la etapa de conversión está en el intervalo 380 a 430°C, de preferencia 385 a 430°C, más preferido en el intervalo de 390 a 430°C tal como en el intervalo 400 a 430°C. La combinación de presión y temperatura de operación, la presencia de uno o más compuestos orgánicos líquidos y opcionalmente al menos un catalizador homogéneo en la forma de potasio y/o sodio de acuerdo con las modalidades preferidas del primer aspecto de la presente invención, resulta en una cantidad de ventajas relacionadas a procesamiento de un amplio intervalo de material carbonáceo incluyendo materiales difíciles tales como material de alimentación que tiene alto contenido de aromáticos tales como lignita, carbón sub-bituminoso, turba y lignina.

De preferencia, la mezcla de alimentación a la temperatura de entrada se somete a presión esencialmente a la presión de proceso deseada antes de que se inicie el calentamiento a la temperatura de proceso.

De preferencia, el pH durante la conversión está sobre 7 de preferencia en el intervalo de 8 a 12, y más preferible de 8-11, en donde el pH de la mezcla de alimentación se mide durante y/o después de la conversión y cuando la medición del pH está fuera del intervalo preferido, la composición de la mezcla de alimentación se altera para corregir el pH en la conversión.

De preferencia, el calentamiento de la mezcla de alimentación se lleva a cabo a una velocidad de al menos 50°C/min, de preferencia 75°C/min, más preferido 100°C/min y aún más preferido 150°C/min en el intervalo de temperatura 140-300°C.

De preferencia, el tiempo de residencia en el reactor está en intervalo de 10 a 40 minutos, de preferencia en el intervalo de 10 a 30 minutos, más preferible en el intervalo de 10 a 25 minutos.

De preferencia, la velocidad del flujo promedio en tuberías en el proceso y/o a la entrada de la zona de conversión/reactor, es al menos 0.2 m/s, de preferencia en el intervalo de 0.2-5 m/s, más preferible 0.5-3 m/s.

De preferencia el proceso comprende recuperar las sustancias de la fracción residual restante después de separación de la fracción que comprende un producto hidrocarburo líquido, y en donde la recuperación se realiza en uno o más evaporadores y condensadores, y en donde el primero de los evaporadores se adapta para realizar una técnica de recompresión con vapor, incluyendo recompresión con vapor mecánica y/o recompresión térmica.

De preferencia, los evaporadores se calientan por vapor y el vapor al menos se produce parcialmente por el proceso.

De preferencia, al menos el primer evaporador comprende cuando menos dos condensadores que operan a temperaturas de condensación decrecientes.

De preferencia, la temperatura de condensación del primer condensador está en el intervalo 85-110°C, de preferencia en el intervalo 90-105°C y en donde la temperatura del último condensador se elige previamente para condensar compuestos que tienen un punto de ebullición inferior al agua, tal como la temperatura de condensación en el intervalo 20-80°C, de preferencia una temperatura de condensación en el intervalo 30 a 70°C, tal como una temperatura de condensación del último condensador en el intervalo 40-60 °C.

De preferencia, las sustancias que se recuperan comprenden orgánicos solubles en agua y/o catalizador homogéneo en la forma de potasio y/o sodio y las sustancias recuperadas son al menos recirculadas parcialmente en una forma concentrada e introducidas a la mezcla de alimentación.

De preferencia, el factor de concentración, como se define como la proporción en masa de la fracción residual alimentada a la etapa de recuperación a la masa de concentrado, es al menos 4 de preferencia la proporción en masa de

la fracción residual que se alimenta a la etapa de recuperación a la masa de concentrado es al menos 5 más preferiblemente la proporción en masa de la fracción residual que se alimenta a la etapa de recuperación a la masa de concentrado es al menos 7.

5 De preferencia, la etapa de recuperación incluye un bioreactor para la producción de biomasa tal como algas y/o bacterias tal como una ciano bacteria.

De preferencia, las algas y/o bacterias en la etapa de recuperación se concentran y reciclan a la mezcla de alimentación.

10 De preferencia, el calentamiento para la conversión al menos se realiza parcialmente al introducir uno o más fluidos supercríticos, tales como fluido supercrítico sobrecalentado en la mezcla de alimentación.

De preferencia, el calentamiento realizado por la conversión es al menos realizado parcialmente al introducir un agente oxidante en la mezcla de alimentación.

15 De preferencia, la introducción del uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante se realiza en una cámara de mezclado en forma de ciclón ubicado verticalmente, y en donde la mezcla de alimentación se introduce al centro desde la parte superior con una proporción de velocidad lineal promedio en la tubería de entrada a la velocidad lineal promedio mínima de los fluidos mixtos en la cámara de mezclado de al menos 2, y en donde el fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante se introduce en la cámara en forma sustancialmente tangencial a la cámara de mezclado en una proporción de velocidad de al menos 4 y en donde la mezcla de alimentación parcial o totalmente convertida se retira de la cámara de mezclado en forma de ciclón desde el fondo.

20 De preferencia, la introducción del uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante se realiza en una cámara de mezclado que tiene una entrada de forma cónica y una salida de forma cónica, las paredes de la entrada y salida de forma cónica tienen un ángulo respecto a la línea central de la cámara de mezclado máximo de 60° y en donde la mezcla de alimentación se introduce desde la parte superior con una proporción de velocidad lineal promedio en la

30

tubería de entrada a la velocidad lineal promedio mínima de los fluidos mixtos en la cámara de mezclado de al menos 2, y en donde el fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante se introducen en la cámara de mezclado con un ángulo α , en la dirección del flujo de al menos 20°, y en donde la proporción de
5 velocidad lineal promedio del fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante es al menos 4, y en donde la mezcla de alimentación parcial o totalmente convertida se retira de la cámara de mezclado desde el fondo.

De preferencia, el proceso comprende mejorar, en donde el producto de hidrocarburo líquido de la separación se calienta una temperatura en el
10 intervalo de 350 a 600°C, a una presión en el intervalo de 0.5 a 30 bar, de esta manera produciendo al menos una fracción de hidrocarburo líquido y/o al menos una fracción de residuo sólido y/o al menos una fracción de gas y/o al menos una fracción acuosa.

De preferencia, al menos parte de la fracción acuosa se recicla a la
15 etapa de recuperación y mezcla con la fracción residual de la separación.

De preferencia, la mejora es por calentamiento realizado en al menos 2 etapas.

De preferencia, la temperatura en la primera etapa de calentamiento se mantiene por debajo de 200°C, de preferencia por debajo de 180°C, más
20 preferiblemente por debajo de 160°C, más preferible por debajo de 140°C y aún más preferible en el intervalo de 100 a 140°C.

De preferencia, el calor de la primera etapa de evaporación se recupera del enfriamiento y expansión de la mezcla de alimentación convertida.

De preferencia, un factor residual que comprende hidrocarburos
25 líquidos y/o sólidos se retira de la primera etapa de calentamiento y alimenta a una segunda etapa de calentamiento, en donde se calienta a una temperatura de hasta 600°C, de preferencia en el intervalo de 400 a 550°C y más preferiblemente en el intervalo de 425-500°C.

De preferencia, la presión se mantiene en el intervalo de 2.5 a 10
30 bar.

De preferencia, al menos una fracción de la fracción residual

calentada que comprende hidrocarburos líquidos se alimenta a un fraccionador.

De preferencia, la fracción evaporada se condensa y fracciona en dos o más etapas de condensación que tienen temperaturas de condensación predefinidas y decrecientes.

5 De preferencia, la temperatura de salida de los hidrocarburos líquidos no condensados en la primera etapa de condensación está en el intervalo de 340 a 400°C, de preferencia en el intervalo de 350-390°C, más preferiblemente en el intervalo de 360 a 380 °C.

10 De preferencia, la temperatura de salida de la segunda etapa de condensación está en el intervalo de 120 a 300 °C, de preferencia en el intervalo de 150 a 250 °C.

De preferencia, una fracción que no se condensa en una o más etapas de condensación comprende un gas combustible, y en donde el gas se quema para producir calor para calentamiento en el proceso.

15 De preferencia, se emplea un medio de enfriamiento en la condensación, y el calor que se transfiere al medio de enfriamiento se emplea para al menos suministrar parcialmente el calor requerido en la conversión.

De preferencia, la segunda etapa de calentamiento comprende dos o más recipientes o tambores que operan en un ciclo secuencial, y en donde el residuo sólido se deja que acumule dentro de los recipientes o tambores por un periodo predefinido.

25 De preferencia, la expansión al menos parcial de la mezcla de alimentación convertida en una etapa de separación instantánea, en donde la mezcla de alimentación convertida se separa en una fase gas y en una fase líquida, y en donde CO₂ líquido se recupera de la fase gas.

De preferencia, el proceso comprende recuperar CO₂ líquido e incluye una expansión a una presión en el intervalo de 50 a 70 bar y una primera etapa de enfriamiento de la fase gas a una temperatura en el intervalo de 35 a 80°C, y una segunda etapa de enfriamiento en la fase gas a una temperatura en el intervalo de 12 a 30°C.

30 De preferencia, la expansión y enfriamiento comprenden primero

enfriar la mezcla de alimentación convertida a una presión de proceso hasta una temperatura en el intervalo de 100-200°C por intercambio térmico con la mezcla de alimentación de ingreso y subsecuentemente expansión de la corriente del producto enfriado en una o más etapas al menos una de las etapas de expansión
5 comprende una expansión en un separador instantáneo a una presión en el intervalo de 50 a 70 bar, de esta manera produciendo una fase gas y una fase líquida, y subsecuentemente enfriar la fase gas en un primer condensador a una temperatura en el intervalo de 35 a 80°C, y enfriar la fase gas del primer condensador a una temperatura en el intervalo de 12-30°C, de esta manera
10 produciendo un condensador que comprende CO₂ líquido.

Ventajosamente, se proporciona un pretratamiento antes del proceso principal para proporcionar un material de alimentación para el proceso en donde el pretratamiento comprende:

- agregar al menos un material de alimentación con un tamaño de
15 partículas máximo de 30 mm, y
- agregar un compuesto orgánico líquido en una cantidad de al menos 1% en peso.

De preferencia, el material de alimentación agregado tiene un tamaño de partículas máximo de 15 mm, de preferencia de 5 mm, más preferible
20 de 1 mm, y aún más preferible de 0.5 mm.

De preferencia, el pretratamiento además comprende una división de las partículas en el material de alimentación para obtener el tamaño de partículas máximo deseado.

De preferencia, un compuesto orgánico líquido se agrega en una
25 cantidad de al menos 5% en peso, de preferencia al menos 10% en peso, más preferido al menos 20% en peso.

De preferencia al menos un catalizador homogéneo se agrega en la forma de un compuesto de potasio y/o sodio para asegurar una concentración total de potasio y/o sodio de al menos 0.5% en peso, de preferencia 1-10% en peso
30 más preferible en el intervalo de 2-5% en peso.

De preferencia, el pretratamiento además comprende pulpado

químico.

De preferencia, el pretratamiento además comprende calentar la mezcla de alimentación a una temperatura de 50-200°C, de preferencia 90-160°C, a una presión de 1-20 bar, de preferencia 4-20 bar para evitar ebullición.

5 De preferencia, el pretratamiento tiene una duración de 5 minutos a 24 horas, de preferencia 10 minutos a 12 horas, más preferible 15 minutos a 6 horas y aún más preferible 20 minutos a 3 horas.

De preferencia, el contenido de sólido seco del material carbonáceo es al menos 20% en peso tal como 25% en peso, y de preferencia el contenido de
10 sólidos secos del material carbonáceo es al menos 30% en peso tal como al menos 40% en peso.

De preferencia, el contenido de sólidos secos del material carbonáceo está en el intervalo de 20 a 70% en peso y de preferencia en el intervalo de 30 a 60% en peso.

15 Ventajosamente, dos o más materiales de alimentación se mezclan en la mezcla de alimentación, por ejemplo biomasa y turba y/o lignita.

El objetivo de la invención además se logra por un aparato para conversión continua de material carbonáceo contenido en uno o más materiales de alimentación en un producto hidrocarburo líquido, el material carbonáceo está
20 en una mezcla de alimentación que incluye el material carbonáceo y uno o más fluidos, los fluidos incluyen agua, el aparato comprende:

- al menos una bomba de alimentación para alimentar la mezcla de alimentación a la zona de procesamiento;

- un dispositivo para someter a presión adaptado para someter a
25 presión la mezcla de alimentación a un valor de 250-400 bar;

- un dispositivo de calentamiento adaptado para calentar la mezcla de alimentación a presión a una temperatura de 370-450 °C

- un dispositivo de conversión orientado verticalmente, adaptado para introducir la mezcla de alimentación a presión y calentada desde la parte superior,
30 y mantenerla por un tiempo de conversión de 10-40 minutos y retirar la mezcla de alimentación convertida que se retira del fondo;

- un dispositivo de enfriamiento adaptado para enfriar la mezcla de alimentación tratada a una temperatura de 25-200 °C;

- un dispositivo de expansión adaptado para reducir la presión de la mezcla de alimentación tratada a una presión de 1-70 bar, y

5 - un dispositivo de separación adaptado para separar un producto hidrocarburo líquido de la mezcla de alimentación tratada y sucesivamente enfriada y expandida.

De preferencia, el aparato de pretratamiento se proporciona antes de la bomba de alimentación.

10 De preferencia, el aparato de pretratamiento comprende un dispositivo adaptado para dividir partículas en el material de alimentación y mezclar en el material de alimentación y el agua y el compuesto orgánico líquido a una mezcla de alimentación con las propiedades de la mezcla de alimentación especificadas para el proceso.

15 Ventajosamente se proporcionan medios para recircular una fracción que comprende compuestos orgánicos líquidos y agregar la fracción en la mezcla de alimentación antes del dispositivo de presurización.

Una modalidad ventajosa adicional comprende medios para calentar el producto hidrocarburo líquido de la separación a una temperatura en el intervalo de 350 a 600°C, a una presión en el intervalo de 0.5 a 30 bar, de esta manera produciendo al menos una fracción de hidrocarburos líquidos y/o al menos una fracción de residuo sólido y/o al menos una fracción de gas y/o al menos una fracción acuosa.

De preferencia, el dispositivo de conversión comprende un reactor orientado verticalmente que tiene una entrada de forma cónica para introducir la mezcla de alimentación en la parte superior y una salida de forma cónica en el fondo, y en donde el ángulo de las paredes de la entrada cónica a la línea central del reactor es inferior a 60°, y en donde el ángulo de las paredes de la salida cónica a la línea central del reactor es inferior a 30°.

30 De preferencia, una cámara de mezclado en forma de ciclón colocada verticalmente se proporciona para la introducción del uno o más fluidos

supercríticos y/o agente oxidante se realiza en, y en donde una entrada tangencial a la cámara de mezclado se proporciona para la introducción del fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante en la cámara y una salida inferior se proporciona para retirar la mezcla de alimentación totalmente convertida de la
5 cámara de mezclado en forma de ciclón.

De preferencia, una cámara de mezclado que tiene una entrada de forma cónica y una salida de forma cónica se proporciona para la introducción del uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante, las paredes de la entrada y salida de forma cónica tienen un ángulo a la línea central de la cámara de
10 mezclado máximo de 60° , y en donde una entrada se proporciona con un ángulo α en la dirección del flujo de al menos 20° para la introducción del fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante en la cámara de mezclado, y en donde una salida se proporciona en el fondo para retirar la mezcla de alimentación parcial o totalmente convertida de la cámara de mezclado.

De preferencia, el reactor de conversión se adapta para ser orientado verticalmente y además tiene una entrada de forma cónica para introducir la mezcla de alimentación en la parte superior y una salida en forma cónica en el fondo, y en donde el ángulo de las paredes de la entrada cónica a la línea central del reactor es inferior a 60° , y en donde el ángulo de las paredes de
15 la salida cónica a la línea central del reactor es inferior a 30° .

De preferencia, una cámara de mezclado en forma de ciclón adaptada para colocarse verticalmente, se proporciona para la introducción del uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante se realiza en, y en donde una entrada tangencial a la cámara de mezclado se proporciona para introducir el
20 fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante en la cámara de mezclado y una salida inferior se proporciona para retirar la mezcla de alimentación totalmente convertida de la cámara de mezclado en forma de ciclón.

De preferencia, una cámara de mezclado que tiene una entrada de forma cónica se proporciona para la introducción del uno o más fluidos
30 supercríticos y/o agente oxidante, y una salida de forma cónica, las paredes de la entrada y salida en forma cónica tienen un ángulo a la línea central de la cámara

de mezclado máximo 60°, y en donde una entrada se proporciona con un ángulo α en la dirección del flujo de al menos 20° para la introducción de fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante en la cámara de mezclado, y en donde se proporciona una salida en el fondo para retirar la mezcla de alimentación parcial o
5 totalmente convertida desde la cámara de mezclado.

Otro aspecto de la invención es proporcionar una mezcla de alimentación para el proceso de conversión, la mezcla de alimentación comprende un material de alimentación con un tamaño de partículas máximo de 30 mm, agua y al menos un compuesto orgánico líquido, en donde como mínimo la
10 concentración del compuesto orgánico líquido contenido en la mezcla de alimentación es al menos 1% en peso, de preferencia al menos 5% en peso, más preferido al menos 10% en peso y todavía más preferido al menos 20% en peso.

De preferencia la mezcla de alimentación proporcionada contiene cuando menos un catalizador homogéneo en la forma de un compuesto de potasio y/o sodio para asegurar una concentración total de potasio y sodio de al menos
15 0.5% en peso, de preferencia 1-10% en peso, más preferible en el intervalo de 2-5% en peso.

De preferencia, la proporción en peso del uno o más compuestos orgánicos líquidos al peso seco del material carbonáceo en la mezcla de
20 alimentación está en el intervalo de 0.1 a 2.0.

De preferencia, la mezcla de alimentación comprende un contenido de sólidos secos de material carbonáceo que está en el intervalo de 20-70% en peso, de preferencia 30-60% en peso.

De preferencia, la mezcla de alimentación comprende partículas con
25 un diámetro máximo de 30 mm, ventajosamente con un diámetro máximo de 15 mm, de preferencia de 5 mm, más preferible de 1 mm, y todavía más preferido de 0.5 mm.

En otra modalidad preferida de acuerdo con la presente invención, el compuesto orgánico líquido como mínimo comprende o además comprende
30 compuestos orgánicos solubles en agua, producidos en el proceso y recuperados de la fracción residual.

En una modalidad adicional, el uno o más catalizadores homogéneos al menos se recuperan y reciclan parcialmente a la etapa de pretratamiento como se describe adicionalmente en la descripción detallada de la invención y las figuras acompañantes y los ejemplos a continuación.

5 Una modalidad particularmente preferida incluye al menos recuperar parcialmente tanto el uno o más catalizadores homogéneos y el uno o más compuestos orgánicos líquidos de la fracción residual en la misma fracción, y reciclar el uno o más catalizadores homogéneos recuperados y el uno o más compuestos orgánicos líquidos a la primera etapa de pretratamiento.

10 La presencia opcional de al menos un catalizador homogéneo en la forma de potasio y/o sodio, suprime además las reacciones de formación de alquitrán y residuo carbonoso, y mejora la conversión del material carbonáceo hacia productos deseados.

Aquí, un proceso de acuerdo con un primer aspecto de la invención
15 resulta en menos formación de alquitrán y residuos carbonosos y mejora los rendimientos y calidad de productos hidrocarburos líquidos deseados. Esto resulta además en un proceso que es más efectivo, económico y robusto que los procesos de la técnica previa, por lo tanto varios de los objetivos de la invención se cumplen.

20 El aparato puede de preferencia además comprender medios para agregar a la mezcla de alimentación cuando menos un compuesto hidrocarburo líquido tal como por recirculación e introducción de hidrocarburos líquidos producidos o una fracción del hidrocarburo líquido producido a la etapa de pretratamiento.

25 Además, el aparato puede de preferencia además comprender medios de recuperación para recuperar compuestos líquidos, compuestos solubles en agua y/o catalizador homogéneo de la fracción residual y recircular estos en una forma concentrada a la etapa de pretratamiento.

Además aquí, el aparato adicionalmente puede comprender medios
30 para mejorar la fracción de hidrocarburos líquidos tales como medios para calentar y/o fraccionar la fracción de hidrocarburos líquidos.

El primer y segundo aspectos de la presente invención cada uno pueden combinarse con cualquiera de los otros aspectos. Estos y otros aspectos de la invención serán aparentes de y elucidados con referencia a las modalidades a continuación descritas.

5 La combinación de compuestos orgánicos líquidos y catalizadores homogéneos, alta presión y temperatura y pH resulta en un mecanismo, que se considera es una combinación de disolución de material carbonáceo y despolimerización /descomposición del material carbonáceo.

10 A través de la presente invención como se define en las reivindicaciones principales sólo o en combinación con una o más reivindicaciones dependientes, se ha proporcionado un proceso para la producción de hidrocarburos líquidos a partir de materiales carbonáceos que es más económico y/o efectivo que la técnica previa, por ejemplo produce más hidrocarburos líquidos y/o recupera más energía del material de alimentación en los hidrocarburos
15 líquidos y/o utiliza menos energía y/o utiliza menos consumibles tales como hidrógeno y otros aditivos químicos en el proceso.

 Además, un proceso para la producción de hidrocarburos líquidos que es más confiable, robusto y menos tendiente a incrustación y obturación por alquitrán, residuos carbonosos, sales disueltas y/o suspendidas y/o materiales
20 inorgánicos que en la técnica previa puede obtenerse.

 Un proceso para la producción de hidrocarburos líquidos que es más sostenible ambientalmente que la técnica previa por ejemplo produce menos contaminantes y corrientes de desecho y/o tiene una huella menor de CO₂, puede igualmente lograrse.

25 Un proceso para producir productos de hidrocarburos líquidos que tienen una calidad superior que la obtenida por la técnica previa puede lograrse. Superior calidad puede significar el tener una proporción superior de H/C y una proporción O/C inferior y/o un valor de calentamiento superior y/o una menor viscosidad y/o un menor número o ácido y/o un menor número de residuos de
30 carbono Conradson y/o menor contenido de agua y/o menor contenido de cenizas y/o menor contenido de metal alcalino inferior y/o menor densidad y/o tiene una

estabilidad al almacenamiento mejorada y/o tiene una mejorada capacidad de mezclado con petróleo crudo y/o tiene una mejorada capacidad de mezclado con combustóleo pesado y/o tiene una capacidad de mezclado mejorada con gasóleo y/o diésel y/o tiene una capacidad de mezclado mejorada con gasolina y/o tiene una capacidad de mezclado mejorada con combustibles para aviones a reacción.

Además, puede lograrse un proceso que es más simple y menos intenso en capital que en la técnica previa.

Además, un proceso que permite procesamiento de material de alimentación a superiores contenidos de materia seca y/o un más amplio intervalo de materiales de alimentación que la técnica previa puede lograrse, y además proporcionar un producto hidrocarburo líquido derivado de materiales de alimentación sólidos que tienen propiedades relativamente mejoradas.

Modalidades adicionales y efectos ventajosos de la presente invención se presentan en la siguiente descripción de modalidades preferidas de la invención.

A través de este documento, los términos “comprende” o “que comprende” no excluyen otros elementos o etapas posibles. También, la mención de referencias tales como “un” o “una” etc. no habrá de interpretarse que excluye una pluralidad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra esquemáticamente un diagrama de flujo de un proceso de conversión de acuerdo con la presente invención;

La Figura 2 muestra un dibujo esquemático de un diseño de reactor de acuerdo con la presente invención;

La Figura 3 muestra un dibujo esquemático de un ejemplo de un diseño preferido de un separador de partículas de acuerdo con la presente invención;

La Figura 4 muestra un diagrama esquemático de una modalidad de un proceso de conversión de acuerdo con la presente invención;

La Figura 5 muestra una modalidad de un ejemplo de una zona de mezclado convencional para introducir y mezclar un fluido supercrítico en una

mezcla de alimentación más fría;

La Figura 6 muestra una modalidad preferida de una zona de mezclado para introducir y mezclar un fluido supercrítico en una mezcla de alimentación más fluida de acuerdo con la presente invención;

5 La Figura 7 muestra un ejemplo de una modalidad ventajosa de una zona de mezclado para introducir y mezclar un fluido supercrítico en una mezcla de alimentación más fluida de acuerdo con la presente invención;

La Figura 8 muestra un diagrama esquemático de un proceso hidrotérmico para conversión de material carbonáceo de acuerdo con la presente invención, que comprende una quinta etapa para recuperar sustancias de la fracción residual;

La Figura 9 muestra un diagrama esquemático de un proceso hidrotérmico para conversión de material carbonáceo que comprende una sexta etapa para mejorar la fracción de hidrocarburo líquido;

15 La Figura 10 muestra un diagrama esquemático de la entalpía de agua como una función de temperatura y presión;

La Figura 11A muestra un diagrama de una modalidad preferida de un aparato de proceso de acuerdo con la invención;

La Figura 11B muestra un diagrama de una modalidad preferida de un aparato de proceso que incluye eliminación de CO₂ de acuerdo con la invención;

La Figura 12 muestra un diagrama que ilustra una modalidad preferida de un dispositivo para mejorar productos de hidrocarburos;

La Figura 13 muestra un diagrama que ilustra una modalidad preferida de un dispositivo para mejorar productos de hidrocarburos;

La Figura 14 muestra un diagrama que ilustra una modalidad preferida y un dispositivo para mejorar productos hidrocarburos; y

La Figura 15 muestra un diagrama que ilustra una modalidad preferida de un dispositivo para mejorar productos hidrocarburos.

30 La Figura 16 muestra un dibujo esquemático de una configuración experimental empleada para experimentos.

La Figura 17 muestra campos de aceite y masa que se obtienen para experimentos descritos en el ejemplo 2.

DESCRIPCIÓN DE MODALIDADES PREFERIDAS DE LA INVENCION

5 El método y aparato de acuerdo con la invención ahora se describirán con más detalle con respecto a las figuras acompañantes. Las figuras muestran una forma de implementar la presente invención y no se interpretará como que limita a otras modalidades posibles que caen dentro del alcance del juego de reivindicaciones anexas.

10 La Figura 1 muestra un diagrama de flujo simplificado de un proceso hidrotérmico continuo para conversión de material carbonáceo a hidrocarburos líquidos de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

El material carbonáceo al convertirse en un proceso de acuerdo con la presente invención, puede estar contenido en uno o más materiales de alimentación. El material de alimentación puede estar en forma sólida o puede tener una apariencia sólida pero también puede estar en forma de un fango o líquido. El contenido de sólidos secos de la mezcla de alimentación de acuerdo con muchas modalidades de la presente invención al menos 20% tal como al menos 25% en peso, de preferencia el contenido de sólidos secos del material carbonáceo es al menos 30% en peso tal como al menos 40% en peso.

Ejemplos no limitantes de adecuados materiales de alimentación que pueden convertirse por un proceso de acuerdo con la invención incluyen biomasa antigua tal como carbones de bajo rango tales como lignita, carbones sub-bituminosos, turba, musgo, sphagnum; biomasa tal como madera, virutas de madera, aserrín, raleos y desechos forestales, cortezas, hojas, lignina, celulosa, hemicelulosa, azúcares, proteína, basura de viñedos o de vino y residuos agrícolas, así como subproductos tales como pastos, paja, troncos, forraje, cáscara, mazorcas o elotes, cáscaras, por ejemplo, de trigo, centeno, maíz, arroz, girasol; racimos vacíos de la producción de aceite de palma, efluente de fabricantes de aceite de palma (PEPITA, bagazo), fibras del estiércol de la producción ganadera, los residuos de invernadero, residuos de jardinería y

maleza; cultivos energéticos como la jatropha, sorgo, pasto varilla y miscanthus, biomasa acuática, tales como macroalgas, microalgas, bacterias, como las cianobacterias, desechos, residuos y subproductos de la industria, tales como residuos de la producción de oliva, residuos y subproductos de la producción de jugo, los residuos de la producción de vino, residuos, subproductos y corrientes de desechos de producción de aceites vegetales; residuos, subproductos y desechos de la producción de alimentos, tales como granos y levadura agotados de fabricantes de cerveza; residuos y subproductos de procesamiento de frutas y vegetales tales como pulpa, residuos y subproductos de los procesos de fermentación, tales como granos húmedos de destilería, vinaza, melazas, el licor negro de producción de papel, lodos digeridos aerobios y anaerobios por ejemplo, lodos de depuración de aguas residuales procedentes de la limpieza y/o lodo digerido de biogasificación, lixiviados, lodos del clarificador, el desperdicio de papel, fracción verde de los residuos domésticos, los residuos de restaurante, residuos de rastros, material de riesgo de procesamiento de carne y huesos, los residuos sólidos urbanos, aceites usados y reciclados, grasas, disolventes orgánicos, glicerina, residuos de refinería, plástico y polímeros y combinaciones de los mismos.

El material carbonáceo en el uno o más materiales de alimentación se agrega a una etapa de pretratamiento, en donde el material de alimentación se transforma en una mezcla de alimentación en la forma de una pasta o fango bombeable de acuerdo con la presente invención. La adición puede involucrar el controlar el tamaño de partículas máximo a menos de 30 mm tal como un tamaño de partículas máximo de 15 mm, y de preferencia un tamaño de partículas máximo de 5 mm tal como un tamaño de partículas máximo de 1 mm, y aún más preferible un tamaño de partículas máximo de 0.5 mm.

Dependiendo del carácter del material de alimentación específico, el control del tamaño de partículas puede comprender una o más de las operaciones de tamizado, filtrado y/o sedimentado y/o reducción en tamaño por una o más operaciones de triturado, corte, molido, atrición y/o pulverización. La reducción en tamaño puede en una modalidad preferida además realizarse como una parte

integral de una bomba para someter a presión la mezcla de alimentación tal como extrusores de husillo dobles o múltiples.

Control del tamaño de partículas máximo en el pretratamiento es importante para las propiedades de la mezcla de alimentación y también para la transferencia de masa y calor dentro de las partículas durante la segunda etapa de conversión.

Una modalidad particularmente preferida de la presente invención además comprende agregar al menos un compuesto orgánico líquido en la primera etapa de pretratamiento. El compuesto orgánico líquido como mínimo puede comprender un intervalo de diferentes compuestos incluyendo alcoholes y polialcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, aminoácidos, aldehídos, éteres, ésteres, aminas, amidas, pirroles, indoles, catecoles, fenoles, piperidona, ciclopentanonas, ciclopentenonas, tolueno, ácidos fenólicos tales como ácido ferúlico, ácido benzoico, flavonoides tales como flavonas, flavenoles, ácido coumárico, y/o ácido cinámico, derivado de ácido hidroxicinámico, monómeros de lignina (monoligninas) tales como p-coumaril alcohol, coniferil alcohol y/o sinapil alcohol y otros derivados fenol tales como polifenoles, fenoles alquilados monoméricos y oligoméricos, cresol, timol, alcoxi fenoles, ciclohexanos alquilados, ciclopentanos alquilados, tolueno, compuestos aromáticos mono- y polinucleares tales como aromáticos sustituidos, quinona y benzo quinonas, antrax quinona, fenantren quinona, acenafecten quinona, chrisen quinona, difenoquinona, estilben quinona, nafodiquinonas, tetralina, naftenos, preasfaltenos, asfaltenos, ácidos grasos poliaromáticos, lípidos, grasas, ceras, parafinas, alcanos, alquenos y sus combinaciones.

El efecto de la presencia de uno o más compuestos orgánicos líquidos de acuerdo con la presente invención puede ser multifuncional. Pueden funcionar como un estabilizante y/o dispersante que asiste en homogeneizar la mezcla de alimentación tal como reducir la viscosidad y/o disminuir la sedimentación y/o precipitación durante el proceso de conversión. Además pueden actuar como un solvente que asiste en disolver y/o extraer el material carbonáceo de esta manera reduciendo la viscosidad de la mezcla de

alimentación y/o mejorando la conversión hacia productos deseados. Además, pueden actuar como depuradores de radicales que suprimen reacciones de polimerización tales como formación de alquitrán y residuos carbonosos y/o donadores de hidrógeno durante el proceso de conversión, de esta manera
5 incrementando el rendimiento y calidad de los productos hidrocarburos líquidos deseados. Además de esto, el uno o más compuestos líquidos orgánicos pueden funcionar como reactivos que pueden ser consumidos y/o involucrados en el proceso de conversión.

El compuesto orgánico líquido como mínimo puede agregarse como
10 un solo compuesto. Sin embargo, en muchas modalidades de acuerdo con la presente invención, el compuesto orgánico líquido como mínimo puede comprender un intervalo de compuestos orgánicos, y de preferencia se produce al menos parcialmente in situ en el proceso, y se separa, recupera y recicla a la primera etapa de pretratamiento.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el
15 uno o más compuestos líquidos comprende un hidrocarburo líquido producido por el proceso de una fracción del producto hidrocarburo líquido producido por el proceso, por ejemplo la fracción más pesada de los hidrocarburos líquidos producidos como se describe adicionalmente y ejemplifica a continuación.
20 Además, el uno o más hidrocarburos líquidos o además pueden comprender compuestos orgánicos solubles en agua producidos en el proceso.

El uno o más compuestos orgánicos de acuerdo con la presente invención están presentes en una concentración de al menos 1% en peso tal como al menos 5% en peso. En una modalidad preferida de la presente invención, el
25 uno o más compuestos orgánicos está presente en una concentración de al menos 5% en peso tal como al menos 10 o al menos 20% en peso.

En una modalidad preferida, la proporción en peso de la concentración del uno o más compuestos orgánicos líquidos al peso del material carbonáceo sólido seco en la mezcla de alimentación es al menos 0.01 tal como
30 una proporción en peso de al menos 0.025, y de preferencia la proporción en peso es al menos 0.05 tal como al menos 0.1 o al menos 0.2, y de preferencia la

proporción en peso del compuesto orgánico como mínimo al peso del material carbonáceo sólido seco en la mezcla de alimentación está en el intervalo de 0.05 a 2, tal como en el intervalo de 0.1 0.15 o en el intervalo de 0.10 a 1.0 y aún más preferible la proporción del peso del uno o más compuestos orgánicos al peso de material carbonáceo sólido seco en la mezcla de alimentación está en el intervalo de 0.15 a 0.75 tal como en el intervalo de 0.2 a 0.5.

De acuerdo con una modalidad preferida, los compuestos orgánicos líquidos como mínimo se producen al menos parcialmente dentro del proceso y separan o recuperan y subsecuentemente reciclan a la primera etapa de pretratamiento.

En una modalidad preferida de acuerdo con la presente invención, el compuesto orgánico líquido como mínimo se agrega en la etapa de pretratamiento, comprende producto hidrocarburo líquido producido por el proceso y/o una fracción del producto hidrocarburo líquido producida por el proceso tal como la fracción más pesada del producto hidrocarburo.

En otra modalidad preferida de acuerdo con la presente invención, el compuesto orgánico líquido como mínimo comprende o además comprende fracciones orgánicas solubles en agua producidas en el proceso y recuperadas de la fracción residual.

Ventajosamente, la primera etapa de pretratamiento además comprende controlar la concentración de al menos un catalizador homogéneo en la forma de potasio y/o sodio a una concentración total de al menos 0.5% en peso.

El control puede realizarse al medir y ajustar la concentración de potasio y/o sodio, por ejemplo al agregar potasio y/o sodio en la forma de una sal y/o una solución. Formas preferidas de potasio y/o sodio de acuerdo con la presente invención incluyen hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de sodio, formiato de potasio, formiato de sodio, acetato de potasio, acetato de sodio, citrato de potasio y citrato de sodio. En algunas modalidades de la presente invención, la adición de potasio y/o sodio al menos parcialmente incluye mezclar un material de alimentación con un alto contenido de potasio con un material de alimentación que

tiene un menor contenido de potasio y/o sodio.

El proceso de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo ventajosamente bajo condiciones alcalinas, es decir el pH se mantiene a un valor sobre 7 tal como un pH en el intervalo de 7 a 14, y de preferencia en el intervalo de 8 a 12 tal como un valor de pH en el intervalo de 8 a 10. Operación bajo estas condiciones alcalinas ayuda en descomponer parcialmente el material carbonáceo al menos por hidrólisis alcalina durante el pretratamiento, con lo que la viscosidad de la mezcla de alimentación para muchos materiales carbonáceos de acuerdo con la presente invención disminuye y de esta manera se vuelve más fácil de bombear. Condiciones alcalinas durante la conversión reducen la corrosión y también ayudan a suprimir reacciones secundarias indeseables.

Por lo tanto, la primera etapa de pretratamiento en muchas modalidades de la presente invención incluye medir y ajustar el pH para obtener un valor de pH en los intervalos preferidos anteriores. El ajuste de pH de acuerdo con la presente invención puede ser al agregar una base. La base puede ser la misma fuente de potasio y/o sodio como se emplea para controlar el catalizador homogéneo como mínimo, pero también puede ser otra base tal como amoníaco y/o urea.

La mezcla de alimentación de acuerdo con una modalidad de la presente invención además comprende agua en una cantidad de al menos 25% tal como al menos 40%, y de preferencia el contenido de agua de la mezcla de alimentación está en el intervalo de 30 a 80% tal como en el intervalo de 30 a 70%.

La primera etapa de pretratamiento de acuerdo con la presente invención es en una modalidad preferida al menos parcialmente realizada en un recipiente agitado tal como un mezclador planetario o Banbury capaz de mezclar en forma eficiente y homogeneizar material de alimentación altamente viscoso. El recipiente agitado además puede estar equipado con medios tales como una chaqueta de calentamiento, tal como para precalentar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo de 50 a 200°C tal como 90 a 160°C a presión suficiente para mantener la mezcla de alimentación por debajo del punto de

ebullición tal como una presión en el intervalo de 1-20 bar tal como 4 a 20 bar. La energía requerida para el precalentamiento de la alimentación de preferencia se suministra al recuperar calor de una o más corrientes de proceso para enfriar tal como por ejemplo la corriente de producto enfriada después del intercambio de calor por ejemplo con la alimentación en la etapa de calentamiento de la conversión.

Una modalidad de una primera etapa preferida de pretratamiento de acuerdo con la presente invención. Muchos materiales de alimentación de acuerdo con la presente invención son viscosos, húmedos y comprenden material fibroso. Es bien conocido que este material fibroso pueda ser difícil de bombear y puede bloquear orificios y contra válvulas en bombas, etc. Muchas técnicas de reducción de tamaño para estos materiales fibrosos están disponibles para materiales secos, por ejemplo molinos de cuchillas, martillos y de piedras o combinaciones de los mismos. Además, un amplio intervalo de técnicas están disponibles para materiales húmedos a bajos materiales, incluyendo diferentes tipos de técnicas de molienda en húmedo tales como molinos de bolas, molinos coloidales, molinos de corte, maceradores, etc.

Una modalidad preferida alterna de un pretratamiento de acuerdo con la presente invención incluye alimentar uno o más materiales de alimentación que contienen el material carbonáceo a convertirse en un recipiente agitado que comprende un mezclador de alta cizalla, por ejemplo un mezclador planetario tal como un mezclador Amasador o mezclador Banbury. Aditivos tales como compuestos orgánicos líquidos y/o catalizador homogéneo se agregan en concentraciones como se describe con relación a la Figura 1, un pH se ajusta a un valor en el intervalo de 8 a 12 por adición de una base tal como hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio. La mezcla es precalentada a una temperatura de 50 a 200°C a una presión suficiente para evitar que la mezcla hierva por ejemplo una presión en el intervalo de 1 a 20 bar y mezcla y homogeneiza en un tiempo predefinido, por ejemplo de 5 minutos a 24 horas tal como de 10 minutos a 12 horas y de preferencia el tiempo predefinido para pretratamiento está en el intervalo de 15 minutos a 6 horas tal como un tiempo predefinido en el intervalo de

20 minutos a 3 horas. Durante el pretratamiento por un tiempo predefinido, el material de alimentación se ablanda y reduce en tamaño y la viscosidad se reduce y una pasta homogénea se produce. El proceso puede visualizarse como el ablandamiento de vegetales que se cocinan y subsecuente mezcla en una cocina.

5 La mezcla de alimentación pretratada y opcionalmente precalentada se retira de la etapa de pretratamiento y convierte al primero someter a presión la mezcla de alimentación a una presión de operación para la conversión en el intervalo de 250 a 400 bar, y aún más preferible en el intervalo de 275 bar a 350 bar tal como en el intervalo de 300 a 350 bar.

10 La presurización puede realizarse en una o más etapas. Bombas convenientes para someter a presión incluyen bombas de desplazamiento positivo tales como bombas de engranajes o aspas rotatorias o reciprocantes. Ejemplos de bombas preferidas incluyen bombas de lóbulos rotatorios, bombas de cavidad progresiva, bombas de engranajes rotatorios, pisto bombas, bombas de husillos,
15 bombas de aspas y bombas de diafragma. Un sistema de presurización particularmente preferido de acuerdo con la presente invención incluye una bomba helicoidal o bomba en espiral tal como bombas helicoidales dobles y/o múltiples. Las espirales giratorias de preferencia en este sistema de presión de preferencia comprenden espirales con paso variable tales como tornillos y/o diámetro. Otra
20 bomba preferida de acuerdo con la presente invención incluye un pistón impulsado hidráulicamente o bomba de pistón, que puede ser de acción sencilla o doble. Para las bombas de pistón o de émbolo, en general se prefiere que la duración de la carrera sea relativamente prolongada, por ejemplo en el intervalo de 0.5 a 60 min por carrera tal como en el intervalo de 1 minuto a 30 minutos, de preferencia
25 la duración de las carreras están en el intervalo de 1 a 20 minutos por carrera tal como en el intervalo de 1 a 15 minutos por carrera. Todavía otra modalidad preferida de acuerdo con la presente invención comprende una primera etapa de someter a presión utilizando un sistema de husillo doble o múltiple y un segundo sistema de presurización que comprende un pistón o émbolo impulsado
30 hidráulicamente.

La mezcla de alimentación sometida a presión y tratada previamente

se calienta en forma subsecuente a la temperatura operativa para la conversión en una o más etapas. La temperatura de operación puede de acuerdo con la presente invención estar en el intervalo de 360 a 450°C, y aún más preferible en el intervalo de 370 a 430°C tal como en el intervalo de 385 a 415°C.

5 El calentamiento de preferencia es al menos realizado parcialmente al recuperar calor de una o más de las corrientes de proceso para enfriar tal como la corriente de producto en bruto caliente que se retira de la etapa de conversión para llevar al máximo la eficiencia térmica del proceso. Esto de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención puede realizarse por intercambio
10 térmico directo entre la mezcla de alimentación de ingreso y la corriente del producto en bruto de salida como se indica en la Figura 1. En una modalidad opcional el intercambio de calor puede realizarse por intercambio térmico indirecto con un medio de transferencia térmica tal como vapor, aceite caliente o sal fundida que transfiere calor de corrientes de proceso calientes a las corrientes de proceso
15 frías.

Una etapa de calentamiento adicional que utiliza una fuente de calor externa se requiere para calentar y recortar la temperatura de la mezcla de alimentación a la temperatura de operación deseada. Este calentamiento puede realizarse por intercambio térmico directo de la mezcla de alimentación
20 parcialmente calentada con un fluido de calentamiento tal como vapor o con gas de combustión caliente de un quemador u horno.

De acuerdo con la invención, el vapor puede comprender vapor de un proceso externo tal como vapor de baja presión caliente de una turbina. El vapor además puede calentarse por una fuente de calor externa antes del
25 intercambio térmico con la mezcla de alimentación parcialmente calentada para obtener intervalos de calentamiento específicos y/o para reducir al mínimo el área superficial de transferencia térmica requerida.

En la modalidad de la presente invención, en donde el fluido de calentamiento comprende gas de combustión caliente de un quemador, el
30 quemador puede ser un horno que comprende superficies de transferencia de calor para calentar adicionalmente la mezcla de alimentación parcialmente

calentada o el gas caliente puede ser transferido a un cambiador de calor externo para el intercambio térmico. En ambos casos, se prefiere sustancialmente que el combustible para el quemador o el horno al menos se comprenda parcialmente por gases combustibles producidos por el proceso. La co-combustión de estos gases combustibles producidos por el proceso en el quemador y/u horno aumentan la eficiencia térmica total del proceso y/o reduce las corrientes de desecho del proceso al destruir contaminantes, con lo que algunos objetivos de la presente invención se logran.

En otra modalidad ventajosa de acuerdo con la presente invención, el calentamiento adicional de la mezcla de alimentación parcialmente calentada a la temperatura de operación deseada para la conversión puede comprender intercambio térmico indirecto con un medio de transferencia térmica tal como aceite caliente o una sal fundida. Calor externo puede al menos transferirse parcialmente al medio de transferencia térmica en un quemador y/u horno. El quemador puede comprender ventajosamente co-combustión de gas producido en el proceso y/o equipado con medios para recircular el gas de combustión en una forma similar a como se describió anteriormente.

Además, una modalidad para calentar la mezcla de alimentación parcialmente calentada de acuerdo con la presente invención comprende o comprende además inyección directa de vapor y/o un agente oxidante como se describe adicionalmente e ilustra con relación a las Figuras 4-7.

Es ventajoso que el calentamiento no sea muy lento y ventajosamente rápido. Por lo tanto, en una modalidad particular preferida, la velocidad de calentamiento en el intervalo de temperatura de 140°C a 300°C de preferencia es al menos 50°C/min tal como 75°C/min y de preferencia al menos 100°C/min tal como 150°C/min.

El tiempo de residencia para que proceda la conversión a la presión y temperatura de operación deseadas puede ser de acuerdo con la invención en el intervalo de 1 a 60 minutos tal como en el intervalo 5 a 45 minutos, y de preferencia en el tiempo de residencia está en el intervalo de 10 a 40 tal como un tiempo de residencia en el intervalo de 10 a 35 minutos y aún más preferible el

tiempo de residencia está en el intervalo de 10 a 30 minutos tal como en el intervalo 10 a 25 minutos.

El proceso de acuerdo con la presente invención de preferencia es un proceso continuo y puede ser realizado sustancialmente en un flujo tapón de la mezcla de alimentación. Las velocidades de flujo en tuberías de acuerdo con una modalidad de la invención además se seleccionan para reducir al mínimo la sedimentación o precipitación de partículas que pueden ser suspendidas o formadas durante el proceso de conversión, por ejemplo al mantener a velocidad en las tuberías de al menos 0.20 m/s tal como al menos 0.5 cm/s, y de preferencia en el intervalo 0.2 a 5 m/s segundo tal como 0.5 a 3 m/s.

El tiempo de residencia requerido puede de acuerdo con la presente ser obtenido al aplicar uno o más tubos largos de preferencia dispuestos verticalmente y conectados con codos diseñados para reducir al mínimo zonas muertas que pueden provocar sedimentación. Velocidades de flujo en los tubos de reactor de preferencia se mantendrán dentro de los intervalos anteriores para reducir al mínimo que el riesgo de sedimentación y obturación del o los reactores del flujo tapón tubulares.

En una modalidad ventajosa, el tiempo de residencia predefinido al menos se obtiene parcialmente en uno o más reactores. El uno o más reactores pueden de acuerdo con una modalidad preferida de la invención ser alimentados de la parte superior y tener una salida en el fondo para evitar sedimentación de partículas suspendidas en el reactor. Además, en una modalidad opcional y ventajosa de la presente invención, el reactor tiene una entrada cónica con lo que una disminución controlada de la velocidad de flujo en la tubería se realiza y/o una salida cónica con lo que la velocidad de flujo se aumenta en una forma controlada a una velocidad de flujo que corresponde a la velocidad del tubo. Un ejemplo de un diseño del reactor preferido de acuerdo se ilustra y describe en la Figura 2.

Mientras que modalidades de la presente invención típicamente permiten el manejo de partículas suspendidas sin sustancial sedimentación, precipitación o incrustación incluso cuando el material de alimentación procesado tiene un alto contenido de cenizas, puede ser benéfico al menos al separar

parcialmente las partículas del fluido que contiene material carbonáceo convertido mientras que está caliente, de esta manera por ejemplo reduciendo las necesidades de separación corriente abajo. Medios convenientes para esta separación de partículas incluyen una o más cámaras de sedimentación gravimétrica, filtros en línea y/o hidrociclones o sus combinaciones.

En otra modalidad de acuerdo con la presente invención, los medios y/o reactores para mantener el tiempo de residencia dentro del intervalo deseado de condiciones de operación pueden o además pueden comprender una cámara, en donde las partículas suspendidas al menos se separan parcialmente. Una modalidad preferida incluye una cámara de residencia, en donde el fluido comprende material carbonáceo convertido y partículas suspendidas se alimentan tangencialmente en una cámara cilíndrica y/o cámara en forma de ciclón que tiene una salida cónica y un tubo interior en el centro que se extiende desde la parte superior al inicio del cono, como la salida para el fluido contiene material carbonáceo convertido. Partículas se separan por una combinación de gravedad, fuerzas centrífugas y flujo descendente forzado. La cámara puede además comprender medios para eliminación continua de las partículas por ejemplo como una salmuera. Un ejemplo de una cámara preferida para eliminación al menos parcial de partículas se muestra en la Figura 4.

Subsecuente a la segunda etapa para convertir el fluido que comprende material carbonáceo convertido se enfría a una temperatura en el intervalo de 25 a 150°C y expande a una presión en el intervalo de 1-25 bar en una tercera etapa de enfriamiento y expansión. El enfriamiento de preferencia se realiza por intercambio térmico con la mezcla de alimentación de ingreso en una o más etapas como se describió anteriormente.

La expansión en la tercera etapa de enfriamiento y expansión puede realizarse antes de una última etapa de enfriamiento por ejemplo al enfriar a una temperatura en el intervalo de 100-200°C tal como 150°C por intercambio térmico directo con la mezcla de alimentación de ingreso. Esto permite un enfriador menos costoso para la última parte del enfriamiento ya que esto sólo requiere operación a presión de 1-25 bar. Una segunda etapa del fluido que comprende material

carbonáceo convertido, puede comprender enfriamiento al precalentar la mezcla de alimentación en la primera etapa del precalentamiento y/o para producir vapor para exportar por ejemplo a un proceso externo. Un sistema de expansión preferido de acuerdo con la presente invención incluye medios, en donde la parte principal de la despresurización se realiza por creación de una caída de presión dinámica en un sistema de pequeñas tuberías y/o capilares de longitud predefinida y al menos una válvula de control. Las pequeñas tuberías y/o capilares pueden comprender tuberías y/o capilares de diferentes longitudes y dimensiones en un montaje en serie y paralelo. Diferentes combinaciones de longitudes y dimensiones de tubos/capilares pueden seleccionarse en forma automática para tomar en cuenta variaciones de propiedades de la mezcla de alimentación, por ejemplo durante arranque y apagado. La válvula de control se emplea para ajuste fino de la presión de operación al establecer una contra presión así como compensar el flujo de salida con flujo de ingreso y realizar la expansión final. En caso de una etapa de enfriamiento adicional subsecuente a la primer parte de la etapa de expansión, la válvula de control de preferencia se ubica subsecuente al enfriamiento. La caída de presión sobre la válvula de expansión de acuerdo con la presente invención es hasta 50 bar tal como hasta 30 bar, y de preferencia en el intervalo de 5 a 30 bar. La división de expansión en dos o más etapas en la tercera etapa de enfriamiento y expansión en una caída de presión dinámica y una o más válvulas de control, reduce desgaste y hace al sistema menos susceptible a partículas suspendidas, por ejemplo el sistema es capaz de manejar superiores cantidades de partículas suspendidas sin desgastarse. Otras modalidades preferidas para expansión de acuerdo con la presente invención incluyen una despresurización en un motor de reducción de presión.

El fluido enfriado y en expansión que contiene material carbonáceo convertido de la tercera etapa de enfriamiento y expansión se lleva subsecuentemente a una cuarta etapa de separación de la mezcla al menos una fracción residual y una fracción que comprende el hidrocarburo líquido.

El fluido que contiene material carbonáceo convertido puede comprender producto hidrocarburo líquido, una fase de agua que contiene

compuestos orgánicos solubles en agua y sales, gas y partículas suspendidas.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la cuarta etapa de separación comprende medios para separar gas de la mezcla tal como un desgasificador y/o un separador gravimétrico de múltiples fases equipado con medios para retirar gas y/o que comprende diferentes salidas de líquido para retirar diferentes corrientes de líquido tal como una fase rica en hidrocarburos líquidos y/o una fase rica en agua y/o una corriente rica en partículas.

Una opción preferida comprende medios de separación para desgasificar y al menos una separación gruesa de la mezcla en una corriente rica en hidrocarburos líquidos y una corriente de fracción residual de preferencia después de desgasificación. El gas de la etapa de desgasificación de preferencia se alimenta al quemador y/u horno para suministrar calor al proceso como se describe anteriormente.

Los medios para separación pueden comprender o además comprender centrifugación tal como por centrifugación en una o más centrífugas de disco y/o centrífugas de canasta para separación de los hidrocarburos líquidos y/o agua y/o suspendidos. La cuarta etapa de separación puede de acuerdo con la presente invención incluir una serie de estas centrífugas que operan tanto en un modo de clarificación como purificación, de esta manera separando la mezcla que contiene fluido, material carbonáceo convertido en una fracción de hidrocarburos líquidos y una fracción residual que contiene agua y fracciones orgánicas solubles en agua y sales y una tercera fracción opcional que contiene partículas suspendidas. En algunas aplicaciones de acuerdo con la presente invención, puede ser ventajoso agregar un ácido tal como ácido acético para mejorar la separación de hidrocarburos líquidos y agua. Esta acidificación puede de acuerdo con la presente invención realizarse al acidificar la mezcla antes de la primera etapa de centrifugación pero puede de acuerdo con una modalidad ventajosa realizarse sólo en fracción de hidrocarburos líquidos que se obtiene después de una primera etapa de centrifugación. Adicionales hidrocarburos líquidos recuperados después de una etapa de purificación opcional de la fase de agua puede de acuerdo con la presente invención de preferencia reciclarse y mezclarse

con la fracción de hidrocarburos líquidos antes de la etapa de purificación de los hidrocarburos líquidos.

En una opción preferida alterna de acuerdo con la presente invención, la cuarta etapa de separación incluye medios para primero desgasificar la mezcla y subsecuentemente recuperar una fracción de hidrocarburos líquidos y una fracción residual por sedimentación gravitacional tal como en un separador de tres fases.

El producto de hidrocarburos líquidos y la fracción residual que se obtiene de la cuarta etapa de separación de acuerdo son productos crudos, cada uno de los cuales de acuerdo con la presente invención pueden someterse a adicional tratamiento.

La Figura 2 muestra un ejemplo de un diseño de reactor preferido de acuerdo con la presente invención. La mezcla de alimentación A para convertir se alimenta por la parte superior y retira del reactor por el fondo como la corriente B. Alimentar el reactor de la parte superior tiene la ventaja de que la velocidad en el reactor puede disminuirse sin el riesgo de sedimentación de partículas. Por lo tanto, velocidades relativamente bajas en el reactor son posibles sin el riesgo de obturación debido a sedimentación de las partículas, de esta manera resultando en un diseño robusto, compacto y económicamente atractivo del o los reactores permitiendo altas cantidades de partículas suspendidas.

La velocidad promedio de la mezcla de alimentación en la entrada al reactor de preferencia es al menos 0.2 m/s tal como en el intervalo de 0.2 a 5 m/s tal como en el intervalo de 0.2 a 3 m/s.

La velocidad en el reactor de preferencia se disminuye en una forma controlada tal como introducción de la mezcla de alimentación en el reactor en una entrada de forma cónica al reactor. En una modalidad preferida, el ángulo de las paredes a la línea central del reactor, β_1 , de preferencia es inferior a 60° tal como inferior a 45° , y de preferencia el ángulo β_1 es inferior a 30° tal como inferior a 20° , y aún más preferible el ángulo es inferior a 15° .

La proporción de la velocidad de entrada promedio al reactor a la velocidad mínima en el reactor de preferencia es sobre 4 tal como sobre 16 y de

preferencia sobre 25 tal como sobre 50.

La salida del reactor de preferencia también tiene forma cónica con un ángulo del cono de salida a la línea central del reactor β_2 , que es inferior a 30° tal como inferior a 20°, y de preferencia el ángulo del cono de salida a la línea central del reactor β_2 , es inferior a 15° tal como inferior a 10° para evitar
5 acumulación de sedimentos de partículas en las paredes del cono de salida.

El tiempo de residencia en el reactor de preferencia está en el intervalo de 5 a 45 minutos, tal como en el intervalo de 10 a 40 minutos y de preferencia en el intervalo de 10 a 35 minutos tal como en el intervalo y aún más
10 preferible en el intervalo 10 a 30 minutos tal como en el intervalo de 10 a 25 minutos.

Un proceso de acuerdo con la presente invención puede comprender varios de estos reactores en un arreglo en serie y paralelo. Una modalidad preferida de un reactor en montaje en serie incluye reactores en serie, los
15 reactores se conectan por tubería con velocidades seleccionadas de acuerdo con la presente invención y que tienen codos con dimensiones y ángulos selectos para eliminar zonas muertas y evitar sedimentación de partículas. La velocidad de las tuberías se elige de acuerdo con las guías dadas en la descripción en relación a la Figura 1 y los ángulos de los codos pueden seleccionarse por ejemplo de 180 °.

20 En el caso de reactores en serie, el tiempo de residencia total deberá mantenerse dentro de los intervalos anteriores incluyendo el tiempo de residencia en las tuberías de conexión.

La Figura 3 muestra un ejemplo de un diseño preferido de un separador de partículas de acuerdo con la presente invención. La mezcla de
25 alimentación convertida de acuerdo con la presente invención contiene partículas suspendidas. A menudo, hidrocarburos líquidos se adsorben a las partículas suspendidas al menos a baja temperatura, que pueda a ser difícil separarlos de los hidrocarburos líquidos y una fase de agua a bajas temperaturas. Equilibrios de adsorción son sensibles a temperatura y por lo tanto pueden al menos para algún
30 material de alimentación contener alta cantidad de partículas de ceniza ser ventajoso y económico para al menos separar parcialmente las partículas

suspendidas de la mezcla de alimentación que comprende material carbonáceo parcialmente convertido o totalmente convertido a temperatura y presión. En una modalidad preferida esto se realiza en un separador de partículas como se muestra en la Figura 3. La mezcla de alimentación A se introduce tangencialmente en una cámara con forma de ciclón, de esta manera introduciendo tanto una fuerza centrífuga como un flujo forzado descendente de las partículas suspendidas así como por gravedad. La mezcla de alimentación agotada en partículas se recolecta en una tubería central que se extiende al menos al cono de la cámara con forma de ciclón. Se permite que las partículas se acumulen en el cono y de acuerdo con una modalidad se retiran del separador en una forma continua o semi-continua. Un separador de partículas de acuerdo con una modalidad de la presente invención además comprende medios para retirar partículas del sistema separador de partículas. Los medios pueden de acuerdo con una modalidad de la presente invención comprender un sistema de tolva enclavada. Además, el sistema para retirar partículas de acuerdo con la presente invención puede comprender un sistema de recuperación de calor.

La Figura 4 muestra un dibujo simplificado de otra modalidad preferida de acuerdo con la presente invención. La modalidad preferida y características del proceso pueden ser como se describe en relación a las Figuras 1-3, pero de acuerdo con esta modalidad preferida de la presente invención, el calentamiento en la segunda etapa de conversión comprende o comprende además calentamiento por inyección directa de un medio de calentamiento externo tal como un fluido supercrítico sobrecalentado tal como vapor sobrecalentado y/o por adición de un agente oxidante en la cantidad predefinida para proporcionar calor por combustión parcial u oxidación parcial del material carbonáceo internamente en el proceso.

El agente oxidante puede de acuerdo con la presente invención seleccionarse de oxígeno, aire enriquecido con oxígeno, aire o peróxido de hidrógeno y puede de acuerdo con la presente invención agregarse en una cantidad para convertir hasta 25% de la energía contenida en la mezcla de alimentación para calentar hasta 15% de la energía contenida en la mezcla de

alimentación, y de preferencia la cantidad del agente oxidante que se agrega se controla para convertir hasta 10% de la energía contenida en la mezcla de alimentación tal como hasta 5% de la energía contenida en la mezcla de alimentación.

5 El fluido súper crítico sobrecalentado es de acuerdo con la presente invención de preferencia al menos generado parcialmente dentro del proceso y reutilizado. Esto puede realizarse de acuerdo con una modalidad de la presente invención al incluir una o más etapas de evaporación instantánea durante la tercera etapa de enfriamiento y expansión, condensación de agua de la fase de vapor y aplicar medios para sobrecalentar y volver a someter a presión el vapor, 10 por ejemplo por sobrecalentamiento en un horno externo.

Las Figuras 5-7 muestran diferentes modalidades de una zona de mezclado para introducir un fluido súper crítico sobrecalentado como se describe en relación a la figura 4 en una mezcla de alimentación más fría. El mezclado de este fluido súper crítico sobrecalentado caliente en una mezcla de alimentación 15 más fría puede proporcionar un método muy rápido y eficiente para calentar y convertir parcialmente las mezclas de alimentación, de esta manera reduciendo la viscosidad de la mezcla de alimentación y permitiendo un diseño de cambiador de calor más eficiente y económico.

20 Sin embargo, rápido cambio de temperatura bajo condiciones hidrotérmicas también lleva a un rápido cambio del producto iónico de agua y de esta manera la solubilidad de sales. Sales pueden estar presentes tanto disueltas en la mezcla de alimentación como liberadas. Por lo tanto, estas sales pueden cristalizar, precipitar y sedimentar y obturar el punto de mezclado o tubería con el tiempo. Por lo tanto, un objeto y un aspecto de la presente invención puede ser el 25 proporcionar un diseño de zona de mezclado que son menos sensibles, más robustos y permiten menos tiempo no operativo.

La Figura 5 muestra un ejemplo de un diseño de zona de mezclado convencional, en donde un fluido caliente hidro-frío se mezclan en una zona de 30 mezclado en una conexión T. Para ilustración se considera que el flujo caliente y el flujo frío son idénticos y las dimensiones de tubería de las tuberías de conexión

son las mismas y la velocidad de flujo del flujo combinado subsecuente al mezclado se mantiene igual. Como se ilustra, se ha encontrado que la precipitación y sedimentación se acumulan en regiones estancadas alrededor de ambas esquinas de las tuberías de conexión y con el tiempo tenderán a bloquear la tubería.

Por lo tanto, este diseño no se considera como una solución de acuerdo con la presente invención. Consideraciones similares pueden aplicarse a zonas de mezclado en forma de Y.

Se ha encontrado que se obtiene una mejora significativa si las dos corrientes de fluido a mezclar se expanden en una cámara de mezclado común. Además, se ha encontrado que la proporción de velocidad lineal promedio en la o las tuberías de entrada a la velocidad de promedio mínima de flujo mezclado ($V_{\text{tubería}}/V_{\text{mezclado,min}}$) deberá de preferencia mantenerse a un mínimo de 2 tal como a una proporción de velocidad de al menos 4 y de preferencia la proporción de velocidad se mantiene a un mínimo de 8 tal como una proporción de velocidad de al menos 16. Como la viscosidad de la mezcla de alimentación más fría en la mayoría de las aplicaciones de acuerdo con la presente invención es mucho más alta, la proporción de velocidad a menos se prefiere para mantener la proporción de velocidad de la mezcla de alimentación en el extremo inferior de los intervalos anteriores a fin de no afectar el mezclado mejorado y menos sensibilidad hacia obturación por caídas de presión muy altas. Sin embargo, a menudo es ventajoso mantener la velocidad del fluido súper crítico sobrecalentado a una alta proporción de velocidad para mejorar el mezclado.

La figura 6 muestra una modalidad preferida de una zona de mezclado de acuerdo con la presente invención. La mezcla de alimentación A se introduce al centro desde la parte superior de una cámara de mezclado en forma de ciclón y el fluido súper crítico sobrecalentado B se introduce substancialmente tangencial a la cámara de mezclado. Ambas corrientes de fluido se introducen con una proporción de velocidad promedio de al menos 2. El fluido súper crítico sobrecalentado B puede introducirse en una o más entradas a una proporción de velocidad de al menos 4 tal como una proporción de al menos 8, de esta manera

creando un mezclado de torbellino en la cámara de mezclado. El flujo combinado de la mezcla de alimentación parcial o totalmente convertida C se retira de la cámara de mezclado en forma de ciclón desde el fondo.

Habr  de notarse que la zona de mezclado puede combinarse convenientemente con el diseño de reactor preferido descrito en la figura 2, por ejemplo, la corriente mixta C en la figura 6 puede introducirse ventajosamente en la posición A en la figura 2.

La Figura 7 muestra un ejemplo de una modalidad ventajosa de una zona de mezclado de acuerdo con la presente invención. La mezcla de alimentación A se introduce en la cámara de mezclado desde la parte superior en el centro. La cámara de mezclado tiene una entrada de forma cónica con un ángulo de las paredes a la línea central del reactor β_1 . El  ngulo β_1 de preferencia es inferior a 60  tal como inferior a 45 , y de preferencia el ángulo β_1 es inferior a 30  tal como inferior a 20  y aún más preferible el ángulo es inferior a 15 .

El fluido súper crítico sobrecalentado B de preferencia se introduce en la cámara en una o más entradas que tienen un ángulo α en la dirección de flujo para reducir al mínimo retro mezclado hacia la entrada para la mezcla de alimentación. Para llevar al máximo la penetración y mezclado del fluido súper crítico sobrecalentado en la mezcla de alimentación, se prefiere que se introduzca el fluido súper crítico sobrecalentado a sustancialmente su velocidad mínima en la cámara, por ejemplo, después de la entrada cónica para la mezcla de alimentación.

El  ngulo α de acuerdo con una modalidad de la presente invención de preferencia es de al menos 20  tal como al menos 30  y de preferencia el ángulo es al menos 45 .

La velocidad promedio de la mezcla de alimentación en la entrada al reactor de preferencia es de al menos 0.2 m/s tal como en el intervalo de 0.2 a 5 m/s tal como en el intervalo de 0.2 a 3 m/s.

La proporción de la velocidad de entrada promedio del fluido súper crítico sobrecalentado B a la velocidad mínima promedio en el reactor de preferencia es sobre 4 tal como sobre 16 y de preferencia sobre 25 tal como sobre

50.

La salida del reactor de preferencia también tiene forma cónica con ángulo del cono de salida a la línea central del reactor β_2 que es inferior a 30° tal como inferior a 20° y de preferencia el ángulo del cono de salida a la línea central del reactor β_2 es inferior a 15° tal como inferior a 10° para evitar acumulación de sedimentos de partículas en las paredes del cono de salida.

El tiempo de residencia en la cámara de preferencia está en el orden de segundos tal como de 1 a 60 segundos y de preferencia el tiempo de residencia está en el intervalo de 1 a 30 segundos.

La Figura 8 muestra un dibujo esquemático de una modalidad ventajosa de acuerdo con la presente invención que comprende una primer tapa de pre-tratamiento, una segunda etapa de conversión, una tercera etapa de enfriamiento y expansión y una cuarta etapa de separación del fluido que comprende material orgánico convertido al menos en una fracción que comprende hidrocarburos líquidos y una fracción residual de acuerdo con cualquiera de las modalidades descritas anteriormente en relación a la figura 1-7 que además comprende una quinta etapa de recuperar los compuestos hidrocarburos líquidos y catalizador homogéneo de la fracción residual.

La fracción residual de acuerdo con la presente invención comprende una fase de agua que puede contener catalizadores homogéneos disueltos tales como potasio y/o sodio. Mientras que es benéfico para la conversión del material carbonáceo estos catalizadores homogéneos son relativamente costosos y pueden constituir un principal costo operativo. Además, en muchas aplicaciones de la presente invención entre 10 a 30% de la energía puede estar contenida en el material carbonáceo en la mezcla de alimentación se convierte en compuestos orgánicos solubles en agua contenidos en la fase de agua. La presencia de estos compuestos orgánicos líquidos en la fase de agua representa tanto una pérdida de proceso que reduce la eficiencia técnica del proceso e imponen requerimientos adicionales a purificación del efluente de agua del proceso.

Una modalidad ventajosa de la presente invención incluye una quinta

etapa de recuperación que comprende cuando menos recuperar parcialmente catalizador homogéneo en la forma de potasio y/o sodio y/o compuestos orgánicos líquidos de la fase de agua en una forma concentrada ("concentrada") y reciclar el concentrado a la primera etapa de pre-tratamiento. Por lo tanto, esta modalidad de acuerdo con la presente invención mejora la economía del proceso al reducir el costo operativo, mejorar la eficiencia de energía de proceso total e incrementar rendimiento de los hidrocarburos líquidos deseados.

Una quinta etapa preferida de recuperar de acuerdo con la presente invención comprende concentración por una técnica de evaporación. La evaporación puede realizarse en un evaporador de película descendente o ascendente y puede comprender un evaporador de múltiples efectos que comprende dos o más etapas. Además se prefiere que el primer evaporador como mínimo esté equipado con medios para compresión de vapor tal como re compresión de vapor mecánica (MVR = Mechanical Vapour Recompression) y/o recompresión de vapor térmica (TVR = Thermal Vapour Recompression) o una combinación de las mismas. En una modalidad preferida, vapor para calentamiento y/o re compresión térmica tal como por re compresión térmica, se produce por el proceso y de esta manera reducen los requerimientos de energía para la evaporación y deficiencia térmica total del proceso.

Muchas aplicaciones de acuerdo con la presente invención comprenden concentrar fase de agua al menos por un factor de 4 tal como un factor de concentración de al menos 5 de preferencia una fase de agua se concentre por al menos un factor de 7 tal como un factor de concentración de al menos 10 en una base de masa.

La cantidad de compuestos orgánicos líquidos recuperados de la fase de agua (fracción residual) en el concentrado de la quinta etapa de recuperación y que se reciclan es de acuerdo con una modalidad al menos 80% de los compuestos orgánicos solubles en agua en la corriente dirigida a la quinta etapa de recuperación medida como la concentración de carbón orgánico total presente en la fase de agua de alimentación. De preferencia al menos 85% de los compuestos orgánicos solubles en agua en la fase de agua se recupera, y aún

más preferible la cantidad de compuestos orgánicos líquidos recuperados de la fase de agua es al menos 90% tal como al menos 95%.

Además, la cantidad de catalizador homogéneo en la forma de potasio y/o sodio recuperado de la fase de agua que se alimenta a la quinta etapa de recuperación es al menos 90% tal como al menos 95% y de preferencia más de 99%.

La última etapa del evaporador en la quinta etapa de recuperación es de acuerdo con la modalidad preferida de la presente invención además equipada con medios para condensar la fase de vapor de la etapa de evaporador en dos o más etapas de condensación que tienen una temperatura de condensación decreciente para condensar compuestos que tienen un punto de ebullición inferior al agua en la segunda o tercera etapa de condensación. En forma alterna, los compuestos pueden ser condensados en la misma etapa que el agua al seleccionar la temperatura de condensación para condensar estos compuestos. Esta temperatura de condensación en la última etapa de condensación puede seleccionarse para tener una temperatura de condensación de 40 a 60 °C, para condensar compuestos que tienen un punto de ebullición menor al agua, y al mismo tiempo reducir al mínimo el mezclado de estos compuestos orgánicos líquidos de menor punto de ebullición con el agua evaporada. Por lo tanto, no solo se obtiene que los compuestos que tienen un punto de ebullición inferior al agua se recuperen y puedan ser reciclados al proceso, si no también, que el agua evaporada se limpia a un nivel en el que muchas aplicaciones puede emplearse directamente, por ejemplo para irrigación o descarga, al alcantarillado.

La fase de agua condensada del sistema de evaporación de acuerdo con la presente invención puede comprender compuestos orgánicos que corresponden a una concentración menor a 0.1-5 g/l tal como una concentración TOC menor a 0.1-2 g/l. La base de agua puede en muchas aplicaciones de acuerdo con la presente, ser lo suficientemente limpia para utilizar como agua técnica internamente o para propósitos de irrigación. Opcionalmente, puede realizarse un tratamiento de pulido adicional.

Dependiendo de los requerimientos y condiciones locales

específicos, tecnologías convenientes para este pulido de acuerdo con la presente invención incluyen sistemas de tratamiento biológicos tales como bioreactor de membrana y foto bioreactores. Un ejemplo de estos sistemas es el sistema de bioreactor de membrana Bio-gill (www.biogill.com). Otras tecnologías pueden
5 incluir foto catálisis, tratamiento de ozono/UV, sistemas de separación cromatográfica y sistemas de membrana, tales como ósmosis inversa, y nano filtración, ultrafiltración, electrodiálisis, diálisis y per evaporación y combinaciones de los mismos.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, la quinta
10 etapa de recuperación puede comprender un acuacultivo para producción de biomasa tal como algas y/o bacterias tales como cianobacterias, y reciclar la biomasa a la primera etapa de pre tratamiento después de deshidratar en una centrífuga decantadora y/o un filtro prensa, y/o prensa de tornillo y/o un filtro de membrana. El acuacultivo puede comprender un bioreactor tal como un foto
15 bioreactor que incluye estanques abiertos.

La figura 9 muestra una modalidad de la presente invención que además comprende una sexta etapa de mejora de la fracción de hidrocarburo líquido al calentar en una o más etapas.

Dependiendo del material de alimentación específico, las
20 condiciones de procedimiento y la configuración de proceso, la fracción de hidrocarburo líquido después de la cuarta etapa puede comprender un petróleo crudo que puede contener más o menos agua, más o menos cenizas y sales, un número ácido relativamente alto y/o alta viscosidad. La fracción de hidrocarburo líquido puede ser de calidad suficiente para uso directo, por ejemplo como un
25 combustóleo pesado o sustituto de carbón en aplicaciones de combustión industrial. Los hidrocarburos líquidos también pueden ser de calidad suficiente para mejorar combustibles de transporte como en una refinería centralizada grande convencional. Sin embargo, en muchos casos de acuerdo con la presente invención, es conveniente una adicional mejora de la fracción de hidrocarburos
30 líquida de manera tal que tenga más y superiores aplicaciones de valor directo.

Por lo tanto una modalidad de la presente invención comprende las

etapas y características descritas en relación a las Figuras 1-8 y además una sexta etapa de mejora de la fracción de hidrocarburos por calentamiento. La sexta etapa de mejora se realiza de preferencia al calentar la fracción de hidrocarburos líquidos a una temperatura en el intervalo de 300 a 600°C tal como calentamiento a una temperatura en el intervalo de 360 a 550°C y de preferencia a una temperatura en el intervalo de 400 a 525°C, tal como el intervalo de 420 a 500°C a una presión en el intervalo de 0.5 a 30 bar, de esta manera produciendo al menos una fracción de hidrocarburos líquidos mejorada y al menos una fracción de residuo sólido y al menos una fracción de gas y al menos una fracción que comprende agua.

La fracción que comprende agua de acuerdo con una modalidad preferida se recicla a la quinta etapa de recuperación tal como al introducirla y mezclarla con la fracción residual de la cuarta etapa de separación.

La sexta etapa de mejora por calentamiento de acuerdo con la presente invención puede comprender calentar la fracción de hidrocarburos líquidos en un calentador en línea y subsecuentemente separar en un tambor de evaporación instantánea y/o en un fraccionador.

Durante el calentamiento de la sexta etapa de mejora de acuerdo con la presente invención, se evaporan volátiles pero una piezopirólisis térmica leve o ligera de la fracción de hidrocarburos líquidos también ocurre. Como será claro de los ejemplos acompañantes, se ha encontrado que la mejora por calentamiento de acuerdo con una modalidad ventajosa de la presente invención, aumenta el valor calorífico del producto hidrocarburo líquido y/o reduce la viscosidad del producto hidrocarburo líquido y/o reduce la densidad del producto hidrocarburo líquido y/o reduce el número ácido, mientras que mantiene la cantidad de coque o residuo carbonoso formado a un nivel manejable. Por lo tanto, la etapa de mejora de acuerdo con la presente invención puede comprender reducción de viscosidad por craqueo térmico, coquificación retardada y/o un proceso de piezopirólisis térmica o una combinación de los mismos.

La cantidad de coque que se forma puede de acuerdo con la presente invención ser menor a 30% de la masa del carbono de la fracción de

hidrocarburos líquidos tal como menos que 25%. De preferencia, la cantidad de coque que se forma es menos que 20% de la masa de carbono en el producto de hidrocarburo líquido tal como menos de 15% de la masa de carbono en el producto de hidrocarburo líquido.

5 En una base de energía, el contenido de energía del coque que se forma es menor a 40% de la energía contenida en la fracción de hidrocarburos líquidos tal como menos que 30% del contenido de energía de la fracción hidrocarburos líquidos y de preferencia menos que 20% del contenido de energía de la fracción de hidrocarburos líquidos.

10 Modalidades de la presente invención incluyen mejorar una fracción de hidrocarburos líquidos que comprende una cantidad relativamente alta de agua y cenizas. Estas fracciones de hidrocarburos líquidos pueden por ejemplo derivarse de modalidades en donde un material de alimentación que tiene un alto contenido de cenizas tal como fango de alcantarillado digerido anaeróbicamente
15 se procesa y no se realiza eliminación de partículas durante la segunda etapa de conversión, y en donde la cuarta etapa de separación se realiza por un proceso de sedimentación o sedimentación por gravedad.

 En estas aplicaciones, el producto de hidrocarburos líquidos puede pegarse a las partículas de ceniza y hacer difícil separar eficientemente sin usar
20 técnicas de separación muy costosas. Por lo tanto, en algunas modalidades de la presente invención, de acuerdo con la presente invención de la fracción de hidrocarburos líquidos puede comprender hasta 35% de cenizas y hasta 35% de agua.

 La sexta etapa de mejora de acuerdo con la presente invención
25 resuelve este problema al fraccionar tanto las cenizas como el agua del producto hidrocarburo líquido.

 Una modalidad preferida de la sexta mejora incluye calentar en al menos un recipiente o tambor. Además una modalidad preferida puede incluir fraccionar el hidrocarburo líquido en un fraccionador situado corriente abajo del calentamiento como se ilustra además y describe en relación a las Figuras 13-15.
30

 El calentamiento en la etapa de mejora puede realizarse al menos

en 2 etapas. De preferencia, la primera etapa de calentamiento comprende calentar a una temperatura máxima de 200°C , tal como inferior a 180°C , de preferencia la temperatura en la primera etapa es inferior a 160°C , tal como inferior a 140°C y aún más preferible la temperatura de la primera etapa de calentamiento está en el intervalo de 100 a 140°C . Al dividir el calentamiento en dos etapas y mantener la temperatura por debajo de las temperaturas anteriormente especificadas, es una evaporación selectiva de agua con algunos compuestos de menor punto de ebullición de la fracción de hidrocarburos líquidos se obtienen. Además, el calor requerido para el proceso de calentamiento y evaporación puede realizarse utilizando calor de baja calidad.

Una modalidad preferida de un proceso de acuerdo con la presente invención incluye una recuperación de la tercera etapa de enfriamiento y expansión para al menos suministrar parcialmente el calor requerido para la primera etapa de calentamiento. La fracción evaporada que comprende agua con algunos compuestos orgánicos de preferencia se recicla a la quinta etapa de recuperación como se describió con anterioridad. La fracción evaporada puede al menos suministrar parcialmente calor requerido en la etapa de recuperación.

Una fracción residual que comprende hidrocarburos líquidos y sólidos de preferencia se retira de la primera etapa de calentamiento y alimenta a una segunda etapa de calentamiento en donde la fracción se calienta a una temperatura de hasta 600°C , tal como calentamiento a una temperatura en el rango de 400 a 550°C . La presión en la segunda etapa de calentamiento de acuerdo con una modalidad preferida de la invención se mantiene de preferencia en el intervalo de 2 a 10 bar a fin de reducir al mínimo la cantidad de coque formado durante la segunda etapa de calentamiento.

La fracción evaporada en la segunda etapa de calentamiento puede alimentarse a un fraccionador para adicional fraccionación y separación en intervalos de punto de ebullición específico.

Otra modalidad ventajosa de un proceso de acuerdo con la presente invención incluye condensar la fracción evaporada en dos o más etapas de condensación que tienen temperatura decreciente predefinida. Por lo tanto, se

obtiene una fraccionación del hidrocarburo líquido evaporado.

En una modalidad preferida, la temperatura de salida de los hidrocarburos líquidos no condensados de la primera etapa de condensación, se mantiene en el intervalo de 330-380°C como una temperatura de salida de los hidrocarburos líquidos no condensados de la primera etapa de condensación de 360°C.

Además, de acuerdo con una modalidad preferida de acuerdo con la presente invención, la temperatura de salida de la segunda etapa de condensación está en el intervalo de 120 a 300°C tal como en un intervalo de 150 a 250°C.

La fracción no condensada en la segunda etapa de calentamiento típicamente comprende hidrógeno, un óxido de carbono, metano, etano, propano y butanos y tiene un valor calorífico relativamente elevado. De preferencia, el gas se somete a combustión para producir calor para calentamiento en el proceso.

El calor de condensación en las etapas de condensación de preferencia se transfiere a un medio de enfriamiento. En una modalidad preferida de acuerdo con la presente invención, el calor transferido al medio de enfriamiento se emplea para al menos suministrar parcialmente el calor requerido en el calentamiento en la segunda etapa de conversión.

En medio de enfriamiento puede comprender aceite caliente tal como Dowterm B o una sal fundida tal como una sal Hitech.

En medio de enfriamiento puede subsecuentemente emplearse para suministrar calor a la segunda etapa de conversión para utilizarse en al menos suministrar parcialmente el calor requerido en la sexta etapa de mejora de la fracción de hidrocarburos líquidos de la cuarta etapa de separación.

El suministro de calor al menos parcial a la sexta etapa de mejora de la fracción de hidrocarburos líquidos puede de acuerdo con una modalidad preferida, realizarse por intercambio térmico del medio de enfriamiento con la fracción de hidrocarburos líquidos antes de y/o durante el primer calentamiento de la sexta etapa de mejora. Además el medio de enfriamiento se emplea para suministrar calor a la segunda etapa de calentamiento, por ejemplo al precalentar

la fracción de hidrocarburos líquidos que se retira de la primera etapa de calentamiento antes de entrar a la segunda etapa de calentamiento o la fracción de hidrocarburos líquidos y/o al calentar por intercambio térmico dentro del recipiente para la segunda etapa de calentamiento.

5 El medio de enfriamiento puede de acuerdo con una modalidad de la presente invención ser calentado en un quemador u horno antes del calentamiento de la segunda etapa de calentamiento.

Sólidos tales como ceniza y coque pueden de acuerdo con una modalidad ventajosa de la presente invención, permitírseles acumular dentro del
10 recipiente para la segunda etapa de calentamiento en un periodo predefinido. En esta modalidad, el proceso de acuerdo con la presente invención puede comprender dos o más recipientes o tambores para la segunda etapa de la operación de calentamiento en un ciclo secuencial.

La Figura 10 muestra una ventaja adicional de la presente invención.
15 La presión y temperatura de operación en los intervalos de la presente invención son importantes para obtener la química y rendimientos de proceso deseados.

Sin embargo, una ventaja adicional de operar a las presiones de acuerdo con la presente invención se ilustra en la Figura 10 para agua pura. Como se ve de la figura, la presión tiene efecto limitado en la entalpía a una temperatura
20 de operación dada, hasta a una temperatura de alrededor de la temperatura crítica del agua 374°C, pero sobre la temperatura crítica las presiones de operación se vuelven cada vez más importantes para la entalpía a una temperatura determinada, es decir la alimentación de energía requerida para calentar agua a una temperatura específica es menor a superior presión. Por ejemplo, a una
25 presión de operación de 300 bar y superiores, la alimentación de energía requerida a una temperatura de operación de 390°C es de aproximadamente 30% o menos que a una presión de 225 bar y 20% menos que a 250 bar.

La mezcla de alimentación actual a calentarse no es agua pura y contiene compuestos orgánicos de diversos tipos. La presencia de estos
30 compuestos orgánicos puede mover la temperatura crítica tanto arriba como hacia abajo dependiendo de los compuestos orgánicos y material carbonáceo

específicos que se convierten. Por lo tanto, la figura se pretende para propósitos ilustrativos de beneficios agregados de las condiciones de operación de acuerdo con la presente invención.

La Figura 11 muestra una modalidad preferida de un proceso continuo de acuerdo con la presente invención.

Pretratamiento

Material carbonáceo contenido en una o más corrientes de alimentación A, B se introduce en una etapa de pretratamiento en el dispositivo de pretratamiento 1, en donde se transforman en una mezcla de alimentación homogénea bombeable en la forma de un fango y/o pasta F. Esto puede realizarse por ejemplo al introducir in situ compuestos hidrocarburos líquidos producidos tal como una corriente de reciclado del producto hidrocarburo líquido que se produce o una fracción de la misma como se indica por la corriente fluida de la tubería después de la primer separación y al dispositivo de pretratamiento 1 y/o compuestos orgánicos líquidos recuperados y/o catalizadores homogéneos de la fase de agua como se indica por la corriente fluida 14 en el dispositivo de pretratamiento 1. Dependiendo de la concentración de los catalizadores homogéneos tales como potasio y/o sodio en la corriente de alimentación(-s) catalizadores de reposición C también pueden introducirse para ajustar la concentración de catalizador a la concentración de acuerdo con la presente invención. El catalizador puede de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención ser agregado como una sal o disuelto en un líquido, por ejemplo agua. A menudo, los catalizadores de reposición C de acuerdo con la presente invención estarán en forma alcalina tal como en forma de hidróxido o carbonato, y además de reponer la concentración de catalizador homogéneo sirven además como ajuste de pH de la mezcla de alimentación F para obtener un pH de al menos 7 durante o después de la conversión, de preferencia un pH en el intervalo de 8-12 y más preferible un pH en el intervalo de 8-11. En muchas modalidades de acuerdo con la presente invención, el pH de la mezcla de alimentación durante y/o después de la conversión del material carbonáceo contenido en la mezcla de alimentación F, se controla mediante el pH durante y/o

después de la conversión y ajuste del pH en el manejo de la alimentación 1 por adición de catalizador de reposición y/o en forma alterna agregar otra base D al manejo de alimentación 1.

Típicamente, la proporción en peso de la o las corrientes recicladas que comprenden los compuestos orgánicos líquidos respecto a las corrientes de alimentación que se introducen en el manejo de alimentación de acuerdo con la presente invención, está en el intervalo de 0.01 a 5.0, tal como en el intervalo de 0.1 a 2.0, de preferencia en el intervalo de 0.15 a 1.0 tal como en el intervalo de 0.10 a 0.5, y aún más preferible en el intervalo de 0.2-0.4. Además de introducir ventajas de proceso desde un punto de vista de conversión, la recuperación de reciclado in situ producen compuestos orgánicos líquidos al pretratamiento 1 permite la preparación de una mezcla de alimentación que comprende fango o pasta bombeable homogéneo F de las corrientes de alimentación como se recibe y/o preparación de una mezcla de alimentación que comprende una pasta o fango bombeable F que tiene un contenido superior de materia seca respecto a ninguna o menos agua y/u otro solvente requerido para agregar al pretratamiento 1. Además se ha encontrado que la presencia de los compuestos orgánicos líquidos durante el pretratamiento 1 introduce un efecto estabilizante y/o de disolución que ayuda en homogeneizar la mezcla de alimentación F, por ejemplo al disminuir la viscosidad de la mezcla de alimentación a un contenido de sólido seco determinado y así como temperatura o permite operación a un tamaño de partículas máximo superior y/o superiores contenidos de materia seca y de esta manera resulta en un proceso más económico y efectivo total por ejemplo menos pérdidas de energía parasitaria y más petróleo producido.

El pretratamiento 1 puede de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención además comprender el proporcionar una mezcla de alimentación F con un tamaño de partículas máximo de 30 mm tal como un tamaño de partículas máximo de 15 mm, de preferencia la mezcla de alimentación proporciona un tamaño de partículas máximo 5 mm tal como un tamaño de partículas máximo de 2 mm, más preferible el tamaño de partículas máximo en la mezcla de alimentación está en el intervalo 0.01 a 1.5 mm tal como 0.1 a 1.0 mm.

El suministro puede comprender el controlar el tamaño de partículas máximo de los materiales de alimentación por ejemplo al dividir los materiales de alimentación A, B por una operación de tamizado y/o una o más operaciones de trituración y/o pulverización y/o molienda y/o corte (no mostrado) y/o al dividir la mezcla de alimentación F antes de retirarse del pretratamiento a la etapa de presurización.

El pretratamiento 1 de acuerdo con una modalidad preferida de acuerdo con la presente invención además comprende medios para mezclado completo y transformación de la o las corrientes de alimentación y corrientes fluidas A, B, C, D en una pasta o fango homogéneo. El mezclador puede de acuerdo con la presente invención ser un recipiente agitado equipado con medios para mezclar y homogeneizar eficientemente materiales viscosos tales como un mezclador planetario, un amasador o mezclador Banbury. Otros medios preferidos para mezclado completo y homogeneización de la alimentación y corrientes fluidas a una mezcla de alimentación de acuerdo con la presente invención incluye mezcladores en línea. Los mezcladores en línea además pueden introducir una acción de corte y/o cizallado y/o autolimpieza. El mezclador de preferencia además está equipado con medios para calentar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo de 50 a 200°C, de preferencia en el intervalo de 80 a 180°C y más preferible en el intervalo de 90 a 160°C a presión suficiente para evitar ebullición tal como presión en el intervalo de 1-20 bars, de preferencia en el intervalo de 1-12 bars. Medios preferidos para calentar la mezcla de alimentación durante el pretratamiento de acuerdo con la presente invención, incluyen una chaqueta de calentamiento (no mostrada). En una modalidad preferida, el calor para precalentamiento de la mezcla de alimentación F en el pretratamiento 1 se obtiene del enfriamiento de material carbonáceo convertido que comprende un producto hidrocarburo líquido, por ejemplo por termointercambio con esta corriente de proceso. De esta manera, la eficiencia de energía del proceso puede ser adicionalmente mejorada.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el mezclador además puede estar equipado con un bucle de re-circulación (no mostrado), en donde se retira material del mezclador y al menos se re-circula

parcialmente en un bucle interno o externo y re-introduce en el pre-tratamiento para controlar el tiempo de residencia en el pre-tratamiento o manejo de alimentación a un tiempo predefinido. Tiempos de residencia preferidos en la etapa de pre-tratamiento 1 de acuerdo con la presente invención está en el intervalo de 1 minuto a 24 horas tal como en el intervalo de 5 minutos a 12 horas. De preferencia, el tiempo de residencia está en el intervalo de 5 minutos a 6 horas, más preferible en el intervalo de 10 minutos a 3 horas.

Típicamente, el contenido de materia seca de acuerdo con la presente invención está en el intervalo de 20 a 70% en peso, de preferencia en el intervalo de 25 a 60% y más preferiblemente en el intervalo de 30 a 50% en peso.

El proceso de acuerdo con la presente invención requiere que agua esté presente en la mezcla de alimentación. Típicamente, el contenido de agua en la mezcla de alimentación es de al menos 30% en peso en el intervalo de 30 a 80% en peso y de preferencia en el intervalo de 30 a 70%.

El pulpado mecánico y/o térmico y/o químico de los materiales de alimentación que se obtienen en el pre-tratamiento 1 de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, permite la producción de una mezcla de alimentación bombeable homogénea F premezclada con aditivos para realizar un proceso de acuerdo con la presente invención y tiene un alto contenido de materia seca a una viscosidad procesable por un proceso de acuerdo con la presente invención. La mezcla de alimentación de acuerdo con la presente invención resulta en un proceso más efectivo y económico que en la técnica previa, por ejemplo menos pérdidas de energía parasitaria y superiores rendimientos de petróleo.

Conversión

La mezcla de alimentación F se retira del manejo de alimentación 1 y transfiere a una bomba de presurización 2, de preferencia por una bomba de desplazamiento positivo tal como una bomba de lóbulos o bomba en espiral. De acuerdo con la presente invención, la presurización a la presión de reacción deseada se realiza esencialmente antes de calentar desde la temperatura de entrada del pre-tratamiento 1 a la temperatura de reacción se inicie. Bombas

preferidas para la presurización de acuerdo con la presente invención incluyen bombas de lóbulos rotatorios en un arreglo en serie, bombas de pistón de una sola o doble acción, bombas de pistón con diafragma de manguera.

La mezcla de alimentación a presión subsecuentemente se calienta a una temperatura de reacción en el intervalo de 370 a 450 °C tal como en el intervalo de 380 a 430 °C, de preferencia en el intervalo de 385 a 430 °C tal como en el intervalo de 390 a 430 °C, más preferido en el intervalo de 400 a 430 °C tal como en el intervalo de 400 a 420 °C.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el calentamiento se revisa en uno o más cambiadores de calor 3, 4, 5. De preferencia, el calentamiento al menos se realiza parcialmente por recuperación de calor de una o más corrientes de proceso. En la modalidad preferida mostrada en la figura, el calor se recupera de la corriente de producto caliente, desde el reactor 6 y transfiere a la mezcla de alimentación a presión por intercambio de calor directo en los primeros cambiadores de calor 3 y 4. Típicamente, la mezcla de alimentación F se calienta desde la temperatura de entrada a una temperatura en el intervalo 180-250 °C en el primer cambiador de calor 3, y a una temperatura en el intervalo de 300-390 °C en el segundo cambiador de calor 4. En una modalidad opcional, la recuperación térmica puede realizarse por intercambio térmico indirecto con un medio de transferencia térmica tal como vapor, aceite caliente o una sal fundida. Por la recuperación térmica se obtiene que el proceso se vuelva muy eficiente en energía ya que la mayoría del calor requerido se recupera.

Los cambiadores de calor 3 y 4 pueden combinarse opcionalmente en un cambiador de calor. Sin embargo, ya que las propiedades de la mezcla de alimentación por ejemplo la viscosidad cambia significativamente durante el calentamiento, se prefiere típicamente el dividir el calentamiento en dos o más cambiadores de calor. Esto tiene la ventaja adicional de que diferentes materiales de construcción pueden emplearse en los cambiadores de calor, por ejemplo puede emplearse un material de aleación menor en el primer cambiador de calor 3. Además de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, los

cambiadores de calor se diseñan para proporcionar una velocidad de calentamiento relativamente alta en el intervalo de temperatura de hasta 300 °C o alrededor. Típicamente, la velocidad de calentamiento en el intervalo de 140 a 300°C es al menos 50°C/min, de preferencia 75°C/min, más preferido 100°C/min y
5 aún más preferido 150°C/min. En combinación con las características de la mezcla de alimentación de acuerdo con la presente invención, aquí se obtiene que las reacciones secundarias indeseadas minimiza el residuo carbonoso y alquitrán y que el rendimiento de producto hidrocarburo líquido deseado se lleva al máximo.

La mezcla de alimentación F se calienta además a la temperatura de
10 reacción en el cambiador de calor 5. El calentador puede ser un calentador quemado 7 como se muestra en la figura, por ejemplo un calentador alimentado por gas natural, petróleo u otro combustible conveniente 8. De preferencia, el primer calentador al menos se abastece parcialmente por un producto producido por el proceso de acuerdo con la presente invención tal como gas producido por el
15 proceso como se muestra en la figura. Otros productos potenciales producidos por el proceso para al menos abastecer parcialmente el calentador quemado pueden incluir residuo carbonoso y producto hidrocarburo líquido. Por al menos abastecer el calentador quemado por un producto producido por la pérdida de energía parasitaria se reduce y la eficiencia de energía se incrementa. De esta
20 manera un proceso que utiliza menos consumibles, es más económico, más eficiente en energía y tiene una huella de CO₂ y/o ambiental más pequeña.

Modalidades alternas del adicional calentamiento a la temperatura de reacción de acuerdo con la presente invención, incluyen un calentador quemado con calentamiento indirecto, por ejemplo en donde el calor de el o los combustible
25 de combustión en el horno o quemador primero se transfiere a otro medio de transferencia térmica tal como vapor, aceite caliente o sal fundida antes del intercambio térmico con la corriente de alimentación parcialmente calentada.

Subsecuente al calentamiento a temperatura de reacción, la mezcla de alimentación a presión y calentada F se mantiene a la presión y temperatura
30 deseadas en una zona de reacción 6 por un tiempo predefinido. Las características de alimentación y/o la combinación de presión y temperatura de

acuerdo con la presente invención, en general permiten más cortos tiempos de reacción y/o un producto hidrocarburo líquido de mayor reacción que en la técnica previa sin sacrificar el rendimiento y/o calidad del producto deseado. El tiempo predefinido en la zona de reacción, de acuerdo con una modalidad de la presente invención, puede estar en el intervalo de 1 a 60 minutos tal como 5 a 45 minutos, de preferencia el tiempo predefinido en la zona de reacción está en el intervalo de 10 a 40 minutos tal como en el intervalo de 10 a 30 minutos, más se prefiere el intervalo de 10 a 25 minutos tal como 10 a 20 minutos.

Una zona de reacción 6 de acuerdo con la presente invención comprende ventajosamente uno o más reactores, de preferencia orientados verticalmente, en donde la mezcla de alimentación se suministra en la parte superior de el o los reactores en la misma dirección que la gravedad y se retira por el fondo. De preferencia, los reactores de conversión además comprenden una entrada de forma cónica para introducir la mezcla de alimentación en la parte superior y una salida de forma cónica para retirar desde el fondo la mezcla de alimentación convertida F. De manera ventajosa, la entrada de forma cónica tiene un ángulo de las paredes de la entrada de forma cónica a la línea central del reactor por debajo de 60 grados, y la salida de forma cónica tiene un ángulo de las paredes de la salida de forma cónica a la línea central del reactor por debajo de 30 grados.

Además, el diámetro de la entrada y salida del reactor 6 al diámetro máximo del reactor de preferencia se eligen para obtener una proporción mínima de la velocidad promedio máxima en la entrada/salida a la velocidad de promedio mínima en el reactor de al menos 4, de preferencia en la proporción de la velocidad de promedio máxima en la entrada/salida a la velocidad de promedio mínima en el reactor se eligen para obtener una proporción de velocidades de al menos 16, más se prefiere la velocidad promedio máxima en la entrada/salida a la velocidad promedio mínima en el reactor se eligen para obtener una proporción de velocidad de al menos 25 tal como una proporción de velocidad de al menos 50.

De esta manera, se proporciona un sistema de reactor ventajoso que es menos sensible a obturación debido a sedimentación de partículas

suspendidas, y más compacto y económicamente atractivo que en la técnica previa. Además, la disminución y aumento controlado de las velocidades en la entrada y salida pueden permitir un uso más eficiente del volumen del reactor.

Enfriamiento y expansión

5 La corriente de salida del reactor 6 que comprende producto hidrocarburo líquido desde el material carbonáceo convertido, subsecuentemente se enfría por intercambio de calor con la mezcla de alimentación de ingreso F en los cambiadores de calor 3,4. A menudo se enfría a una temperatura en el intervalo de 240-300 °C en el cambiador de calor 4 y además a una temperatura
10 en el intervalo de 100-200 °C en el cambiador de calor 3 y opcionalmente por intercambio térmico en el pre-tratamiento/o etapa de manejo de alimentación como se describe anteriormente, antes de expansión de la mezcla de alimentación convertida que contiene producto hidrocarburo líquido a una presión en el intervalo de 1-70 bars en una o más etapas de expansión 9. Puede proporcionarse un
15 refrigerante adicional 10.

Separación

La mezcla de la expansión que contiene producto hidrocarburo líquido subsecuentemente lleva a separación. La separación puede de acuerdo con la presente invención comprender medios 11 para separar gas de la mezcla
20 como se muestra en la figura. Los medios de separación pueden comprender un separador por evaporación instantánea o desgasificador 11, en donde se retira gas de la parte superior. De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el gas puede emplearse para producir calor para calentamiento en el proceso al proceso como se muestra en la figura y describe adicionalmente con anterioridad.
25 El gas puede ser enfriado opcionalmente para condensar compuestos tales como por ejemplo agua antes del uso para producir calor para el proceso.

Los medios de separación de gas 11 además pueden proporcionar cuando menos una separación gruesa de la mezcla desgasificada en una corriente rica en hidrocarburo líquidos y una corriente rica en agua residual, por ejemplo por
30 separación gravimétrica. La corriente rica en agua comprende compuestos orgánicos solubles en agua, partículas suspendidas y sales disueltas, puede ser al

menos parcialmente retirada del separador gravimétrico, y alimentada a una unidad de recuperación, opcionalmente después de adicional separación por filtrado y/o centrifugación (no mostrado) para retirar partículas suspendidas.

La mezcla desgasificada o la corriente rica en hidrocarburos líquida
5 opcionalmente, se retira de los medios de separación de gas 11, y además puede separarse por centrifugación 12, 13. La centrifugación 12, 13 de preferencia comprende una o más centrífugas de 3-fases tal como una o más centrífugas de recipiente-disco de alta velocidad y/o una o más centrífugas decantadoras 12, 13, separar la mezcla desgasificada en una fase de agua que contiene orgánicos
10 solubles en agua y sales disueltas, una fase de aceite y una fase de fango que comprende partículas suspendidas. La primera centrífuga 12 de preferencia es un concentrador diseñado para producir una fase de agua substancialmente libre de producto hidrocarburo líquido, un producto hidrocarburo líquido que comprende algo de agua y una fase de fango que comprende cenizas suspendidas y/o
15 partículas de alquitrán. La fase de agua se alimenta a la unidad de recuperación 14. El producto de hidrocarburo líquido se alimenta a la segunda centrífuga 13 para adicional separación de agua y cenizas y/o alquitrán. De preferencia, el producto hidrocarburo líquido después de la primera centrífuga se divide antes de entrar a la segunda centrífuga 13. De preferencia, una fracción del producto
20 hidrocarburo líquido producido se recicla a la etapa de pre-tratamiento 1.

La segunda centrífuga 13 de preferencia es una centrífuga de recipiente con disco de alta velocidad diseñada como un purificador de aceite, es decir para producir un producto hidrocarburo líquido substancialmente libre de agua. Agua de la segunda centrífuga 13 de preferencia se mezcla con agua de la
25 primera centrífuga 12 y alimenta a la unidad de recuperación 14. Similarmente ceniza y/o alquitrán de la segunda centrífuga 13 se mezcla con ceniza y/o alquitrán de la primera centrifugación 12, seca (no mostrado) y se envía al almacenamiento.

Para separación efectiva, las centrífugas 12, 13 de acuerdo con una
30 modalidad de la presente invención de preferencia se opera a una temperatura en el intervalo de 50 a 200 °C, tal como una temperatura en el intervalo de 70 a 150

°C. La presión durante la separación por centrifugación se mantiene a una presión suficientemente alta para evitar ebullición a la temperatura predominante, por ejemplo una presión de hasta 15 bar, de preferencia una presión de hasta 10 bar, más preferible una presión de hasta 5 bar.

5 *Recuperación*

Las fases de agua de los medios de separación de gas 11, centrífugas 12 y 13 se alimentan a un dispositivo de recuperación 14, en donde compuestos orgánicos líquidos y/o catalizadores homogéneos se recuperan en una forma concentrada, y reciclan al dispositivo de pre-tratamiento 1.

10 De preferencia el dispositivo de recuperación 14, comprende una etapa de evaporación, en donde el agua se evapora de las fases de agua combinadas, y de esta manera proporciona un destilado y un concentrado. Las fases de agua combina pueden ser pre-calentadas a una temperatura por ejemplo de 70-95 °C antes de entrar al evaporador. El calor para el pre-calentamiento de
15 preferencia se proporciona por recuperación de calor de una corriente de proceso y/o de la corriente de destilado de salida antes de entrar al evaporador.

En el evaporador, se evapora agua de la mezcla que comprende orgánicos solubles en agua y sales disueltas a una temperatura de 100 a 105 °C. Una modalidad preferida del evaporador de acuerdo con la presente invención
20 incluye aumentar la temperatura de condensación del agua evaporada al incrementar la presión por un [soplador](#), [compresor](#) (Recompresión de Vapor Mecánica) o un inyector de vapor (Recompresión de Vapor Térmica) o una combinación de las mismas. De esta manera, el vapor de agua evaporada puede emplearse como un medio de calentamiento para la evaporación en el evaporador,
25 y el evaporador se vuelve muy eficiente en energía ya que el calor de evaporación latente no requiere ser suministrado a la etapa de evaporación. De preferencia, la fracción evaporada pasa a un separador de partículas y/o antiespumante antes de la recompresión de vapor. El evaporador puede dividirse ventajosamente en dos o más etapas que operan a presión y temperatura decrecientes cada uno calentado
30 con el vapor evaporado del mismo vapor (en el caso de recompresión de vapor) o el vapor de la etapa anterior para reducir al mínimo o adicionalmente minimizar

el calor requerido para la evaporación.

El evaporador además puede comprender condensar el vapor evaporado en o a etapas de condensación, en donde la temperatura de condensación en las etapas de condensación se elige para obtener una fraccionación de la fracción evaporada, es decir una fracción que comprende agua y eventualmente compuestos de punto de ebullición superior, y una fracción en donde los compuestos que tienen una temperatura de punto de ebullición menor que el agua, se concentran. Habrá de notarse que los condensadores de acuerdo con la presente invención pueden comprender cambiadores de calor en donde los medios a concentrar se evaporan en el otro lado, pero en general la etapa de evaporación de acuerdo con la presente invención comprende al menos un condensador adicional comparado con el número de etapas de evaporación. La fracción que comprende agua evaporada ("destilado") además puede enfriarse a una temperatura adecuada para descarga de un refrigerante 15. De esta manera se obtiene que el evaporador además de recuperar los compuestos orgánicos líquidos y/o catalizadores homogéneos, también limpia y purifica la fase de agua en una forma eficiente, y puede producir una fase de agua que puede reutilizarse o descargarse al recipiente. Opcionalmente el "destilado" puede someterse a una o más etapas de pulido 16. Las etapas de pulido pueden incluir un absorbente y/o adsorbente y/o una etapa de coalescencia y/o un sistema de membrana y/o un sistema de tratamiento biológico tal como bioreactor.

La fracción que se concentra con compuestos que tienen un punto de ebullición menor que el agua puede de conformidad con una modalidad preferida, mezclarse con el concentrado del evaporador y reciclarse a la etapa de pretratamiento 1.

La Figura 11B muestra una modalidad preferida de un proceso de acuerdo con la presente invención, en donde CO₂ se recupera del gas producido por el proceso.

Material carbonáceo de uno o más materiales de alimentación se proporciona como una mezcla de alimentación de acuerdo con la presente invención y convierte en un producto hidrocarburo líquido en un proceso continuo

al someter a presión la mezcla de alimentación a una presión en el intervalo 50-400 bar, y subsecuentemente calentar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo de 250 a 500°C, y mantener la mezcla de alimentación en el intervalo de presión y temperatura deseados en una zona de reacción por un tiempo preferido. Subsecuentemente, la mezcla que contiene el material carbonáceo convertido se enfría y expande en una o más etapas de enfriamiento y expansión a una temperatura en el intervalo de 25-200°C, y una presión en el intervalo 1 a 70 bar.

La mezcla de alimentación convertida al menos se expande parcialmente en cuando menos una etapa de separación instantánea 11, en donde la mezcla de alimentación convertida se separa en una fase gas y una fase líquida. El gas típicamente contiene 60 a 95% de CO₂ en peso con el resto que es hidrógeno, hidrocarburos C₁-C₄ y agua. El gas se retira de la parte superior del separador por evaporación instantánea, y CO₂ se recupera de la fase gas.

Habrà de entenderse que el enfriamiento y expansión pueden comprender una serie de separadores por evaporación instantánea que operan a diferentes presiones y temperaturas por ejemplo un primer separador por evaporación instantánea puede operar a una temperatura de presión cercana a la temperatura y presión de reacción y puede resultar en una fase gas y una fase líquida. Cualquier fase puede además ser enfriada, sometida a expansión y separada en adicionales fases de gas y líquido. De acuerdo con una modalidad de la presente invención CO₂ se recupera de la fase gas o combinación de gases por enfriamiento y expansión de la fase gas bajo presión a una presión final por debajo de la presión crítica de CO₂ de 74 bar tal como una presión en el intervalo 50 a 70 bar, y una temperatura final por debajo de la temperatura crítica de CO₂ de 31°C en una o más etapas para condensar y recuperar CO₂ como un líquido CO₂.

El proceso para la recuperación de CO₂ se ejemplifica en la Figura 11B con base en la modalidad preferida de un proceso como se ilustró en la Figura 11A.

Como se muestra en la Figura 11B, una modalidad preferida incluye un separador por evaporación instantánea o desgasificador 11 que separa la

mezcla de alimentación convertida en una fase de gas que comprende una cantidad sustancial de CO₂ y una fase líquida. El separador por evaporación instantánea o desgasificador de preferencia se opera a una presión de 50-70 bar y una temperatura en el intervalo de 100 a 200°C. El gas puede retirarse de la parte superior y enfriarse a una temperatura en el intervalo de 35 a 80°C tal como una temperatura en el intervalo de 35 a 50°C en un primer condensador 17, con lo que un primer condensado que comprende agua y/u otros condensables tales como metanol, etanol y/o acetona se producen. El condensado se separa del gas en el separador 18, y de preferencia se alimenta a la unidad de recuperación para concentración y purificación. La fase gas separada del separador 18 además se enfría a una temperatura por debajo del punto crítico de CO₂ de 31°C en el segundo condensador 19. De preferencia, el gas que sale del primer separador se enfría a una temperatura en el intervalo de 12-30°C tal como una temperatura en el intervalo 15-25°C, con lo que CO₂ se condensa. CO₂ condensado por el enfriamiento en el segundo condensador, se separa del gas residual en el segundo separador 20. El CO₂ líquido recuperado se alimenta a un tanque de almacenamiento. El CO₂ producido puede emplearse para producción de algas como se describe en la Figura 11A o recuperación de petróleo mejorada, etc. El gas residual puede tener un alto valor calorífico y un alto contenido de hidrógeno después de la separación. De acuerdo con la presente invención, el valor calorífico del gas residual puede estar por encima de 20 MJ/kg tal como sobre 25 MJ/kg, de preferencia el gas residual puede tener un valor calorífico sobre 30 MJ/kg tal como sobre 35 MJ/kg, se prefiere que el gas pueda tener un valor calorífico sobre 40 MJ/kg. El gas residual producido puede de acuerdo con la presente invención ser empleado para al menos producir parcialmente calor para calentar el proceso tal como se muestra en la Figura 11A.

La concentración de hidrógeno en el gas residual puede ser mayor a 30% en volumen tal como una concentración de hidrógeno mayor a 35% en volumen, de preferencia la concentración de hidrógeno en el gas residual está sobre 40% en volumen. El gas residual rico en hidrógeno puede en otra modalidad de acuerdo con la presente invención, ser utilizado como una fuente de hidrógeno

en un proceso de mejora, para mejorar el hidrocarburo líquido como se describe adicionalmente en relación a las siguientes figuras.

Una modalidad preferida de un proceso de mejora de acuerdo con la presente invención se muestra en la Figura 12.

5 El producto hidrocarburo líquido después de la separación de acuerdo con la presente invención es un producto crudo que puede ser de calidad suficiente para uso directo por ejemplo en aplicaciones de combustión o para mejora adicional en una refinería centralizada.

10 Sin embargo, en muchas aplicaciones de acuerdo con la presente invención, es conveniente mejorar adicionalmente producto hidrocarburo líquido para ampliar la ventana de aplicación directa y/o proporcionar aplicaciones de un valor más elevado para el producto.

La Figura 12 muestra una modalidad preferida para mejorar el producto de hidrocarburo líquido de acuerdo con una modalidad de la presente invención, en donde el producto de hidrocarburo líquido en bruto de la separación, se calienta una temperatura en el intervalo de 300 a 600°C tal como en el intervalo 15 360 a 550°C, de preferencia a una temperatura en el intervalo 400 a 525°C, tal como en el intervalo 420 a 480°C a una presión en el intervalo 0.5 a 30 bar, de esta manera produciendo cuando menos una fracción de hidrocarburo líquido y/o al menos una fracción de residuo sólido y/o al menos una fracción acuosa. 20

El calentamiento en el proceso de mejora puede realizarse en dos etapas como se muestra en la Figura 12. El producto hidrocarburo líquido en bruto de la separación, primero entra a una primera etapa de calentamiento y separación 21, en donde se precalienta y/o calienta a una temperatura de hasta 25 200°C, de preferencia por debajo de 180°C, más preferible por debajo de 160°C, más preferible por debajo de 140°C y aún más preferible en el intervalo de 100 a 140°C.

El calor para la primera etapa de precalentamiento y/o calentamiento de acuerdo con una modalidad de la presente invención se recupera del enfriamiento y expansión de la mezcla de alimentación. 30

Durante la primera etapa de calentamiento en el evaporador 21,

agua se evapora del producto hidrocarburo líquido. El agua evaporada de preferencia se recicla a la etapa de recuperación y mezcla con la fracción residual de la separación.

La fracción residual se retira de la primera etapa de calentamiento y
5 calienta a una temperatura de hasta 600 °C, de preferencia a una temperatura en el intervalo de 400 a 550°C y más preferible 425 a 500°C en una segunda etapa de calentamiento en un evaporador 22. De esta manera hidrocarburos líquidos se evaporan saliendo de una fracción sólida residual de producto carbonoso/coque, residuos pesados y cenizas en el segundo calentador/evaporador 22. La fracción
10 sólida se deja que acumule en el segundo calentador por ejemplo por 24 horas, después de lo cual la alimentación de hidrocarburos líquidos se suministra al otro segundo calentador 23. Los hidrocarburos líquidos evaporados se condensan en dos o más condensadores 24, 27; 25, 28; 26, 29 que tienen temperaturas decrecientes y predefinidas de condensación, con lo que una fraccionación de los
15 hidrocarburos ocurre. La temperatura de salida de los hidrocarburos líquidos no condensados en la primera etapa de condensación puede en una modalidad preferida estar en el intervalo de 340 a 400°C, de preferencia en el intervalo de 350 a 390°C, más preferible en el intervalo de 360 a 380°C, con lo que una fracción de hidrocarburos líquidos que comprende gasóleo pesado se condensa.
20 Además, la temperatura de salida de los hidrocarburos líquidos no condensados en la segunda etapa de condensación de preferencia está en el intervalo de 230 a 250°C, con lo que una fracción que comprende hidrocarburos líquidos que tienen un punto de ebullición en el rango de diésel se condensa. La temperatura de salida de los hidrocarburos líquidos no condensados en la tercera etapa de
25 condensación de preferencia está en el intervalo de 100 a 150°C, con lo que una fracción que comprende hidrocarburos líquidos con un punto de ebullición en el intervalo de combustibles de aviones a reacción se condensa. La fracción que no se condensa en las etapas de condensación, comprende un gas combustible que comprende hidrógeno y puede someterse a combustión para producir calor para
30 calentamiento en el proceso. Opcionalmente, el gas de combustión que comprende hidrógeno puede ser al menos parcialmente reciclado a la segunda

etapa de calentamiento (no mostrado la en la figura). En una modalidad alterna, el gas puede al menos ser parcialmente mezclado con el gas residual y descrito en conexión con la Figura 11 u otro gas que contiene hidrógeno. Al introducir y/o reciclar el gas que contiene hidrógeno a la segunda etapa de calentamiento se
5 generan menos alquitrán y/o hidrocarburos líquidos y/o menos producto hidrocarburo líquido oxigenado en la segunda etapa de calentamiento.

La mejora del producto de hidrocarburo líquido por las etapas de calentamiento de acuerdo con la presente invención, resulta en un producto hidrocarburo líquido que tiene una superiores calidad y valor, por ejemplo el
10 producto hidrocarburo líquido mejorado puede ser menos viscoso y/o tener menor densidad y/o menor número o ácido y/o menor contenido de oxígeno y/o tener un número de residuos de carbón Conradson menor y/o contener menos cenizas y/o contener menos agua y/o tiene un superior valor calorífico que el producto crudo hidrocarburo líquido que entra al proceso de mejora. Además, el enfriamiento y
15 condensación con temperaturas de condensación decrecientes y predefinidas, resulta en fraccionación de producto hidrocarburo líquido en combustible para aviones a reacción, diésel y combustóleo pesado.

Otra modalidad preferida de un proceso de mejora de acuerdo con la presente invención se muestra en la Figura 13.

20 La Figura 13 muestra otra modalidad preferida de un proceso de mejora de acuerdo con la presente invención. El proceso de mejora es bastante similar al proceso de mejora ilustrado en la Figura 12, pero se emplea un fraccionador 33 en lugar de enfriamiento y condensación con temperaturas de condensación predefinidas y decrecientes.

25 El producto hidrocarburo líquido en bruto de la separación, primero entra a una primera etapa de calentamiento y separación en el evaporador 30, en donde se precalienta y/o calienta a una temperatura de hasta 200°C, de preferencia por debajo de 180°C, más preferiblemente inferior a 160°C, más preferiblemente inferior a 140°C e incluso más preferible en el intervalo de 100 a
30 140°C.

Agua se evapora del producto de hidrocarburo líquido en la primera

etapa de calentamiento y separación. El producto de hidrocarburo líquido residual que sale puede mezclarse con una corriente reciclada de producto de hidrocarburo líquido desde la sección inferior del fraccionador 33 y calienta a una temperatura de hasta 600°C, de preferencia una temperatura en el intervalo de 400 a 500°C y más preferible a una temperatura en el intervalo de 425 a 500°C en un calentador 32, después de lo cual se introduce en la parte inferior del fraccionador 33.

En el fraccionador 33 el producto de hidrocarburo líquido se fracciona en un producto de gasóleo en bruto y/o un producto diésel en bruto y/o un producto de combustible para aviones a reacción. Una corriente de gas combustible que comprende hidrógeno se retira de la parte superior después de enfriar en el enfriador 34 y recicla como un condensado al fraccionador. El gas puede mezclarse con el gas residual descrito en la Figura 11A-B y se quema para producir calor para calentamiento de proceso o puede ser reciclado al fraccionador 33 o a la etapa de hidroprocesamiento descrita en relación a la Figura 14. Una corriente que comprende residuos pesados y/o coque y/o cenizas, se retira del fondo del fraccionador 33.

Una modalidad preferida adicional de un proceso para producción de hidrocarburo líquido terminado se ilustra en las Figuras 14 a 15.

Las Figuras 14 y 15 muestran dos modalidades de un proceso de acuerdo con la presente invención similar a la Figura 13, pero además comprende etapas de fracciones para hidrogenación o hidróxido del gasóleo en bruto y/o diésel en bruto y/o combustible para aviones a reacción desde el fraccionador a productos terminados de gasóleo y/o diésel y/o combustible para aviones a reacción. Por el hidroprocesamiento, se retiran oxígeno, nitrógeno o azufre residuales.

El hidroprocesamiento de acuerdo con una modalidad de la presente invención puede involucrar el tratamiento de los hidrocarburos líquidos con hidrógeno en el fraccionador 37 o en uno o más lechos de catalizador 44, 45, 46 que comprenden un catalizador seleccionado de CoMo, NiMo, NiW, Pd y Pt en un portador de γ -alúmina, aluminosilicatos o zeolitas (X, Y o mordenita) a una temperatura en el intervalo 300 a 430°C y a una presión de 40 a 200 bar, de

preferencia a una temperatura de 350-400°C y presión de 60-120 bar y un espacio velocidad horario líquido de 0.5 a 5 hr. Se lleva a cabo un enfriamiento sucesivo en refrigerantes 47, 48, 49.

La fuente de hidrógeno para el hidrotratamiento puede al menos
 5 parcialmente ser el gas residual descrito en la Figura 11 o el gas que contiene hidrógeno del fraccionador. Otras fuentes de hidrógeno de acuerdo con la presente invención incluyen hidrógeno producido por reformado con vapor de gas natural, hidrógeno producido por electrolisis a hidrógeno producido por gasificación de residuo carbonoso y/o coque producido por el proceso.

10 Aunque es difícil discriminar la influencia de los parámetros individuales, se consideran los siguientes factores que al menos producen parcialmente las ventajas disfrutadas por la invención:

- Alta presión generalmente suprime la formación de residuo carbonoso y alquitrán. Además la presión es importante para la reactividad total y
 15 estabilidad del proceso, es decir si la presión se pierde o no se mantiene, por ejemplo debido a una falla de bomba o una válvula de alivio que abre, resultará en cocción y coquificación espontáneas a las temperaturas de operación de acuerdo con la presente invención, de esta manera llevando a obturación, taponamiento, etc.
- Además, altas presiones resultan en ventajas en eficiencia de energía sobre la temperatura crítica como se describe en relación a la figura 10
- La temperatura de acuerdo con la presente invención asegura que la conversión procede lo suficientemente rápido y además es importante para la calidad de los hidrocarburos líquidos producidos.
- Además de asistir en la disolución/conversión del material carbonáceo, los compuestos orgánicos líquidos se considera que trabajan como depuradores de radicales que suprimen la formación de residuos carbonosos y alquitrán y como donadores de hidrógeno que favorecen la deoxigenación por
 25 hidrogenación, de esta manera resultando en rendimiento y calidad de producto líquido hidrocarburo mejorado, además de evitar contra-tiempos de proceso.
- El catalizador homogéneo, en la forma de potasio, suprime la

formación de alquitrán y residuo carbonoso y acelera las reacciones para las rutas de reacciones deseadas, es decir mejora rendimiento y calidad de hidrocarburos líquidos.

- Operación a $\text{pH} > 7$ es importante para la química de reacción y reduce corrosión en comparación con operación bajo condiciones ácidas.
- Hidrocarburos líquidos que se producen en el proceso mejoran significativamente la economía del proceso
- Compuestos orgánicos solubles en agua son preferiblemente parte de los compuestos orgánicos líquidos que se agregan. Estos pueden provocar normalmente un proceso y pérdida de energía, resultando en rendimientos reducidos de hidrocarburos líquidos, y generando una corriente de desechos que requiere limpieza (la fase de agua es negra!). La eliminación de compuestos orgánicos de la fase de agua y reciclado a la etapa de pre-tratamiento aumenta el rendimiento de hidrocarburos, eficiencia de energía y mejora la economía del proceso, es decir que la distribución de la energía en la corriente de alimentación es 75% a hidrocarburos, 20% a compuestos orgánicos solubles en agua y 5% a gas sin recuperación y reciclarlos entonces el rendimiento de hidrocarburos aumentará a aproximadamente: $75 + 75/80 \times 0.2 = 93.75\%$.
- Además que la eficiencia y selectividad incrementadas mejoran la procesabilidad por ejemplo también se obtiene por adición más fluídico.
- Habrá de notarse que la cantidad de compuestos orgánicos de líquidos reciclados estará en el intervalo de 2-5% en peso y esto no es suficiente para obtener el mínimo 5% en peso de compuestos orgánicos líquidos en la versión preferida, por lo tanto reciclado de al menos una fracción del aceite (preferido) o adición de otros orgánicos se requiere para obtener este nivel.
- Recuperación de reciclado de al menos parte del catalizador homogéneo mejora significativamente la economía del proceso.

La Figura 16 es un dibujo esquemático de la configuración de reactor experimental empleada para conducir el experimento descrito en los Ejemplos 2 a 4. La configuración del reactor es así denominada un sistema de reactor de “flujo tapón” que permite inyección de una muestra de mezcla de alimentación en una

cámara de reacción pre-calentada y opcionalmente pre-presurizada, en donde puede mantenerse por un tiempo predefinido hasta que se neutraliza la reacción.

El reactor 4 se pre-calienta a la temperatura de reacción deseada por elementos de calentamiento eléctricos, después de lo cual se bombea agua desionizada al reactor por la bomba 2. La presión en el reactor se controla por la válvula de contra presión 5, que también se emplea para la expansión. Después de que la presión y temperatura en el reactor han alcanzado sus puntos de ajuste, la mezcla de alimentación contenida en el inyector 3 se suministra al reactor 4, al encender la bomba de dosificación 1 con una velocidad controlada. Típicamente, la inyección del material de alimentación se continúa hasta que el volumen del reactor se ha reemplazado 3-5 veces. Posteriormente, la inyección de la mezcla de alimentación se detiene. La mezcla de alimentación se mantiene en el reactor por el tiempo de reacción deseado, después de lo cual la reacción se neutraliza ya sea por enfriamiento y despresurización, o por alimentación de una cantidad controlada de agua desionizada al reactor y retirar la mezcla de alimentación convertida diluida por la válvula de control 5 a un recipiente de muestra 6.

La Figura 17 muestra resultados para conversión de Granos de Destiladores Secos con Solubles como se describe en detalle en el ejemplo 2. Como se ve de la figura se obtienen rendimientos significativos a las temperaturas superiores.

Ejemplo 1: Reactores de flujo continuo contra por lotes

Reactores de tipo autoclave por lotes son el tipo de reactor más ampliamente empleado para investigación hidrotérmica en los laboratorios de investigación debido a su simplicidad y costos relativamente bajos. El manejo de material de alimentación es fácil ya que solo se coloca inicialmente en el reactor. Adicional descenso de presión es fácil ya que la muestra de producto no requiere retirarse para descenso de presión.

Sin embargo, algunas limitaciones y diferencias clave en las dinámicas del reactor existen para estos sistemas en comparación con sistemas continuos o semi continuos.

Una diferencia principal es que el tiempo de calentamiento a

condiciones de reacción es lento, típicamente en el orden de horas en comparación con unos cuantos minutos. Además, la presión al menos se dicta parcialmente por la presión de saturación a la temperatura predominante en el reactor. Habrá de notarse que esta diferencia fundamental del proceso continuo de acuerdo con la presente invención, en donde la corriente de alimentación se somete a presión antes de calentar y la presión de reacción se mantiene durante todo calentamiento en la etapa de calentamiento. La presión durante calentamiento puede incrementarse al agregar una presión inicial de un gas inerte, e.g. N_2 o Ar, pero para ser representativa por la presión durante calentamiento de acuerdo con la presente invención, la presión inicial requiere ser relativamente elevada y resultará en requerimientos de ventilación a temperaturas de reacción de acuerdo con la presente invención, lo que significa que la atmósfera puede cambiarse y como consecuencia los resultados pueden ser difíciles de cuantificar. Aún más, las condiciones de reacción típicamente se especifican como presión y temperatura finales. El prolongado tiempo de calentamiento y la presión descontrolada durante calentamiento permiten reacciones indeseables, y hacen difícil definir un tiempo de residencia en las condiciones de reacción específicas. Por las mismas razones, los sistemas de reactores por lotes pueden llevar a diferentes resultados y conclusiones que el proceso de acuerdo con la presente invención.

Aunque no es un reactor de flujo continuo, un reactor de flujo tapón, como se describió anteriormente en la figura 16 elimina las limitaciones con control de temperatura, presión y tiempo de resistencia en sistemas de reactores por lotes, ya que la mezcla de alimentación puede inyectarse en un reactor precalentado y pre-presurizado y se mantiene a estas condiciones por un tiempo de reacción predefinido. Por lo tanto, aunque no es un sistema reactor de flujo continuo, estos sistemas reactores se considera que semejan el sistema de reacción de acuerdo con la presente invención lo suficientemente cerca, para proporcionar resultados de conversión útiles.

Ejemplo 2: Conversión de DDGS

DDGS se convierte en el reactor de flujo de tapón descrito en la

figura 16.

Granos de Destilados Secos con Solubles el su-producto de producción de etanol de primera generación y puede considerarse como un compuesto modelo para biomasa en la presente invención.

5 Granos de destiladores secos con solubles de la producción de bioetanol de granos de trigo tiene como fuente Lantmännen Agrotetanol AB, Norrköbing, Suecia. Los DDGS suministrados como gránulos de 6 mm y subsecuentemente se muelen con martillos y tamizan por la criba de 0.5 mm.

DDGS primordialmente consisten de proteína, celulosa y fibras, pero
10 también contienen cantidades menores de hemicelulosa, lípidos y almidón. La distribución como se recibe de Lantmännen Agroetanol AB es:

	Componentes Principales	% en peso como se reciben
	Humedad	10
15	Fibras	47.5
	<i>Celulosa*</i>	25.4
	<i>Lignina*</i>	6.9
	<i>Hemicelulosa*</i>	14.2
	Proteína	30.6
20	Lípidos	5.5
	Almidón	1.4
	Cenizas	5.0

* En fibras. Distribución es un estimado y no medido.

25 Análisis detallado de DDGS antes de adición de agua y un catalizador homogéneo se da en la tabla 2 siguiente. El análisis elemental de los elementos C, H y N, se determina de acuerdo con ASTM D 5373. Azufre se mide de acuerdo con la norma sueca 187177. El contenido de oxígeno se calcula como el balance. Superiores y menores valores de calentamiento como se recibe se
30 miden de acuerdo con ISO 1928. El contenido de humedad se determina al medir el cambio en peso al calentar a 105°C sobre 24 horas, y el contenido de cenizas

se determina como el residuo de ignición a 800 °C.

5

10

	DDGS
Contenido de humedad (AR),	9.0
Contenido de cenizas (AR),	6.0
C (ASTM D5373), % en peso (DAF)	48,1
H (ASTM D5373), % en peso (DAF)	6,6
N (ASTM D5373), % en peso (DAF)	6.9
S (SS 187177), % en peso (DAF)	1.2
O (Balance), % en peso (DAF)	37.2
HHV (DAF) (ISO1928)), MJ/kg	20.4
LHV (DAF) (ISO 1928), MJ/kg	19.5

15

Una mezcla de alimentación que comprende 25% de DGGs secos por peso, K₂CO₃ al 2.5% en peso y 72.5% en peso de agua, se prepara a partir de DDGS molidos con martillos y tamizados.

20

La mezcla de alimentación DDGS se inyecta en un reactor de flujo tapón precalentado y presurizado como se describió anteriormente, y la mezcla de alimentación se mantiene a condiciones de reacción por 15 minutos, después de lo cual las reacciones se neutralizan por enfriamiento forzado con agua. Después de expansión, el producto se enfría en botellas de centrífuga de 500 ml. Los productos se dejan que enfríen, y el producto hidrocarburo líquido se separa de la fase de agua por centrifugación por 5 minutos a 8000 rpm en una centrífuga de banco. El agua se retira de la botella por decantado. El residuo que comprende producto hidrocarburo líquido y las partículas se diluyen con acetona, y subsecuentemente pasa por un filtro con vacío. La acetona se retira del aceite por evaporación en un evaporador rotatorio.

25

Las condiciones y resultados experimentales se muestran en la tabla siguiente:

		1	2	3	4
5	Mezcla de alimentación	25% en peso de DDGS	25% en peso de DDGS	25% en peso de DDGS	25% en peso de DDGS
	M _{K2CO3} /M _{materia seca}	0.1	0.1	0.1	0.1
	Temperatura de Reacción, °C	337	361	406	401
10	Presión de Reacción, bar	251	250	250	309
	Tiempo de Residencia, min	15	15	15	15
	Rendimiento en masa de aceite, %	23.1	26.6	49.6	50.1
15	Menor valor de calentamiento de aceite, MJ/kg	34.9	35.4	36.5	37.2
20	Rendimiento de energía de aceite, %	41.3	48.2	92.7	95.4
	TOC, g/l	48	37	23	18

¹Rendimiento en masa de aceite definido como el porcentaje de aceite libre de cenizas secas que se recuperan respecto a la cantidad de corriente de alimentación libre de cenizas secas en la mezcla de alimentación.

²Rendimiento de energía definido como el porcentaje de energía recuperado en el aceite libre de cenizas seco respecto al contenido de energía en la corriente de alimentación libre de cenizas secas en la mezcla de alimentación

Como se ve de la tabla y la figura 17, el rendimiento en masa del aceite se duplica casi a una temperatura de reacción de aproximadamente 400°C,

en comparación con el rendimiento de masa a menor temperatura. El contenido de carbón y menor valor de calentamiento también se encontró que son superiores a las superiores temperaturas, y la concentración del carbón orgánico total disminuye a la temperatura superior.

5 Visualmente también se observó una diferencia clara en el aceite producido. El aceite producido a la más baja temperatura parece ser viscoso y alquitrán, mientras que el aceite producido a 360 °C tubo una apariencia como pintura fresca, mientras que el aceite producido a aproximadamente 400°C aparece mucho más claro y tiene baja viscosidad.

10 **Ejemplo 3:** Recuperación de fracciones orgánicas líquidas y catalizador de agua de proceso

Las fases de agua de los experimentos 3 y 4 en el ejemplo 2 se mezclaron y 2000 g se concentraron en un evaporador rotatorio.

15 A fin de llevar al máximo la recuperación de compuestos orgánicos que tienen punto de ebullición por debajo del punto de ebullición del agua, el evaporador rotatorio primero se operó a 60°C y presión de 551 mbar hasta que aproximadamente 10% del agua de proceso se evaporó y recuperó en un primer destilado. El resto se concentró adicionalmente a una temperatura de 60 °C y una presión de 81 mbar. Los datos para la concentración en la fracción evaporada se

20 muestran en la tabla siguiente:

	Cantidad, g	TOC, g/kg	Total K, g/kg
Agua de proceso	2000	21.3	22.9
1 ^{er} destilado	207	34.3	0.11
2 ^{do} destilado	1543	1.5	0.14
Concentrado	236	144	199
Concentrado+1 ^{er} destilado	443	93.6	103

25

5

Recuperación en el 1 ^{er} destilado, %	10.4	16.7	0.05
Recuperación en el 2 ^o destilado	77.2	2.3	0.5
Recuperación en concentrado, %	11.8	79.8	102.5
Recuperación Total	99.4	98.8	103.1
Factor de concentración	4.6	4.4	4.5

10

La concentración total de carbón (TC) y la concentración total del carbón orgánico (TOC) en el agua de proceso antes de concentrar en el evaporador se midió a 23 g/kg y 21.3 g/kg, respectivamente. Por lo tanto, la mayoría del carbón en la fase líquida comprende carbón orgánico. El carbón orgánico es una mezcla complicada de alcoholes, compuestos fenólicos, cetonas, aldehídos, ácidos, furanos, aminas y amidas, furanos, etc. Como se ve de la tabla la mayoría de los compuestos orgánicos líquidos tienen un punto de ebullición superior al agua con casi 80% del total de carbono orgánico que se recupera en el concentrado. En general, más de 60% de los compuestos orgánicos típicamente tienen un punto de ebullición superior al agua.

15

20

Como se ve adicionalmente de la tabla aproximadamente 17% tiene un punto de ebullición menor que el agua. Por lo tanto, para llevar al máximo la recuperación de compuestos orgánicos líquidos de la fase de agua y al mismo tiempo limpiar el agua, se prefiere recuperar los compuestos orgánicos líquidos en dos fracciones, por ejemplo al concentrar el agua de proceso utilizando al menos dos juegos diferentes de condiciones de evaporación, con lo que al menos un juego de condiciones de evaporación se elige para resultar en un destilado con una concentración incrementada de compuestos que tienen una temperatura de punto de ebullición menor que el agua y al menos un juego de condiciones de evaporación que resultan en un concentrado con una concentración incrementada de compuestos orgánicos líquidos que tienen un punto de ebullición sobre el punto de ebullición del agua. En forma alterna, el agua de proceso puede concentrarse

25

30

utilizando un juego de condiciones de evaporación y aplicar al menos dos juegos de condiciones de condensación con temperaturas de condensación decrecientes. El concentrado y el primer destilado o el segundo destilado pueden de acuerdo con la presente invención, ser mezclados ventajosamente como se describió con anterioridad y reciclados a la etapa de pretratamiento de acuerdo con la presente invención.

Finalmente, se ve de la tabla que la recuperación de potasio es casi completa.

Ejemplo 4: Conversión de Turba en la presencia de compuestos orgánicos líquidos.

Turba de esfagno canadiense se convierte en el reactor de flujo tapón a presión de 240 bar y a una temperatura de 353°C, y a una presión de 320 bar y 390°C, respectivamente.

El análisis de la turba de esfagno fue:

		Turba de esfagno
	Contenido de humedad (AR),	57.0
	Contenido de ceniza (AR),	22.0
	C (ASTM D5373), % en peso (DAF)	51.5
	H (ASTM D5373), % en peso (DAF)	4.9
	N (ASTM D5373), % en peso (DAF)	4.2
	S (SS 187177), % en peso (DAF)	0.9
	O (Balance), % en peso (DAF)	38.5
	HHV (DAF) (ISO 1928), MJ/kg	18.9
	LHV(DAF) (ISO 1928), MJ/kg	17.9

La turba de esfagno se molió con martillos y cribó a un tamaño máximo de partículas de 1 mm. 500 g de turba molida con martillos subsecuentemente se forman en cabo en un mezclador planetario de servicio pesado al mezclar completamente mientras que se agrega y mezcla con 175 g de la mezcla del concentrado y destilado de la fase de agua del experimento 3, 150 g

de aceite producido a partir de DDGS a 360°C, 250 bar, 75 g de etanol, 10 g de NaOH y 5 g de K₂CO₃ a una temperatura de calentamiento de aproximadamente 90°C. El fango resultante tuvo un contenido de materia seca de 25% en peso por turba después de mezclado.

5 El fango resultante se inyectó en el reactor de flujo tapón precalentado similar al procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 2.

10

	5	6
Mezcla de alimentación	25% en peso de Turba	25% en peso de Turba
Temperatura de reacción, °C	353	390
Presión de reacción, bar	240	320
Tiempo de residencia, min	15	20
Rendimiento en masa de aceite, %	27.7	42.4
15 Contenido de humedad de aceite, % en peso	18.1	3.2
Contenido de cenizas en aceite, % en peso	3.6	2.2
Residuo carbón Conradson, % en peso		13
20 Menor valor de calentamiento de aceite (daf), MJ/kg	32.1	37.5
Rendimiento de energía de aceite, %	47,0	90.9

25

¹Rendimiento en masa de aceite definido como porcentaje de aceite libre de cenizas secas producido respecto a la cantidad de corriente de alimentación libre de cenizas secas en la mezcla de alimentación.

30 ²Rendimiento de energía definido como el porcentaje de energía recuperado en el aceite libre de cenizas secas producido respecto al contenido de energía en la corriente de alimentación libre de cenizas secas en la mezcla de alimentación.

Ejemplo 5: Características de aceite

Características del producto hidrocarburo líquido producido en los experimentos 4 y 6 fueron:

5

	4	6
Mezcla de alimentación	25% en peso de DDGS	25% en peso de Turba
Temperatura de reacción, °C	401	390
Presión de reacción, bar	309	320
C, % en peso	79.9	NA
H, % en peso	10.1	NA
N, % en peso	4.9	NA
O, % en peso	4.7	NA
S, % en peso	0.4	NA

10

15

20

25

Valor de calentamiento menor (daf), MJ/kg	37.2	37.5
Contenido de humedad, % en peso	2.3	1.5
Contenido de ceniza, % en peso	0.2	0.1
Número de residuo de carbón Conradson	10	13
Número ácido	32	NA
Densidad, kg/l	0.96	NA
Viscosidad, cP	45	NA

30

La curva de punto de ebullición se midió por análisis termogravimétrico (TGA) en N2 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min:

5

	4	6
Mezcla de alimentación	25% en peso de DDGS	25% en peso de Turba
Punto de ebullición: 130 a 230 °C	25.6	42.1
Punto de ebullición: 230-370 °C	40.8	28.5
Punto de ebullición: 370-550 °C	17.0	15.8

10

Punto de ebullición: > 550 Punto de ebullición °C	8.5	13.6
Total:	100.0	100.0

15

Como se ve de la tabla, la mayoría del producto hidrocarburo líquido tuvo un punto de ebullición en el intervalo de 130 a 370°C (combustible para aviones a reacción o turbosina + diesel) que corresponde a 66.4 a 70.6%, respectivamente.

Además habrá de notarse que el residuo sobre 550°C se acerca al número de residuo de carbón Conradson dado en la tabla anterior.

20

Ejemplo 6: Mejora del aceite

25

200 g de producto de hidrocarburo líquido producido en el experimento 4 se colocó en un reactor por lotes equipado con un condensador. La muestra primero se calentó a una temperatura de 130°C para retirar agua y subsecuentemente a una temperatura de 550°C para semejar el procedimiento de mejora en dos etapas de acuerdo con la presente invención. Las fracciones evaporadas a 130°C y en el intervalo 130 a 550 °C se recolectaron y pesaron. Un residuo negro sólido se dejó en el reactor después de la evaporación. Los resultados fueron:

30

5

10

	4	
	g	%
Cantidad evaporada hasta 130°C,	5.4	2.70
Cantidad evaporada de 130 a 550°C	150.5	75.25
Agua producida a 130-550 °C	8.9	4.45
Residuo en el reactor,	20.1	10.05
Gas producido (Balance)	15.1	7.55
Total	200.0	100.0

15

Como se ve de la tabla, sólo una pequeña fracción se evapora por debajo de una temperatura de 130°C. Esta fracción se considera que comprende primordialmente agua, pero sólo se realizó análisis gravimétrico.

20

La mayoría de la masa inicial se recupera como en el intervalo de temperatura 130-550°C como se espera de la curva de punto de ebullición medida por TGA anterior. Aproximadamente 5% de agua se produce durante el proceso de calentamiento en el intervalo de temperatura 130-550°C. Esta agua se considera que se debe a la reacción del hidrógeno producido en forma térmica con oxígeno residual en el producto de hidrocarburo líquido. El agua forma una fase inferior en el producto recolectado y se separa fácilmente en forma gravimétrica del producto hidrocarburo líquido producido. Un gas no condensable se produce durante el proceso de calentamiento, particularmente a temperatura sobre 400°C. El gas se encuentra que es combustible por ignición. Un residuo sólido tipo coque y negro se quedó en el reactor por lotes después del proceso de calentamiento.

25

El aceite producido se encontró que es muy fluido y tiene una viscosidad significativa a temperatura ambiente. El producto hidrocarburo líquido antes y después del proceso de mejora se compara a continuación.

5

	Antes de mejora	Después de mejora
Mezcla de alimentación	25% en peso de DDGS	25% en peso de DDGS
C, % en peso	79.9	80.2
H, % en peso	10.1	11.1
N, % en peso	4.9	4.5
O, % en peso	4.7	3.9
S, % en peso	0.4	0.35
Contenido de humedad, % en peso	2.3	< 0.5
Contenido de ceniza, % en peso	0.2	NA
Superior valor de calentamiento, MJ/kg	39.2	40.7

10

15

Inferior valor de calentamiento, MJ/kg	37.2	38.9
Número de residuo de carbón Conradson	10	NA
Número ácido	32	11
Densidad (22°C), kg/l	0.99	0.86
Viscosidad (60°C), cP	48	6

20

25 Como se ve de la tabla, a la viscosidad, densidad, número ácido, residuo de carbón Conradson y contenido de humedad se mejoran al mejorar por calentamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para convertir material carbonáceo contenido en uno o más materiales de alimentación en un producto hidrocarburo líquido, los materiales de alimentación incluyendo material carbonáceo, están en una mezcla de alimentación que incluye uno o más fluidos, los fluidos incluyen agua y compuestos orgánicos líquidos adicionales al menos producidos parcialmente por el proceso en una concentración de al menos 1% en peso, el proceso comprende:
- convertir al menos parte del material carbonáceo por:
 - someter a presión la mezcla de alimentación a una presión en el intervalo 250-400 bar
 - calentar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo 370-450°C, y
 - mantener la mezcla de alimentación a presión y caliente a los intervalos de presión y temperatura deseados en una zona de reacción por un tiempo predefinido;
 - enfriar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo 25-200°C y
 - expansión de la mezcla de alimentación a una presión en el intervalo de 1-70 bar,
- de esta manera provocando que el material carbonáceo se convierta a un producto hidrocarburo líquido; y
- separar de la mezcla de alimentación convertida, una fracción que comprende un producto hidrocarburo líquido.
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del compuesto orgánico líquido como mínimo contenido en la mezcla de alimentación es al menos 5% en peso, de preferencia al menos 10% en peso, más preferible al menos 20% en peso.
3. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de alimentación proporcionada contiene al menos un catalizador homogéneo en la forma de un compuesto de

potasio y/o sodio para asegurar una concentración total de potasio y sodio de al menos 0.5% en peso, de preferencia 1-10% en peso, más preferible en el rango de 2-5% en peso.

4. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la proporción en peso del uno o más compuestos orgánicos líquidos al peso seco del material carbonáceo en la mezcla de alimentación, está en el intervalo 0.1 a 2.0, de preferencia en el intervalo 0.15 a 1.0, más preferible en el intervalo de 0.2-0.5.

5. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la presión durante la etapa de conversión está en el intervalo de 275 a 350 bar, de preferencia 290 a 330 bar, más preferible en el intervalo de 300 a 325 bar.

6. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura durante la etapa de conversión está en el intervalo de 380 a 430°C, de preferencia 385 a 430°C, más preferible en el intervalo de 390 a 430°C tal como en el intervalo de 400 a 430°C.

7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla de alimentación a la temperatura de entrada se somete a presión, esencialmente a la presión de proceso deseada antes de que se inicie el calentamiento a la temperatura del proceso.

8. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el pH durante la conversión está sobre 7, de preferencia en el intervalo de 8 a 12, más preferiblemente 8-10, en donde el pH de la mezcla de alimentación se mide durante y/o después de la conversión y cuando la medición de pH está fuera del intervalo preferido, la composición de la mezcla de alimentación se altera para corregir el pH en la conversión.

9. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el calentamiento de la mezcla de alimentación se lleva a cabo a una velocidad de al menos 50°C/min, de preferencia 75°C/min, más preferido 100°C/min y aún más preferido 150°C/min en el intervalo de temperatura 140-300°C.

10. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de residencia en el reactor está en el intervalo 10 a 40 minutos, de preferencia en el intervalo 10 a 30 minutos, más preferible en el intervalo 10 a 25 minutos.

5 11. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la velocidad de flujo promedio en tuberías de proceso y/o a la entrada de la zona de conversión/reactor es al menos 0.2 m/s, de preferencia en el intervalo de 0.2-5 m/s, más preferido 0.5-3 m/s.

12. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones
10 precedentes, caracterizado porque además comprende recuperación de sustancias de la fracción residual restante y después de separación de la fracción que comprende un producto hidrocarburo líquido, y en donde la recuperación se realiza en uno o más evaporadores y condensadores, y en donde el primero de los evaporadores se adapta para realizar una técnica de recompresión de vapor,
15 incluyendo recompresión de vapor mecánica y/o recompresión térmica.

13. El proceso de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque los evaporadores se calientan por vapor y el vapor al menos se produce parcialmente por el proceso.

14. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones
20 12-13, caracterizado porque al menos el primer evaporador comprende cuando menos dos condensadores que operan a temperaturas de condensación decrecientes.

15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la temperatura de condensación del primer condensador está en el
25 intervalo 85-110°C, de preferencia en el intervalo 90-105°C y en donde la temperatura del último condensador es preseleccionada para condensar compuestos que tienen un punto de ebullición inferior al agua, tal como una temperatura de condensación en el intervalo 20-80°C, de preferencia una temperatura de condensación en el intervalo 30 a 70°C, tal como una temperatura
30 de condensación del último condensador en el intervalo 40-60°C.

16. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones

11-14, caracterizado porque las sustancias que se recuperan comprenden compuestos orgánicos solubles en agua y/o catalizador homogéneo en la forma de potasio y/o sodio, y las sustancias recuperadas al menos se recirculan parcialmente en una forma concentrada e introducen en la mezcla de alimentación.

17. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 11-16, caracterizado porque el factor de concentración definido como la proporción en masa de la fracción residual alimentada a la etapa de recuperación a la masa de concentrado es al menos 4, de preferencia la proporción en masa de la fracción residual que se alimenta a la etapa de recuperación a la base de concentrado es al menos 5, más preferiblemente la proporción en masa de la fracción residual alimentada a la etapa de recuperación a la masa de concentrado es al menos 7.

18. El proceso de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque la etapa de recuperación incluye un bioreactor para la producción de biomasa tal como algas y/o bacterias tal como cianobacterias.

19. El proceso de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque las algas y/o bacterias en la etapa de recuperación se concentran y reciclan a la mezcla de alimentación.

20. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el calentamiento para la conversión al menos se realiza parcialmente al introducir uno o más fluidos supercríticos, tal como fluido supercrítico sobrecalentado en la mezcla de alimentación.

21. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el calentamiento realizado para la conversión al menos se realiza parcialmente al introducir un agente oxidante en la mezcla de alimentación.

22. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 20-21, caracterizado porque la introducción de uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante, se realiza en una cámara de mezclado en forma de ciclón ubicada verticalmente y en donde la mezcla de alimentación se introduce al centro desde la parte superior con una proporción de velocidad lineal promedio en el tubo

de entrada a velocidad lineal promedio mínima de los fluidos en mezcla en la cámara de mezclado de al menos dos, y en donde el fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante se introduce en la cámara sustancialmente tangencial a la cámara de mezclado a una proporción de velocidad de al menos 4
5 y en donde la mezcla de alimentación parcial o totalmente convertida se retira de la cámara de mezclado en forma de ciclón desde el fondo.

23. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 20-21, caracterizado porque la introducción del uno o más fluido supercríticos y/o agente oxidante, se realiza en una cámara de mezclado que tiene una entrada de
10 forma cónica y una salida en forma cónica, las paredes de la entrada y salida de forma cónica tienen un ángulo respecto a la línea central de la cámara de mezclado máximo de 60°, y en donde la mezcla de alimentación se introduce desde la parte superior con una proporción de velocidad lineal promedio en la tubería de entrada a la velocidad lineal promedio mínima de los fluidos mezclados
15 en la cámara de mezclado de al menos 2, y en donde el fluido sobrecalentado supercrítico y/o agente oxidante se introduce en la cámara de mezclado con un ángulo α , en la dirección de flujo de al menos 20°, y en donde la proporción de velocidad lineal promedio del fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante es al menos 4, y en donde la mezcla de alimentación parcial o totalmente
20 convertida se retira de la cámara de mezclado desde el fondo.

24. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende mejora, en donde el producto hidrocarburo líquido de la separación se calienta a una temperatura en el intervalo de 350 a 600°C, a una presión en el intervalo de 0.5 a 30 bar, de esta manera
25 produciendo cuando menos una fracción de hidrocarburo líquido y/o al menos una fracción de residuo sólido y/o al menos una fracción de gas y/o al menos una fracción acuosa.

25. El proceso de conformidad con la reivindicación 24, caracterizado porque al menos parte de la fracción acuosa se recicla a la etapa de recuperación
30 y se mezcla con la fracción residual de la separación.

26. El proceso de conformidad con cualquiera de las

reivindicaciones 24-25, caracterizado porque la mejora por calentamiento se realiza en al menos 2 etapas.

27. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 24-26, caracterizado porque la temperatura en la primera etapa de calentamiento se mantiene por debajo de 200°C, de preferencia por debajo 180°C, más
5 preferible por debajo 160°C, más preferible por debajo 140°C y aún más preferible en el intervalo de 100 a 140°C.

28. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 26-27, caracterizado porque el calor para la primera etapa de evaporación se
10 recupera del enfriamiento y expansión de la mezcla de alimentación convertida.

29. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 26-28, caracterizado porque una fracción residual que comprende hidrocarburos líquidos y/o sólidos se retira de la primera etapa de calentamiento y alimenta a una segunda etapa de calentamiento, en donde se calienta a una temperatura de
15 hasta 600°C, de preferencia en el intervalo de 400 a 550°C, más preferible en el intervalo de 425-500°C.

30. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 24-29, caracterizado porque la presión se mantiene en el intervalo de 2.5 a 10 bar.

31. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones
20 29-30, caracterizado porque al menos una fracción de la fracción residual calentada comprende hidrocarburos líquidos y/o se alimenta a un fraccionador.

32. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 26-31, caracterizado porque la fracción evaporada se condensa y fracciona en dos o más etapas de condensación que tienen temperaturas de condensación
25 predefinidas y decrecientes.

33. El proceso de conformidad con la reivindicación 32, caracterizado porque la temperatura de salida de los hidrocarburos líquidos no condensados en la primera etapa de condensación está en el intervalo 340 a 400°C, de preferencia en el intervalo 350-390°C, más preferiblemente en el intervalo de 360 a 380°C.

30 34. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 32-33, caracterizado porque la temperatura de salida de la segunda etapa de

condensación está en el intervalo 120 a 300°C, de preferencia en el intervalo de 150 a 250°C.

35. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 32-34, caracterizado porque una fracción que no se condensa en la una o más etapas de condensación, comprende un gas combustible y en donde el gas se
5 somete a combustión para producir calor para calentamiento en el proceso.

36. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 32-35, caracterizado porque se emplea un medio de enfriamiento en la condensación, y el calor transferido al medio de enfriamiento se emplea para al
10 menos suministrar parcialmente el calor requerido en la conversión.

37. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la segunda etapa de calentamiento comprende dos o más recipientes o tambores que operan en un ciclo secuencial y en donde el residuo sólido se deja que acumule dentro de los recipientes o tambores por un
15 periodo predefinido.

38. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende al menos expansión parcial de la mezcla de alimentación convertida en una etapa de separación por evaporación instantánea, en donde la mezcla de alimentación convertida se separa en una fase
20 gas y una fase líquida, y en donde el CO₂ líquido se recupera de la fase gas.

39. El proceso de conformidad con la reivindicación 38, caracterizado porque la recuperación de CO₂ líquido incluye una expansión a una presión en el intervalo de 50 a 70 bar y una primera etapa de enfriamiento en la fase gas a una temperatura en el intervalo de 35 a 80°C, y una segunda etapa de enfriamiento de
25 la fase gas a una temperatura en el intervalo de 12 a 30°C.

40. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 38-39, caracterizado porque la expansión y enfriamiento comprenden primero enfriar la mezcla de alimentación convertida a presión de proceso a una temperatura en el intervalo de 100-200°C por intercambio térmico con una mezcla
30 de alimentación de ingreso y subsecuente expansión de la corriente de producto enfriada en una o más etapas, al menos una de las etapas de expansión

comprende una expansión en un separador por evaporación instantánea a una presión en el intervalo de 50 a 70 bar, de esta manera produciendo una fase gas y una fase líquida, y subsecuentemente enfriar la fase gas en un primer condensador a una temperatura en el intervalo de 35 a 80°C, y enfriar la fase gas del primer condensador a una temperatura en el intervalo de 12-30°C, de esta manera produciendo un condensado que comprende CO₂ líquido.

41. Un pretratamiento para proporcionar un material de alimentación para el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, el pretratamiento se caracteriza porque comprende:

- 10 - agregar al menos un material de alimentación con un tamaño de partículas máximo de 30 mm, y
- agregar un compuesto orgánico líquido en una cantidad de al menos 1% en peso.

42. El pretratamiento de conformidad con la reivindicación 41, caracterizado porque el material de alimentación agregado tiene un tamaño de partículas máximo de 15 mm, de preferencia 5 mm, más preferido de 1 mm, y aún más preferido de 0.5 mm.

43. El pretratamiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque además comprende una división o degradación de las partículas en el material de alimentación para obtener el tamaño de partículas máximo deseado.

44. El pretratamiento de conformidad con las reivindicaciones 41-43, caracterizado porque un compuesto orgánico líquido se agrega en una cantidad de al menos 5% en peso, de preferencia al menos 10% en peso, más preferido al menos 20% en peso.

45. El pretratamiento de conformidad con las reivindicaciones 41-44, caracterizado porque al menos un catalizador homogéneo se agrega en la forma de un compuesto de potasio y/o sodio para asegurar una concentración del total de potasio y/o sodio de al menos 0.5% en peso, de preferencia 1-10% en peso, más preferible en el intervalo de 2-5% en peso.

46. El pretratamiento de conformidad con cualquiera de las

reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la primera etapa de pretratamiento además comprende pulpado químico.

47. El pretratamiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque además comprende calentar la mezcla de alimentación a una temperatura de 50-200°C, de preferencia 90-160°C, a una presión de 1-20 bar, de preferencia 4-20 bar, para evitar ebullición.

48. El pretratamiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el pretratamiento tiene una duración de 5 minutos a 24 horas, de preferencia 10 minutos a 12 horas, más preferido 15 minutos a 6 horas y aún más preferido de 20 minutos a 3 horas.

49. El proceso de pretratamiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de sólidos secos del material carbonáceo es al menos 20% en peso tal como 25% en peso y de preferencia el contenido de sólidos secos de material carbonáceo es al menos 30% en peso tal como al menos 40% en peso.

50. El proceso de pretratamiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de sólidos secos del material carbonáceo está en el intervalo de 20 a 70% en peso y de preferencia en el intervalo de 30 a 60% en peso.

51. Un aparato para conversión continua de material carbonáceo contenido en uno o más materiales de alimentación en un producto hidrocarburo líquido, el material carbonáceo está en una mezcla de alimentación que incluye el material carbonáceo y uno o más fluidos, los fluidos incluyen agua, el aparato comprende:

- al menos una bomba de alimentación para alimentar la mezcla de alimentación en la zona de procesamiento;
- un dispositivo de presurización adaptado para someter a presión la mezcla de alimentación a una presión de 250-400 bar;
- un dispositivo de calentamiento adaptado para calentar la mezcla de alimentación a presión a una temperatura de 370-450°C;
- un dispositivo de conversión orientado verticalmente adaptado para

introducir la mezcla de alimentación a presión y calentada desde la parte superior y sostenerla por un tiempo de conversión de 10 a 40 minutos y para retirar la mezcla de alimentación convertida que se retira del fondo;

- un dispositivo de enfriamiento adaptado para enfriar la mezcla de alimentación tratada a una temperatura de 25-200°C;

- un dispositivo de expansión adaptado para reducir la presión de la mezcla de alimentación tratada a una presión de 1-70 bar, y

- un dispositivo de separación adaptado para separar un producto de hidrocarburo líquido de la mezcla de alimentación tratada y sucesivamente enfriada y sometida a expansión.

52. El aparato de conformidad con la reivindicación 51, caracterizado porque un aparato de pretratamiento se proporciona antes de la bomba de alimentación.

53. El aparato de conformidad con la reivindicación 52, caracterizado porque el aparato de pretratamiento comprende un dispositivo adaptado para dividir partículas al material de alimentación y mezclar el material de alimentación y el agua y el compuesto orgánico líquido a una mezcla de alimentación con las propiedades de la mezcla de alimentación especificada para el proceso.

54. El aparato de conformidad con la reivindicación 51, caracterizado porque se proporcionan medios para recircular una fracción que comprende compuestos orgánicos líquidos y agregar la fracción a la mezcla de alimentación antes del dispositivo de presurización.

55. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el dispositivo de conversión comprende un reactor orientado verticalmente que tiene una entrada de forma cónica para introducir la mezcla de alimentación en la parte superior y una salida en forma cónica en el fondo, y en donde el ángulo de las paredes de la entrada cónica a la línea central del reactor es inferior a 60°, y en donde el ángulo de las paredes en la salida cónica a la línea central del reactor es inferior a 30°.

56. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una cámara de mezclado en forma de ciclón

colocada verticalmente, se proporciona para la introducción del uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante se realiza en y, en donde una entrada tangencial a la cámara de mezclado se proporciona para introducir el fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante en la cámara y una salida de fondo se proporciona para retirar la mezcla de alimentación totalmente convertida desde la cámara de mezclado en forma de ciclón.

57. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una cámara de mezclado que tiene un entrada de forma cónica y una salida de forma cónica, se proporciona para la introducción del uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante, las paredes de la entrada y salida de forma cónica tienen ángulo respecto a la línea central de la cámara de mezclado máximo de 60° , y en donde una entrada se proporciona con un ángulo α , en la dirección del flujo de al menos 20° para la introducción del fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante en la cámara de mezclado y en donde una salida se proporciona en el fondo para retirar la mezcla de alimentación parcial o completamente convertida de la cámara de mezclado.

58. El aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque medios se proporcionan para calentar el producto hidrocarburo líquido desde la separación a una temperatura en el intervalo de 350 a 600°C , y una presión el intervalo de 0.5 a 30 bar, de esta manera produciendo cuando menos una fracción de hidrocarburos líquidos y/o al menos una fracción de residuos sólidos y/o al menos una fracción de gas y/o al menos una fracción acuosa.

59. El reactor de conversión, para utilizar en un aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el reactor de conversión se adapta para estar orientado verticalmente y además tiene un entrada de forma cónica para introducir la mezcla de alimentación en la parte superior y una salida de forma cónica en el fondo, y en donde el ángulo de las paredes de la entrada cónica a la línea central del reactor está por debajo de 60° , y en donde el ángulo de las paredes de la salida cónica a la línea central del reactor es inferior a 30° .

60. Un dispositivo de mezclado para utilizar en un aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una cámara de mezclado en forma de ciclón adaptada para colocarse verticalmente, se proporciona para la introducción del uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante se realiza en, y en donde una entrada tangencial a la cámara de mezclado se proporciona para introducir el fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante en la cámara de mezclado y una salida de fondo se proporciona para retirar la mezcla de alimentación totalmente convertida desde la cámara de mezclado en forma de ciclón.

61. El dispositivo de mezclado para un aparato de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se proporciona una cámara de mezclado que tiene un entrada de forma cónica para la introducción de uno o más fluidos supercríticos y/o agente oxidante, y una salida de forma cónica, las paredes de la entrada y salida de forma cónica tienen ángulo a la línea central de la cámara de mezclado máximo de 60° , y en donde se proporciona una entrada con un ángulo α , en la dirección del flujo de al menos 20° para la introducción de fluido supercrítico sobrecalentado y/o agente oxidante en la cámara de mezclado, y en donde se proporciona una salida en el fondo para retirar la mezcla de alimentación parcial o totalmente convertida desde la cámara de mezclado.

62. Una mezcla de alimentación para utilizar en un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, la mezcla de alimentación comprende un material de alimentación con un tamaño de partículas máximo de 30 mm, agua y al menos un compuesto orgánico líquido, en donde la concentración del compuesto orgánico líquido como mínimo contenido en la mezcla de alimentación es al menos 1% en peso, de preferencia al menos 5% en peso, más preferido al menos 10% en peso y aún más preferido al menos 20% en peso.

63. La mezcla de alimentación de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la mezcla de alimentación proporcionada contiene cuando menos un catalizador homogéneo en la forma de

un compuesto de potasio y/o sodio para asegurar una concentración total de potasio y sodio de al menos 0.5% en peso, de preferencia 1-10% en peso, más preferible en el intervalo de 2-5% en peso.

64. La mezcla de alimentación de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la proporción en peso de uno o más compuestos orgánicos líquidos al peso seco de material carbonáceo en la mezcla de alimentación está en el intervalo de 0.1 a 2.0.

65. La mezcla de alimentación de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la mezcla de alimentación comprende un contenido de sólidos secos del material carbonáceo está en el intervalo de 20-70% en peso, de preferencia 30-60% en peso.

66. La mezcla de alimentación de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la mezcla de alimentación comprende partículas con un diámetro máximo de 15 mm, ventajosamente con un diámetro máximo de 5 mm, de preferencia de 1 mm, más preferido de 0.5.

67. La mezcla de alimentación de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la mezcla de alimentación comprende material carbonáceo de al menos dos materiales de alimentación diferentes.

P A T E N T S

CESION

El (los) suscrito (s)

en consideración al pago de la suma de
(.....), que he(mos)
recibido, por el presente documento cedo
(cedemos) a

una compañía constituida de conformidad con las
leyes de

con oficinas en

todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada

EL CESIONARIO firma también el presente y
declara que acepta dicha cesión

Dado y firmado hoy

en

ASSIGNMENT

The undersigned

Steen B. Iversen

in consideration of the sum of 10 USD
(Ten USD), the receipt of which is hereby
acknowledged, by these presents do sell, assign and
transfer unto

Steeper Energy ApS

a corporation organized under the laws of Denmark

having a place of business at

Goengehusvej 117
DK-2950 Vedbaek
Denmark

all rights and title to the invention related to "Process
and apparatus for producing liquid hydrocarbon"
(PCT/DK2012/000071)

THE ASSIGNEE signs these presents and declares
that accepts the aforesaid assignment

Given and signed this Dec. 4. 2013

in Vedbaek


Inventors Steen B. Iversen


Assignee Steen B. Iversen

CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A – 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
castellanos@castellanosyco.co



- (51) International Patent Classification:
C10G 1/02 (2006.01) C10G 1/10 (2006.01)
C10G 1/06 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/DK2012/000071
- (22) International Filing Date:
11 June 2012 (11.06.2012)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
2011902293 10 June 2011 (10.06.2011) AU
PA 2011 00444 11 June 2011 (11.06.2011) DK
- (71) Applicant (for all designated States except US): STEEP-
ER ENERGY APS [DK/DK]; Gøngehusvej 117, DK-
2950 Vedbæk (DK).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): IVERSEN, Steen,
Brummerstedt [DK/DK]; Gøngehuvej 117, DK-2950
Vedbæk (DK).
- (74) Agent: CHRISTENSEN, Mikael, T.; Fjorddalen 31, DK-
8960 Randers SOE (DK).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,

[Continued on next page]

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING LIQUID HYDROCARBONS

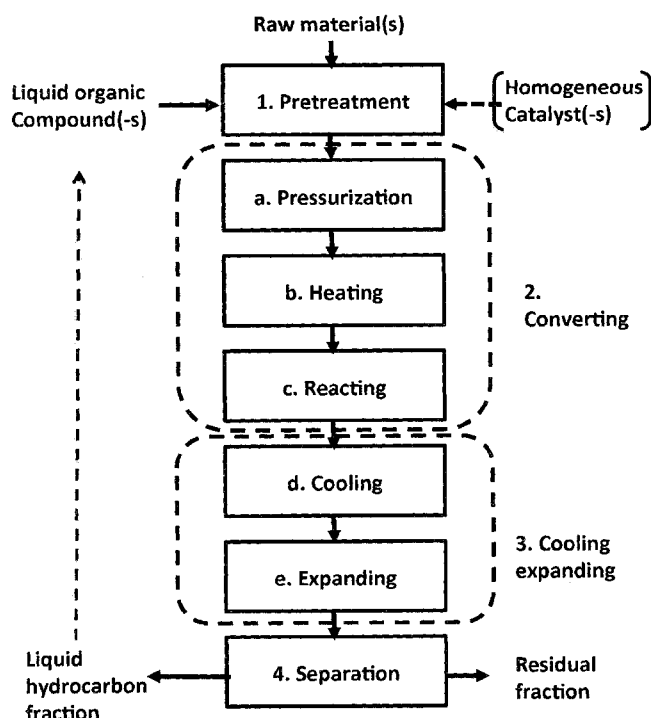


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a continuous process for converting carbonaceous material contained in one or more feedstocks into a liquid hydrocarbon product, said feedstocks including the carbonaceous material being in a feed mixture including one or more fluids, said fluids including water and further liquid organic compounds at least partly produced by the process in a concentration of at least 1% by weight, where the process comprises converting at least part of the carbonaceous material by pressurising the feed mixture to a pressure in the range 250-400 bar; heating the feed mixture to a temperature in the range 370-450 °C, and maintaining said pressurized and heated feed mixture in the desired pressure and temperature ranges in a reaction zone for a pre-defined time; cooling the feed mixture to a temperature in the range 25-200 °C and expanding the feed mixture to a pressure in the range of 1-70 bar, thereby causing the carbonaceous material to be converted to a liquid hydrocarbon product and separating from the converted feed mixture a fraction comprising liquid hydrocarbon product.



UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))*

PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING LIQUID HYDROCARBON

Field of the invention

The present invention relates to the field of producing liquid hydrocarbons from carbonaceous materials. In particular, it relates to an improved process and apparatus for doing so in an efficient, economical and environmentally sustainable way.

Background of the invention

The world is facing fluctuations in crude oil prices as well as challenges to energy security, economic stability and growth. Further environmental concerns related to climate change due to the 'greenhouse effect' is coming more and more in focus. Furthermore a number of conventional energy sources such as oil are being depleted. This calls for a more efficient and sustainable use of resources, including non-conventional and alternative resources.

Hence, there is a large and increasing global interest in new technologies for the production of liquid hydrocarbons from low value abundant resources such as lignite, peat, biomass, residues and waste. A general characteristic of such low value resources is that they typically have high moisture content, an oxygen content on a dry ash free basis in the range 20-60 %, and an ash content ranging from a few percent to more than 50 % by weight, which results in a low heating value as received.

Technologies for production nonconventional liquid hydrocarbons are known e.g. production of liquid hydrocarbons from coal has been known for more than 150 years. Pyrolysis or high temperature carbonization is another well known route for production of liquid hydrocarbons from solid fuel. Depending on the specific process the input stream may be heated to a temperature in the range 450 to 1000 °C in the absence of oxygen, driving off the volatile compounds and leaving a coke product. The hydrocarbon yields can be wide varying and ranges from 10 to 75 % depending on the volatile content of the specific input streams and process conditions. In general fast heating (fast pyrolysis) and short

residence time provides the highest yields. However, pyrolysis is limited to dry input streams e.g. moisture contents up to approximately 10 % by weight. Further as only very limited conversion of the liquid hydrocarbon produced occurs during processing, the liquid hydrocarbons produced have a high oxygen and water content, and the liquid hydrocarbons produced consequently have a low heating value. Further, the liquid hydrocarbons are not mixable with petrodiesel and petrocruide, and are corrosive and susceptible to polymerization which makes long term storage difficult. This limits the direct use of such pyrolytic hydrocarbon liquids. Upgrading of pyrolytic hydrocarbons may be performed by hydrodeoxygenation or by addition of hydrogen during the pyrolysis process. However, though such hydrogenation processes are technically feasible, they will add significantly to the production costs as no oxygen is removed by the pyrolysis, and production of hydrogen is relatively expensive.

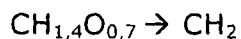
15

Indirect liquefaction of coal by first producing a syngas by thermal gasification and subsequent conversion into liquid hydrocarbons by the Fischer-Tropsch route has been practiced by Sasol in South Africa since the 1950's. Shell and ExxonMobil has developed similar technologies for production of liquid hydrocarbons from natural gas. Indirect gasification is characterized by being very capital intensive and having relatively low efficiencies. Typically the energy efficiency for conversion from coal to liquid hydrocarbons is in the range 30-50 %.

25 Production of liquid hydrocarbons by dissolution of coal in a solvent in the presence of high hydrogen pressures and iron catalysts to produce high boiling liquids is known as the Bergius, Pott Broche or I.G. Farben process and was used to produce gasoline during the Second World War Common features are dissolution of a high proportion of coal in a solvent at elevated temperature, followed by hydro-cracking of the dissolved coal with hydrogen and a catalyst. The processes differ in the number of stages, process conditions and specific catalysts applied.

30

The production of liquid hydrocarbons from feedstock other than coal is also being conducted by the pyrolysis, indirect and direct liquefaction techniques described above. However, common for all of them is that they all require relatively dry input streams. A fundamental issue is difference in the stoichiometry of the input stream and liquid hydrocarbon fuels. For example dry wood may be represented by the formula $\text{CH}_{1,4}\text{O}_{0,7}$, whereas liquid hydrocarbon fuels may be represented by the formula CH_2 :



This fundamentals result in an indispensable need for hydrogen addition and/or removal of carbon during the processing for adaption of the H/C ratio and removal of oxygen. Removal of carbon as char and CO_2 reduces the maximum obtainable yields of the desired hydrocarbons, whereas production of hydrogen is relatively expensive and adds significantly to the complexity and reduces the efficiency of such processes. Hence to be viable such processes require a very large scale and thereby become very capital intensive (UK DTI, Coal Liquefaction, Cleaner Coal Programme, Technology Status Report 010, October 1999).

Hence, there is a large interest in developing improved production techniques for liquid hydrocarbons not suffering from the drawbacks described above. Conversion of the feedstock in pressurized water at elevated temperatures is a route which has attracted significant attention over recent decades. Such techniques are generally called hydrothermal processing, and generally convert the feedstock into liquid hydrocarbon product, a char product, a water phase comprising water soluble organics, a gas and a mineral product.

An advantage of hydrothermal processing is that water is kept under pressure so that it is maintained in its liquid and/or supercritical state which means that no phase transition into steam occurs during processing. Hence, the energy loss, in the form of latent heat of evaporation, need not be supplied, and thus energy consuming processes such as evaporation or distillation are eliminated. This renders such processes very energy efficient particularly for wet input streams.

Water, in the vicinity of its critical point (374 °C, 221 bar) obtains physical properties which are very different from water at ambient conditions e.g. the dissociation product of water is more than three orders of magnitude higher, it changes its polarity from a polar solvent to a non-polar solvent, interphase
5 mass and heat transfer resistances are significantly reduced and mass- and heat transfer rates are therefore enhanced.

Due to these properties of water in the vicinity of its critical point, water may serve both as a reaction medium, a catalyst for acid and base catalyzed reactions and as a reactant and source of hydrogen in the conversion process.

10 Hence hydrothermal processing holds the potential to reduce the oxygen content of wet oxygenated feedstock with lower parasitic energy losses and with less hydrogen required due to formation of hydrogen in situ.

An excellent review of the state of the art of such hydrothermal processes and characteristic chemical reactions for conversion of organic macromolecules is
15 given in A. Peterson et al, "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies, Energy Environ. Sci., 2008, 1, 32-65.

Deoxygenation goes through dehydration, decarboxylation and hydrogenation reactions. However, the reaction pathways are complex and are to a large
20 extent unknown except for simple molecules. Carbonaceous macromolecules may undergo various reactions including hydrolysis, dehydration, decarboxylation, steam reforming, water gas shift, steam cracking, Boudouard reaction, hydrogenation, methanation, Fischer-Tropsch, aldol condensation, esterification, methanol synthesis etc. The rate of the individual reactions and
25 the extent to which conversion proceeds via specific reaction pathways depends on a number of factors.

Processes differ in the specific operating conditions and process design and layout being applied e.g. the feedstock, the dry solid content in the feed, the ash content of the feed, the operating pressure and temperature, the pH, the
30 catalysts and other additives present in different parts of the process, the residence time in the different parts of the process, the heat integration, the

separation techniques applied including further product handling and upgrading etc.

These factors all influence the distribution, yields and quality of the products produced i.e. the amount and quality of liquid hydrocarbons, the amount and
5 quality of char, the amount of organics contained in the water phase, and the amount and quality of gas, and the amount and quality of mineral product. Further they influence the overall efficiency of the process i.e. the parasitic energy loss and overall energy recovery in desired product(s), amount of consumables used, the robustness and complexity the process as well as the
10 overall process economics.

Several hydrothermal conversion processes of biomass and other carbonaceous macromolecules are in the development or demonstration including hydrothermal processes producing char or a solid residue as main product, thermal wet gasification, catalytic gasification and hydrothermal liquefaction to
15 produce liquid hydrocarbons..

Processes for production of coke/char product by supercritical hydrothermal dewatering and/or partly depolymerization have been developed. Examples of hydrothermal processes being commercialized are the Slurycarb process by Enertech (N.L. Dickinson, WO95/014850, www.enertech.com), the K-fuel
20 process by Evergreen Energy (R.F. Hogsett, EP2,287,279, www.evergreen.com), and the JGC Coal Fuel process by JGC Corporation (M. Tsurui et al, US6,132,478, www.jgc.co.jp/enindex.html). Common to these processes are is the aim to produce a partly depolymerized char product as the main product and that they operate at relatively low pressure (50-150 Bar) and
25 temperature (200-300°C).

Thermal wet gasification aims at producing gas by thermal decomposition without applying a heterogeneous catalyst. Typically such processes operate at temperatures in the range 500-700 °C, and pressures above the critical pressure of water. Corrosion is severe at these conditions, and places very high
30 demands on the materials of construction (A. Peterson et al, 2008). Hence, a considerable interest is directed to gasification processes applying a heterogeneous catalyst to decrease the temperature required for said

gasification to proceed with reasonable rate and yield (A. Peterson et al, 2008; M. Osada et al, 2006; F. Vogel et al, US2009/0126274; D.C. Elliott et al, WO2009/099684). Catalytic gasification may proceed at operating temperatures in the range 400 to 500 °C. However, the use of heterogeneous catalysts requires efficient removal of suspended particles prior to contact with said heterogeneous catalyst to avoid clogging of the reactor (A. Peterson et al, 2008; F. Vogel et al; US2009/0126274; D.C. Elliott et al, WO2009/099684). Progress is being made in this direction (F. Vogel et al; US2009/0126274; D.C. Elliott et al, WO2009/099684) No hydrothermal gasification plant has yet been commercialized (A. Peterson et al, 2008).

Hydrothermal processes for production of liquid hydrocarbons from carbonaceous materials are generally performed at a pressure sufficient to avoid vaporization of the fluid, and at lower temperatures than hydrothermal gasification processes, to maximize yield of liquid hydrocarbon products. Typically the pressure is in the range 40 to 200 bar and the temperature in the range 200 to 370 °C (A. Peterson, 2008). Some of the most significant prior processes are described below.

Shell developed the so-called HTU process for production hydrocarbon containing liquids from biomass (Annee et al, EP 0,204,354). The process converts biomass products such as wood at temperatures in the range 300 to 380 °C and a pressure above the boiling point of water, preferably in the range 150 to 250 bar and residence times from 3 to 10 minutes. No catalyst was used in the process. Heating was performed by a combination of indirect heating and heating by direct steam injection. An oil yield of 30-50 % calculated as the ratio of the mass of oil to the mass of dry biomass feed was obtained from wood chips as well as char (carbon) in an amount of 10 to 22 % by weight, 20-25 % gas by weight and 20-23 % water and water-solubles by weight. The oil produced contained up to 20 % oxygen by weight. An embodiment comprises recycling a substantially aqueous liquid to a pretreatment step to increase the thermal efficiency and reduce water consumption.

A further development of the above HTU process is disclosed by Van de Beld et al in US 7,262,331. The further development include pressurizing the feedstock

to preferably 130 to 180 bar, heating to a temperature in the range 180-280 °C and maintaining it at these conditions in a period up to 60 minutes to produce a reaction mixture, which is further heated to a temperature in the range 280 to 350 °C over a period of up to 60 minutes. An option includes separation of a liquid fraction containing fermentable compounds from the mixture prior to heating to the reaction temperature. Heating is performed by a combination of indirect heating, direct injection of steam, direct injection of a preheated CO₂ containing gas and/or an oxygen containing gas. The process results in a liquid hydrocarbon crude with an oxygen content of 10-25 % by weight, a mineral fraction 0.5-10 % by weight, and with about 50 % of the liquid hydrocarbons boiling above 450 °C. The heavy fraction has an oxygen content of 10-20 % by weight and mineral content of 0.5 to 25 % by weight, and the light fraction has an oxygen content of 5 to 25 % and a mineral content of less than 0.5 % by weight.

Yokoyama et al (US 4,935,567) discloses a process for producing a liquid hydrocarbon product from cellulosic biomass such as wood by treatment of the biomass by conversion of the biomass at a pressure of 3 to 100 atm and a temperature from 250 °C to 400 °C (372 to 378 °C preferred) in the presence of a neutral oxygen-containing organic liquid in the form of alcohols, ketones, ethers, esters and mixtures thereof. A particularly preferred embodiment is when said neutral oxygen-containing organic liquid is acetone. The oxygen containing liquid is claimed to accelerate the reactions and makes it easy to separate the liquefied product from the reaction mixture. Another embodiment include the use of an alkaline catalyst in a concentration of 1 to 10 % by weight of the dry biomass. The alkaline catalyst may be used in an amount so that the reaction mixture has a pH in the range 10-14 and preferably in the range 10-12. The dry solid content of the biomass is preferably in the range 5 to 20 % by weight (5-20 parts). The product was separated by decanting (oil phase heavier than water), and subsequent distillation to distill off water. The liquefied hydrogen products produced had calorific values between 24.5 MJ/Kg and 35.5 MJ/kg and contained 14-31 % oxygen by weight. Most of the oils solidified at room temperature and were not considered to be stable at room temperature. An experiment conducted at 375 °C produced oil that didn't solidify at room

temperature. Though the patent discloses some parts which may be attractive, the yields achieved are considered as very low i.e. 20-25 % of the dry biomass weight. The oxygen content of the produced liquid hydrocarbon product is considered to be high despite the relatively high calorific values. Further be
5 noticed that the pressure being applied is not high enough to ensure that the fluid mixture is in a single phase. Assuming that the fluid mixture comprises pure water, the fluid will be on a vapor phase in the whole temperature range from 200 to 400 °C, and at 100 atm the fluid will be on a liquid form up to 312 °C, and on a vapor form from 312 to 400 °C. This is considered insufficient
10 according to the present invention.

Humfreys (WO2009/015409) discloses a process for converting organic matter such as lignite or brown coal, lignin, cellulose, hemicellulose, organic waste, plastic or a generic polymer into products including mixing it with a supercritical liquid comprising one or more of the group consisting of water, methanol, and
15 ethanol at a pressure greater than 220 bar (up to more than 300 bar) and temperatures in the range 350 to 420 °C. The products produced by the process include heavy oil petroleum fractions referred to as oil, asphaltenes and pre-asphaltenes, and also yielding residual char, gas (mostly carbon dioxide) and produced water as the main products. The process disclosed is in many
20 ways very similar to the HTU process described above in relation to the disclosures by Annee et al and Van de Beld et al with major differences being the presence of methanol and/or ethanol in the fluid and/or operation at higher pressures and/or temperatures.

Iversen et al (WO2006/1170002A3) discloses a catalytic process, wherein
25 organic material is converted into converted into hydrocarbon fuels with high efficiency. In this process, organic matter such as biomass, waste and sludges is converted by pressurizing said organic matter to a pressure of at least 225 bar, and heating said fluid comprising said organic matter to a temperature of at least 200 °C in the presence of a homogeneous catalyst (comprising at least
30 one compound of an element of group IA of the periodic table of elements, such as at least one compound of potassium and/or sodium), and subsequently contacting the fluid containing organic material with a heterogeneous catalyst

(comprising a compound of at least one element of group IVB of the periodic table such as zirconia and/or titania and/or alpha alumina at a temperature of up to 374 °C, while maintaining the fluid at a pH of least 7. In a preferred embodiment described, the heating is performed in a sequential manner, and
5 the hot effluent from the heterogeneous reactor, containing reaction products and/or intermediate reaction products, is at least partly recycled and mixed with the feed mixture after heating to more than 200 °C. The combined fluid of the incoming feed mixture and re--circulated reactor effluent is further heated to reactor temperature in a trimheater. Accompanying examples indicate up to
10 40 % of the carbon and up to 76 % of the energy contained in the feed being recovered as a liquid hydrocarbon (oil).

Despite that hydrothermal technologies have many potential benefits over conventional methods of processing biomass and other organic macromolecules to useful fuels and chemicals, the fact remains that these technologies have yet
15 not been being widely commercialized (A. Peterson et al, 2008).

There are a number of challenges that may be addressed to improve the effectiveness of processing. These include:

- Gasification processes operating without a heterogeneous catalyst at temperatures in the in the range 450-700 °C, demand specialized
20 materials to withstand the high temperature and corrosive environment at these conditions (e.g. A. Peterson et al, 2008).
- Effective and economically viable processes demand a feedstock at high dry solid loading e.g. at least 20 % by weight. Size reducing and feeding of such feedstock is difficult as it may have a solid appearance and high
25 viscosity, particularly for fibrous materials, and may block orifices and contra valves in pumps. Inadequate pretreatment and/or homogenization and/or pump design has limited a number of processes to operate at low dry solids content, which challenges the economy of such processes (e.g. A. Peterson et al, 2008; M. Osada et al, 2006).
- 30 • Some feedstock contains high amount of salts and inorganics that can lead to precipitation, fouling and plugging of pipes, heat transfer surfaces, reactors and other process equipment if not properly managed (e.g. A.

Peterson et al, 2008; Osada, et al, 2006).

- Processes applying heterogeneous catalysts for production of syngas or syncrudes are applied in a number of processes to lower the operating temperature and/or increase the yield of desired product. The success of these processes has been varying. A number of processes have been developed wherein inadequate catalysts which do not withstand hydrothermal processing conditions have been applied. Further the application of such heterogeneous catalysts are prone to clogging of reactors and catalysts pores if not properly designed for high loads of impurities and/or efficient removal of suspended particles prior to said catalytic reactors is performed (A.Peterson et al, 2008, Vogel et al, US2009/0126274A1, Elliott et al, WO2009/099684A3).
- Processes are susceptible to formation of tar and chars if process steps and operating conditions are not selected properly. The formation of tars and char may result in increased fouling and result in a less efficient process due to formation of solid residues instead of desired products (Vogel et al, US US2009/0126274A1).
- Some feedstocks such as lignite, sub-bituminous coals and high-lignin containing biomasses are susceptible to tar and char formation, and often produce significant amount of solid residues.
- Water soluble organic compounds in prior art hydrothermal processes for liquid hydrocarbon production can comprise 5 to 70 % of the carbon and 10 to 60 % of the energy contained in said carbonaceous material being fed to the process, depending of the specific carbonaceous material and/or combination of carbonaceous materials being converted, specific process steps and process parameters for said hydrothermal conversion process (e.g. Hammerschmidt et al, 2011). Besides representing a process loss reducing the yield of desired products, such water soluble organic products may be considered as pollutants that increases the treatment and purification requirements of the water effluent.
- Homogeneous catalysts such as potassium and sodium are well known to enhance the degradation and conversion of organic macromolecules in the feed mixture and suppress formation of coke and char for both gasification

and liquefaction processes (A. Peterson, 2008; S. Karagöz et al, 2006; T. Bhaskar et al, 2006; Hammerschmidt, 2011). However, such homogeneous catalysts are relatively expensive, and must be recovered or reused in order to achieve an economically viable process (A. Peterson et al; 2008).

Hence an improved process and apparatus for production of liquid hydrocarbons as the main product and not suffering from the problems and disadvantages from the prior art is advantageous and desirable.

Accordingly, it is an object of the invention to provide an improved process for the production of liquid hydrocarbon, and further to provide an improved apparatus for the production of liquid hydrocarbon.

15 **Summary of the invention**

According to the invention the objective of the invention has been achieved by means of a continuous process for converting carbonaceous material contained in one or more feedstocks into a liquid hydrocarbon product, said feedstocks including the carbonaceous material being in a feed mixture including one or more fluids, said fluids including water and further liquid organic compounds at least partly produced by the process in a concentration of at least 1% by weight, the process comprising:

- converting at least part of the carbonaceous material by:
 - pressurising the feed mixture to a pressure in the range 250-400 bar
 - heating the feed mixture to a temperature in the range 370-450 °C, and
 - maintaining said pressurized and heated feed mixture in the desired pressure and temperature ranges in a reaction zone for a predefined time;
- cooling the feed mixture to a temperature in the range 25-200 °C and
- expanding the feed mixture to a pressure in the range of 1-70 bar,

thereby causing the carbonaceous material to be converted to a liquid hydrocarbon product; and

- separating a fraction comprising liquid hydrocarbon product.

- 5 By performing the process with the parameters specified a more effective process has been achieved and hence a more competitive hydrocarbon product may be achieved.

Preferably the concentration of said at least one liquid organic compound
10 contained in the feed mixture is at least 5 % by weight, preferably at least 10% by weight, more preferred at least 20% by weight.

Said at least one organic compound being added in a concentration of at least 1 % by weight may comprise a range of different compounds including alcohols and polyalcohols, ketones, carboxylic acids, amino acids, aldehydes, ethers,
15 esters, amines, amides, pyroles, indoles, catecols, phenols, piperidone, cyclopentanones, cyclopentenones, toluene, phenolic acids such as ferulic acid, benzoic acid, flavonoids such as flavones, flavenols, coumaric acid and/or cinnamic acid, hydroxycinnamic acid derivates, lignin monomers (monolignols) such as p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol and/or sinapyl alcohol and other
20 phenol derivatives such as polyphenols, monomeric and oligomeric alkylated phenols, cresol, catecols, thymol alkoxy phenols, alkylated cyclohexanes, alkylated cyclopentanes, toluene, mono- and polynuclear aromatic compounds such as substituted aromatics, quinone and benzon quinones, anthrax quinone, phenanthrene quinone, acenaphthene quinone, chrysene quinone,
25 diphenoquinone, stilbene quinone, naphodiquinones, tetraline, naphthenes, preasphaltenes, asphaltenes, polyaromatics, fatty acids, lipids, fat, waxes, paraffins, alkanes, alkenes and combinations thereof.

A carbonaceous material, in the present context, means a carbon-containing
30 material. Said carbonaceous material should be interpreted in broad terms and may be contained in one or more feedstock such as ancient biomass (for example: lignite and peat), lignin, cellulosic materials such as biomass and wastes including plastics (man made polymers). The carbonaceous may be in a

solid form, have a substantially solid appearance, or be suspended, dissolved and/or slurried in a fluid such as sludge or even be in a liquid form.

Carbonaceous materials according to the present invention are further exemplified in the further description and accompanying examples and claims.

5

Liquid hydrocarbon product, in the present context, means a fuel such as an oil or oil-like substance, fuel additives, and other commercially useful hydrocarbon products and chemicals. The liquid hydrocarbon product may be a crude that may be further upgraded and/or refined. The liquid hydrocarbon product may
10 contain oxygen and/or water and/or ash.

The effect of the presence of said one or more liquid organic compounds at the pressure and temperatures during the second step of conversion are believed to be multifunctional. They may work as a stabilizer and/or dispersant assisting
15 in homogenizing the feed mixture such as lowering the viscosity and/or decreasing sedimentation and/or precipitation during said conversion process. They may further act as a solvent assisting in dissolving and/or extracting said carbonaceous material thereby lowering the viscosity of said feed mixture and/or enhancing the conversion towards desired products. Furthermore they
20 may act as radical scavengers suppressing polymerization reactions such as tar and char formation and/or as hydrogen donors during said conversion process thereby increasing the yield and quality of the desired liquid hydrocarbon products. In addition to this, said one or more organic liquid compounds may function as reactants that may be consumed and/or involved in said conversion
25 process.

In a preferred embodiment the weight ratio of the concentration of said one or more liquid organic compounds to the weight of dry solid carbonaceous material in said feed mixture is at least 0.01 such as a weight ratio of at least
30 0.025, and preferably said weight ratio is at least 0.05 such as at least 0.1 or at least 0.2, and preferably the ratio of the weight of said at least one organic compounds to the weight of dry solid carbonaceous material in said feed mixture is in the range 0,05 to 2, such as in the range 0.1 to 0.15 or in the

range 0.10 to 1.0 and even more preferably the ratio of the weight of said one or more organic compounds to the weight of dry solid carbonaceous material in said feed mixture is in the range 0.15 to 0.75 such as in the range 0.2 to 0.5.

- 5 Preferably the feed mixture provided contains at least one homogeneous catalyst in the form of a compound of potassium and/or sodium so as to ensure a total concentration of potassium and sodium of at least 0.5 % by weight, preferably 1-10 % by weight, more preferably in the range 2-5 % by weight. Said at least one homogeneous catalyst in the form of potassium and/or
- 10 sodium, and the pre-treating may include controlling the concentration of said at least one homogeneous catalyst by measuring the content and adjusting the concentration by adding potassium and/or sodium in the form of a salt or solution. Suitable forms of potassium and sodium include potassium hydroxide, sodium hydroxide, potassium carbonate, sodium carbonate, potassium
- 15 bicarbonate and sodium bicarbonate. Further in many applications according to the present invention said at least one homogeneous catalyst may be least partly contained in said one or more feedstock, and said controlling of the concentration of said at least one homogeneous catalyst may involve mixing a feedstock having a high concentration of potassium and sodium with a
- 20 feedstock having a low concentration of said homogeneous catalyst in the form of potassium and/or sodium.

The concentration of said at least one homogeneous catalyst is according to the present invention at least 0,5 % by weight, and preferably the concentration of

25 said at least one homogeneous catalyst is at least 1 % by weight and even more preferably the concentration of said at least one homogeneous catalyst in the form of potassium and/or sodium is in the range 1 to 10 % by weight such as in the range 1 to 5 % by weight and most preferably in the range 1 to 3 % by weight such as in the range 1,5 to 2,5 % by weight.

30

Preferably the ratio of weight of said one or more liquid organic compounds to the dry weight of carbonaceous material in said feed mixture is in the range 0.1

to 2.0, preferably in the range 0.15 to 1.0, more preferably in the range 0.2-0.5.

Preferably the pressure during said conversion step is in the range 275 to 350
5 bar, preferably 290 to 330 bar, more preferably in the range 300 to 325 bar.
Preferably the temperature during said conversion step is in the range 380 to
430 °C, preferably 385 to 430 °C, more preferred in the range 390 to 430 °C
such as in the range 400 to 430 °C. The combination of operating pressure and
temperature, the presence of one or more liquid organic compounds and
10 optionally at least one homogeneous catalyst in the form of potassium and/or
sodium according to preferred embodiments of the first aspect of present
invention results in a number of advantages related processing of a broad
range of carbonaceous material including difficult materials such as feedstock
having a high content aromatics such lignite, sub-bituminous coal, peat and
15 lignin.

Preferably the feed mixture at entry temperature is pressurized essentially to
the desired process pressure before heating to process temperature is initiated.

20 Preferably the pH during said conversion is above 7, preferably in the range 8
to 12, and more preferably 8-10, where the pH of the feed mixture is measured
during and/or after the conversion and when the pH measurement is outside
the preferred range, the composition of the feed mixture is altered to correct
the pH in the conversion.

25

Preferably the heating of the feed mixture is taking place at a rate of at least
50 °C/min, preferably 75 °C/min, more preferred 100 °C/min and even more
preferred 150 °C/min in the temperature range 140-300 °C.

30 Preferably the residence time in said reactor is in the range 10 to 40 minutes,
preferably in the range 10 to 30 minutes, more preferably in the range 10 to 25
minutes.

Preferably the average flow velocity in pipes in the process and/or at the entry of the conversion zone/reactor, is at least 0,2 m/s, preferably in the range 0,2-5 m/s, more preferred 0,5-3 m/s.

- 5 Preferably the process comprises recovery of substances from the residual fraction remaining after separation of said fraction comprising a liquid hydrocarbon product, and wherein said recovery is performed in one or more evaporators and condensers, and wherein the first of said evaporators is adapted to perform a vapour recompression technique, including mechanical
- 10 vapour recompression and/or thermal recompression.

Preferably said evaporators are heated by steam and said steam is at least partly produced by the process.

- 15 Preferably at least the first evaporator comprises at least two condensers operating decreasing condensation temperatures.

- Preferably the condensation temperature of first condenser is in the range 85-110 °C, preferably in the range 90-105 °C and wherein the temperature of the
- 20 last condenser is preselected so as to condense compounds having a boiling point lower than water, such as a condensation temperature in the range 20-80 °C, preferably a condensation temperature in the range 30 to 70 °C, such as a condensation temperature of the last condenser in the range 40-60 °C.

- 25 Preferably said substances being recovered comprise water soluble organics and/or homogeneous catalyst in the form of potassium and/or sodium, and said recovered substances are at least partly recirculated in a concentrated form and introduced into said feed mixture.
- 30 Preferably the concentration factor, as defined as the mass ratio of the residual fraction fed to said recovery step to the mass of concentrate, is at least 4, preferably the mass ratio of the residual fraction fed to said recovery step to the mass of concentrate is at least 5, more preferably the mass ratio of the

residual fraction fed to said recovery step to the mass of concentrate is at least 7.

Preferably said recovery step includes a bioreactor for the production of
5 biomass such as algae and/or bacteria such as cyano bacteria.

Preferably said algae and/or bacteria in said recovery step are concentrated and recycled to the feed mixture.

10 Preferably the heating for the conversion is at least partly performed by introducing one or more supercritical fluids, such as a superheated supercritical fluid, into said feed mixture.

Preferably the heating performed for the conversion is at least partly performed
15 by introducing an oxidizing agent into said feed feed mixture.

Preferably the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent is performed in a vertically positioned cyclone shaped mixing chamber, and wherein the feed mixture is introduced in the center from top
20 with a ratio of the average linear velocity in the inlet pipe to the minimum average linear velocity of the mixed fluids in said mixing chamber of at least 2, and wherein the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent is introduced into said chamber substantially tangentially to said mixing chamber at a velocity ratio of at least 4, and wherein the partially or fully converted feed
25 mixture is withdrawn from said cyclone shaped mixing chamber from the bottom.

Preferably the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent is performed in a mixing chamber having a conically shaped
30 inlet and a conically shaped outlet, the walls of conical shaped inlet and outlet having angle to the centreline of said mixing chamber of maximum 60°, and wherein the feed mixture is introduced from the top with a ratio of the average linear velocity in the inlet pipe to the minimum average linear velocity of the

mixed fluids in said mixing chamber of at least 2, and wherein the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent is introduced into said mixing chamber with an angle, α , in the flow direction of at least 20° , and wherein the average linear velocity ratio of said superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent is at least 4, and wherein the partially or fully converted feed mixture is withdrawn from said mixing chamber from the bottom.

Preferably the process comprises upgrading, wherein the liquid hydrocarbon product from said separation is heated to a temperature in the range 350 to 600 $^\circ\text{C}$, at a pressure in the range 0.5 to 30 bar, thereby producing at least one liquid hydrocarbon fraction and/or at least one solid residue fraction and/or at least one gas fraction and/or at least one aqueous fraction.

Preferably at least part of the aqueous fraction is recycled to the recovery step and mixed with the residual fraction from said separation.

Preferably said upgrading by heating is performed in at least 2 steps.

Preferably the temperature in said first heating step of heating is maintained below 200 $^\circ\text{C}$, preferably below 180 $^\circ\text{C}$, more preferably below 160 $^\circ\text{C}$, more preferably below 140 $^\circ\text{C}$ and even more preferably in the range 100 to 140 $^\circ\text{C}$.

Preferably the heat for said first evaporation step is recovered from said cooling and expanding the converted feed mixture.

Preferably a residual fraction comprising liquid hydrocarbons and/or solids is withdrawn from said first heating step and fed to a second heating step, wherein it is heated to a temperature of up to 600 $^\circ\text{C}$, preferably in the range 400 to 550 $^\circ\text{C}$ and more preferably in the range 425-500 $^\circ\text{C}$.

Preferably the pressure is maintained in the range 2.5 to 10 bar.
Preferably at least a fraction of said heated residual fraction comprising liquid hydrocarbons is fed to a fractionator.

Preferably the evaporated fraction is condensed and fractionated in two or more condensing steps having predefined and decreasing condensation temperatures.

5

Preferably the outlet temperature of the non-condensed liquid hydrocarbons in said first condensation step is in the range 340 to 400 °C, preferably in the range 350 - 390 °C, more preferably in the range 360 to 380 °C.

- 10 Preferably the outlet temperature from the second condensation step is in the range 120 to 300 °C, preferably in the range 150 to 250 °C.

Preferably a fraction not being condensed in said one or more condensing steps comprises a combustible gas and wherein said gas is combusted to produce

- 15 heat for heating in the process.

Preferably a cooling medium is used in said condensation, and the heat transferred to said cooling medium is used for at least partly supplying the heat required in the conversion.

20

Preferably the second heating step comprises two or more vessels or drums operating in a sequential cycle, and wherein the solid residue is allowed to accumulate within said vessels or drums for a predefined period.

- 25 Preferably at least partly expanding said converted feed mixture in a flash separation step, wherein the converted feed mixture is separated into a gas phase and a liquid phase, and wherein liquid CO₂ is recovered from said gas phase.

- 30 Preferably the process comprises recovery of liquid CO₂ includes an expansion to a pressure in the range 50 to 70 bar and a first step of cooling of the gas phase to a temperature in the range 35 to 80 °C, and second step of cooling the gas phase to a temperature in the range 12 to 30 °C.

Preferably the expanding and cooling comprises first cooling said converted feed mixture at process pressure to a temperature in the range 100-200 °C by heat exchange with the incoming feed mixture and subsequently expanding
5 said cooled product stream in one or more steps at least one of said expansion steps comprising an expansion in a flash separator to a pressure in the range 50 to 70 bar, thereby producing a gas phase and a liquid phase, and subsequently cooling the gas phase in a first condenser to a temperature in the range 35 to 80 °C, and cooling the gas phase from said first condenser to a
10 temperature in the range 12-30 °C, thereby producing a condensate comprising liquid CO₂.

Advantageously a pre-treatment is provided prior to the main process for providing a feedstock for the process where the pretreatment comprising:
15 - adding at least one feedstock material with a maximum particle size of 30 mm, and
 - adding a liquid organic compound in an amount of at least 1% by weight.

20 Preferably the feedstock material added has a maximum particle size of 15 mm, preferably of 5 mm, more preferred of 1 mm, and even more preferred of 0,5 mm.

Preferably the pretreatment further comprises a division of the particles in the
25 feedstock, to obtain the desired maximum particle size.

Preferably a liquid organic compound is added in an amount of at least 5% by weight, preferably at least 10% by weight, more preferred at least 20% by weight.
30

Preferably at least one homogeneous catalyst is added in the form of a compound of potassium and/or sodium so as to ensure a total concentration of

potassium and/or sodium of at least 0.5 % by weight, preferably 1-10 % by weight, more preferably in the range 2-5 % by weight.

Preferably the pre-treating further comprises chemical pulping.

5

Preferably the pretreatment further comprises heating of the feed mixture to a temperature of 50-200 °C, preferably 90-160 °C, at a pressure of 1-20 bar, preferably 4-20 bar to avoid boiling.

- 10 Preferably the pretreatment has a duration of 5 minutes to 24 hours, preferably 10 minutes to 12 hours, more preferred 15 minutes to 6 hours and even more preferred 20 minutes to 3 hours.

- 15 Preferably the dry solid content of the carbonaceous material is at least 20 % by weight such at least 25 % by weight, and preferably the dry solid content of the carbonaceous material is at least 30 % by weight such as at least 40 % by weight.

- 20 Preferably the dry solid content of the carbonaceous material is in the range 20 to 70 % by weight and preferably in the range 30 to 60 % by weight.

Advantageously two or more feedstocks are mixed in the feed mixture, e.g. biomass and peat and/or lignite.

- 25 The objective of the invention is further achieved by an apparatus for continuous conversion of carbonaceous material contained in one or more feedstocks into a liquid hydrocarbon product, said carbonaceous material being in a feed mixture including said carbonaceous material and one or more fluids, said fluids including water, the apparatus comprising:

- 30 - at least one feed pump for feeding the feed mixture into the processing zone;
- a pressurization device adapted to pressurize the feed mixture to a pressure of 250-400 bar

- a heating device adapted to heat the pressurized feed mixture to a temperature of 370-450 °C
- a vertically oriented conversion device adapted to introduce said pressurized and heated feed mixture from the top, and to hold it for a conversion time of 10 to 40 minutes and to withdraw the converted feed mixture withdrawn from the bottom;
- a cooling device adapted to cool the treated feed mixture to a temperature of 25-200 °C
- an expansion device adapted to reduce the pressure of the treated feed mixture to a pressure of 1-70 bar, and
- a separation device adapted to separate a liquid hydrocarbon product from the treated and successively cooled and expanded feed mixture.

Preferably a pretreatment apparatus is provided prior to the feed pump.

- 15 Preferably the pretreatment apparatus comprises a device adapted to divide particles in the feedstock and to mix the feedstock and the water and the liquid organic compound to a feedmixture with the specified feed mixture properties for the process.

- 20 Advantageously means are provided for re-circulating a fraction comprising liquid organic compounds and adding said fraction into said feed mixture prior to said pressurization device.

A further advantageous embodiment comprises means for heating the liquid hydrocarbon product from said separation to a temperature in the range 350 to 25 600 °C, at a pressure in the range 0.5 to 30 bar, thereby producing at least one liquid hydrocarbon fraction and/or at least one solid residue fraction and/or at least one gas fraction and/or at least one aqueous fraction.

- Preferably said conversion device comprises a vertically oriented reactor having 30 a conically shaped inlet for introducing said feed mixture in the top and a conically shaped outlet in the bottom, and wherein the angle of the walls of said conical inlet to the centreline of said reactor is below 60 ° , and wherein the

angle of the walls of said conical outlet to the centreline of said reactor is below 30 °.

Preferably a vertically positioned cyclone shaped mixing chamber is provided
5 for the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent is performed in, and wherein an inlet tangential to the mixing chamber is provided for introducing the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent into said chamber and a bottom outlet is provided for withdrawing the fully converted feed mixture from said cyclone shaped mixing chamber.

10

Preferably a mixing chamber having a conically shaped inlet and a conically shaped outlet is provided for the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent, the walls of conical shaped inlet and outlet having angle to the centreline of said mixing chamber of maximum 60°, and wherein
15 an inlet is provided with an angle, α , in the flow direction of at least 20° for the introduction of the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent into said mixing chamber, and wherein an outlet is provided at the bottom for withdrawing the partially or fully converted feed mixture from said mixing chamber.

20

Preferably said conversion reactor is adapted to be vertically oriented and further having a conically shaped inlet for introducing said feed mixture in the top and a conically shaped outlet in the bottom, and wherein the angle of the walls of said conical inlet to the centreline of said reactor is below 60 °, and
25 wherein the angle of the walls of said conical outlet to the centreline of said reactor is below 30 °.

Preferably a cyclone shaped mixing chamber adapted to be vertically positioned, is provided for the introduction of said one or more supercritical
30 fluids and/or oxidizing agent is performed in, and wherein an inlet tangential to the mixing chamber is provided for introducing the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent into said mixing chamber and a bottom outlet is

provided for withdrawing the fully converted feed mixture from said cyclone shaped mixing chamber.

Preferably a mixing chamber having a conically shaped inlet is provided for the
5 introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent, and
a conically shaped outlet, the walls of conical shaped inlet and outlet having
angle to the centreline of said mixing chamber of maximum 60° , and wherein
an inlet is provided with an angle, α , in the flow direction of at least 20° for the
introduction of the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent into
10 said mixing chamber, and wherein an outlet is provided at the bottom for
withdrawing the partially or fully converted feed mixture from said mixing
chamber.

Another aspect of the invention is to provide a feed mixture for the conversion
15 process, the feed mixture comprising a feedstock with a particle size of
maximum 30 mm, water and at least one liquid organic compound, where
concentration of said at least one liquid organic compound contained in the feed
mixture is at least 1 % by weight, preferably at least 5% by weight, more
preferred at least 10% by weight and even more preferred at least 20% by
20 weight.

Preferably the feed mixture provided contains at least one homogeneous
catalyst in the form of a compound of potassium and/or sodium so as to ensure
a total concentration of potassium and sodium of at least 0.5 % by weight,
25 preferably 1-10 % by weight, more preferably in the range 2-5 % by weight.

Preferably the ratio of weight of said one or more liquid organic compounds to
the dry weight of carbonaceous material in said feed mixture is in the range 0.1
to 2.0.

30

Preferably the feed mixture comprising a dry solid content of carbonaceous
material is in the range 20-70% by weight, preferably 30-60% by weight.

Preferably the feed mixture comprising particles with a maximum diameter of 30mm, advantageously with a maximum diameter of 15 mm, preferably of 5 mm, more preferred of 1 mm, and even more preferred of 0,5 mm.

- 5 In another preferred embodiment according to the present invention said at least one liquid organic compound comprises, or further comprises, water-soluble organics produced in said process and recovered from said residual fraction.
- 10 In a further embodiment said one or more homogeneous catalyst is at least partly recovered and recycled to said pretreatment step as further disclosed in the detailed description of the invention and accompanying figures and examples below.
- 15 A particularly preferred embodiment include at least partly recovering both said one or more homogeneous catalyst(s) and said one or more liquid organic compound(s) from said residual fraction in the same fraction, and recycling the recovered one or more homogeneous catalyst(s) and said one or more liquid organic compounds to said first step of pre-treating.

20

The optional presence of at least one homogeneous catalyst in the form of potassium and/or sodium further suppresses tar and char formation reactions, and enhancing the conversion of the carbonaceous material towards desired products.

25

Hence, a process according to a first aspect of the invention results in less formation of tar and chars, and improves the yields and quality of desired liquid hydrocarbon products. This further results in a process which are more effective, economical and robust than prior art processes. Hence, several of the

30 objectives of the invention are fulfilled.

The apparatus may preferably further comprise means for adding to said feed mixture at least one liquid hydrocarbon compound such as by re-circulating and

introducing liquid hydrocarbons produced or a fraction of said liquid hydrocarbon produced to said pre-treatment stage.

Furthermore the apparatus may preferably further comprise recovery means for
5 recovering liquid compounds water soluble organics and/or homogenous catalyst from the residual fraction, and re-circulating these in a concentrate form to said pre-treatment stage.

In addition hereto the apparatus may further comprise means for upgrading
10 said liquid hydrocarbon fraction such as means for heating and/or fractionating said liquid hydrocarbon fraction.

The first and second aspect of the present invention may each be combined with any of the other aspects. These and other aspects of the invention will be
15 apparent from and elucidated with reference to the embodiments described hereinafter.

The combination of liquid organics and homogeneous catalysts, high pressure and temperature and pH results in a mechanism, which is believed to be a
20 combination of dissolution of the carbonaceous material and depolymerisation/decomposition of the carbonaceous material.

Through the present invention as defined in the main claims alone or in combination with one or more dependent claims a process for production of
25 liquid hydrocarbons from carbonaceous materials has been provided that is more economical and/or effective than the prior art, e.g. produces more liquid hydrocarbons and/or recovering more energy from said feedstock in said liquid hydrocarbons and/or using less energy and/or using less consumables such as hydrogen and other chemical additives in the process.

30

Further a process for production of liquid hydrocarbons which is more reliable, robust and less prone to fouling and clogging by tar, char, dissolved and/or suspended salts and/or inorganic materials than the prior art may be obtained.

A process for production of liquid hydrocarbons which is more environmentally sustainable than the prior art e.g. produces less pollutants and waste streams and/or having a smaller CO₂ footprint, may likewise be achieved.

5

A process for producing liquid hydrocarbon products that has a higher quality than obtained by the prior art may be achieved. Higher quality may mean having a higher H/C ratio and/or a lower O/C ratio and/or a higher heating value and/or a lower viscosity and/or a lower acid number and/or a lower

10 Conradson carbon residue number and/or a lower water content and/or lower ash content and/or a lower alkali metal content and/or a lower density and/or having an improved storage stability and/or having an improved mixability with petrocrude oil and/or having an improved mixability with heavy fuel oil and/or having and improved mixability with gas oil and/or diesel and/or having an
15 improved mixability with gasoline and/or having an improved mixability with jet fuel.

In addition a process that is simpler and less capital intensive than the prior art may be achieved.

20

Further a process that allows processing of feedstock at higher dry matter contents and/or a wider range of feedstocks than in the prior art may be achieved, and further to provide a liquid hydrocarbon product derived from solid feedstocks that has relatively improved properties.

25

Further embodiments and advantageous effects of the present invention are presented in the following description of preferred embodiments of the invention.

30

Throughout this document the terms "comprising" or "comprises" do not exclude other possible elements or steps. Also, the mentioning of references such as "a" or "an" etc. should not be construed as excluding a plurality.

Brief description of the drawings

Fig. 1 shows schematically a flow diagram of a conversion process according to
5 the present invention;

Fig. 2 shows a schematic drawing of a reactor design according to the present invention;

10 Fig. 3 shows a schematic drawing of an example of a preferred design of a particle separator according to the present invention;

Fig. 4 shows a schematic diagram of an embodiment of a conversion process according to the present invention;

Fig 5. shows an embodiment of an example of a conventional mixing zone for
15 introducing and mixing a supercritical fluid into a colder feed mixture;

Fig. 6. shows a preferred embodiment of a mixing zone for introducing and mixing a supercritical fluid into a colder feed mixture according to the present invention;

Fig. 7. shows an example of an advantageous embodiment of a mixing zone for
20 introducing and mixing a supercritical fluid into a colder feed mixture according to the present invention;

Fig. 8 shows a schematic diagram of a hydrothermal process for conversion of carbonaceous material according to the present invention comprising a fifth step of recovering substances from the residual fraction;

25 Fig. 9. shows a schematic diagram of a hydrothermal process for conversion of carbonaceous material comprising a 6th step of upgrading the liquid hydrocarbon fraction;

Fig. 10 shows a schematic diagram of the enthalpy of water as a function of temperature and pressure;

Fig. 11A shows a diagram of a preferred embodiment of a process apparatus according to the invention;

- 5 Fig. 11B shows a diagram of a preferred embodiment of a process apparatus including CO₂ removal according to the invention;

Fig. 12 shows a diagram depicting a preferred embodiment of a device for upgrading hydrocarbon products;

- Fig. 13 shows a diagram depicting a preferred embodiment of a device for
10 upgrading hydrocarbon products;

Fig. 14 shows a diagram depicting a preferred embodiment of a device for upgrading hydrocarbon products; and

Fig. 15 shows a diagram depicting a preferred embodiment of a device for upgrading hydrocarbon products.

- 15 Fig. 16 shows a schematic drawing of an experimental set up used for experiments.

Fig. 17 shows mass- and oil yields obtained for experiments described in example 2.

20 **Description of preferred embodiments of the invention**

- The method and apparatus according to the invention will now be described in more detail with regard to the accompanying figures. The figures show one way of implementing the present invention and is not to be construed as being
25 limiting to other possible embodiments falling within the scope of the attached claim set.

Fig. 1 shows a simplified flow diagram of a continuous hydrothermal process for conversion of carbonaceous material to liquid hydrocarbons according to an embodiment of the present invention.

5

The carbonaceous material to be converted in a process according to the present invention may be contained in one or more feedstock. The feedstock may be on a solid form or may have a solid appearance, but may also be in the form of sludge or a liquid. The dry solid content of the feed mixture according
10 to many embodiments of the present invention at least 20 % by weight such as at least 25 % by weight, and preferably the dry solid content of said carbonaceous material is at least 30 % by weight such as at least 40 % by weight.

- 15 Non-limiting examples suitable feedstock that may be converted by a process according to the present invention include ancient biomass such as low rank coals such as lignite, sub bituminous coals, peat, moss, sphagnum; biomass such as wood, wood chips, sawdust, forestry thinnings and waste, bark, leaves, lignin, cellulose, hemicellulose, sugars, protein, wine trash and agricultural
20 residues and byproducts such as grasses, straw, stems, stover, husk, cobs, shells from e.g. wheat, rye, corn, rice, sunflowers; empty fruit bunches from palm oil production, palm oil manufacturers effluent (POME, bagasse), manure fibres from livestock production, greenhouse waste, garden waste and weeds; energy crops like jatropha, sorghum, switchgrass and miscanthus; aquatic
25 biomass such as macroalgae, microalgae, bacteria such as cyanobacteria; waste, residues and byproducts from industry such as residues from olive production, residues and byproducts from juice production, residue from wine production, residues, byproducts and waste streams from vegetable oil production; Residues, byproducts and waste from food production such as
30 brewers spent grains and yeast; residues and byproducts from fruit and vegetable processing such as pulp; residues and byproducts from fermentation processes such as wet distillers grain, vinasse, molasses, black liquor from paper production, aerobic and anaerobic digested sludges e.g. sewage sludge

from wastewater cleaning and/or digested sludge from biogasification, leachate, clarifier sludge, paper waste, green fraction of household waste, restaurant waste, slaughter house waste, risk material from meat and bone processing, municipal solid waste, used and recycle oils, fat, organic solvents, glycerine,
5 refinery wastes, plastic and polymers and combinations thereof.

The carbonaceous material in said one or more feed stock is added to a pretreatment step, wherein said feed stock is transformed into a feed mixture in the form of a pumpable slurry or paste according to the present invention.
10 Said addition may involve controlling the maximum particle size to less than 30 mm such as a particle size of maximum 15 mm, and preferably a particle size of maximum 5 mm such as a particle size of maximum 1 mm, and even more preferably a particle size of maximum 0,5 mm.

Depending of the character of the specific feedstock, said controlling of the
15 particle size may comprise one or more of the operations of sieving, filtering, and/or settling operation and/or size reduction by one or more crushing, cutting, grinding, attriting and/or milling operations. The size reduction may in a preferred embodiment further be performed as an integral part of a pump for pressurizing said feed mixture such as a double or multiple screw extruders.

20

Control of maximum particle size in the pre-treating is important for the properties of the feed mixture and also for the mass- and heat transfer within the particles during said second step of converting.

25 A particularly preferred embodiment of the present invention further comprises adding at least one liquid organic compound in said first step of pre-treating. Said at least one liquid organic compound may comprise a range of different compounds including alcohols and polyalcohols, ketones, carboxylic acids, amino acids, aldehydes, ethers, esters, amines, amides, pyroles, indoles,
30 catecols, phenols, piperidone, cyclopentanones, cyclopentenones, toluene, phenolic acids such as ferulic acid, benzoic acid, flavonoids such as flavones, flavenols, coumaric acid and/or cinnamic acid, hydroxycinnamic acid derivatives, lignin monomers (monolignols) such as p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol

and/or sinapyl alcohol and other phenol derivatives such as polyphenols, monomeric and oligomeric alkylated phenols, cresol, thymol, alkoxy phenols, alkylated cyclohexanes, alkylated cyclopentanes, toluene, mono- and polynuclear aromatic compounds such as substituted aromatics, quinone and
5 benzon quinones, anthrax quinone, phenanthrene quinone, acenaphephthene quinone, chrysene quinone, diphenoquinone, stilbene quinone, naphodiquinones, tetraline, naphthenes, preasphaltenes, asphaltenes, polyaromatics, fatty acids, lipids, fat, waxes, paraffins, alkanes, alkenes and combinations thereof.

10

The effect of presence of said one or more liquid organic compounds according to the present invention may be multifunctional. They may work as a stabilizer and/or dispersant assisting in homogenizing the feed mixture such as lowering the viscosity and/or decreasing sedimentation and/or precipitation during said
15 conversion process. They may further act as a solvent assisting in dissolving and/or extracting said carbonaceous material thereby lowering the viscosity of said feed mixture and/or enhancing the conversion towards desired products. Furthermore they may act as radical scavengers suppressing polymerization reactions such as tar and char formation and/or hydrogen donors during said
20 conversion process thereby increasing the yield and quality of the desired liquid hydrocarbon products. In addition to this, said one or more organic liquid compounds may function as reactants that may be consumed and/or involved in said conversion process.

25 Said at least one liquid organic compound may be added as a single compound. However, in many embodiments according to the present invention said at least one liquid organic compound may comprise a range of organic compounds, and is preferably at least partly produced in situ in the process, and separated, recovered and recycled to said first step of pre-treating.

30

According to a preferred embodiment according to the present invention said one or more liquid compounds comprise a liquid hydrocarbon produced by the process or a fraction of said liquid hydrocarbon product produced by the

process e.g. the heaviest fraction of said liquid hydrocarbons produced as further described and exemplified below. Further said one or more liquid hydrocarbons may or may further comprise water soluble organic compounds produced in the process.

5

Said one or more organic compounds is according to the present invention present in a concentration of at least 1 % by weight such as at least 5 % by weight. In a preferred embodiment of the present invention said one or more organic compounds is present in a concentration of at least 5 % by weight such
10 as at least 10 or at least 20 % by weight.

In a preferred embodiment the weight ratio of the concentration of said one or more liquid organic compounds to the weight of dry solid carbonaceous material in said feed mixture is at least 0.01 such as a weight ratio of at least
15 0.025, and preferably said weight ratio is at least 0.05 such as at least 0.1 or at least 0.2, and preferably the ratio of the weight of said at least one organic compounds to the weight of dry solid carbonaceous material in said feed mixture is in the range 0.05 to 2, such as in the range 0.1 to 0.15 or in the range 0.10 to 1.0 and even more preferably the ratio of the weight of said one
20 or more organic compounds to the weight of dry solid carbonaceous material in said feed mixture is in the range 0.15 to 0.75 such as in the range 0.2 to 0.5.

According to a preferred embodiment said at least one liquid organic compounds is/are at least partly produced within the process, and separated or
25 recovered and subsequently recycled to said first step of pre-treating.

In a preferred embodiment according to the present invention said at least one liquid organic compound being added in said pretreatment step comprise liquid hydrocarbon product produced by the process and/or a fraction of said liquid
30 hydrocarbon product produced by the process such as the heaviest fraction of said hydrocarbon product.

In another preferred embodiment according to the present invention said at least one liquid organic compound comprise or further comprise water soluble organics produced in the process and recovered from said residual fraction.

- 5 Advantageously said first step of pre-treating further comprise controlling the concentration of at least one homogeneous catalyst in the form of potassium and/or sodium to a total concentration of at least 0,5 % by weight.

- Said controlling may be performed by measuring and adjusting the
- 10 concentration of potassium and/or sodium e.g. by adding potassium and/or sodium in the form of a salt and/or a solution. Preferred forms of potassium and/or sodium according to the present invention include potassium hydroxide, sodium hydroxide, potassium carbonate, sodium carbonate, potassium bicarbonate, sodium bicarbonate, potassium formate, sodium formate,
- 15 potassium acetate, sodium acetate, potassium citrate, sodium citrate. In some embodiments of the present invention said addition of potassium and/or sodium at least partly include mixing a feedstock with a high content of potassium with a feedstock having a lower content of potassium and/or sodium.
- 20 The process according to the present invention is advantageously carried out under alkaline conditions i.e. the pH is maintained at a value above 7 such as a pH in the range 7 to 14, and preferably in the range 8 to 12 such as a pH value in the range 8 to 10. Operation under such alkaline conditions assists in partly decomposing said carbonaceous material at least by alkaline hydrolysis during
- 25 said pre-treatment, whereby the viscosity of said feed mixture for many carbonaceous materials according to the present invention decreases and thereby becomes easier to pump. Alkaline conditions during said conversion minimize corrosion, and also assist in suppressing undesired side reactions.
- 30 Hence, the first step of pre-treating in many embodiment of the present invention includes measuring and adjusting the pH to obtain a pH value in the above preferred ranges. Said adjustment of pH may according to the present invention be by adding a base. Said base may be the same potassium and/or

sodium source as used for control of said at least one homogeneous catalyst, but may also be another base such as ammonia and/or urea.

The feed mixture according to an embodiment the present invention further
5 comprise water in an amount of at least 25 % such as at least 40 %, and preferably the water content of said feed mixture is in the range 30 to 80 % such as in the range 30 to 70 %.

The first step of pre-treating according to the present invention is in a preferred
10 embodiment at least partly performed in a stirred vessel such as a planetary or Banbury mixer capable of efficiently mixing and homogenizing highly viscous feedstock. The stirred vessel may further be equipped with means such as a heating jacket so as to preheat the feed mixture to a temperature in the range 50 to 200 °C such as 90 to 160 °C at a sufficient pressure to keep the feed
15 mixture below the boiling point such as a pressure in the range 1-20 bar such as 4 to 20 bar. The energy needed for the preheating of said feed is preferably supplied by recovering heat from one of the process streams to be cooled such as e.g. the cooled the product stream after heat exchange with e.g. the incoming feed in the heating step of the conversion.

20

An embodiment of a preferred first step of pre-treating according to the present invention. Many feedstocks according to the present invention are viscous, wet and comprise fibrous material. It is well known that such fibrous material can be difficult to pump and may block orifices and contra valves in pumps etc.
25 Many size reduction techniques for such fibrous materials are available for dry materials e.g. knife, hammer, and stone mills or combinations thereof. Further a wide range of techniques are available for wet materials at low materials including different kind of wet milling techniques such as ball mills, colloidal mills, cutting mills, macerators, etc.

30

An alternative preferred embodiment of a pre-treatment according to the present invention include feeding one or more feedstock containing said carbonaceous material to be converted to agitated vessel comprising a high

shear mixer e.g. a planetary mixer such as a Kneader mixer or a Banbury mixer. Additives such as liquid organic compounds and/or homogeneous catalyst is/are added in concentrations as described in relation to figure 1, and pH is adjusted to a value in the range 8 to 12 by addition of a base such as sodium hydroxide and/or potassium hydroxide. The mixture is preheated to a temperature of 50 to 200 °C at a pressure sufficient to prevent the mixture from boiling e.g. a pressure in the range 1 to 20 bar and mixed and homogenized in a predefined time e.g. from 5 hours minutes to 24 hours such as from 10 minutes to 12 hours and preferably said predefined time for pre-treatment is in the range 15 minutes to 6 hours such as a predefined time in the range 20 minutes to 3 hours. During said pre-treatment for a predefined time said feedstock is softened and size reduced and the viscosity is lowered and a homogenous paste is produced. The process may be pictured as the softening of vegetables being cooked and subsequently blended in a kitchen.

15

The pre-treated and optionally preheated feed mixture is withdrawn from the pre-treatment step and is converted by first pressurizing the feed mixture to an operating pressure for said conversion in the range 250 to 400 bar, and even more preferably in the range 275 bar to 350 bar such as in the range 300 to 350 bar.

20

Said pressurization may be performed in one or more steps. Suitable pumps for pressurization include positive displacement pumps such as reciprocating or rotary vane or gear pumps. Examples of preferred pumps include rotary lobe pumps, progressing cavity pumps, rotary gear pumps, piston pumps, screw pumps, vane pumps and diaphragm pumps. A particularly preferred pressurization system according to the present invention includes an auger pump such as a double and/or multiple augers pumps. The rotating augers preferably in such pressurization system preferably comprise augers with variable pitch such as screws and/or diameter. Another preferred pump according to the present invention includes a hydraulically driven piston or plunger pump, which may be single or double acting. For said piston or plunger pumps, it is generally preferred that the duration of the stroke is relatively long e.g. in the range 0.5

30

to 60 min per stroke such as in the range 1 minute to 30 minutes, preferably the duration of said strokes are in the range 1 to 20 minutes per stroke such as in the range 1 to 15 minute per stroke. Still another preferred embodiment according to the present invention comprises a first step of pressurization using
5 a double or multiple screw system and a second pressurization system comprising a hydraulically driven piston or plunger.

The pressurized and pre-treated feed mixture is subsequently heated to the operating temperature for said conversion in one or more steps. The operating
10 temperature may according to the present invention be in the range 360 to 450 °C, and even more preferably in the range 370 to 430 °C such as in the range 385 to 415 °C.

The heating is preferably at least partly performed by recovery of heat from
15 one or more of the process streams to be cooled such as the hot raw product stream being withdrawn from said conversion step to maximize the thermal efficiency of the process. This may according to a preferred embodiment of the present invention be performed by direct heat exchange between the incoming feed mixture and the outgoing raw product stream as indicated in figure 1. In
20 an optional embodiment the heat exchange may be performed by indirect heat exchange with a heat transfer medium such as steam, hot oil or molten salt transferring heat from hot process streams to the cold process streams.

A further heating step using an external heat source is required to heat and
25 trim the temperature of feed mixture to the desired operating temperature. This heating may be performed by direct heat exchange of the partly heated feed mixture with a heating fluid such as steam or with hot flue gas from a burner or furnace.

30 In accordance with the invention the steam may comprise steam from an external process such as hot low pressure steam from a turbine. The steam may be further heated by an external heat source before heat exchange with

the partly heated feed mixture to obtain specific heating rates and/or to minimize the heat transfer surface area required.

- In the embodiment of the present invention, wherein the heating fluid
- 5 comprises hot flue gas from a burner, said burner may be a furnace comprising heat transfer surfaces for further heating said partly heated feed mixture or the hot gas may be transferred to an external heat exchanger for said heat exchange. In both cases it is greatly preferred that the fuel for said burner or furnace is at least partly comprised by combustible gases produced by the
- 10 process. The co-combustion of such combustible gases produced by the process in said burner and/or furnace increases the overall thermal efficiency of the process and/or reduces waste streams from the process by destroying pollutants, whereby some objectives of the current invention are accomplished.
- 15 In another advantageous embodiment accordance with the present invention said further heating of the partly heated feed mixture to the desired operating temperature for said conversion may comprise indirect heat exchange with a heat transfer medium such as hot oil or a molten salt. External heat may at least partly be transferred to said heat transfer medium in a burner and/or
- 20 furnace. Said burner may advantageously comprise co-combustion of gas produced in the process, and/or be equipped with means for recirculation of flue gas in a similar manner as described above.

- Furthermore an embodiment for heating said partly heated feed mixture in
- 25 accordance with the present invention comprises or further comprises direct injection of steam and/or an oxidizing agent as further described and illustrated in relation to figure 4-7.

- It is advantageous that said heating is not too slow and advantageously fast.
- 30 Hence, in a particular preferred embodiment the heating rate in the temperature range 140 °C to 300 °C is preferably at least 50 °C/min such as 75 °C/min and preferably at least 100 °C/min such as at least 150 °C/min.

The residence time for said conversion to proceed at the desired operating pressure and temperature may according to the present invention be in the range 1 to 60 minutes such as in the range 5 to 45 minutes, and preferably the residence time is in the range 10 to 40 minutes such as a residence time in the
5 range 10 to 35 minutes, and even more preferably said residence time is in the range 10 to 30 minutes such as in the range 10 to 25 minutes.

The process according to the present invention is preferably a continuous process, and may be performed in a substantially in a plug flow of the feed
10 mixture. The flow velocities in pipes are according to an embodiment of the invention further selected so as to minimize sedimentation or precipitation of particles that may be suspended or formed during said conversion process e.g. by keeping at velocity in said pipes of at least 0.20 m/s such as at least 0.5 cm/s, and preferably in the range 0.2 to 5 m/s second such as 0.5 to 3 m/s.

15

The residence time needed may according to the present be obtained by applying one or more long tubes preferably vertically arranged and connected with bends designed to minimize dead zones that could cause settlement. Flow velocities in said reactor tubes should preferably be maintained within the
20 above ranges to minimize that the risk of sedimentation and clogging of said tubular plug flow reactor(s).

In an advantageous embodiment said predefined residence time is at least partly obtained in one or more reactors. Said reactor(s) may in accordance with
25 a preferred embodiment of the invention be fed from the top and have an outlet in the bottom to avoid sedimentation of suspended particles in the reactor. Furthermore in an optional and advantageous embodiment of the present invention said reactor has/have a conical inlet whereby a controlled decrease of the flow velocity in the pipe is performed and/or a conical outlet
30 whereby the flow velocity is increased in a controlled manner to a flow velocity corresponding to the pipe velocity. An example of a preferred reactor design according is shown and described in figure 2.

- Whereas embodiments of present invention typically allow for management of suspended particles without substantial sedimentation, precipitation or fouling even when processing feedstock having a high ash content, it may be beneficial to at least partly separate said particles from said fluid containing converted
- 5 carbonaceous material while its hot, thereby e.g. reducing downstream separation needs. Suitable means for such particle separation include one or more gravimetric settling chambers, inline filters and/or hydrocyclones or combination thereof.
- 10 In another embodiment according to the present invention said means and/or reactors for maintaining the residence time within the desired range of operating conditions may or may further comprise a chamber, wherein said suspended particles are at least being partly separated. A preferred embodiment include a residence chamber, wherein the fluid comprising
- 15 converted carbonaceous material and suspended particles are fed tangentially into a cylindrical chamber and/or cyclone shaped chamber having a conical outlet, and an inner pipe in the centre extending from the top to the start of conus as the outlet for said fluid a containing converted carbonaceous material. Particles are separated by a combination of gravity, centrifugal forces and
- 20 forced downwards flow. The chamber may further comprise means for continuous removal of said particles e.g. as a brine. An example of a preferred chamber for at least partial removal of particles is shown in figure 4.

- Subsequent to said second step of converting the fluid comprising converted
- 25 carbonaceous material is cooled to a temperature in the range 25 to 150 °C and expanded to a pressure in the range 1-25 bar in a third step of cooling and expanding. Said cooling is preferably performed by heat exchange with said incoming feed mixture in one or more steps as described above.
- 30 The expansion in third step of cooling and expanding may be performed prior to a last step of cooling e.g. by cooling to a temperature in the range 100-200 °C such as 150 °C by direct heat exchange with the incoming feed mixture. This allows for a less expensive cooler for the last part of the cooling as this only

requires operation at a pressure of 1-25 bar. A second step of said fluid comprising converted carbonaceous material may comprise cooling by preheating the feed mixture in said first step of preheating and/or for producing steam for export to e.g. an external process. A preferred expansion system according to the present invention include means, wherein the major part of the depressurization is performed by creation of a dynamic pressure drop in a system of small pipes and/or capillaries of predefined length and at least one control valve. The small pipes and/or capillaries may comprise pipes and/or capillaries of different lengths and dimensions in a series and parallel arrangement. Different combinations of lengths and dimensions of tubes/capillaries may be chosen automatically to account for variations of properties of the feed mixture e.g. during start up and shut down. The control valve is used to fine tune the operating pressure by establishing a back pressure as well as balancing the outgoing flow with incoming flow and making the final expansion. In case of a further cooling step subsequent to the first part of the expanding step the control valve is preferably positioned subsequent to said cooling. The pressure drop over the expansion valve is according to the present invention up to 50 bar such as up to 30 bar, and preferably in the range 5 to 30 bar. The division of expansion into two or more steps in said third step of cooling and expanding into a dynamic pressure drop and one or more control valve(s) reduces wear and makes the system less susceptible to suspended particles e.g. the system is capable of handling higher amounts of suspended particles without being worn out. Another preferred embodiments for expanding said according to the present invention include a depressurization in a pressure left down engine.

The cooled and expanded fluid containing converted carbonaceous material from said third step of cooling and expanding is subsequently lead to a fourth step of separating from said mixture at least a residual fraction and a fraction comprising said liquid hydrocarbon.

The fluid containing converted carbonaceous material may comprise liquid hydrocarbon product, a water phase containing water soluble organic compounds and salts, gas and suspended particles.

- 5 According to a preferred embodiment of the present invention said fourth step of separating comprises means for separating gas from said mixture such as a degasser and/or a multiphase gravimetric separator equipped with means for withdrawal of gas and/or comprising different liquid outlets for withdrawing different liquid streams such as a liquid hydrocarbon rich phase and/or a water
10 rich phase and/or particle rich stream.

A preferred option comprises separation means to for degassing and a at least coarse separation of said mixture into a liquid hydrocarbons rich stream and a residual fraction stream preferably after degassing. The gas from said
15 degassing step is preferably fed to burner and/or furnace to supply heat to the process as described above.

The means for separating may comprise or further comprise centrifugation such as by centrifugation in one or more disc centrifuge(s) and/or basket
20 centrifuge(s) for separation of said liquid hydrocarbons and/or water and/or suspended. The fourth step of separating may in accordance with the present invention include a series of such centrifuges operating in both a clarification and purification mode thereby separating the mixture containing fluid, converted carbonaceous material into a liquid hydrocarbon fraction, and a
25 residual fraction containing water and water soluble organics and salts and optional a third fraction containing suspended particles. In some applications according to the present invention it may be advantageous to add an acid such as acetic acid to enhance the separation of liquid hydrocarbons and water. Said acidification may according to the present invention be performed by acidifying
30 the mixture before the first step of centrifugation, but may according to an advantageous embodiment be performed only on liquid hydrocarbon fraction obtained after a first centrifugation step. Further liquid hydrocarbons recovered after an optional purification step of said the water phase may according to the

present invention preferably be recycled and mixed with the liquid hydrocarbon fraction before said step of purification of said liquid hydrocarbons.

In an alternative preferred option in accordance with the present invention, said
5 fourth step of separating include means for first degassing said mixture and subsequently recovering a liquid hydrocarbon fraction and a residual fraction by gravitational settling such as in a three phase separator.

The liquid hydrocarbon product and said residual fraction obtained from said
10 fourth step of separating according is crude products, each of which according to the present invention may be subjected to further treatment.

Figure 2 shows an example of a preferred of a reactor design according to the present invention. Said feed mixture A to be converted is fed from the top and
15 withdrawn from reactor the bottom as the stream B. Feeding the reactor from the top have the advantage of that the velocity in the reactor can be decreased without the risk of particles sedimenting. Hence, relatively low velocities in the reactor is possible without the risk of clogging due to sedimentation of particles, thereby resulting in a robust, compact and economically attractive
20 design of said reactor(-s) allowing for high amounts of suspended particles.

The average velocity of the feed mixture in the inlet to said reactor is preferably at least 0,2 m/s such as in the range 0,2 to 5 m/s such as in the range 0,2 to 3 m/s.

25

The velocity in said reactor is preferably decreased in a controlled manner such as introducing said feed mixture into the reactor in a conically shaped entrance to the reactor. In a preferred embodiment the angle of the walls to the centreline of said reactor, β_1 , is preferably below 60° such as at below 45°, and
30 preferably said angle β_1 is below 30° such as below 20°, and even more preferably said angle is below 15°.

The ratio of the average inlet velocity to the reactor to the minimum velocity in said reactor is preferably above 4 such as above 16 and preferably above 25 such as above 50.

- 5 The outlet of said reactor is preferably also conically shaped with an angle of the outlet conus to the centreline of said reactor, β_2 , being below 30° such as below 20° , and preferably said angle of the outlet conus to the centreline of said reactor, β_2 , is below 15° such as below 10° to avoid build up of particle sediments at the walls of said outlet conus.

10

The residence time in said reactor is preferably in the range 5 to 45 minutes, such as in the range 10 to 40 minutes, and preferably in the range 10 to 35 minutes such as in the range, and even more preferably in the range 10 to 30 minutes such as in the range 10 to 25 minutes.

15

A process in accordance with the present invention may comprise several of such reactors in a series and parallel arrangement. A preferred embodiment of a reactor in series arrangement include of reactors in series said reactors is connected by a piping with velocities selected according to the present

- 20 invention, and having bends with dimensions and angles selected so as to eliminate dead zones and to avoid sedimentation of particles. The velocity in the pipes is selected according to the guidelines given in the description relation to figure 1 and the angles of the beds may be selected to e.g. 180° .

- 25 In the case of reactors in series the total residence time should be maintained within the above ranges including the residence time in the connecting pipes.

- Figure 3 shows an example of a preferred design of a particle separator according to the present invention. The converted feed mixture according to the
30 present invention contains suspended particles. Often liquid hydrocarbons are adsorbed to said suspended particles at least a low temperature, which may make it difficult to separate said from said liquid hydrocarbons and water phase at low temperature. Adsorption equilibria are temperature sensitive and

therefore it may at least for some feedstock containing high amount of ash particles be advantageous and economical to at least partially separate said suspended particles from said feed mixture comprising partially converted or fully converted carbonaceous material at temperature and pressure. In a preferred embodiment this is performed in a particle separator as shown in figure 3. The feed mixture A is introduced tangentially into a cyclone shaped chamber thereby introducing both a centrifugal force and a forced downwards flow of the suspended particles as well as by gravity. The feed mixture depleted in particles is collected in a central pipe extending at least to the conus of said cyclone shaped chamber. Particles are allowed to build up in the conus and are according to an embodiment withdrawn from the separator in a continuous or semi-continuous manner. A particle separator according to an embodiment of the present invention further comprises means for removing particles from said particle separator system. Said means may according to an embodiment of the present invention comprise a lock hooper system. Further said particle withdrawal system according to the present invention may comprise a heat recovery system.

Figure 4 shows a simplified drawing of another preferred embodiment according to the present invention. The preferred embodiment and features of the process may be as described in relation to figure 1-3, but according to this preferred embodiment of the present invention, the heating in said second step of converting comprise or further comprise heating by direct injection of an external heating medium such as a superheated supercritical fluid such as superheated steam and/or by addition of an oxidizing agent in a predefined amount to provide heat by partial combustion or partial oxidation of said carbonaceous material internally in the process.

The oxidizing agent may according to the present invention be selected from oxygen, oxygen enriched air, air or hydrogen peroxide and may according to the present invention be added in an amount so as to convert up to 25 % of the energy contained in said feed mixture to heat such as up to 15 % of the energy contained in said feed mixture, and preferably the amount of said

oxidizing agent being added is controlled to convert up to 10 % of the energy contained in said feed mixture such as up to 5 % of the energy contained in said feed mixture.

- 5 The superheated supercritical fluid is in accordance with the present invention preferably at least partly generated within the process and reused. This may according an embodiment of present invention be performed by including one or more flashing steps during said third step cooling and expanding, condensing water from the vapour phase, and applying means for superheating and re-
10 pressuring said vapour e.g. by superheating in an external furnace.

Figures 5-7 show different embodiments of a mixing zone for introducing a superheated supercritical fluid as described in relation to figure 4 into a colder feed mixture. Mixing such hot superheated supercritical fluid into a colder feed
15 mixture may provide a very fast and efficient method of heating and partly converting such feed mixtures thereby lowering the viscosity of said feed mixture and allowing for more a more efficient and economical heat exchanger design.

However, rapid change of temperature under hydrothermal conditions also
20 leads to a rapid change of the ionic product of water and thereby the solubility of salts. Salts may be present both as dissolved in said feed mixture and may be released. Hence, such salts may crystallize, precipitate and sediment and clog the mixing point or piping over time. Hence an object and an aspect of the present invention may be to provide a mixing zone design that are less
25 sensitive, more robust and allows for less down time.

Figure 5 shows an example of a conventional mixing zone design, wherein a hot and a cold fluid are mixed in a mix zone in a T-connection. For illustration it is assumed that the hot flow and cold flow are identical and the pipe dimensions
30 of the connecting pipes are the same and the flow velocity of the combined flow subsequent to mixing is kept the same. As illustrated it has been found that precipitation and sedimentation build up in stagnant regions around both corners of the connecting pipes, and over time will tend to block the pipe.

Hence, such design is not considered as a solution according to the present invention. Similar considerations may be applied to Y-shaped mixing zones.

It has been found that a significant improvement is obtained, if the two fluid
5 streams to be mixed are expanded into a common mixing chamber. Further it
has been found that the ratio of the average linear velocity in the inlet pipe(s)
to the minimum average velocity of the mixed flow ($V_{\text{pipe}}/V_{\text{mixed,min}}$) should
preferably be maintained at a minimum of 2 such as a velocity ratio of at least
4, and preferably said velocity ratio is maintained at a minimum of 8 such as a
10 velocity ratio of at least 16. As the viscosity of the colder feed mixture in most
applications according to the present invention are much higher the velocity
ratio it is often preferred to keep the velocity ratio of the feed mixture in the
lower end of the above ranges in order not to offset improved mixing and less
sensitivity towards clogging by too high pressure drops. However, it is often
15 advantageous to maintain the velocity of the superheated supercritical fluid at a
high velocity ratio to improve mixing.

Figure 6 shows a preferred embodiment of a mixing zone according to the
present invention. The feed mixture, A, is introduced in the centre from the top
20 of a cyclone shaped mixing chamber and the superheated supercritical fluid, B,
is introduced substantially tangentially to said mixing chamber. Both fluid
streams are introduced with an average velocity ratio of at least 2. The
superheated supercritical fluid, B, may be introduced in one or more inlet at a
velocity ratio of at least 4 such as a ratio of at least 8, thereby creating a swirl
25 mixing in said chamber. The combined flow of said partially or fully converted
feed mixture, C, is withdrawn from said cyclone shaped mixing chamber from
the bottom.

It should be noted that the mixing zone may be suitably combined with the
30 preferred reactor design described in figure 2 .e.g. the mixed stream C in figure
6 may advantageously be introduced at the position A in figure 2.

Figure 7 shows an example of an advantageous embodiment of a mixing zone according to the present invention. The feed mixture A is introduced into the mixing chamber from top in the centre. The mixing chamber has a conically shaped inlet with an angle of the walls to the centreline of said reactor, β_1 . The angle β_1 is preferable below 60° such as at below 45° , and preferably said angle β_1 is below 30° such as below 20° , and even more preferably said angle is below 15° .

The superheated supercritical fluid, B, is preferably introduced into said chamber at one or more inlets having an angle α in the flow direction to minimize back-mixing towards the inlet for said feed mixture. To maximize the penetration and mixing of said superheated supercritical fluid into said feed mixture, it is preferred that said superheated supercritical is introduced, when said the velocity of said fed mixture has been decelerated to substantially its minimum velocity in said chamber e.g. after the conical inlet for said feed mixture.

The angle α is according to an embodiment of the present invention preferably at least 20° such as at least 30° , and preferably said angle is at least 45° .

The average velocity of the feed mixture in the inlet to said reactor is preferably at least 0,2 m/s such as in the range 0,2 to 5 m/s such as in the range 0,2 to 3 m/s.

The ratio of the average inlet velocity of the superheated supercritical fluid, B, to the average minimum velocity in said reactor is preferably above 4 such as above 16 and preferably above 25 such as above 50.

The outlet of said reactor is preferably also conically shaped with an angle of the outlet conus to the centreline of said reactor, β_2 , being below 30° such as below 20° , and preferably said angle of the outlet conus to the centreline of said reactor, β_2 , is below 15° such as below 10° to avoid build up of particle sediments at the walls of said outlet conus.

The residence time in said chamber is preferably in order of seconds such as in the 1 to 60 s, and preferably said residence time is in the range 1 to 30 seconds.

5

Figure 8 shows a schematic drawing of an advantageous embodiment according to the present invention comprising a first step of pre-treating, a second step of converting, a third step of cooling and expanding, and a fourth step of separating the fluid comprising converted organic material at least into a
10 fraction comprising liquid hydrocarbons and a residual fraction according to any of the embodiments described above in relation to the figure 1-7 further comprising a fifth step of recovering liquid hydrocarbon compounds and homogenous catalyst from said residual fraction.

15 The residual fraction according to the present invention comprises a water phase that may contain dissolved homogenous catalysts such as potassium and/or sodium. Whereas beneficial for the conversion the carbonaceous material such homogeneous catalysts are relatively expensive and may constitute a major operating cost. Further in many applications of the present
20 invention between 10 to 30 % of the energy may be contained in said carbonaceous material contained in said feed mixture is converted into water soluble organic compounds contained in said water phase. The presence of these liquid organic compounds in the water phase represent both a process loss reducing the thermal efficiency of the process, and put further
25 requirements to purification of the water effluent from the process.

An advantageous embodiment of the present invention include a fifth step of recovering comprising at least partly recovering homogenous catalyst in the form of potassium and/or sodium and/or liquid organic compounds from said
30 water phase in a concentrated form ("concentrate") and recycling said concentrate to said first step of pre-treating. Hence, such embodiment according to the present invention improves the process economy by reducing

operating cost, improving energy efficiency of the overall process and increasing yield of said desired liquid hydrocarbons.

- A preferred fifth step of recovering in accordance with the present invention
- 5 comprises concentration by an evaporation technique. Said evaporation may be performed in a falling or rising film evaporator and may comprise a multi-effect evaporator comprising 2 or more stages. It is further preferred that at least the first evaporator is equipped with means for vapour compression such as
- 10 (TVR) or a combination thereof. In a preferred embodiment steam for heating and/or thermal recompression such as by thermal recompression is produced by the process and thereby reducing the energy requirements for said evaporation and the overall thermal efficiency of the process.
- 15 Many applications according to the present invention comprises concentrating water phase at least by a factor of 4 such as a concentration factor of at least 5 preferably said water phase is concentrated by at least a factor of 7 such as a concentration factor of at least 10 on a mass basis.
- 20 The amount of liquid organic compounds recovered from said water phase (residual fraction) in said concentrate in said fifth step of recovering and being recycled to said is according to an embodiment at least 80 % of the water soluble organics in the put stream to said fifth step of recovering measured as the concentration of total organic carbon present in input water phase.
- 25 Preferably at least 85 % of the water soluble organics in said water phase is recovered, and even more preferably the amount of liquid organic compounds recovered from said water phase is at least 90 % such as at least 95 %.
- Further the amount of homogenous catalyst in the form of potassium and/or
- 30 sodium recovered from said water phase being fed to said fifth step of recovering is at least 90 % such as at least 95 % and preferably more than 99 %.

The last step of said evaporator in said fifth step of recovering is according to a preferred embodiment of the present invention further equipped with means for condensing said vapour phase from said last evaporator stage in two or more steps of condensing having a decreasing condensation temperature so as to
5 condense compounds having a boiling point lower than water in said second or third step of condensing. Alternatively said compounds may be condensed in the same step as water by selecting the condensation temperature so as to condense such compounds. Said condensation temperature in said last step of condensing may be selected to have a condensation temperature of 40 to 60
10 °C, so as to condense compounds having a boiling point lower than water, and at the same time minimize the mixing of these lower boiling liquid organic compounds with the evaporated water. Hereby it is not only obtained that said compounds having a boiling point lower than water is recovered and may be recycled to the process, but also that the evaporated water are cleaned to a
15 level where it in many applications may be directly used e.g. for irrigation or discharged e.g. to sewer.

The condensed water phase from said evaporation system according to the present invention may comprise an organic compounds corresponding to a
20 concentration of less than 0.1-5 g/l such as a TOC concentration of less than 0.1-2 g/l. The water phase may in many applications according to the present be clean enough for use as technical water internally or for irrigation purposes. Optionally a further polishing treatment may be performed.

25 Depending on specific local requirements and conditions suitable technologies for such polishing according to the present invention include biological treatment systems such as membrane bioreactor and photo bioreactors. An example of such system is the Bio-gill membrane bioreactor system (www.biogill.com). Other technologies may include photocatalysis, ozone/UV
30 treatment, chromatographic separation systems and membrane systems such as reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, electrodialysis, dialysis and pervaporation and combination thereof.

In accordance to another embodiment of the present invention said fifth step of recovering may comprise an aquaculture for production of biomass such as algae and/or bacteria such as cyano bacteria, and recycling said biomass to the first step of pre-treating after dewatering in a decanter centrifuge and/or a
5 filter press, and/or a screw press and/or a membrane filter. Said aquaculture may comprise a bioreactor such as a photobioreactor including open ponds.

Figure 9 shows an embodiment of the present invention further comprising a sixth step of upgrading the liquid hydrocarbon fraction by heating in one or
10 more steps.

Depending on the specific feedstock, processing conditions and process configuration the liquid hydrocarbon fraction after said fourth step may comprise a crude oil, which may contain more or less water, more or less ash
15 and salts, a relatively high acid number and/or high viscosity. The liquid hydrocarbon fraction may be of sufficient quality for direct use e.g. as a heavy fuel oil or coal substitute in industrial combustion applications. The liquid hydrocarbons may also be of sufficient quality for upgrading to transportation fuels like in a conventional large centralized refinery. However in many cases
20 according to the present invention it is desirable to further upgrade the liquid hydrocarbon fraction so it has more and higher value direct applications.

Hence an embodiment of the present invention comprises the steps and features described in relation to figure 1-8 and further a sixth step of upgrading
25 said hydrocarbon fraction by heating. Said sixth step of upgrading is preferably performed by heating said liquid hydrocarbon fraction to a temperature in the range 300 to 600 °C such as heating to a temperature in the range 360 to 550 °C and preferably to a temperature in the range 400 to 525 °C such as in the range 420 to 500 °C at a pressure in the range 0,5 to 30 bar, thereby
30 producing at least one upgraded liquid hydrocarbon fraction and at least one solid residue fraction and at least one gas fraction and at least one fraction comprising water.

The fraction comprising water is according to a preferred embodiment recycled to the fifth step of recovering such as by introducing it into and mixing it with the residual fraction from said fourth step of separating.

- 5 Said sixth step of upgrading by heating according to the present invention may comprise heating said liquid hydrocarbon fraction in an inline heater and subsequently separating it in a flash drum and/or in a fractionator.

During said heating of said sixth step of upgrading according to the present
10 invention, volatiles are evaporated but a mild thermal cracking of the liquid hydrocarbon fraction also occurs. As it will become clear from the accompanying examples, it has been found that the upgrading by heating according to an advantageous embodiment of the present invention increases the calorific value of the liquid hydrocarbon product and/or reduces the
15 viscosity of the liquid hydrocarbon product and/or reduces the density of the liquid hydrocarbon product and/or reduces the acid number, while keeping the amount of char or coke formed at manageable level. Hence, said upgrading step according to the present invention may comprise a visbreaking, delayed coking and/or thermal cracking process or a combination thereof.

20

The amount of coke being formed may according to the present invention be less than 30 % of the mass of the carbon in the liquid hydrocarbon fraction such as less than 25 %. Preferably the amount of coke being formed is less than 20 % of the mass of carbon in the liquid hydrocarbon product such as less
25 than 15 % of the mass of carbon in the liquid hydrocarbon product.

On an energy basis the energy content of the coke being formed is less than 40 % of the energy contained in said liquid hydrocarbon fraction such as less than 30 % of the energy content of said liquid hydrocarbon fraction, and preferably
30 less than 20 % of the energy content in said liquid hydrocarbon fraction.

Embodiments of the present invention include upgrading a liquid hydrocarbon fraction comprising a relatively high amount water and ash. Such liquid

hydrocarbon fractions may e.g. be derived from embodiments where a feedstock having a high a high ash content such as anaerobically digested sewage sludge is processed and no particle removal is performed during the second step of converting, and wherein said fourth step of separating is
5 performed by a gravitational settling or sedimentation process.

In such applications the liquid hydrocarbon product may stick to the ash particles and make it difficult to separate efficiently without using very expensive separation techniques. Hence, in some embodiments of the present
10 invention embodiment according to the present invention the liquid hydrocarbon fraction may comprise up to 35 % ash and up to 35 % water.

The sixth upgrading step according to the present invention solves this problem by fractionating both the ash and water from liquid hydrocarbon product.
15 A preferred embodiment of said sixth upgrading includes heating in at least one vessel or drum. Further a preferred embodiment may include fractionating said liquid hydrocarbon in a fractionator located downstream to said heating as further illustrated and described in relation to the figures 13-15.

20 The heating in said step of upgrading may be performed in at least 2 steps. Preferably the first step of heating comprises heating to a temperature of maximum 200 °C, such as below 180 °C, preferably the temperature in said first step is below 160 °C, such as below 140 °C and even more preferably the temperature of said first step of heating is in the range 100 to 140 °C. By
25 dividing the heating into two steps and maintaining the temperature below temperatures specified above, it a selective vaporization of water with some lower boiling compounds from said liquid hydrocarbon fraction is obtained. Further the heat required for said heating and evaporation process may be performed using low quality heat.

30

A preferred embodiment of a process according to the present invention included a recovery from said third step of cooling and expanding for at least partly supplying the heat required for said first step of heating. The evaporated

fraction comprising water with some organics is preferably recycled to said fifth step of recovering as described above. The evaporated fraction may at least partly supply heat required in said recovering step.

- 5 A residual fraction comprising liquid hydrocarbons and solids is preferably withdrawn from said first step of heating and fed to a second step of heating wherein said fraction is heated to a temperature of up to 600 °C, such as heating to a temperature in the range 400 to 550 °C. The pressure in said second step of heating is according to a preferred embodiment of the invention
10 preferably maintained in the range 2 to 10 bar in order to minimize the amount of coke formed during said second heating step.

The evaporated fraction in said second step of heating may be fed to a fractionator for further fractionation and separation into specific boiling point
15 ranges.

Another advantageous embodiment of a process according to the present invention includes condensation of said evaporated fraction in two or more condensing steps having predefined decreasing temperature. Hereby a
20 fractionation of said evaporated liquid hydrocarbon is obtained.

In a preferred embodiment the outlet temperature of the non-condensed liquid hydrocarbons from the first step of condensing is maintained in the range 330-380 °C as an outlet temperature of the non-condensed liquid hydrocarbons
25 from the first step of condensing of 360 °C.

Further in accordance with a preferred embodiment according to the present invention the outlet temperature from the second step of condensing is in the range 120 to 300 °C such as in range 150 to 250 °C.

30

The fraction not condensed in said second step of heating typically comprises hydrogen, carbon monoxide, methane, ethane, propane and butanes, and have

a relatively high calorific value. Preferably said gas is combusted to produce heat for heating in the process.

The heat of condensation in said steps of condensing is preferably transferred
5 to a cooling medium. In a preferred embodiment according to the present invention the heat transferred to said cooling medium is used for at least partly supplying the heat required in said heating in the second step of converting.

The cooling medium may comprises hot oil such as Dowterm B or a molten salt
10 such as a Hitech salt.

The cooling medium may subsequently be used to supply heat to the second step of converting be used for at least partly supplying the heat required in the sixth step of upgrading the liquid hydrocarbon fraction from the fourth step of
15 separating.

Said at least partly supplying heat to the sixth step of upgrading the liquid hydrocarbon fraction, may according to a preferred embodiment be performed by heat exchanging said cooling medium with the liquid hydrocarbon fraction
20 prior to and/or during said first heating of the sixth step of upgrading. Further said cooling medium is used to supply heat to said second step of heating e.g. by preheating the liquid hydrocarbon fraction withdrawn from the first step second step of heating before entering into the second step of heating or the liquid hydrocarbon fraction and/or by heating by heat exchange within vessel
25 for said second step of heating.

The cooling medium may according to an embodiment of the present invention be heated in a burner or furnace prior said heating the second step of heating.

30 Solids such as ash and coke may, according to an advantageous embodiment of the present invention, be allowed to accumulate within the vessel for said second step of heating in a predefined period. In such embodiment, the process

according to the present invention may comprise two or more vessels or drums for said second step of heating operating in a sequential cycle.

Figure 10 shows an additional advantage of present invention. The operating pressure and temperature in the ranges of the present invention is important
5 for obtaining the desired chemistry and yields of the process.

However, an additional advantage of operating at the pressures according to the present invention is illustrated in figure 10 for pure water. As seen from the figure, pressure has limited effect on the enthalpy at a given operating temperature up to a temperature of around the critical temperature of water
10 374 °C, but above the critical temperature operating pressures becomes increasingly important for the enthalpy at a given temperature i.e. the energy input required to heat water to a specific temperature is lower at higher pressure. For instance, at an operating pressure of 300 bar and above, the energy input required at an operating temperature of 390 °C is approximately
15 30 % less than at a pressure of 225 bar and 20 % less than at 250 bar.

The actual feed mixture to be heated is not pure water and contains organics of various kinds. The presence of these organics can move critical temperature both up and down depending on the specific organics and carbonaceous material being converted. Hence, the figure is intended for illustrative purpose
20 of added benefits of the operating conditions according to the present invention.

Figure 11 shows a preferred embodiment of a continuous process according to the present invention.

25 *Pretreatment*

Carbonaceous material contained in one or more input streams A,B are introduced into a pretreatment step in pretreatment device 1, where they are transformed into a homogeneous, pumpable feed mixture in the form of a slurry and/or paste F. This may be preformed e.g. by introducing in situ
30 produced liquid hydrocarbon compounds such as a recycle stream of the liquid hydrocarbon product produced or a fraction of the same as indicated by the

fluid stream from the pipeline after the first separation and into the pretreatment device 1 and/or recovered liquid organic compounds and/or homogeneous catalysts from the water phase as indicated by the fluid stream from 14 into the pretreatment device 1. Depending on the concentration of the homogeneous catalysts such as potassium and/or sodium in the input stream(-s) make up catalysts C may also be introduced to adjust the catalyst concentration to the concentration according to the present invention. Said catalyst may according to a preferred embodiment of the present invention be added as a salt or be dissolved in a liquid e.g. water. Often said make up catalyst(s) C according to the present invention will be in an alkaline form such as in an hydroxide or carbonate form, and may besides make up of the homogeneous catalyst concentration further serve as a pH adjustment of the feed mixture F so as to obtain a pH of at least 7 during or after said conversion, preferably a pH in the range 8-12 and more preferably a pH in the range 8-11. In many embodiments according to the present invention, the pH of the feed mixture during and/or after said conversion of carbonaceous material contained in said feed mixture F is controlled by measuring the pH during and/or after said conversion and adjusting the pH in said feed handling 1 by addition of make-up catalyst and/or alternatively adding another base D to said feed handling 1.

Typically the weight ratio of said recycled stream(-s) comprising liquid organic compounds relative to said input streams being introduced into said feed handling according to the present invention is in the range 0.01 to 5.0, such as in the range such as in the range 0.1 to 2.0, preferably in the range 0.15 to 1.0 such as in the range 0.10 to 0.5, and even more preferably in the range 0.2-0.4. Besides introducing process advantages from a conversion point of view, the recovery and recycle of in situ produced liquid organic compounds to the pretreatment 1 enables preparation of a feed mixture comprising homogeneous pumpable slurry or paste F from the input streams as received and/or preparation of a feed mixture comprising a pumpable slurry or paste F having a higher dry matter content as no or less water and/or other solvent needs to be added to said pretreatment 1. It has further been found that presence of said

liquid organic compounds during said pretreatment 1 introduces a stabilizing and/or dissolution effect that assists in homogenizing the feed mixture F e.g. by decreasing the viscosity of said feed mixture at a given dry solid content and temperature or allows for operation a higher maximum particle size and/or at
5 higher dry matter contents and thereby results in an overall more economical and effective process e.g. less parasitic energy losses and more oil produced.

The pretreatment 1 may according to a preferred embodiment of the present invention further comprise providing a feed mixture F with a maximum particle
10 size of maximum of 30 mm such as a particle size of maximum 15 mm, preferably said feed mixture provided has a particle size of maximum 5 mm such as a particle size of maximum 2 mm, more preferably the maximum particle size in said feed mixture is in the range 0.01 to 1.5 mm such as 0.1 to 1.0 mm. Said providing may comprise controlling the maximum particle size
15 particle size of the input materials e.g. by dividing said input materials A, B by a sieving operation and/or one or more crushing and/or grinding and/or milling and/or cutting operations (not shown) and/or by dividing said feed mixture F before being withdrawn from said pretreatment to the pressurization step.

20 The pretreatment 1 according to a preferred embodiment according to the present invention further comprises means for thoroughly mixing and transforming said input stream(-s) and fluid streams A, B, C, D into a homogeneous slurry or paste. Said mixer may according to the present invention be a stirred vessel equipped with means for efficiently mixing and
25 homogenizing viscous materials such as a planetary mixer, Kneader or Banbury mixer. Other preferred means for thoroughly mixing and homogenizing said input and fluid streams to a feed mixture according to the present invention include inline mixers. Such inline mixers may further introduce a cutting and/or scissoring and/or self-cleaning action. The mixer is preferably further equipped
30 with means for heating said feed mixture to a temperature in the range 50 to 200 °C, preferably in the range 80 to 180 °C and more preferably in the range 90 to 160 °C at sufficient pressure to avoid boiling such as a pressure in the range 1-20 bars, preferably in the range 1-12 bars. Preferred means for

heating said feed mixture during the pretreatment according to the present invention include a heating jacket not shown). In a preferred embodiment the heat for preheating said feed mixture F in the pretreatment 1 is obtained from the cooling of the converted carbonaceous material comprising liquid

5 hydrocarbon product e.g. by heat exchange with this process stream. Hereby the energy efficiency of the process may be further enhanced.

According a preferred embodiment of the present invention, the mixer may further be equipped with a re-circulation loop (not shown), where material is
10 withdrawn from said mixer and at least partly re-circulated in an internal or external loop and re-introduced into said pretreatment so as to control the residence time in said pretreatment or feed handling to a predefined time. Preferred residence times in said pretreatment step 1 are according to the present invention in the range 1 minute to 24 hours such as in the range 5
15 minutes to 12 hours. Preferably the residence time is in the range 5 minutes to 6 hours, more preferably in the range 10 minutes to 3 hours.

Typically the dry matter content according to the present invention is in the range 20 to 70 % by weight, preferably in the range 25 to 60 % and more
20 preferably in the range 30 to 50 % by weight.

The process according to the present invention requires water to be present in said feed mixture. Typically the water content in said feed mixture is at least 30 % by weight in the range 30 to 80 % by weight and preferably in the range 30
25 to 70 %.

The mechanical and/or thermal and/or chemical pulping of the input materials obtained in said pretreatment 1 according to a preferred embodiment of the present invention enables the production of a homogeneous pumpable feed
30 mixture F premixed with additives for performing a process according to the present invention and having a high dry matter content at a viscosity processable by a process according to the present invention. The feed mixture according to the present invention results in a more effective and economical

process than in the prior art e.g. less parasitic energy losses and higher oil yields.

Conversion

- 5 The feed mixture F is being withdrawn from said feed handling 1 and transferred to the pressurization pump 2, preferably by a positive displacement pump such as an auger or lobe pump. According to the present invention said pressurization to the desired reaction pressure is essentially performed before heating from entry temperature from the pretreatment 1 to the reaction
- 10 temperature is initiated. Preferred pumps for said pressurization according to the present invention include rotary lobe pumps in a series arrangement, single or double acting piston pumps, hose diaphragm piston pumps.

The pressurized feed mixture is subsequently heated to a reaction temperature

15 in the range 370 to 450 °C such as in the range 380 to 430 °C, preferably in the range 385 to 430 °C such as in the range 390 to 430 °C, more preferred in the range 400 to 430 °C such as in the range 400 to 420 °C.

According to a preferred embodiment of the present invention said heating is

20 performed in one or more heat exchangers 3, 4, 5. Preferably said heating is at least partly performed by recovery of heat from one or more process streams. In the preferred embodiment shown in the figure, heat is recovered from the hot product stream, from the reactor 6 and transferred to the pressurized feed mixture by direct heat exchange in the first heat exchangers 3 and 4. Typically

25 the feed mixture F is heated from entry temperature to a temperature in the 180-250 °C in the first heat exchanger 3, and to a temperature in the range 300-390 °C in the second heat exchanger 4. In an optional embodiment said heat recovery may be performed by indirect heat exchange with a heat transfer medium such as steam, hot oil or a molten salt. By said heat recovery it is

30 obtained that the process becomes very energy efficient as most of the heat required is recovered.

The heat exchangers 3 and 4 may optionally be combined into one heat exchanger. However, as the properties of the feed mixture e.g. the viscosity changes significantly during said heating, it is typically preferred to divide said heating into two or more heat exchangers. This further has the advantage that
5 different materials of construction may be used in the heat exchangers e.g. a lower alloyed material may be used in the first heat exchanger 3. Further according to a preferred embodiment of the present invention said heat exchangers are designed to provide a relatively high heating rate in the temperature range up to 300 °C or thereabout. Typically the heating rate in the
10 range from 140 to 300 °C is at least 50 °C/min, preferably 75 °C/min, more preferred 100 °C/min and even more preferred 150 °C/min. In combination with the characteristics of the feed mixture according to the present invention it is hereby obtained that undesired side reactions to char and tar is minimized, and that the yield of desired liquid hydrocarbon product is maximized.

15

The feed mixture F is further heated to reaction temperature in the heat exchanger 5. Said heater may be a fired heater 7 as shown in the figure e.g. a heater fueled by e.g. natural gas, oil or other suitable fuel 8. Preferably said fired heater is at least partly fueled by a product produced by the process
20 according to the present invention such as gas produced by the process as shown in the figure. Other potential products produced by the process for at least partly fueling said fired heater may include char and liquid hydrocarbon product. By at least partly fueling said fired heater by a product produced the parasitic energy loss is reduced and the energy efficiency is increased. Hereby a
25 process that uses less consumables, are more economical more energy efficient and having a smaller environmental and/or CO₂ footprint is obtained.

Alternative embodiments of the further heating to the reaction temperature according to the present invention include a fired heater with indirect heating
30 e.g. where heat from the combustion fuel(-s) in said furnace or burner is first transferred to another heat transfer medium such as steam, hot oil or molten salt before heat exchange with said partly heated feed stream.

Subsequent to heating to reaction temperature said pressurized and heated feed mixture F is maintained at the desired pressure and temperature in a reaction zone 6 for a predefined time. The feed characteristics and/or the combination of pressure and temperature according to the present invention
5 generally allow for shorter reaction times and/or a more reacted liquid hydrocarbon product than in the prior art without sacrificing the yield and/or quality of the desired product. The predefined time in said reaction zone may according to an embodiment of the present invention be in the range 1 to 60 minutes such as 5 to 45 minutes, preferably said predefined time in said
10 reaction zone is in the range 10 to 40 minutes such as in the range 10 to 30 minutes, more preferred in the range 10 to 25 minutes such as 10 to 20 minutes.

A reaction zone 6 according to the present invention advantageously comprises
15 one or more reactors, preferably vertically oriented, wherein said feed mixture is fed to the top of said reactor(-s) in same direction as the gravity and withdrawn from the bottom. Preferably said conversion reactors further comprise a conically shaped inlet for introducing said feed mixture in the top and a conically shaped outlet for withdrawing said converted feed mixture F in
20 the bottom. Advantageously said conically shaped inlet has an angle of the walls of said conically shaped inlet to the centerline of said reactor below 60° , and said conically shaped outlet has an angle of the walls of said conically shaped outlet to the centerline of said reactor below 30° .

25 Further the diameter of inlet and outlet of reactor 6 to the maximum diameter of the reactor are preferably selected so as to obtain a minimum ratio of the maximum average velocity in inlet/outlet to the minimum average velocity in the reactor of at least 4, preferably the ratio of the maximum average velocity in the inlet/outlet to the minimum average velocity in the reactor are selected
30 so as to obtain a ratio of velocities at least 16, more preferred the maximum average velocity in the inlet/outlet to the minimum average velocity in the reactor are selected so as to obtain a velocity ratio of at least 25 such as a velocity ratio of at least 50.

Hereby an advantageous reactor system is provided that is less sensitive to clogging due to sedimentation of suspended particles, and is more compact and economically attractive than in the prior art. Further the controlled decrease
5 and increase of velocities in the inlet and outlet may allow for a more efficient use of the reactor volume.

Cooling and expanding

The outlet stream from the reactor 6 comprising liquid hydrocarbon product
10 from said converted carbonaceous material is subsequently cooled by heat exchange with the incoming feed mixture F in the heat exchangers 3,4. Often it is cooled to a temperature in the range 240-300 °C in the heat exchanger 4 and further to a temperature in the range 100-200 °C in the heat exchanger 3 and optionally by heat exchange in said pretreatment/or feed handling step as
15 described above, before expanding the converted feed mixture containing liquid hydrocarbon product to a pressure in the range 1-70 bars in one or more expansion steps 9. A further cooler 10 may be provided.

Separation

20 The mixture from said expanding containing liquid hydrocarbon product is subsequently lead to separation. Said separation may according to the present invention comprise means 11 for separating gas from said mixture as shown in the figure. Said separation means may comprise a flash separator or degasser 11, wherein gas is withdrawn from the top. According to an embodiment of the
25 present invention said gas may be used to produce heat for heating in the process to the process as shown in the figure and further described above. The gas may optionally be cooled to condense compounds such as e.g. water prior to said use to produce heat for heating in the process.

30 The gas separating means 11 may further provide at least a coarse separation of the degassed mixture into a liquid hydrocarbon rich stream and residual water rich stream e.g. by gravimetric separation. The water rich stream comprising water soluble organics, suspended particles and dissolved salts may

be at least partly withdrawn from said gravimetric separator, and fed to a recovery unit, optionally after further separation by filtering and/or centrifugation (not shown) to remove suspended particles.

- 5 The degassed mixture or optionally the liquid hydrocarbon rich stream, is withdrawn from said gas separating means 11, and may be further separated by centrifugation 12,13. Said centrifugation 12,13 preferably comprises one or more 3-phase centrifuges such as one or more high speed disc bowl centrifuges and/or one or more decanter centrifuges 12,13, separating the degassed
- 10 mixture into a water phase containing water soluble organics and dissolved salts, an oil phase and a sludge phase comprising suspended particles. The first centrifuge 12 is preferably a concentrator designed for producing a water phase substantially free of liquid hydrocarbon product, a liquid hydrocarbon product comprising some water and a sludge phase comprising suspended ash
- 15 and/or char particles. The water phase is fed to the recovery unit 14. The liquid hydrocarbon product is fed to the second centrifuge 13 for further separation of water and ash and/or char. Preferably the liquid hydrocarbon product after said first centrifuge is being divided prior to entering said second centrifuge 13. Preferably a fraction of said liquid hydrocarbon product produced is recycled to
- 20 said pretreatment step 1.

The second centrifuge 13 is preferably a high speed disc bowl centrifuge designed as an oil purifier i.e. to produce an liquid hydrocarbon product substantially free of water. Water from the second centrifuge 13 is preferably

25 mixed with water from the first centrifuge 12 and fed to the recovery unit 14. Similarly ash and/or char from the second centrifuge 13 is mixed with ash and/or char from the first centrifugation 12, dried (not shown) and send to storage.

- 30 For effective separation the centrifuges 12,13 according to an embodiment of the present invention is preferably operated at temperature in the range 50 to 200 °C such as a temperature in the range 70 to 150 °C. The pressure during said separation by centrifugation is maintained at a pressure sufficiently high to

avoid boiling at the prevailing temperature e.g. a pressure of up to 15 bar, preferably a pressure up to 10 bar, more preferred a pressure up to 5 bar..

Recovery

- 5 The water phases from the gas separating means 11, centrifuges 12 and 13 are fed to a recovery device 14, where liquid organic compounds and/or homogenous catalysts are recovered in a concentrated form, and recycled to into the pretreatment device 1.
- 10 Preferably said recovery device 14, comprises an evaporation step, wherein said water is evaporated from said combined water phases, and thereby providing a distillate and a concentrate. The combined water phases may be preheated to a temperature of e.g. 70-95 °C before entering into said evaporator. The heat for said preheating is preferably provided by heat
- 15 recovery from a process stream and/or from the outgoing distillate stream before entering into the evaporator.
- In the evaporator, water is evaporated from said mixture comprising water soluble organics and dissolved salts at a temperature of 100 to 105 °C. A preferred embodiment of said evaporator according to the present invention
- 20 include increasing the condensation temperature of said evaporated water by increasing the pressure by a blower, compressor (Mechanical Vapor Recompression) or a steam jet ejector (Thermal Vapor Recompression) or a combination thereof. Thereby the evaporated water vapor can be used as a heating medium for the evaporation in said evaporator, and said evaporator
- 25 becomes very energy efficient as the latent heat of evaporation do not need to be supplied to said evaporation step. Preferably said evaporated fraction passes a demister and/or foam breaker prior to said vapor recompression. Said evaporator may advantageously be divided into two or more steps operating at a decreasing pressure and temperature each heated with the evaporated vapor
- 30 from the same vapor (in the case of vapor recompression) or the vapor from the foregoing step to minimize or further minimize the heat required for said evaporation.

Said evaporator may further comprise condensing said evaporated vapor in to or condensation steps, where the condensation temperatures in said condensation steps are selected so as to obtain a fractionation of the evaporated fraction i.e. a fraction comprising water and eventually higher boiling compounds, and a fraction where compounds having a boiling point temperature lower than water are concentrated. It should be noted that said condensers according to the present invention may comprise heat exchangers where the media to be concentrated are evaporated on the other side, but in general said evaporation step according to the present invention comprises at least one additional condenser compared to the number of evaporation steps. The fraction comprising evaporated water ("distillate") may further be cooled to a temperature suitable for discharge in a cooler, 15. Hereby, it is obtained that said evaporator besides recovering said liquid organic compounds and/or homogenous catalysts also cleans and purifies the water phase in an efficient manner, and can produces a water phase that may be reused or discharged to recipient. Optionally the "distillate" may be subjected to one or more polishing steps, 16. Said polishing steps may include an absorber and/or adsorber and/or a coalescing step and/or membrane system and/or a biological treatment system such as bioreactor.

20 The fraction being concentrated with compounds having a boiling point lower than water may according to a preferred embodiment be mixed with the concentrate from said evaporator, and recycled to the pretreatment step 1.

Figure 11B shows a preferred embodiment of a process according to the present invention, wherein CO₂ is recovered from the gas produced by the process.

A carbonaceous material from one or more feedstock is provided as a feed mixture according to the present invention and converted into a liquid hydrocarbon product in a continuous process by pressurizing the feed mixture to a pressure in the range 50-400 bar, and subsequently heating the feed mixture to a temperature in the range 250 to 500 °C, and maintaining the feed mixture in the desired pressure and temperature range in a reaction zone for a

predefined time. Subsequently the mixture containing converted carbonaceous material, is cooled and expanded in one or more cooling and expansion steps to a temperature in the range 25-200 °C, and a pressure in the range 1 to 70 bar.

- 5 The converted feed mixture is at least partly expanded in at least one flash separation step 11, wherein the converted feed mixture is separated into a gas phase and a liquid phase. The gas typically contains 60 to 95+% CO₂ by weight with the remainder being hydrogen, C₁-C₄ hydrocarbons and water. The gas is withdrawn from the top of the flash separator, and CO₂ is recovered from
10 said gas phase.

It should be understood that the cooling and expanding may comprise a series of flash separators operating at different pressures and temperatures e.g. a first flash separator may be operating at a temperature and pressure close to
15 the reaction temperature and pressure and may result in a gas phase and liquid phase. Either phase may be further cooled, expanded and separated into further gas and liquid phases. According to an embodiment of the present invention CO₂ is recovered from said gas phase or combination of gases by cooling and expanding said gas phase under pressure to a final pressure below
20 the critical pressure of CO₂ of 74 bar such as a pressure in the in the range 50 to 70 bar, and a final temperature below the critical temperature of CO₂ of 31 °C in one or more steps so as to condense and recover CO₂ as liquid CO₂.

The process for recovering CO₂ is exemplified in figure 11B based on the
25 preferred embodiment of a process as was illustrated in figure 11A.

As shown in the figure 11B a preferred embodiment includes a flash separator or degasser 11 that separates said converted feed mixture into a gas phase comprising a substantial amount of CO₂ and a liquid phase. The flash separator
30 or degasser is preferably operated at a pressure of 50-70 bar and a temperature in the range 100 to 200 °C. The gas may withdrawn from the top and cooled to a temperature in the range 35 to 80 °C such as a temperature in the range in the range 35 to 50 °C in a first condenser 17, whereby a first

condensate comprising water and/or other condensables such as methanol, ethanol and/or acetone are produced. The condensate is separated from the gas in the splitter 18, and preferably fed to the recovery unit for concentration and purification. The gas phase separated from said splitter 18, is further
5 cooled to a temperature below the critical point of CO₂ of 31°C in the second condenser 19. Preferably said gas exiting the first splitter is cooled to a temperature in the range 12-30 °C such as a temperature in the range 15-25 °C, whereby CO₂ is condensed. CO₂ condensed by the cooling in the second condenser is separated from the residual gas in the second splitter 20. The
10 liquid CO₂ recovered is fed to a storage tank. The liquid CO₂ produced may be used for production of algae as described in figure 11A or enhanced oil recovery etc. The residual gas may have a high calorific value and a high hydrogen content after said separation. According to the present invention, the calorific value of said residual gas may be above 20 MJ/kg such as above 25 MJ/kg,
15 preferably said residual gas may have a calorific value above 30 MJ/kg such as above 35 MJ/kg, more preferred said gas may have a calorific value above 40 MJ/kg. The residual gas produced may according to the present invention be used for at least partly producing heat for heating of the process such as shown in figure 11A.

20

The hydrogen concentration in said residual gas may be more than 30 % by volume such as a hydrogen concentration of more than 35 % by volume, preferably the hydrogen concentration in said residual gas is above 40 % by volume. The hydrogen rich residual gas may in another embodiment according
25 to the present invention be used as a hydrogen source in an upgrading process for upgrading said liquid hydrocarbon as further described in relation to the following figures.

A preferred embodiment of an upgrading process according to the present
30 invention is shown in Figure 12.

The liquid hydrocarbon product after said separation according to the present invention is a crude product, which may be of sufficient quality for direct use in e.g. combustion applications or for further upgrading in a centralized refinery.

- 5 However, in many applications according to the present invention it is desirable to further upgrade the liquid hydrocarbon product to broaden the direct application window and/or to provide more higher value applications for the product.
- 10 Figure 12 shows a preferred embodiment for upgrading the liquid hydrocarbon product according to an embodiment of the present invention, where the raw liquid hydrocarbon product from said separation is heated to a temperature in the range 300 to 600 °C such as in the range 360 to 550 °C, preferably to a temperature in the range 400 to 525 °C, such as in the range 420 to 480 °C at
- 15 a pressure in the range 0.5 to 30 bar, thereby producing at least one liquid hydrocarbon fraction and/or at least one solid residue fraction and/or at least one aqueous fraction.

- The heating in said upgrading process may be performed in two steps as shown
- 20 in figure 12. The raw liquid hydrocarbon product from said separation, first enters a first heating and separation step 21, where it is preheated and/or heated to a temperature up to 200 °C, preferably below 180 °C, more preferably below 160 °C, more preferably below 140 °C and even more preferably in the range 100 to 140 °C.

25

- The heat for said first preheating and/or heating step is according to an embodiment of the present invention recovered from said cooling and expanding the feed mixture.
- 30 During said first heating step in the evaporator 21, water is evaporated from said liquid hydrocarbon product. Said evaporated water is preferably recycled to the recovery step and mixed with the residual fraction from said separation.

The residual fraction is withdrawn from said first heating step, and heated to a temperature of up to 600 °C, preferably to a temperature in the range 400 to 550 °C and more preferably 425 to 500 °C in a second heating step in an evaporator 22. Hereby liquid hydrocarbons are evaporated leaving a residual
5 solid fraction of char/coke, heavy residues and ash in said second heater/evaporator 22. Said solid fraction is allowed to accumulate in the second heater for e.g. 24 hours, whereafter the feed of liquid hydrocarbons is fed to the other second heater 23. The evaporated liquid hydrocarbons are condensed in two or more condensers 24,27;25,28;26,29 having decreasing and
10 predefined condensation temperatures, whereby a fractionation of said hydrocarbons occurs. The outlet temperature of the non-condensed liquid hydrocarbons in said first condensation step may in a preferred embodiment be in the range 340 to 400 °C, preferably in the range 350 to 390 °C, more preferably in the range 360 to 380 °C, whereby a liquid hydrocarbon fraction
15 comprising heavy gas oil is condensed. Further the outlet temperature of the non-condensed liquid hydrocarbons in said second condensation step is preferably in the range 230 to 250 °C, whereby a fraction comprising liquid hydrocarbons having a boiling point in the diesel range is condensed. The outlet temperature of the non-condensed liquid hydrocarbons in said third
20 condensation step is preferably in the range 100 to 150 °C, whereby a fraction comprising liquid hydrocarbons having a boiling point in the jet fuel range is condensed. The a fraction not being condensed in said condensing steps comprises a combustible gas comprising hydrogen and may be combusted to produce heat for heating in the process. Optionally said combustible gas
25 comprising hydrogen may be at least partly recycled to said second heating step (not shown in the figure). In an alternative embodiment said gas may be at least partly mixed with the residual gas described as described in connection with figure 11 or another hydrogen containing gas. By introducing and/or recycling said hydrogen containing gas to said second heating step less char
30 and/or more liquid hydrocarbons and/or a less oxygenated liquid hydrocarbon product are produced in said second heating step.

The upgrading of said liquid hydrocarbon product by said heating steps according to the present invention results in a liquid hydrocarbon product having a higher quality and value, e.g. the upgraded liquid hydrocarbon product may be less viscous and/or have a lower density and/or has a lower acid number and/or having a lower oxygen content and/or have a lower Conradson carbon residue number and/or contain less ash and/or contains less water and/or has a higher calorific value than said liquid hydrocarbon crude product entering said upgrading process. Further said cooling and condensation with decreasing and predefined condensation temperatures results in a fractionation of said liquid hydrocarbon product into jetfuel, diesel and heavy fuel oil.

Another preferred embodiment of an upgrading process according to the present invention is shown in figure 13.

Figure 13 shows another preferred embodiment of an upgrading process according to the present invention. The upgrading process is quite similar to the upgrading process illustrated in figure 12, but a fractionator 33 is used instead of the cooling and condensation with decreasing and predefined condensation temperatures.

20

The raw liquid hydrocarbon product from said separation, first enters a first heating and separation step in the evaporator 30, where it is preheated and/or heated to a temperature up to 200 °C, preferably below 180 °C, more preferably below 160 °C, more preferably below 140 °C and even more preferably in the range 100 to 140 °C.

Water is evaporated from said liquid hydrocarbon product in said first heating and separation step. The residual liquid hydrocarbon product exiting may be mixed with a stream recycled of liquid hydrocarbon product from the bottom section of said fractionator 33 and heated to a temperature of up to 600 °C, preferably to a temperature in the range 400 to 500 °C and more preferably to a temperature in the range 425 to 500 °C in a heater 32, whereafter it is introduced into the bottom part of the fractionator 33.

In the fractionator 33 the liquid hydrocarbon product is fractionated into a raw gas oil product and/or a raw diesel product and/or a jet fuel product. A stream of combustible gas comprising hydrogen is withdrawn from the top after cooling in cooler 34 and recycled as a condensate to the fractionator. Said gas may be mixed with the residual gas described in figure 11A-B and combusted to produce heat for process heating or may be recycled to said fractionator 33 or the hydroprocessing step described in relation to figure 14. A stream comprising heavy residues and/or coke and/or ash is withdrawn from the bottom of the fractionator 33.

A further preferred embodiment of a process for production of finished liquid hydrocarbon is shown in figure 14 and 15.

Figure 14 and 15 shows two embodiments of a process according to the present invention similar to figure 13, but further comprising steps for hydrogenation or hydroprocessing of said raw gas oil and/or raw diesel and/or jet fuel fractions from the fractionator to finished gas oil and/or diesel and/or jet fuel products. By said hydroprocessing residual oxygen, nitrogen or sulfur is removed.

20

Said hydroprocessing according to an embodiment of the present invention may involve the treatment of said liquid hydrocarbons with hydrogen in the fractionator 37 or in one or more catalyst beds 44,45,46 comprising a catalyst selected from CoMo, NiMo, NiW, Pd and Pt on a carrier of γ -alumina, aluminosilicates or zeolites (X, Y or mordenite) at a temperature in the range 300 to 430 °C and a pressure of 40 to 200 bar, preferably at a temperature of 350-400 °C and pressure of 60-120 bar and a liquid hourly space velocity of 0.5 to 5 hr. A successive cooling in coolers 47,48,49 takes place.

30 The source of hydrogen for said hydrotreatment may at least partly be the residual gas described in figure 11 or the hydrogen containing gas from said fractionator. Other hydrogen sources according to the present invention includes hydrogen produced by steam reforming of natural gas, hydrogen

produced by electrolysis and hydrogen produced by gasification of char and/or coke produced by the process.

Though it is difficult to discriminate the influence of the individual parameters, the following factors are believed to at least partly produce the advantages enjoyed by the invention:

- High pressure generally suppresses the formation of char and tar. Further the pressure is important for overall reactivity and process stability i.e. if pressure is lost or not maintained e.g. due to pump failure or a relief valve that opens will result in spontaneous cooking and coking at the operating temperatures according to the present invention, thereby leading to clogging, plugging etc.
- Furthermore, high pressures results in energy efficiency advantages above the critical temperature as described in relation to figure 10
- The temperature according to the present invention ensures that the conversion proceeds sufficiently fast and is further important to the quality of the produced liquid hydrocarbons.
- Besides assisting in the dissolution/conversion of the carbonaceous material the liquid organics are believed to work as radical scavengers suppressing the formation of char and tar and as hydrogen donors favouring deoxygenation by hydrogenation thereby resulting in an improved liquid hydrocarbon product yield and quality, besides preventing process upsets.
- The homogeneous catalyst, in the form of potassium, suppresses tar and char formation and accelerates the reactions for the desired reactions paths, i.e. improves liquid hydrocarbon yield and quality.
- Operating at $\text{pH} > 7$ is important for reaction chemistry and reduces corrosion compared to operation under acidic conditions.
- Liquid hydrocarbons produced in the process improves process economy significantly
- Water soluble organics are preferably part of the liquid organics being added. These can normally cause a process and energy loss, resulting in reduced yields of liquid hydrocarbons, and generating a waste stream

- that requires clean up (water phase is black!). The removal of organics from the water phase and recycle to the pre-treatment step increase the hydrocarbon yield, energy efficiency and improves economy of the process i.e. say that the distribution of the energy in the input stream is
- 5 75 % to hydrocarbons, 20 % to water soluble organics and 5 % to gas without the recovery and recycle then the hydro carbon yield will increase to approximately: $75 + 75/80 \cdot 0.2 = 93.75 \%$.
- Besides the increased efficiency and selectivity improved processability e.g. a more fluidic is also obtained by said addition.
- 10 • It should be noticed that the amount of recycled liquid organics will be in the range 2-5 wt % and this is not enough to obtain the minimum 5 wt % liquid organics in the preferred version therefore recycling of at least a fraction of the oil (preferred) or addition of other organics is required to obtain this level.
- 15 • Recovery and recycle of at least part of the homogeneous catalyst improves process economy significantly.

Figure 16 is a schematic drawing of an experimental reactor set up used for conducting the experiment described in the examples 2 to 4. The reactor set is

20 a so-called "stop flow" reactor system allowing for injection of a feed mixture sample into a pre-heated and optionally pre-pressurized reaction chamber, where it can be maintained for a predefined time until the reaction is quenched.

The reactor, 4, is pre-heated to the desired reaction temperature by electrical

25 heating elements, whereafter deionized water is pumped to the reactor by the pump 2. The pressure in the reactor is controlled by the back pressure valve, 5, which is also used for the expansion. After the pressure and temperature in the reactor has reached its set points, feed mixture contained in the injector 3 is fed to the reactor 4, by starting the metering pump 1 with a controlled speed.

30 Typically said injection of feed material is continued until the reactor volume has been replaced 3-5 times. Here after the injection of the feed mixture is stopped. The feed mixture is maintained in the reactor for the desired reaction time, whereafter the reaction is quenched either by cooling and depressurizing,

or by feeding a controlled amount of deionized water to the reactor and withdrawing the diluted converted feed mixture via the control valve 5 into a sample container 6.

- 5 Figure 17 shows results for conversion of Dry Distillers Grains with Solubles as described in details in example 2. As seen from the figure significantly yields are obtained at the higher temperatures.

10 **Example 1:** Continuous flow vs. batch reactors

Batch autoclave type reactors are the most widely used reactor type for hydrothermal research in research labs due to its simplicity and relatively low costs. Handling of the feedstock is easy as it's just placed in the reactor
15 initially. Further pressure let down is easy as the product sample do not need to be removed for pressure let down.

However, some key limitations and differences in the reactor dynamics exist for such systems compared to continuous or semi continuous systems.

20

One major difference is that heating time to reaction conditions is slow, typically of the order of hours compared to a few minutes. Further the pressure is at least partly dictated by the saturation pressure at the prevailing temperature in the reactor. It should be noted that this fundamentally different
25 from the continuous process according to the present invention, where the input stream is pressurized before heating and the reaction pressure is maintained during all of the heating in the heating step. The pressure during heat up can be increased by adding an initial pressure of an inert gas e.g. N₂ or Ar, but in order to be representative for the pressure during heat up according
30 to the present invention the initial pressure needs to be relatively high and will result in venting requirements at reaction temperatures according to the present invention, which means that the atmosphere may be changed and as a consequence results may be difficult to quantify. Still further reaction conditions

are typically is specified as the final pressure and temperature. The long heating time and uncontrolled pressure during heat up allows for undesired reactions, and makes it difficult to define a residence time at specific reactions conditions. For the same reasons batch reactor systems may lead to different
5 results and conclusions than the process according to the present invention.

Though not a continuous flow reactor, a stop flow reactor as described above in figure 16 eliminates, the limitations with the temperature, pressure and residence time control in batch reactors systems as the feed mixture can be
0 injected into a pre-heated and pre-pressurized reactor and maintained at these conditions for a predefined reaction time. Hence, though not a continuous flow reactor system such reactor systems are considered to resemble the reaction system according to the present invention close enough to provide useful conversion results.

5

Example 2: Conversion of DDGS

DDGS was converted in the stop flow reactor described in figure 16.

Dry Distillers Grain with Solubles the by product from first generation ethanol
0 production and may be considered as a model compound for biomass in the present invention.

Dry distillers grains with solubles from bioethanol production from wheat grains was sourced from Lantmännen Agrotetanol AB, Norrköping, Sweden. The DDGS
5 supplied as 6 mm pellets and was subsequently hammer milled and screened by 0.5 mm screen.

The DDGS mainly consist of protein, cellulose and fibres, but also contains minor amounts of hemicellulos, lipids and starch. The distribution as received
10 from Lantmännen Agroetanol AB is:

Major components	Wt % as received
Moisture	10
Fibers	47.5
Cellulose*	25.4
Lignin*	6.9
Hemicellulose*	14.2
Protein	30.6
Lipids	5.5
Starch	1.4
Ash	5.0

* In fibers. Distribution is an estimate and not measured.

A detailed analysis of the DDGS before addition of water and homogeneous catalyst is given in table 2 below. The elemental analysis of the elements C, H and N was determined according to ASTM D 5373. Sulphur was measured according to Swedish standard 187177. The oxygen content was calculated as the balance. Higher and lower heating value as received was measured according to ISO 1928. The moisture content was determined by measuring the weight change by heating at 105 °C over 24 hours, and the ash content was determined as the residue of ignition at 800 °C.

	DDGS
Moisture content (AR),	9.0
Ash content (AR),	6.0
C (ASTM D5373), wt% (DAF)	48.1
H (ASTM D5373), wt % (DAF)	6.6
N (ASTM D5373), wt % (DAF)	6.9
S (SS 187177), wt % (DAF)	1.2
O (Balance), wt % (DAF)	37.2
HHV (DAF) (ISO1928), MJ/kg	20.4
LHV (DAF) (ISO 1928), MJ/kg	19.5

A feed mixture comprising 25 % of fry DDGS by weight, 2.5 % K₂CO₃ by weight and 72.5 % water by weight was prepared from the hammer milled and screened DDGS.

The DDGS feed mixture was injected into a preheated and pressurized stop flow reactor as described above, and the feed mixture was maintained at reaction conditions for 15 minutes, whereafter the reactions was quenched by forced

cooling with water. After expansion the product was collected in 500 ml centrifuge bottles. The products were allowed to cool, and the liquid hydrocarbon product separated from the water phase by centrifugation for 5 minutes at 8000 rpm in a table centrifuge. The water was removed from the bottle by decanting. The residue comprising liquid hydrocarbon product and particles was diluted with acetone, and subsequently filtered in a vacuum filter. The acetone was removed from the oil by evaporation in a rotary evaporator.

The experimental conditions and results are shown in table below:

10

	1	2	3	4
Feed mixture	25 wt % DDGS	25 wt % DDGS	25 wt % DDGS	25 wt % DDGS
$M_{K_2CO_3}/M_{dry\ matter}$	0.1	0.1	0.1	0.1
Reaction temperature, °C	337	361	406	401
Reaction pressure, bar	251	250	250	309
Residence time, min	15	15	15	15
Mass yield of oil ¹ , %	23.1	26.6	49.6	50.1
Lower heating value of oil, MJ/kg	34.9	35.4	36.5	37.2
Energy yield of oil ² , %	41.3	48.2	92.7	95.4
TOC, g/l	48	37	23	18

¹Mass yield of oil defined as the percentage of dry ash free oil recovered relative to the amount of dry ash free input stream in the feed mixture

²Energy yield defined as the percentage of energy recovered in the dry ash free oil relative to the energy content in the dry ash free input stream in the feed

15 mixture

As seen from the table and figure 17, the mass yield of oil is nearly doubled at a reaction temperature of about 400 °C compared to the mass yield at lower temperature. The carbon content and lower heating value were also found to be higher at the higher temperatures, and the concentration of total organic carbon decreased at the higher temperature.

20

Visually a clear difference was also observed in the oil produced. Oil produced at the lowest temperature appeared to be viscous and tarry, whereas the oil

produced at 360 °C had an appearance like wet paint, whereas the oil produced at about 400 °C appeared to be much lighter and to have a low viscosity.

Example 3: Recovery of liquid organics and catalyst from process water

Water phases from experiment 3 and 4 in example 2 were mixed and 2000 g were concentrated in a rotary evaporator.

In order to maximize the recovery of organics having a boiling point below the boiling point of water, the rotary evaporator was first operated at 60 °C and a pressure of 551 mbar until approximately 10 % of the process water was evaporated and recovered in a first distillate. The remainder was further concentrated at a temperature of 60 °C and a pressure of 81 mbar. The data for the concentration in the evaporated are shown in the table below:

	Amount, g	TOC, g/kg	Total K, g/kg
Process water	2000	21.3	22.9
1 st distillate	207	34.3	0.11
2 nd distillate	1543	1.5	0.14
Concentrate	236	144	199
Concentrate + 1 st distillate	443	93.6	103
Recovery in 1 st distillate, %	10.4	16.7	0.05
Recovery in 2 nd distillate	77.2	2.3	0.5
Recovery in concentrate, %	11.8	79.8	102.5
Total recovery	99.4	98.8	103.1
Concentration factor	4.6	4.4	4.5

The total concentration of carbon (TC) and the total concentration of organic carbon (TOC) in the process water before concentrating in the evaporator was measured to 23 g/kg and 21.3 g/kg, respectively. Hence, the majority of the carbon in the liquid phase is comprised by organic carbon. The organic carbon is a complicated mixture of alcohols, phenolic compounds, ketones, aldehydes, acids, furans, amines and amides, furans etc. As seen from the table the majority of the liquid organics have a boiling point higher than water with nearly 80 % of the total organic carbon being recovered in the concentrate. In general, more than 60 % of the organics are typically having a boiling point higher than water.

As further seen from the table about 17 % of the have a boiling point lower than for water. Hence, in order to maximize the recovery of liquid organics from the water phase and at the same time clean the water, it is preferred to recover the liquid organics in two fractions e.g. by concentrating the process water using at least two different set of evaporation conditions, whereof at least one set evaporation conditions is selected to result in a distillate with an increased concentration of compounds having a boiling point temperature lower than water and at least one set of evaporation conditions resulting in concentrate with an increased concentration of liquid organics having a boiling point above the boiling point of water. Alternatively, the process water may be concentrated using one set of evaporation conditions and applying at least two sets of condensation conditions with decreasing condensation temperatures. The concentrate and the first distillate or the second condensate may according to the present invention advantageously be mixed as described above and recycled to the pretreatment step according to the present invention.

Finally, it is seen from the table that the recovery of potassium is nearly complete.

Example 4: Conversion of Peat in the presence of liquid organic compounds

Canadian sphagnum peat moss was converted in the stop flow reactor at a pressure of 240 bar and a temperature 353 °C, and at a pressure of 320 bar and 390 °C, respectively.

The analysis of the sphagnum peat was:

	Sphagnum peat moss
Moisture content (AR),	57.0
Ash content (AR),	22.0
C (ASTM D5373), wt% (DAF)	51.5
H (ASTM D5373), wt % (DAF)	4.9
N (ASTM D5373), wt % (DAF)	4.2
S (SS 187177), wt % (DAF)	0.9
O (Balance), wt % (DAF)	38.5

HHV (DAF) (ISO 1928), MJ/kg	18.9
LHV(DAF) (ISO 1928), MJ/kg	17.9

Spaghnum peat moss was hammer milled and screened to a maximum particle size of 1 mm. 500 g hammer-milled peat was subsequently slurried in a heavy duty planetary mixer by thoroughly mixing it with while adding and mixing it with 175 g of the mixture of the concentrate and distillate of the water phase from experiment 3, 150 g oil produced from DDGS at 360°C, 250 bar, 75 g ethanol, 10 g of NaOH and 5 g of K₂CO₃ at a temperature of heating it to about 90 °C. The resulting slurry had dry matter content of 25 % by weight by peat after mixing.

The resulting slurry was injected into the preheated stop flow reactor similarly to the procedure described above in example 2.

	5	6
Feed mixture	25 wt % Peat	25 wt % Peat
Reaction temperature, °C	353	390
Reaction pressure, bar	240	320
Residence time, min	15	20
Mass yield of oil, %	27.7	42.4
Moisture content of oil, wt %	18.1	3.2
Ash content in oil, wt %	3.6	2.2
Conradson carbon residue, wt %		13
Lower heating value of oil (daf), MJ/kg	32.1	37.5
Energy yield of oil, %	47,0	90.9

¹Mass yield of oil defined as the percentage of dry ash free oil produced relative

to the amount of dry ash free input stream in the feed mixture

²Energy yield defined as the percentage of energy recovered in the dry ash free oil produced relative to the energy content in the dry ash free input stream in the feed mixture

Example 5: Oil characteristics

The characteristics of the liquid hydrocarbon product produced in experiment 4 and 6 were:

	4	6
Feed mixture	25 wt % DDGS	25 wt % Peat
Reaction temperature, °C	401	390
Reaction pressure, bar	309	320
C, wt %	79.9	NA
H, wt %	10.1	NA
N, wt %	4.9	NA
O, wt %	4.7	NA
S, wt %	0.4	NA
Lower heating value (daf), MJ/kg	37.2	37.5
Moisture content, wt %	2.3	1.5
Ash content, wt %	0.2	0.1
Conradson carbon residue number	10	13
Acid number	32	NA
Density, kg/l	0.96	NA
Viscosity, cP	45	NA

The boiling point curve was measured by thermogravimetric analysis (TGA) in N₂ at a heating rate of 10 °C/min:

	4	6
Feed mixture	25 wt % DDGS	25 wt % Peat
Boiling point: 130 to 230 °C	25.6	42.1
Boiling point: 230-370 °C	40.8	28.5
Boiling point: 370-550 °C	17.0	15.8
Boiling point: > 550 Boiling point °C	8.5	13.6
Total:	100.0	100.0

As seen from the table the majority of the liquid hydrocarbon product had a boiling point in the range 130 to 370 °C (jet fuel + diesel) corresponding to 66.4 and 70.6 %, respectively.

It should further be noticed that the residue above 550 °C comes close to the

Conradson Carbon residue number given in the table above.

Example 6: Upgrading of oil

5

200 g of liquid hydrocarbon product produced in experiment 4 was placed in a batch reactor equipped with a condenser. The sample was first heated first to a temperature of 130 °C to remove water and subsequently to a temperature of 550 °C to resemble the two step upgrading procedure according to the present invention. The fractions evaporated at 130 °C and in the range 130 to 550 °C were collected and weighed. A solid black residue was left in the reactor after the evaporation. The results were:

	4	
	g	%
Amount evaporated up 130 °C,	5.4	2.70
Amount evaporated 130 to 550 °C	150.5	75.25
Water produced 130-550 °C	8.9	4.45
Residue in reactor,	20.1	10.05
Gas produced (Balance)	15.1	7.55
Total	200.0	100.0

As seen from the table only a small fraction is evaporated below a temperature 130 °C. This fraction is believed mainly comprise water, but only gravimetric analysis was performed.

The majority of the initial mass was recovered as in temperature range 130-550 °C as expected from the boiling point curve measured by TGA above.

About 5 % water was produced during the heating process in the temperature range 130-550 °C. This water is believed to be due to reaction of hydrogen produced by thermal with residual oxygen in the liquid hydrocarbon product. The water form a bottom phase in the product collected and was easily gravimetrically separated from the liquid hydrocarbon product produced.

A noncondensable gas was produced during the heating process, particularly at temperatures above 400 °C. The gas was found to be combustible by ignition. A black and coke like solid residue was left in the batch reactor after the heating process.

The oil produced was found to be very fluidic and to have a significantly viscosity at room temperature. The liquid hydrocarbon product before and after the upgrading process is compared below.

5

	Before upgrading	After upgrading
Feed mixture	25 wt % DDGS	25 wt % DDGS
C, wt %	79.9	80.2
H, wt %	10.1	11.1
N, wt %	4.9	4.5
O, wt %	4.7	3.9
S, wt %	0.4	0.35
Moisture content, wt %	2.3	< 0.5
Ash content, wt %	0.2	NA
Higher heating value, MJ/kg	39.2	40.7
Lower heating value, MJ/kg	37.2	38.9
Conradson carbon residue number	10	NA
Acid number	32	11
Density (22 °C), kg/l	0.99	0.86
Viscosity (60 °C), cP	48	6

As seen from the table, at the viscosity, density, acid number, Conradson carbon residue and moisture content are improved by the upgrading by heating.

0

CLAIMS

1. A continuous process for converting carbonaceous material contained in one
5 or more feedstocks into a liquid hydrocarbon product, said feedstocks including
the carbonaceous material being in a feed mixture including one or more fluids,
said fluids including water and further liquid organic compounds at least partly
produced by the process in a concentration of at least 1% by weight, the
process comprising:
- 10 - converting at least part of the carbonaceous material by:
- pressurising the feed mixture to a pressure in the range 250-400 bar
 - heating the feed mixture to a temperature in the range 370-450 °C,
and
 - maintaining said pressurized and heated feed mixture in the desired
15 pressure and temperature ranges in a reaction zone for a
predefined time;
 - cooling the feed mixture to a temperature in the range 25-200 °C and
 - expanding the feed mixture to a pressure in the range of 1-70 bar,
thereby causing the carbonaceous material to be converted to a liquid
20 hydrocarbon product; and
 - separating from the converted feed mixture a fraction comprising liquid
hydrocarbon product.
2. A process according to claim 1, wherein the concentration of said at least
25 one liquid organic compound contained in the feed mixture is at least 5 % by
weight, preferably at least 10% by weight, more preferred at least 20% by
weight.
3. A process according to any of the preceding claims, where the feed mixture
30 provided contains at least one homogeneous catalyst in the form of a
compound of potassium and/or sodium so as to ensure a total concentration of
potassium and sodium of at least 0,5 % by weight, preferably 1-10 % by
weight, more preferably in the range 2-5 % by weight.

4. A process according to any one of claims 1-3, wherein the ratio of weight of said one or more liquid organic compounds to the dry weight of carbonaceous material in said feed mixture is in the range 0.1 to 2.0, preferably in the range 0.15 to 1.0, more preferably in the range 0.2-0.5.
- 5
5. A process according to any one of the preceding claims, wherein the pressure during said conversion step is in the range 275 to 350 bar, preferably 290 to 330 bar, more preferably in the range 300 to 325 bar.
- 10 6. A process according to any one of the preceding claims, wherein the temperature during said conversion step is in the range 380 to 430 °C, preferably 385 to 430 °C, more preferred in the range 390 to 430 °C such as in the range 400 to 430 °C
- 15 7. A process according to any of the preceding claims, wherein the feed mixture at entry temperature is pressurized essentially to the desired process pressure before heating to process temperature is initiated.
8. A process according to any of the preceding claims, wherein the pH during
- 20 said conversion is above 7, preferably in the range 8 to 12, and more preferably 8-10, where the pH of the feed mixture is measured during and/or after the conversion and when the pH measurement is outside the preferred range, the composition of the feed mixture is altered to correct the pH in the conversion.
- 25 9. A process according to any of the preceding claims, where the heating of the feed mixture is taking place at a rate of at least 50 °C/min, preferably 75 °C/min, more preferred 100 °C/min and even more preferred 150 °C/min in the temperature range 140-300 °C.
- 30 10. A process according to any of the preceding claims, wherein the residence time in said reactor is in the range 10 to 40 minutes, preferably in the range 10 to 30 minutes, more preferably in the range 10 to 25 minutes.

11. A process according to any of the preceding claims, where the average flow velocity in pipes in the process and/or at the entry of the conversion zone/reactor, is at least 0,2 m/s, preferably in the range 0,2-5 m/s, more preferred 0,5-3 m/s.

5

12. A process according to any of the preceding claims, further comprising recovery of substances from the residual fraction remaining after separation of said fraction comprising a liquid hydrocarbon product, and wherein said recovery is performed in one or more evaporators and condensers, and wherein
10 the first of said evaporators is adapted to perform a vapour recompression technique, including mechanical vapour recompression and/or thermal recompression.

13. A process according to claim 12, wherein said evaporators are heated by
15 steam and said steam is at least partly produced by the process.

14. A process according to any of the claims 12-13, wherein at least the first evaporator comprises at least two condensers operating decreasing condensation temperatures.

20

15. A process according to claim 14, wherein the condensation temperature of first condenser is in the range 85-110 °C, preferably in the range 90-105 °C and wherein the temperature of the last condenser is preselected so as to condense compounds having a boiling point lower than water, such as a
25 condensation temperature in the range 20-80 °C, preferably a condensation temperature in the range 30 to 70 °C, such as a condensation temperature of the last condenser in the range 40-60 °C.

16. A process according to any of the claims 11-14, wherein said substances
30 being recovered comprise water soluble organics and/or homogeneous catalyst in the form of potassium and/or sodium, and said recovered substances are at least partly recirculated in a concentrated form and introduced into said feed mixture.

17. A process according to any of the claims 11-16, wherein the concentration factor, as defined as the mass ratio of the residual fraction fed to said recovery step to the mass of concentrate, is at least 4, preferably the mass ratio of the residual fraction fed to said recovery step to the mass of concentrate is at least 5, more preferably the mass ratio of the residual fraction fed to said recovery step to the mass of concentrate is at least 7.

18. A process according to claim 11, wherein said recovery step includes a bioreactor for the production of biomass such as algae and/or bacteria such as cyano bacteria.

19. A process according to claim 18, wherein said algae and/or bacteria in said recovery step are concentrated and recycled to the feed mixture.

15

20. A process according to any of the preceeding claims, wherein the heating for the conversion is at least partly performed by introducing one or more supercritical fluids, such as a superheated supercritical fluid, into said feed mixture.

20

21. A process according to any of the preceeding claims, wherein the heating performed for the conversion is at least partly performed by introducing an oxidizing agent into said feed feed mixture.

22. A process according to any of the claims 20-21, wherein the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent is performed in a vertically positioned cyclone shaped mixing chamber, and wherein the feed mixture is introduced in the center from top with a ratio of the average linear velocity in the inlet pipe to the minimum average linear velocity of the mixed fluids in said mixing chamber of at least 2, and wherein the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent is introduced into said chamber substantially tangentially to said mixing chamber at a velocity ratio of at least

30

4, and wherein the partially or fully converted feed mixture is withdrawn from said cyclone shaped mixing chamber from the bottom.

23. A process according to any of the claims 20-21, wherein the introduction of
5 said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent is performed in a mixing chamber having a conically shaped inlet and a conically shaped outlet, the walls of conical shaped inlet and outlet having angle to the centreline of said mixing chamber of maximum 60°, and wherein the feed mixture is introduced from the top with a ratio of the average linear velocity in the inlet
10 pipe to the minimum average linear velocity of the mixed fluids in said mixing chamber of at least 2, and wherein the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent is introduced into said mixing chamber with an angle, α , in the flow direction of at least 20°, and wherein the average linear velocity ratio of said superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent is at least 4, and
15 wherein the partially or fully converted feed mixture is withdrawn from said mixing chamber from the bottom.

24. A process according to any one of the preceding claims, comprising upgrading, wherein the liquid hydrocarbon product from said separation is
20 heated to a temperature in the range 350 to 600 °C, at a pressure in the range 0.5 to 30 bar, thereby producing at least one liquid hydrocarbon fraction and/or at least one solid residue fraction and/or at least one gas fraction and/or at least one aqueous fraction.

25 25. A process according to claim 24, wherein at least part of the aqueous fraction is recycled to the recovery step and mixed with the residual fraction from said separation.

26. A process according to any one of the claims 24-25, wherein said upgrading
30 by heating is performed in at least 2 steps.

27. A process according to any one of the claims 24-26, wherein the temperature in said first heating step of heating is maintained below 200 °C,

preferably below 180°C, more preferably below 160 °C, more preferably below 140 °C and even more preferably in the range 100 to 140 °C.

28. A process according to any one of the claims 26-27, wherein the heat for
5 said first evaporation step is recovered from said cooling and expanding the converted feed mixture.

29. A process according to any one of the claims 26-28, wherein a residual
fraction comprising liquid hydrocarbons and/or solids is withdrawn from said
10 first heating step and fed to a second heating step, wherein it is heated to a temperature of up to 600°C, preferably in the range 400 to 550 °C and more preferably in the range 425-500 °C.

30. A process according to any of the claims 24-29, wherein the pressure is
15 maintained in the range 2.5 to 10 bar.

31. A process according to any one of the claims 29-30, wherein at least a
fraction of said heated residual fraction comprising liquid hydrocarbons and/or
is fed to a fractionator.

20

32. A process according to any of the claims 26-31, wherein the evaporated
fraction is condensed and fractionated in two or more condensing steps having
predefined and decreasing condensation temperatures.

25 33. A method according to claim 32, wherein the outlet temperature of the non-condensed liquid hydrocarbons in said first condensation step is in the range 340 to 400 °C, preferably in the range 350 -390 °C, more preferably in the range 360 to 380 °C.

30 34. A method according to any one of the claims 32-33, wherein the outlet temperature from the second condensation step is in the range 120 to 300 °C, preferably in the range 150 to 250 °C.

35. A process according to any one of the claims 32-34, wherein a fraction not being condensed in said one or more condensing steps comprises a combustible gas and wherein said gas is combusted to produce heat for heating in the process.

5

36. A process according to any one of the claims 32-35, wherein a cooling medium is used in said condensation, and the heat transferred to said cooling medium is used for at least partly supplying the heat required in the conversion.

10

37. A process according to any of the preceding claims, wherein the second heating step comprises two or more vessels or drums operating in a sequential cycle, and wherein the solid residue is allowed to accumulate within said vessels or drums for a predefined period.

15

38. A process according to any one of the preceding claims, comprising at least partly expanding said converted feed mixture in a flash separation step, wherein the converted feed mixture is separated into a gas phase and a liquid phase, and wherein liquid CO₂ is recovered from said gas phase.

20

39. A process according to claim 38, wherein said recovery of liquid CO₂ includes an expansion to a pressure in the range 50 to 70 bar and a first step of cooling of the gas phase to a temperature in the range 35 to 80 °C, and second step of cooling the gas phase to a temperature in the range 12 to 30 °C

25

40. A process according to any of the claims 38-39, wherein the expanding and cooling comprises first cooling said converted feed mixture at process pressure to a temperature in the range 100-200 °C by heat exchange with the incoming feed mixture and subsequently expanding said cooled product stream in one or
30 more steps at least one of said expansion steps comprising an expansion in a flash separator to a pressure in the range 50 to 70 bar, thereby producing a gas phase and a liquid phase, and subsequently cooling the gas phase in a first condenser to a temperature in the range 35 to 80 °C, and cooling the gas

phase from said first condenser to a temperature in the range 12-30 °C, thereby producing a condensate comprising liquid CO₂.

41. A pre-treatment for providing a feedstock for the process according to any
5 of the preceding claims, the pretreatment comprising:

- adding at least one feedstock material with a maximum particle size of 30 mm, and
- adding a liquid organic compound in an amount of at least 1% by weight.

10

42. A pretreatment according to claim 41, where the feedstock material added has a maximum particle size of 15 mm, preferably of 5 mm, more preferred of 1 mm, and even more preferred of 0,5 mm.

15 43. A pretreatment according to any of the preceding claims, further comprising a division or degrading of the particles in the feedstock, to obtain the desired maximum particle size.

44. A pre-treatment according to claim 41-43, where a liquid organic compound
20 is added in an amount of at least 5% by weight, preferably at least 10% by weight, more preferred at least 20% by weight.

45. A pretreatment according to claim 41-44, where at least one homogeneous catalyst is added in the form of a compound of potassium and/or sodium so as
25 to ensure a total concentration of potassium and/or sodium of at least 0.5 % by weight, preferably 1-10 % by weight, more preferably in the range 2-5 % by weight.

46. A pretreatment according to any of the preceding claims, wherein the first
30 step of pre-treating further comprises chemical pulping.

47. A pretreatment according to any of the preceding claims, further comprising heating of the feed mixture to a temperature of 50-200 °C, preferably 90-160 °C, at a pressure of 1-20 bar, preferably 4-20 bar to avoid boiling.

5 48. A pretreatment according to any of the preceding claims, where the pretreatment has a duration of 5 minutes to 24 hours, preferably 10 minutes to 12 hours, more preferred 15 minutes to 6 hours and even more preferred 20 minutes to 3 hours.

10 49. A pretreatment process according to any one of the preceding claims, wherein the dry solid content of the carbonaceous material is at least 20 % by weight such at least 25 % by weight, and preferably the dry solid content of the carbonaceous material is at least 30 % by weight such as at least 40 % by weight.

15

50. A pretreatment process according to any one of the preceding claims wherein the dry solid content of the carbonaceous material is in the range 20 to 70 % by weight and preferably in the range 30 to 60 % by weight.

20 51. An apparatus for continuous conversion of carbonaceous material contained in one or more feedstocks into a liquid hydrocarbon product, said carbonaceous material being in a feed mixture including said carbonaceous material and one or more fluids, said fluids including water, the apparatus comprising:

- 25
- at least one feed pump for feeding the feed mixture into the processing zone;
 - a pressurization device adapted to pressurize the feed mixture to a pressure of 250-400 bar
 - a heating device adapted to heat the pressurized feed mixture to a temperature of 370-450 °C
 - 30 - a vertically oriented conversion device adapted to introduce said pressurized and heated feed mixture from the top, and to hold it for a conversion time of 10 to 40 minutes and to withdraw the converted feed mixture withdrawn from the bottom;

- a cooling device adapted to cool the treated feed mixture to a temperature of 25-200 °C;
- an expansion device adapted to reduce the pressure of the treated feed mixture to a pressure of 1-70 bar, and
- 5 - a separation device adapted to separate a liquid hydrocarbon product from the treated and successively cooled and expanded feed mixture.

52. An apparatus according to claim 51, where a pretreatment apparatus is provided prior to the feed pump.

10

53. An apparatus according to claim 52, where the pretreatment apparatus comprises a device adapted to divide particles in the feedstock and to mix the feedstock and the water and the liquid organic compound to a feedmixture with the specified feed mixture properties for the process.

15

54. An apparatus according to claim 51, where means are provided for re-circulating a fraction comprising liquid organic compounds and adding said fraction into said feed mixture prior to said pressurization device.

- 20 55. An apparatus according to any one of the preceding claims, wherein said conversion device comprises a vertically oriented reactor having a conically shaped inlet for introducing said feed mixture in the top and a conically shaped outlet in the bottom, and wherein the angle of the walls of said conical inlet to the centreline of said reactor is below 60 ° , and wherein the angle of the walls
- 25 of said conical outlet to the centreline of said reactor is below 30 °.

56. An apparatus according to any of the preceding claims, wherein a vertically positioned cyclone shaped mixing chamber is provided for the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent is performed in, and

30 wherein an inlet tangential to the mixing chamber is provided for introducing the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent into said chamber and a bottom outlet is provided for withdrawing the fully converted feed mixture from said cyclone shaped mixing chamber.

57. An apparatus according to any of the preceding claims, wherein a mixing chamber having a conically shaped inlet and a conically shaped outlet is provided for the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent, the walls of conical shaped inlet and outlet having angle to the centreline of said mixing chamber of maximum 60°, and wherein an inlet is provided with an angle, α , in the flow direction of at least 20° for the introduction of the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent into said mixing chamber, and wherein an outlet is provided at the bottom for withdrawing the partially or fully converted feed mixture from said mixing chamber.

58. An apparatus according to any of the preceding claims, wherein means are provided for heating the liquid hydrocarbon product from said separation to a temperature in the range 350 to 600 °C, at a pressure in the range 0.5 to 30 bar, thereby producing at least one liquid hydrocarbon fraction and/or at least one solid residue fraction and/or at least one gas fraction and/or at least one aqueous fraction.

59. A conversion reactor for use in an apparatus according to any one of the preceding claims, wherein said conversion reactor is adapted to be vertically oriented and further having a conically shaped inlet for introducing said feed mixture in the top and a conically shaped outlet in the bottom, and wherein the angle of the walls of said conical inlet to the centreline of said reactor is below 60 °, and wherein the angle of the walls of said conical outlet to the centreline of said reactor is below 30 °.

60. A mixing device for use in an apparatus according to any of the preceding claims, wherein a cyclone shaped mixing chamber adapted to be vertically positioned, is provided for the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent is performed in, and wherein an inlet tangential to the mixing chamber is provided for introducing the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent into said mixing chamber and a bottom outlet is

provided for withdrawing the fully converted feed mixture from said cyclone shaped mixing chamber.

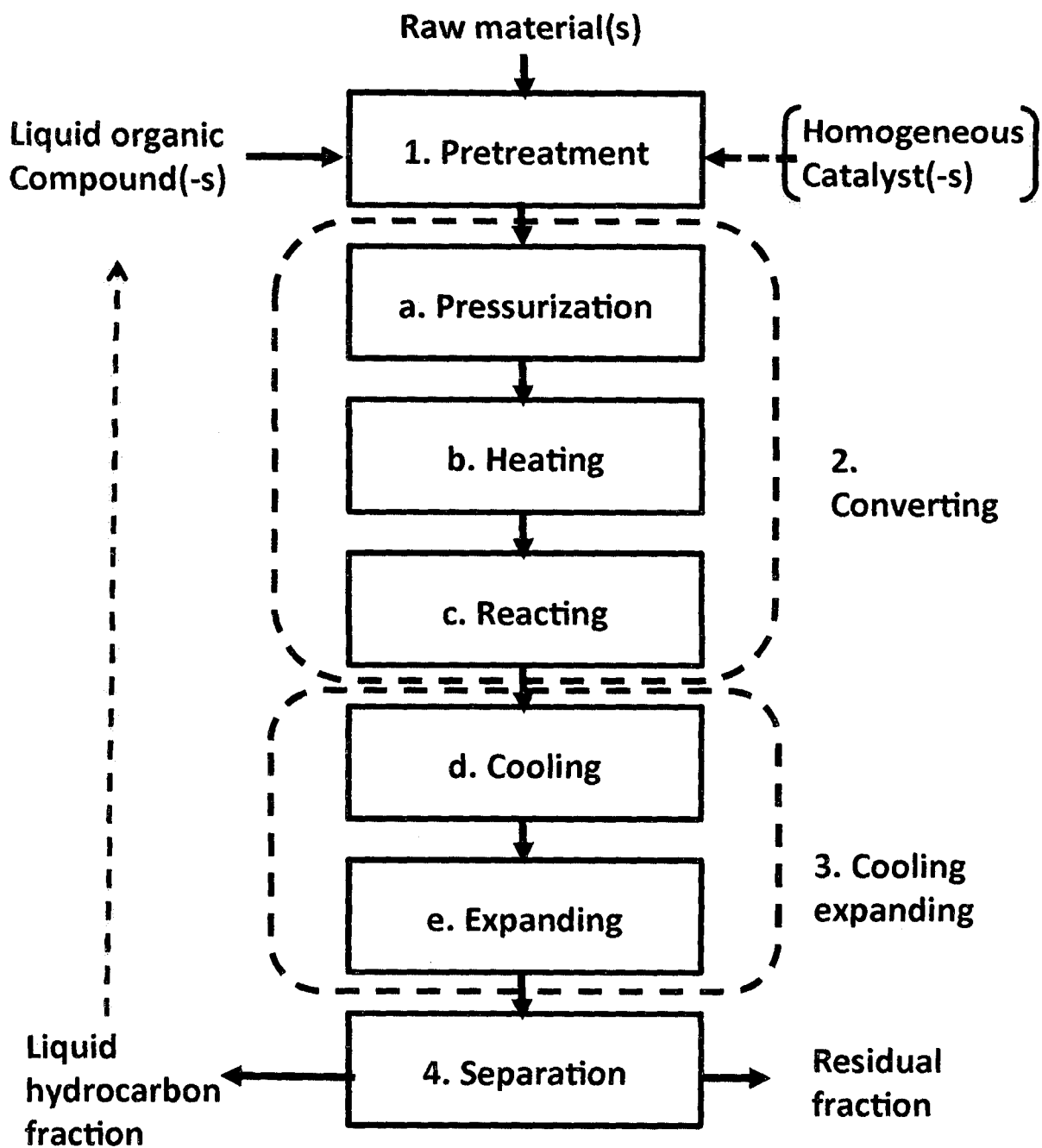
61. A mixing device for an apparatus according to any of the preceding claims,
5 wherein a mixing chamber having a conically shaped inlet is provided for the introduction of said one or more supercritical fluids and/or oxidizing agent, and a conically shaped outlet, the walls of conical shaped inlet and outlet having angle to the centreline of said mixing chamber of maximum 60°, and wherein an inlet is provided with an angle, α , in the flow direction of at least 20° for the
10 introduction of the superheated supercritical fluid and/or oxidizing agent into said mixing chamber, and wherein an outlet is provided at the bottom for withdrawing the partially or fully converted feed mixture from said mixing chamber.

15 62. A feed mixture for use in a process according to any of the preceding claims, the feed mixture comprising a feedstock with a particle size of maximum 30 mm, water and at least one liquid organic compound, where concentration of said at least one liquid organic compound contained in the feed mixture is at least 1 % by weight, preferably at least 5% by weight, more
20 preferred at least 10% by weight and even more preferred at least 20% by weight.

63. A feed mixture according to any of the preceding claims, where the feed mixture provided contains at least one homogeneous catalyst in the form of a
25 compound of potassium and/or sodium so as to ensure a total concentration of potassium and sodium of at least 0.5 % by weight, preferably 1-10 % by weight, more preferably in the range 2-5 % by weight.

64. A feed mixture according to any of the preceding claims, wherein the ratio
30 of weight of said one or more liquid organic compounds to the dry weight of carbonaceous material in said feed mixture is in the range 0.1 to 2.0.

65. A feed mixture according to any of the preceding claims, the feed mixture comprising a dry solid content of carbonaceous material is in the range 20-70% by weight, preferably 30-60% by weight.
- 5 66. A feed mixture according to any of the preceding claims, the feed mixture comprising particles with a maximum diameter of 15 mm, advantageously with a maximum diameter of 5 mm, preferably of 1 mm, more preferred of 0,5.
67. A feed mixture according to any of the preceding claims, where the feed
10 mixture comprises carbonaceous material from at least two different feed stocks.

1/18**Fig. 1**

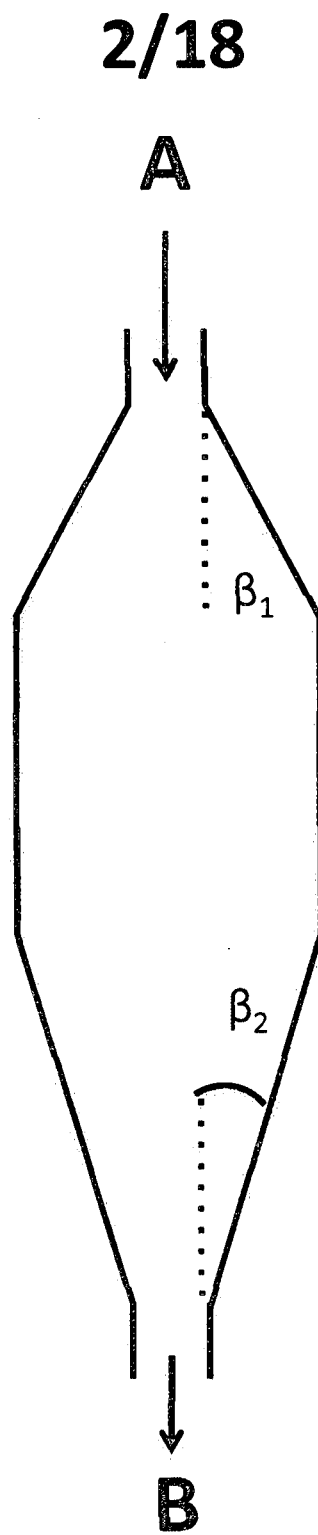


Fig. 2

3/18

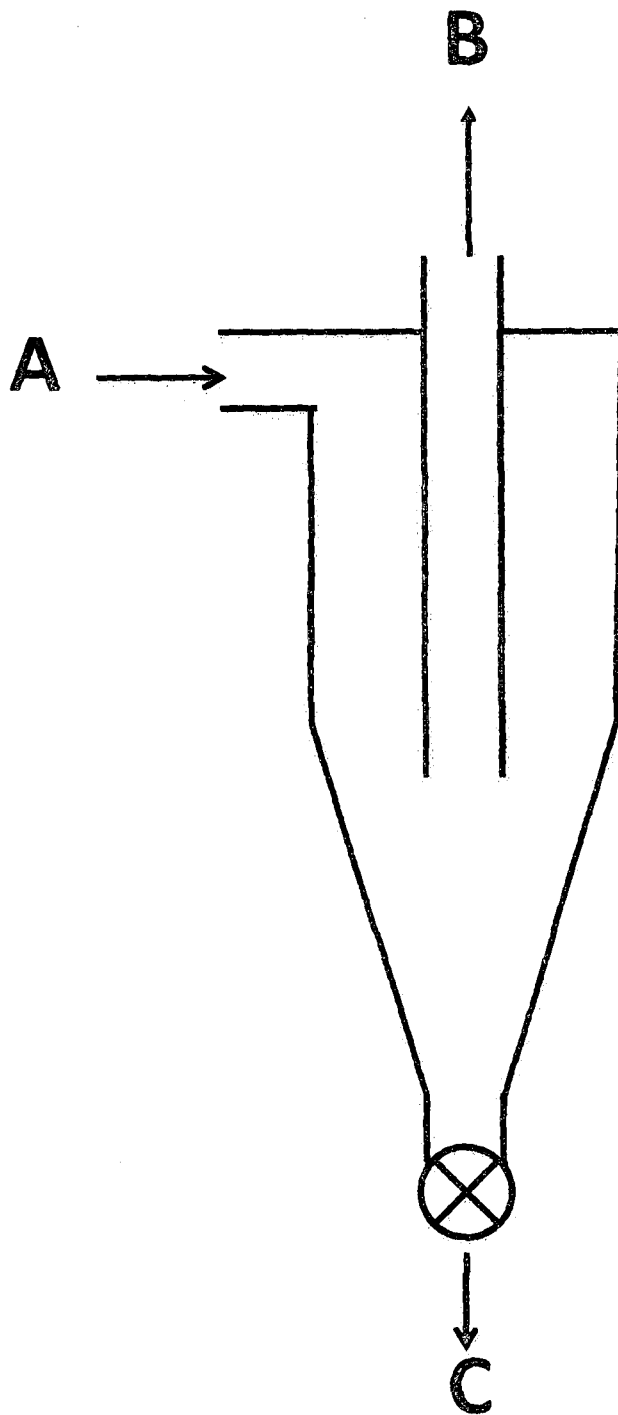


Fig. 3

4/18

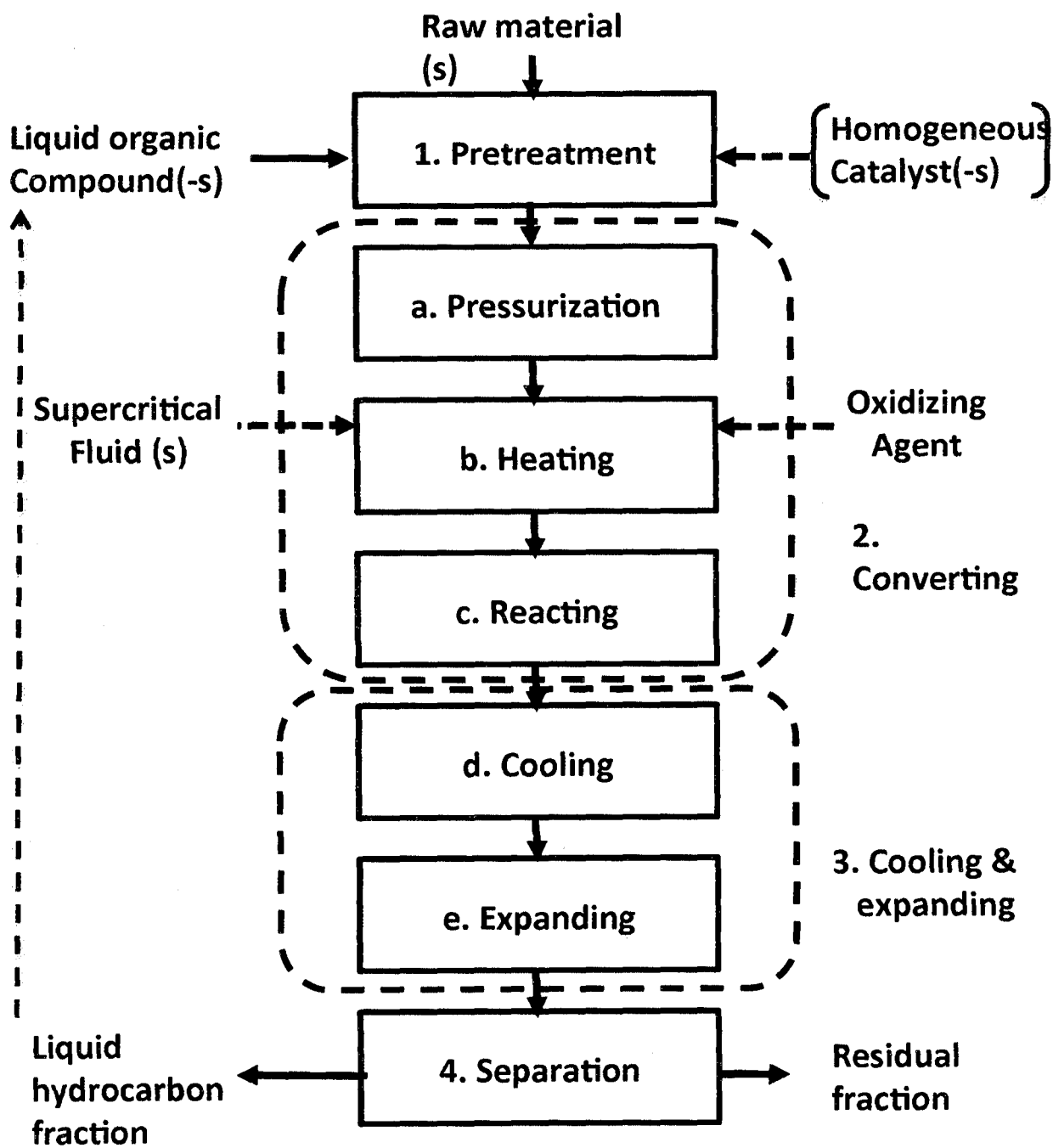


Fig. 4

5/18

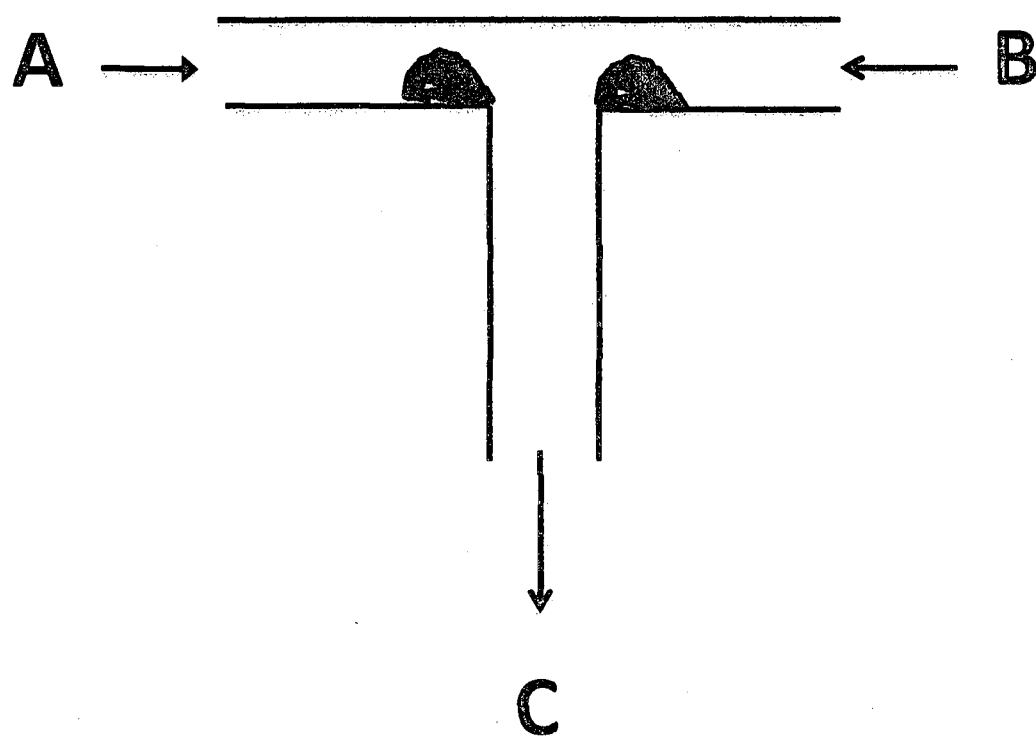


Fig. 5

6/18

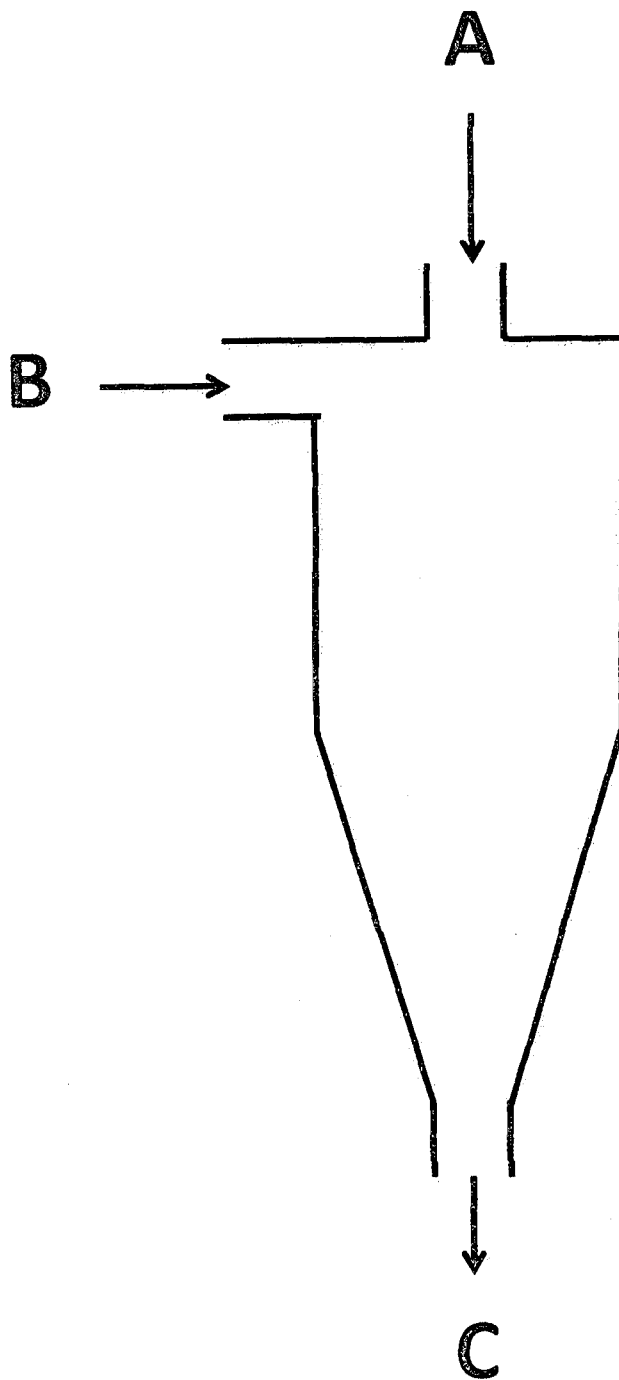


Fig. 6

7/18

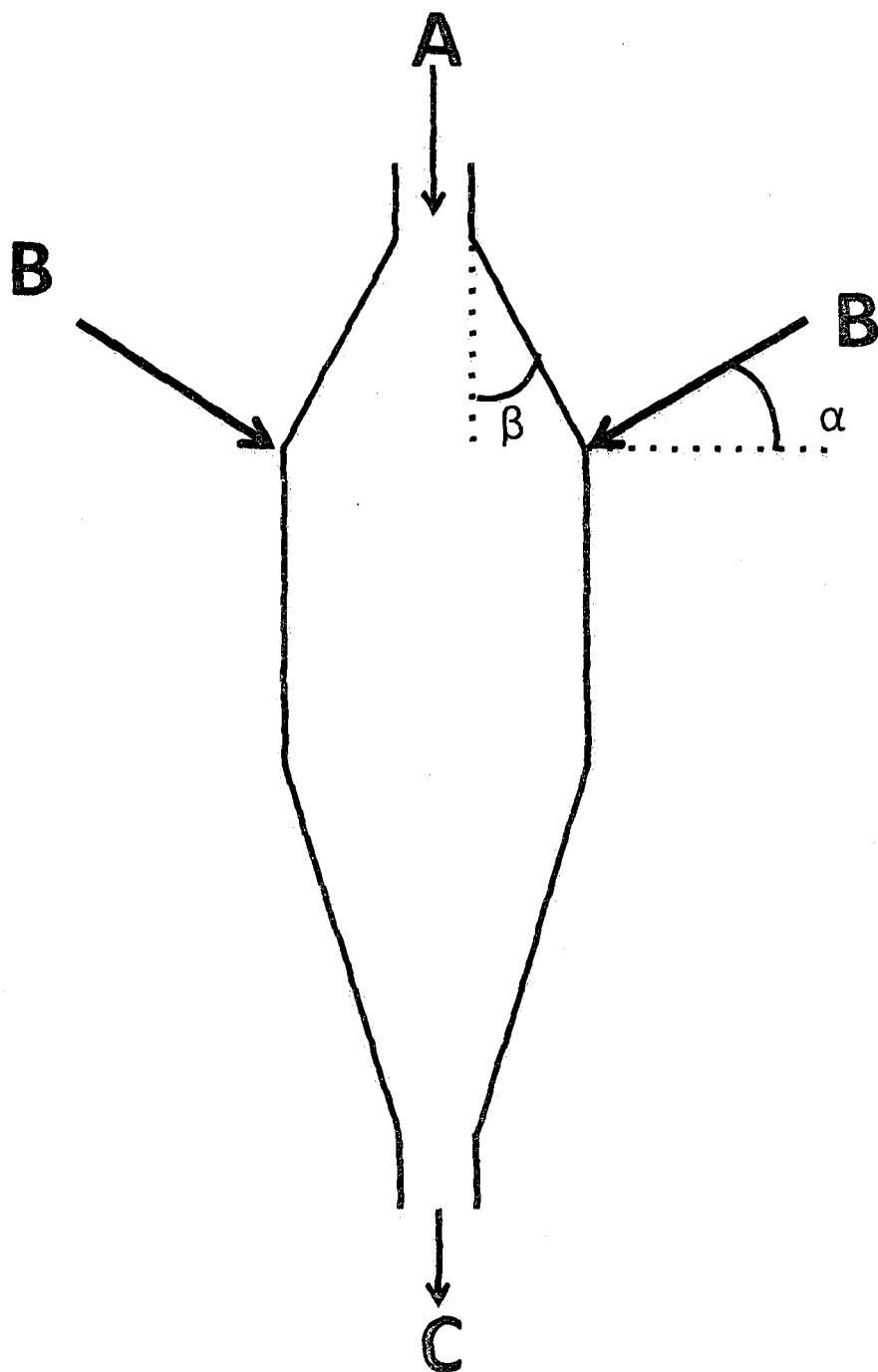


Fig. 7

8/18

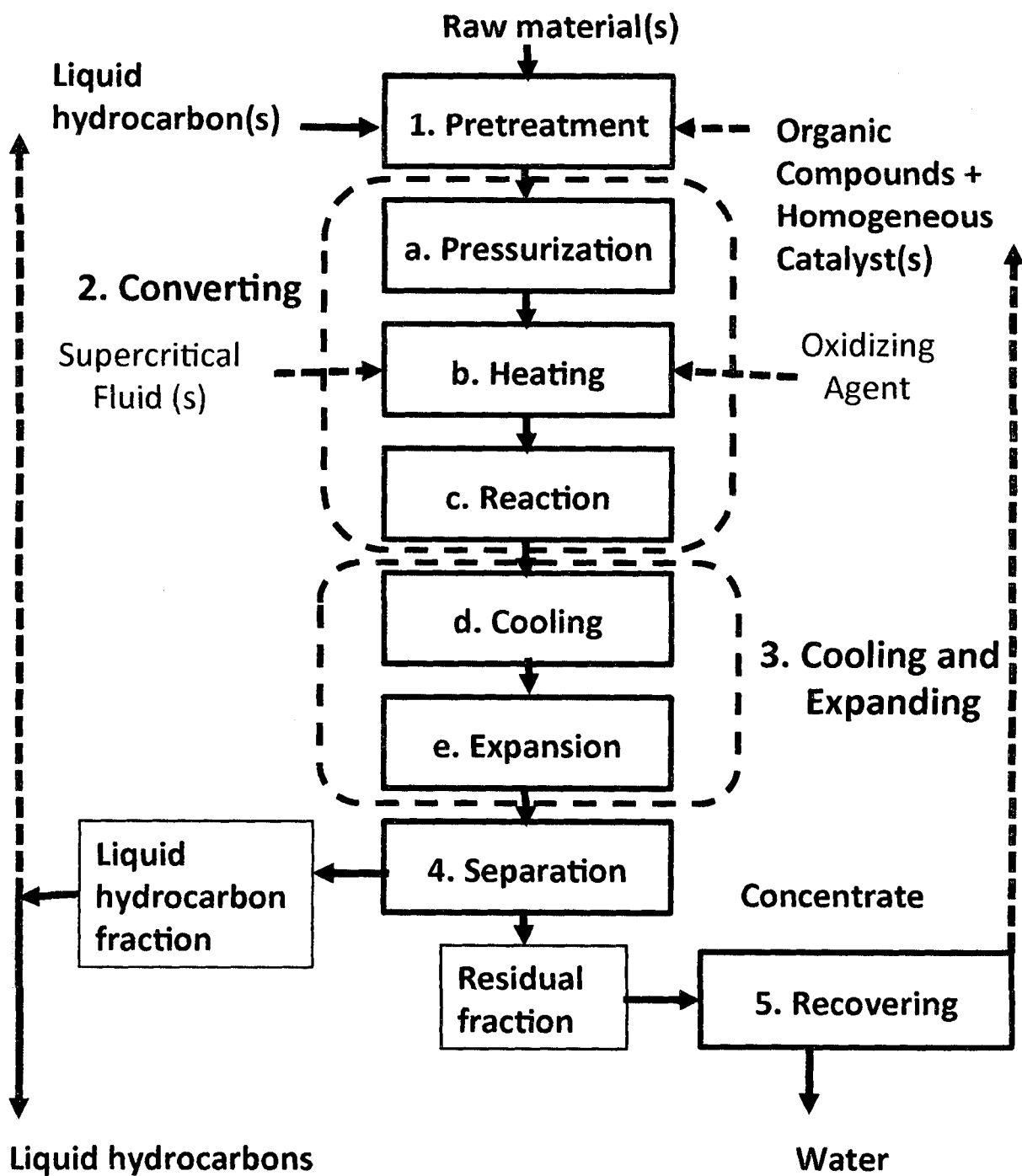


Fig. 8

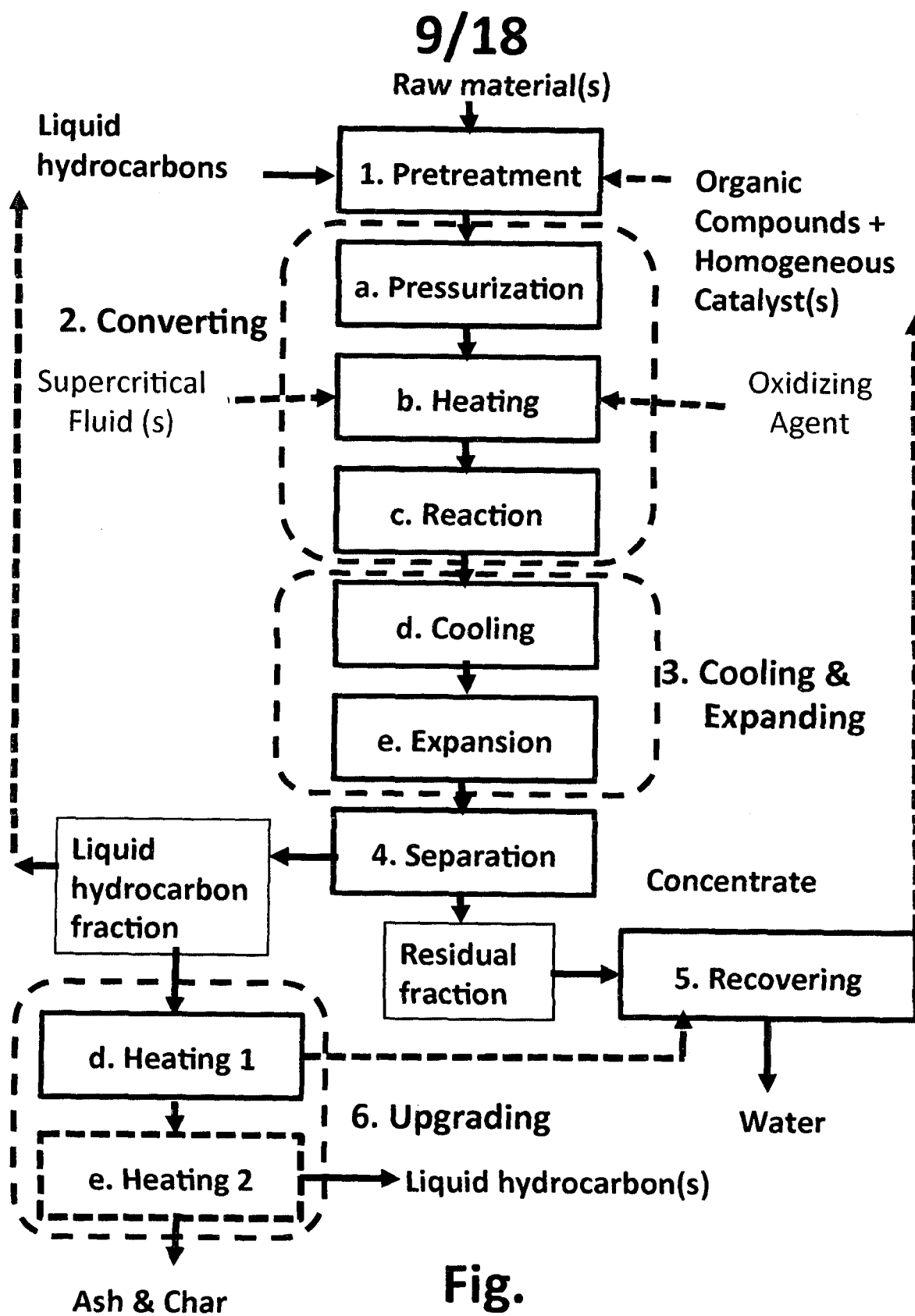
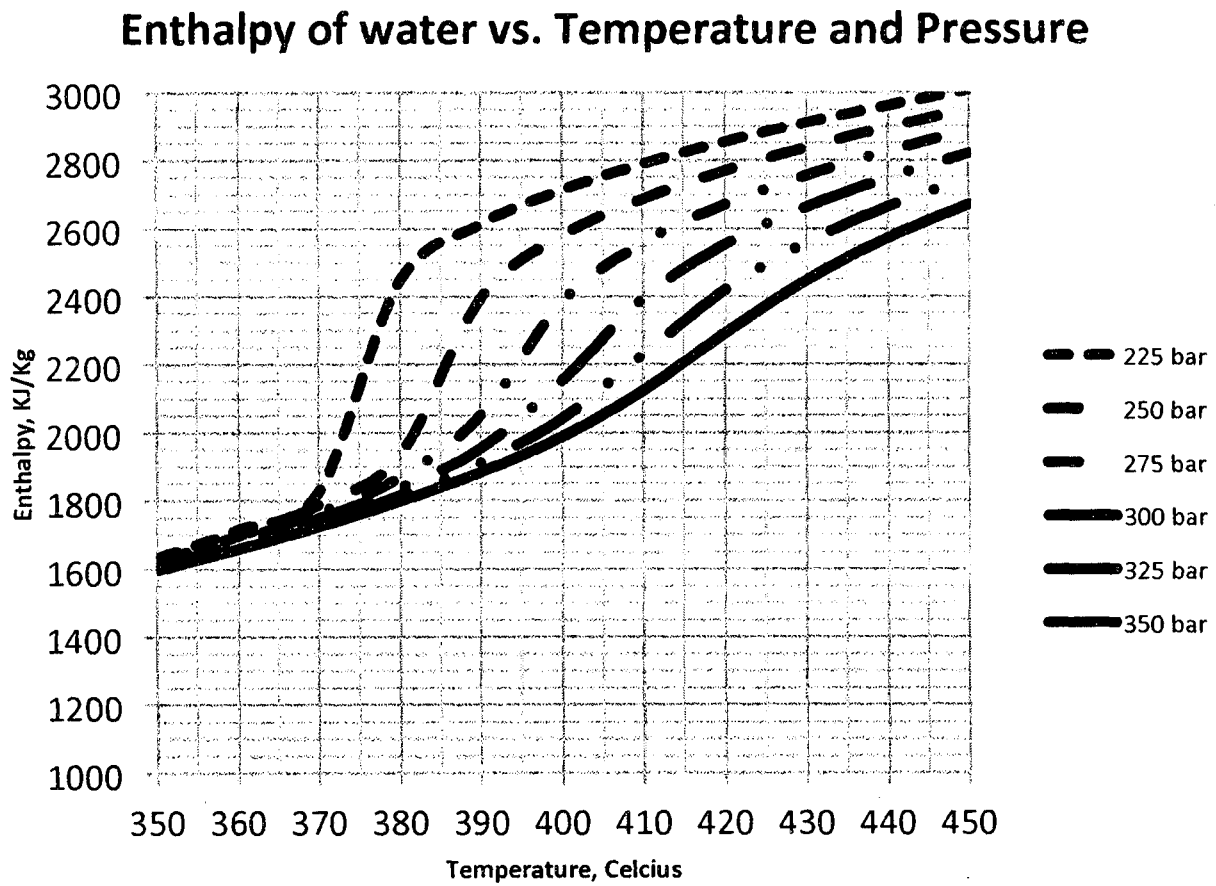


Fig.
9

10/18**Fig. 10**

11/18

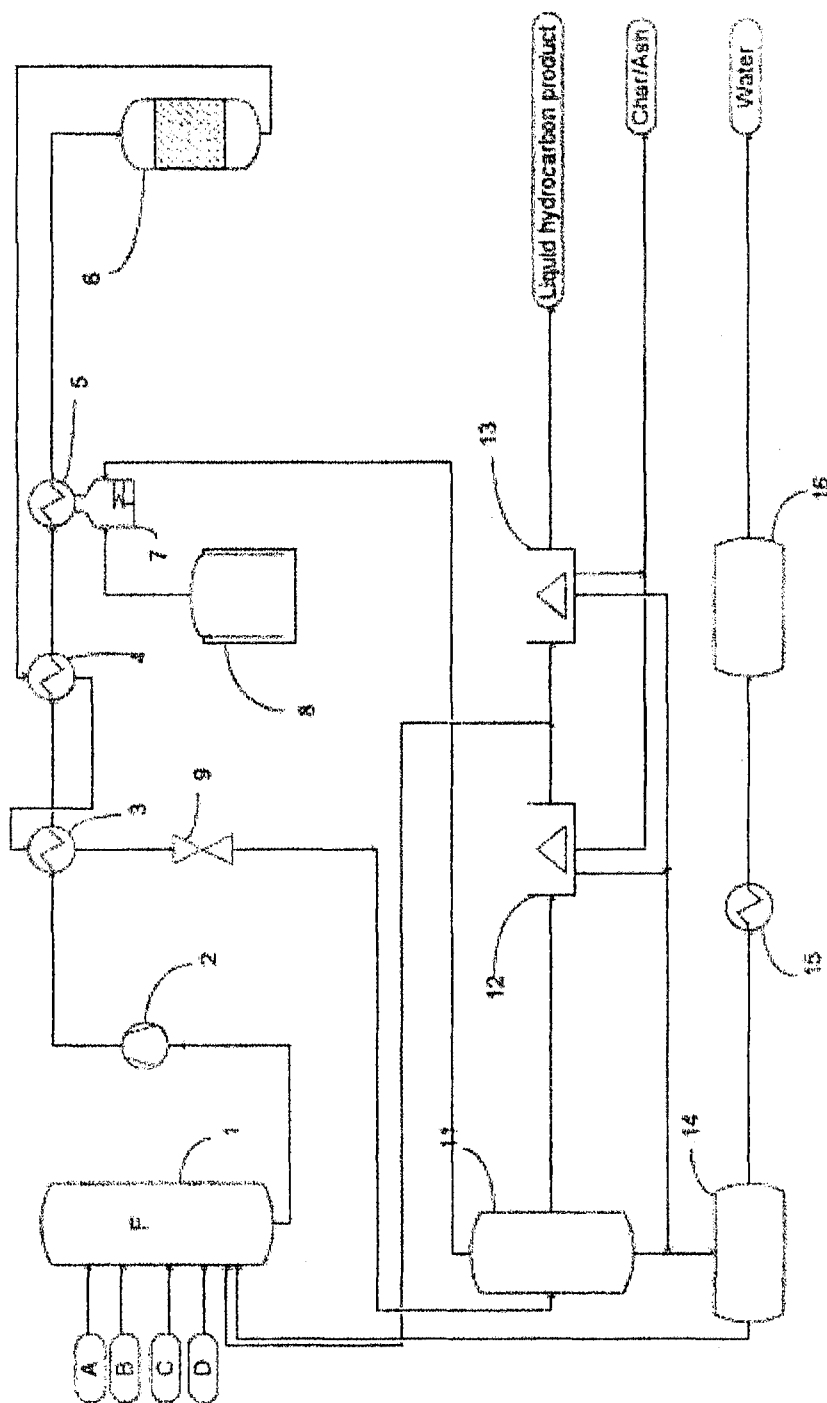
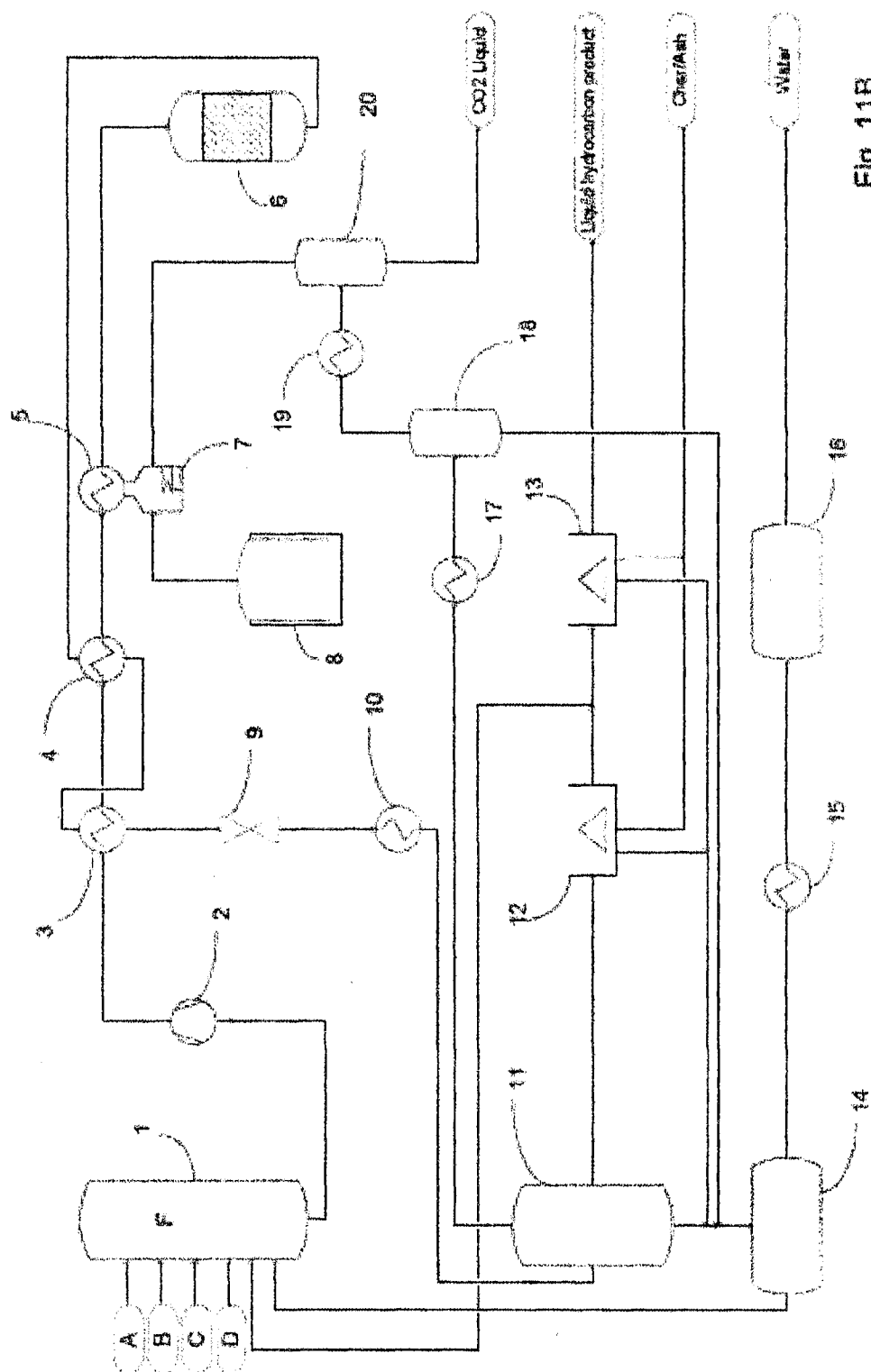


FIG. 11A

12/18



100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918

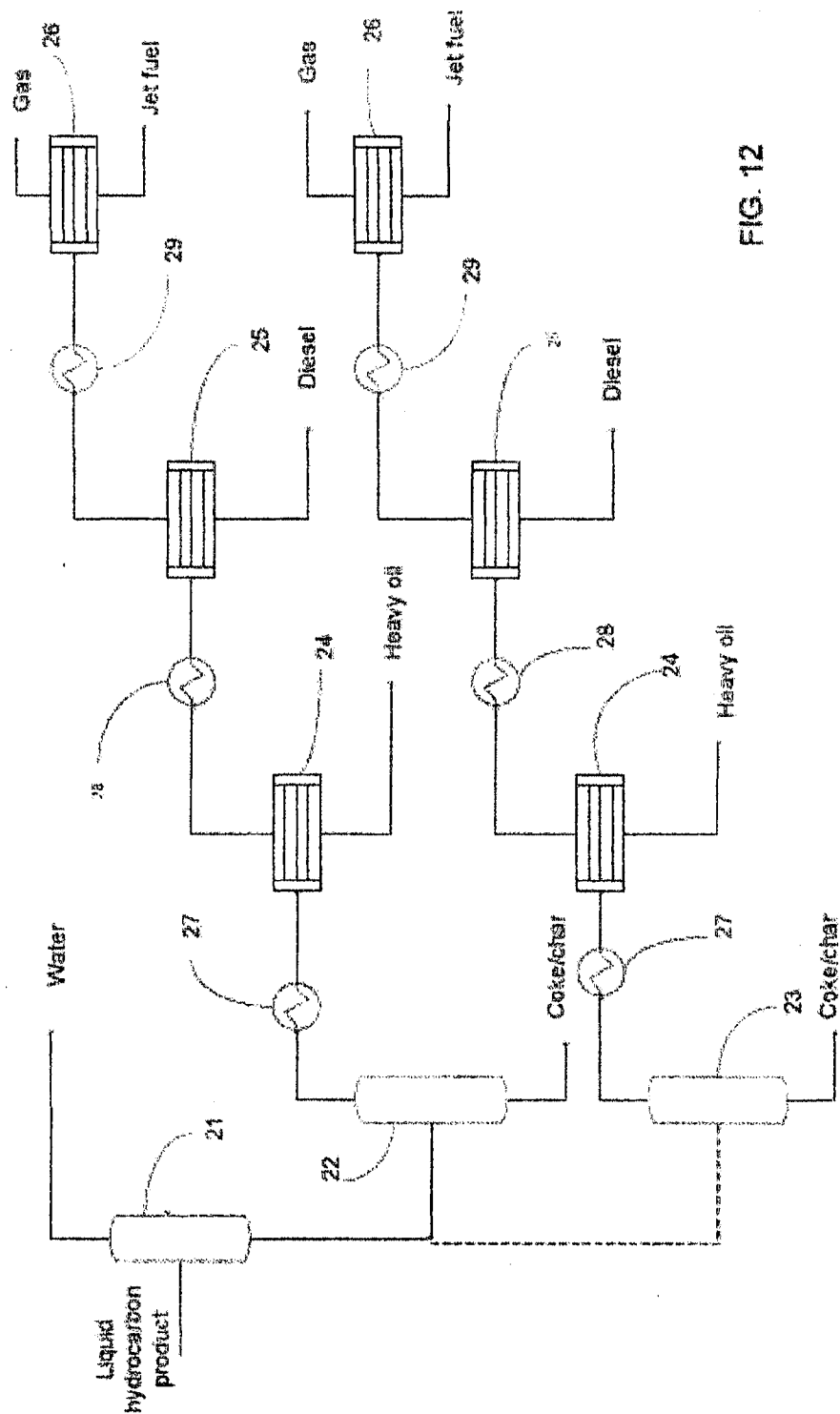


FIG. 12

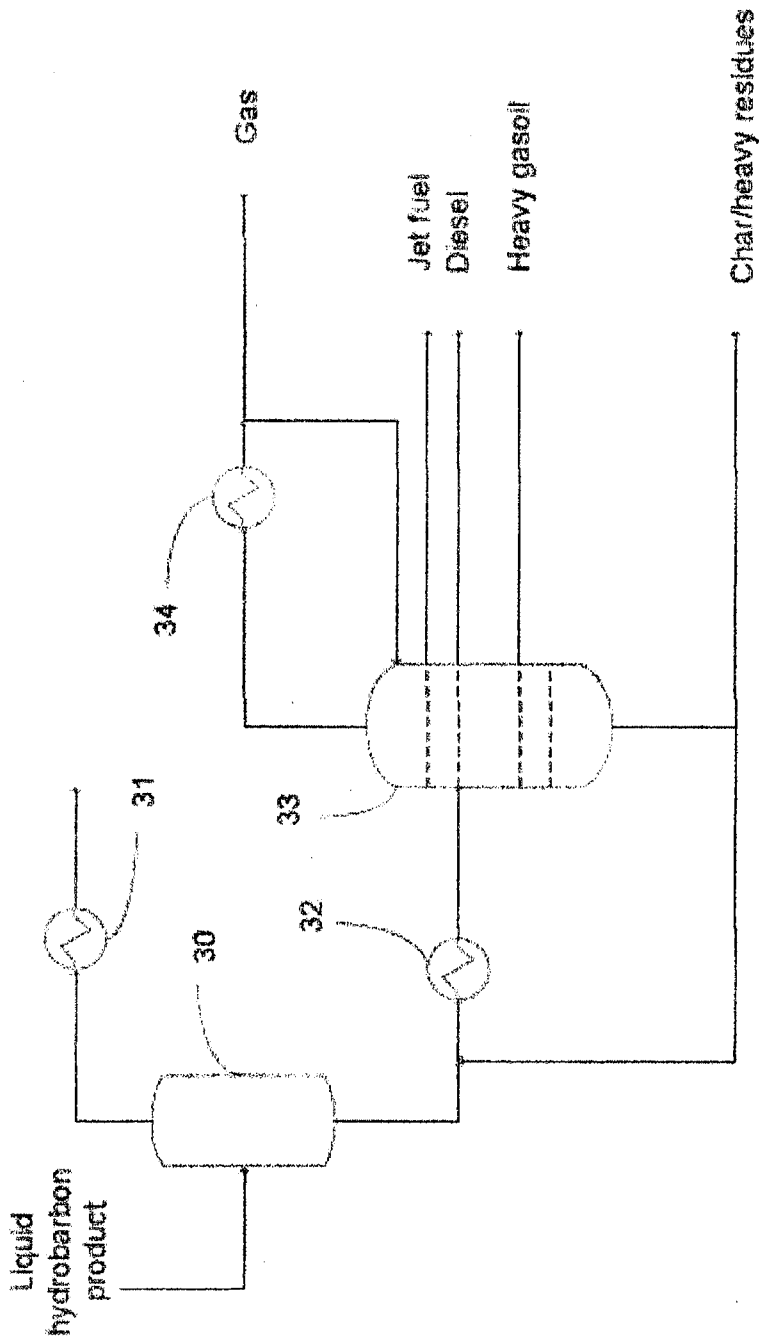


FIG. 13

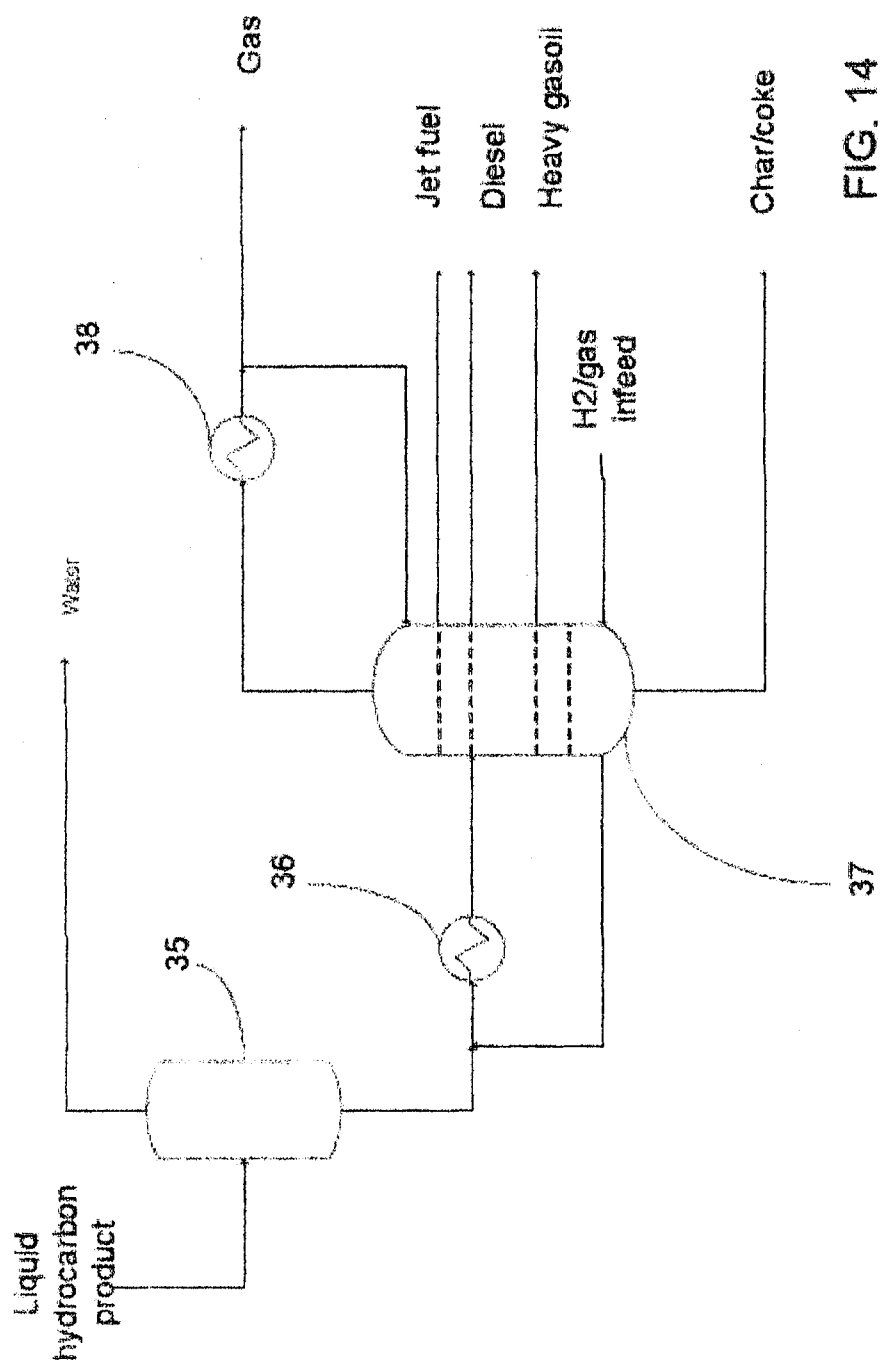


FIG. 14

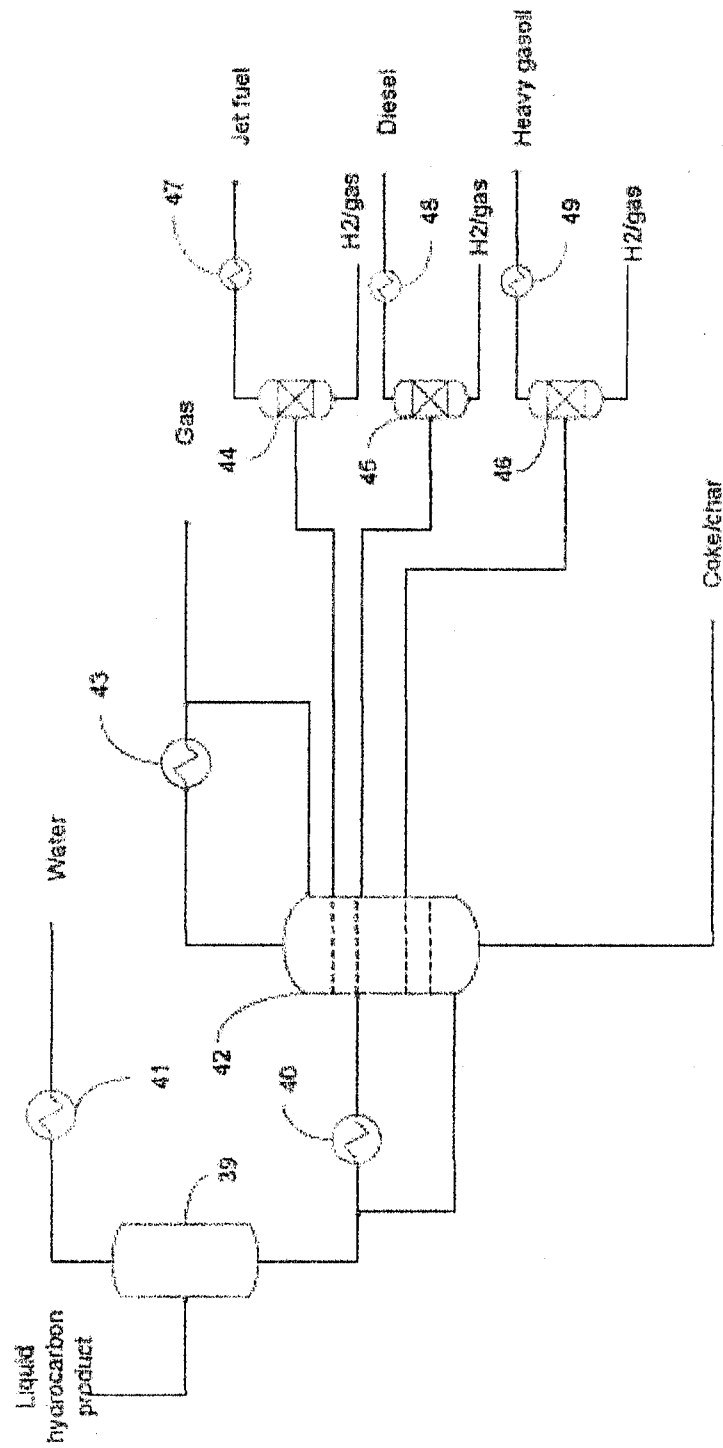


FIG. 15

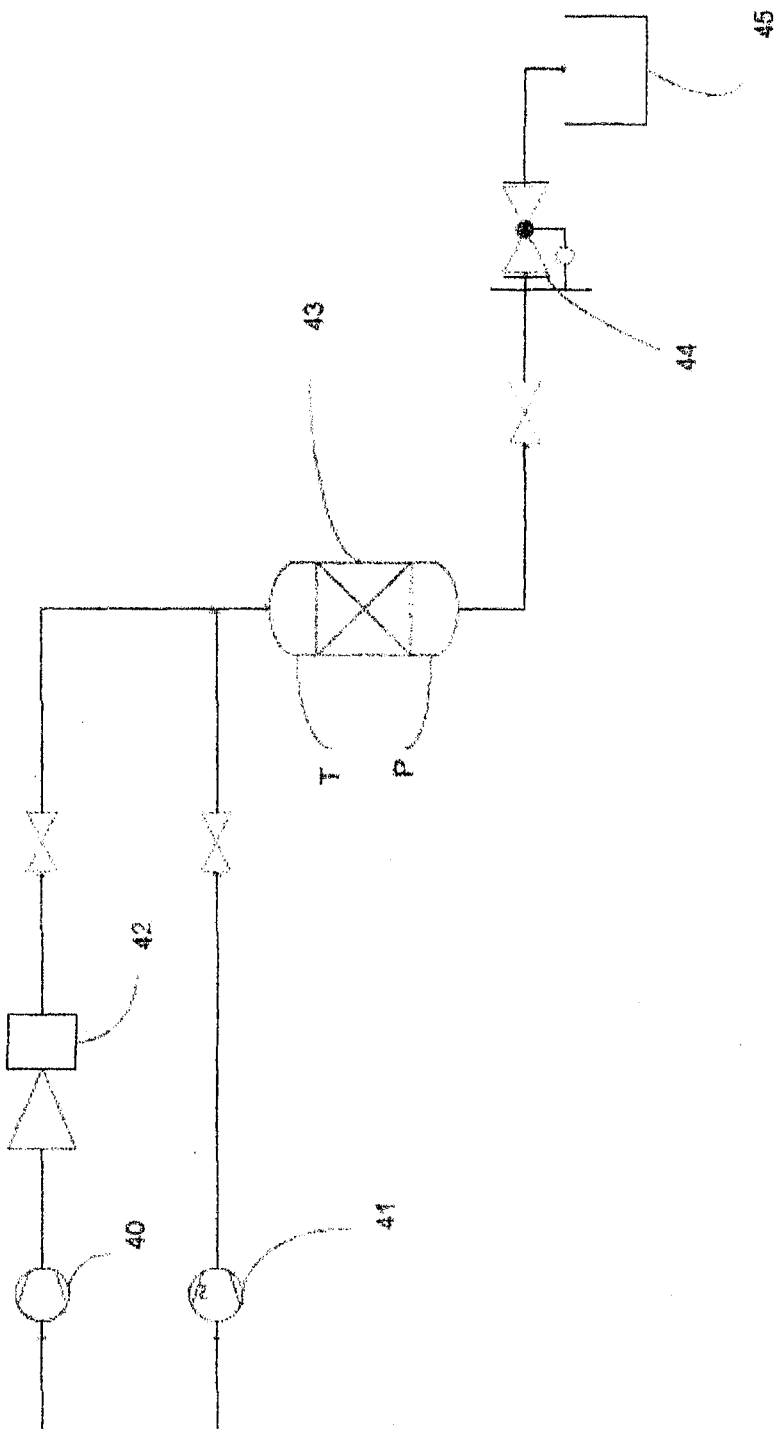
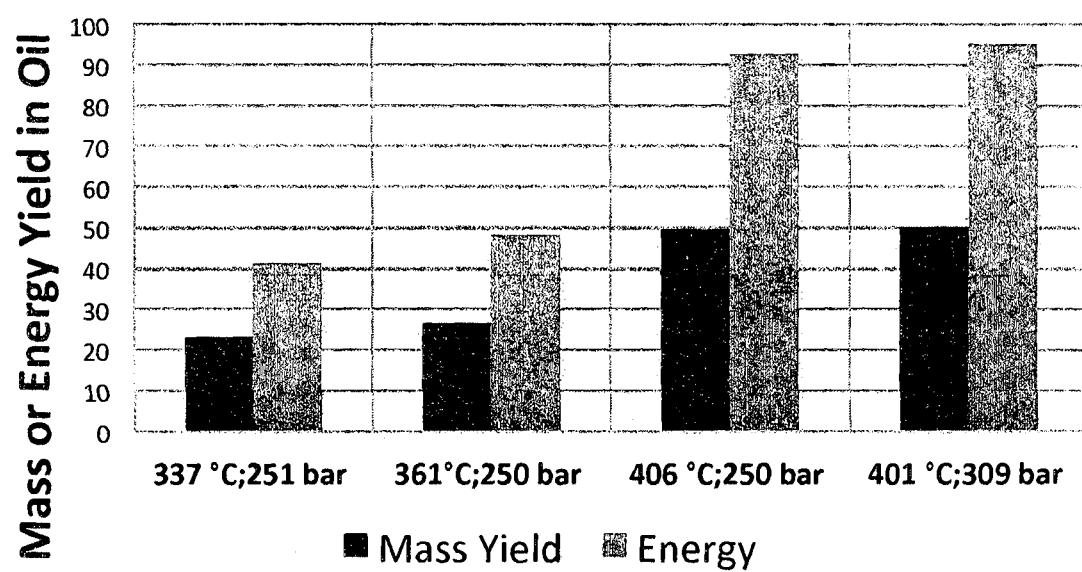


FIG. 16

18/18**DDGS Yield**

1/18

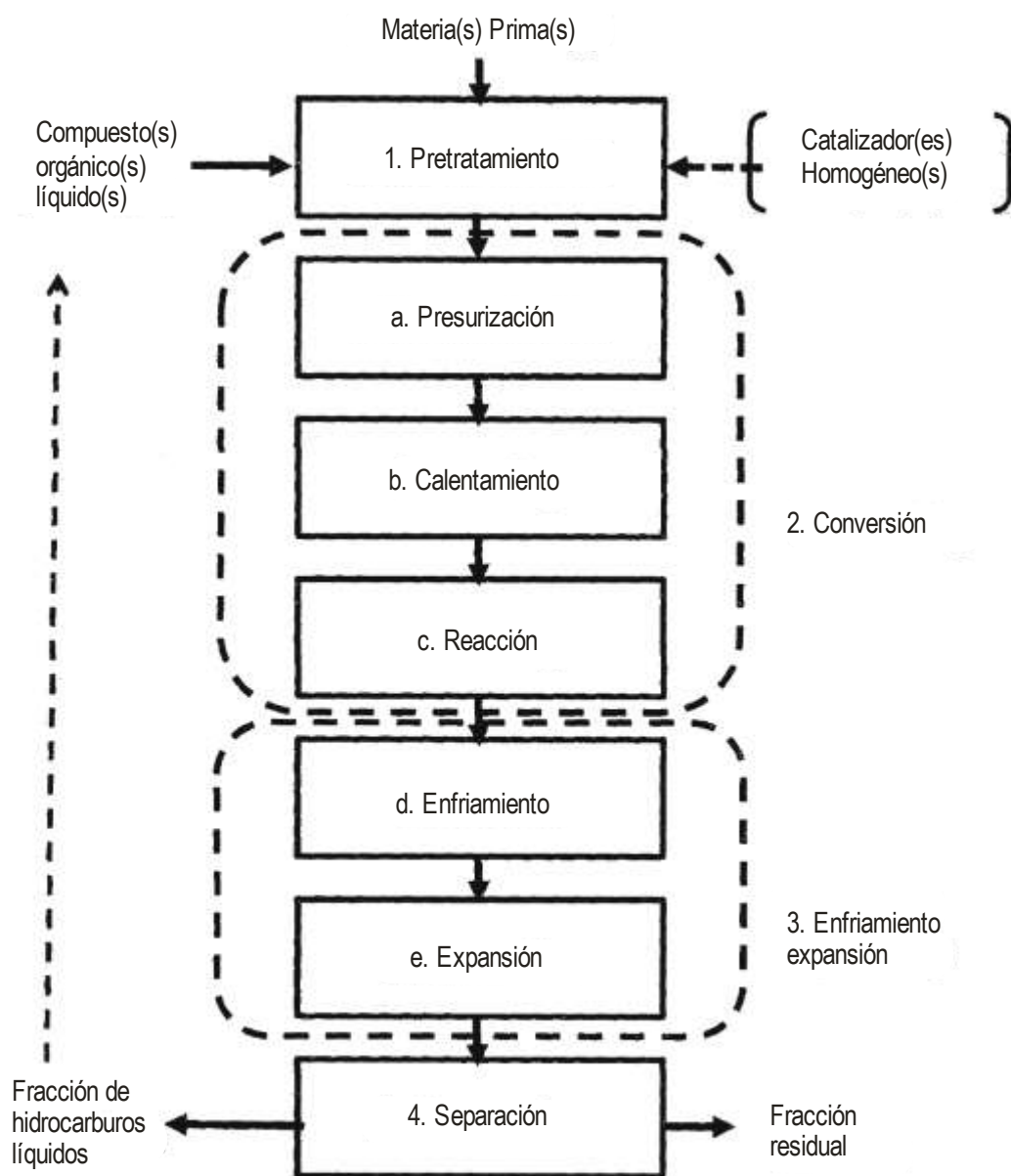


Fig. 1

2/18

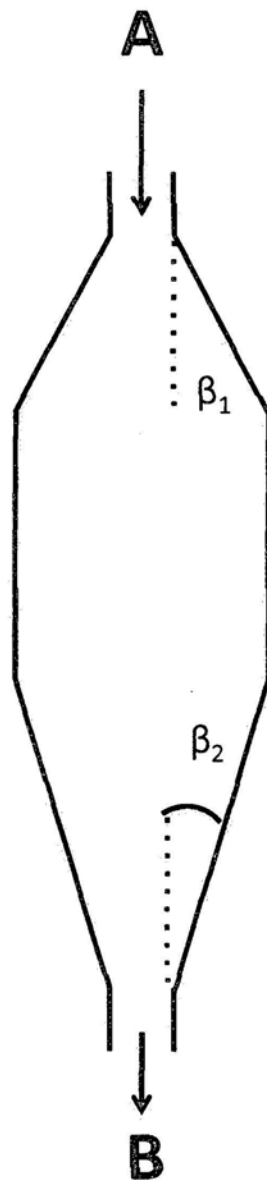


Fig. 2

3/18

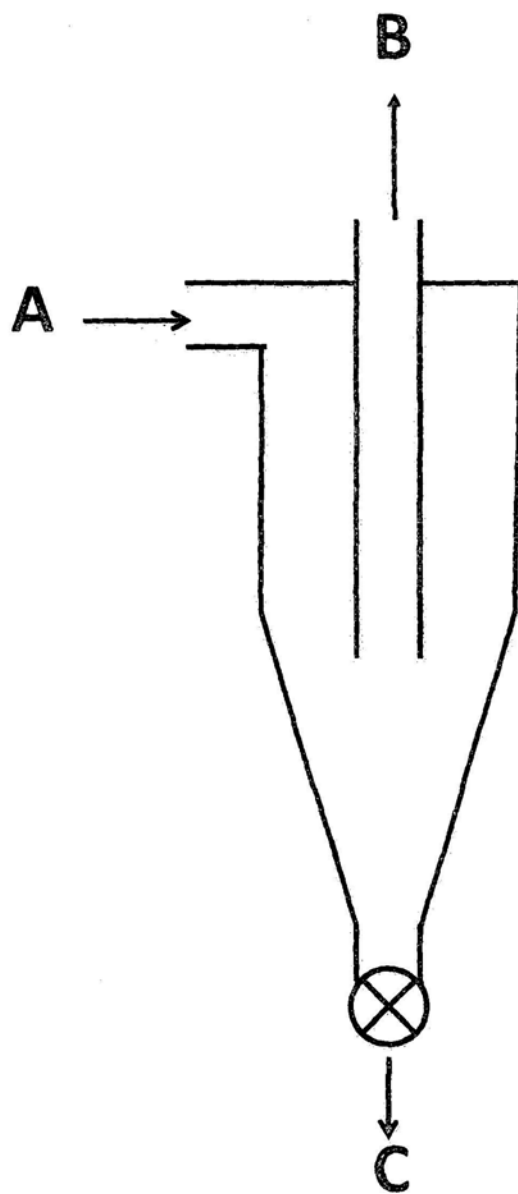


Fig. 3

4/18

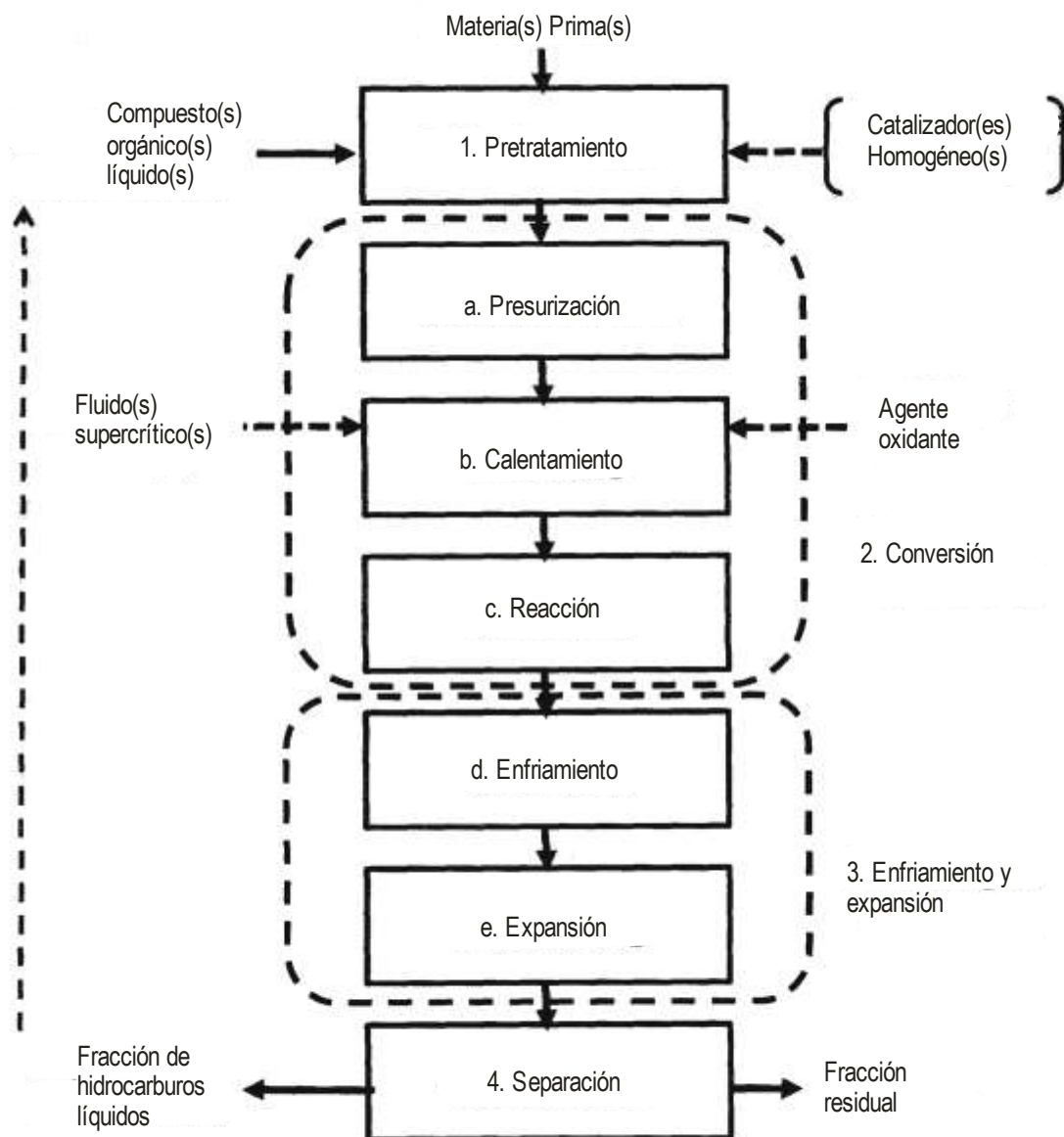


Fig. 4

5/18

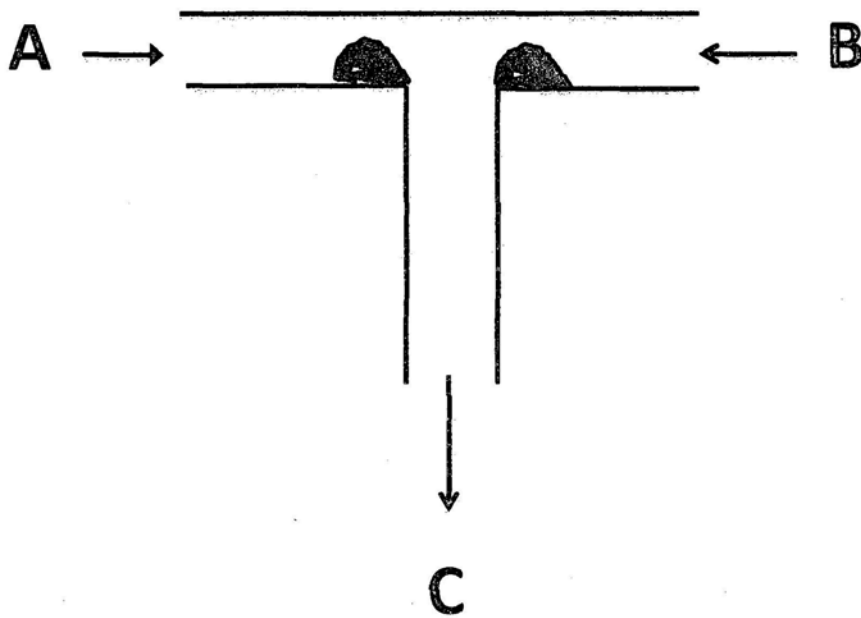


Fig. 5

6/18

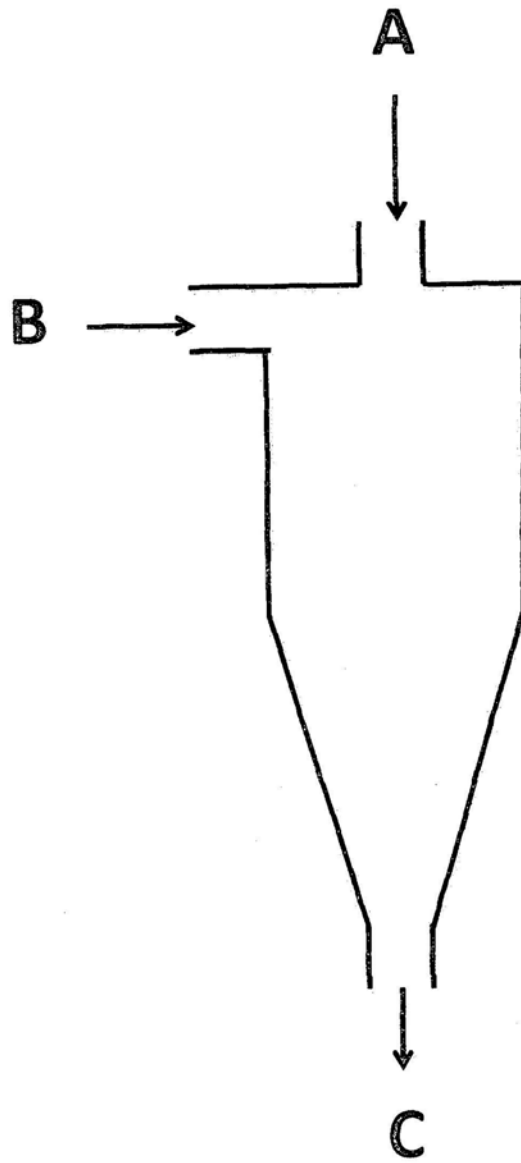


Fig. 6

7/18

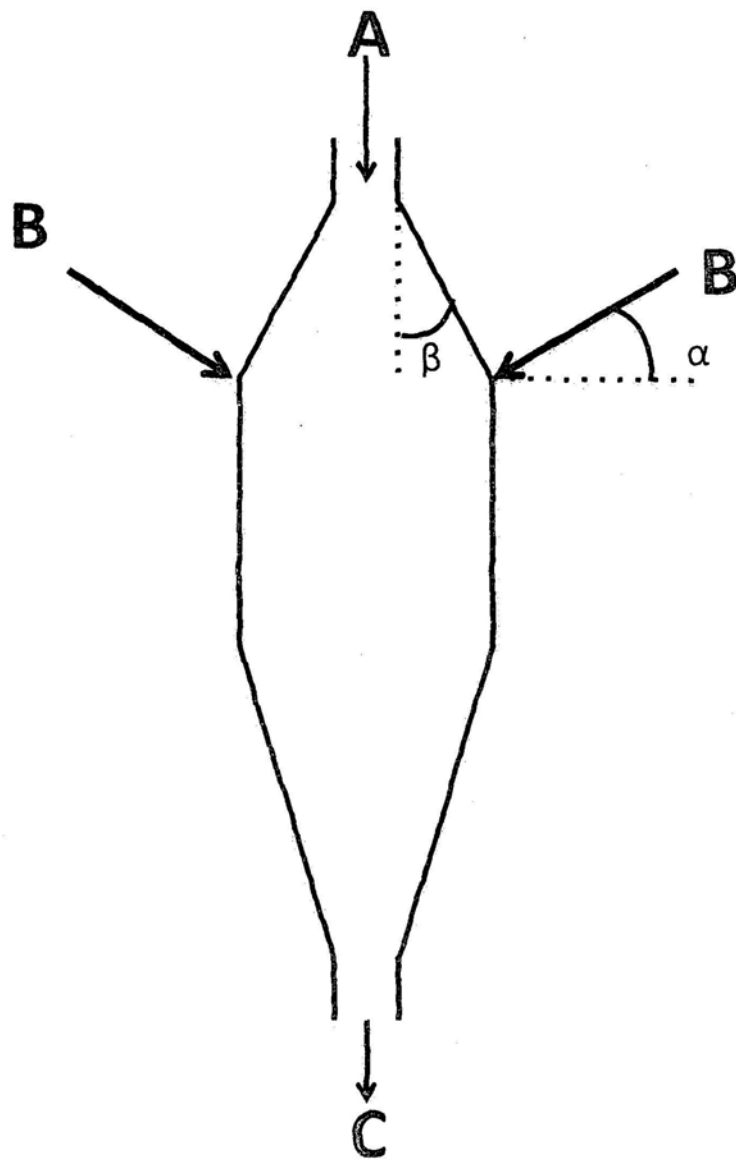


Fig. 7

8/18

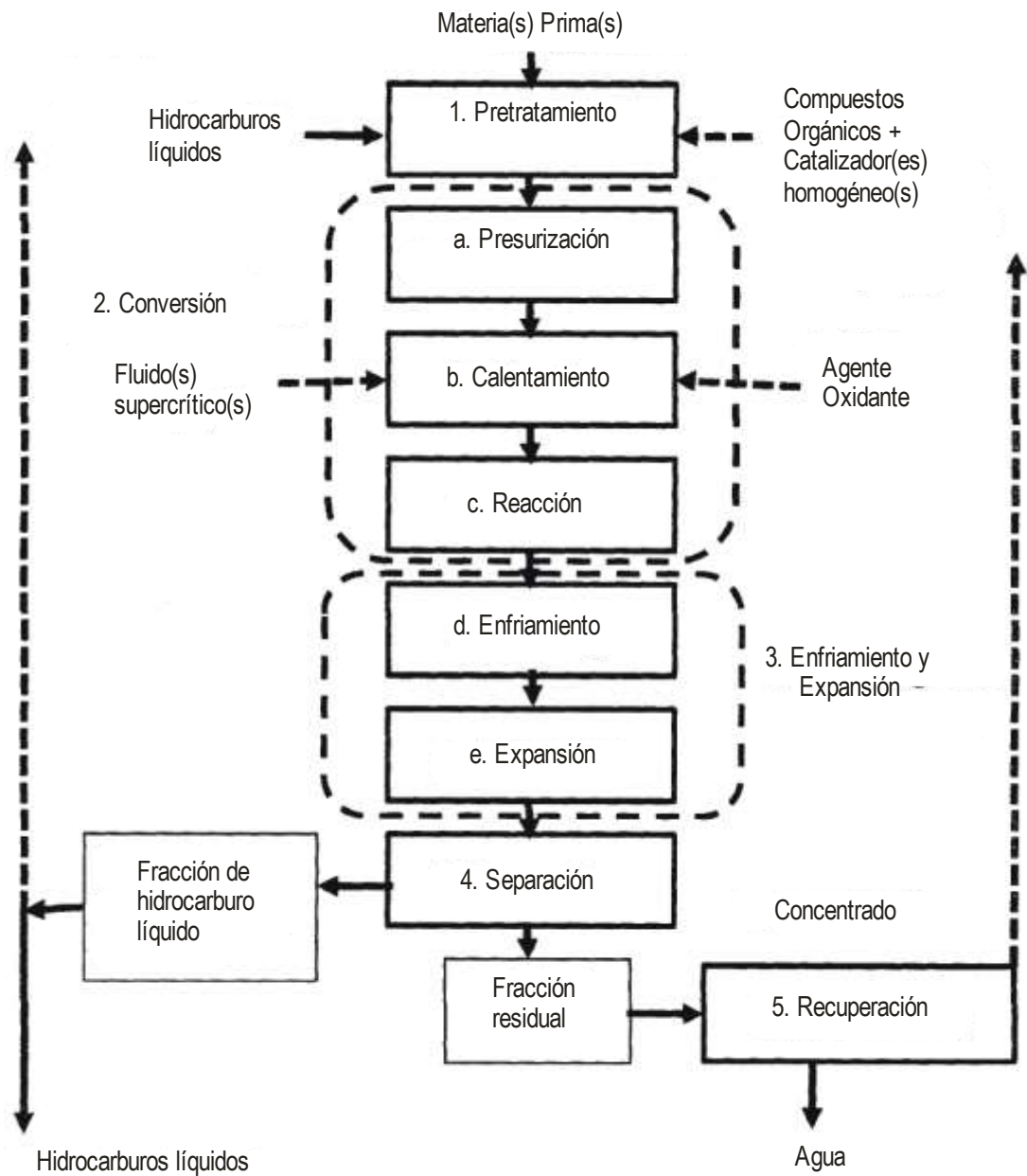


Fig. 8

9/18

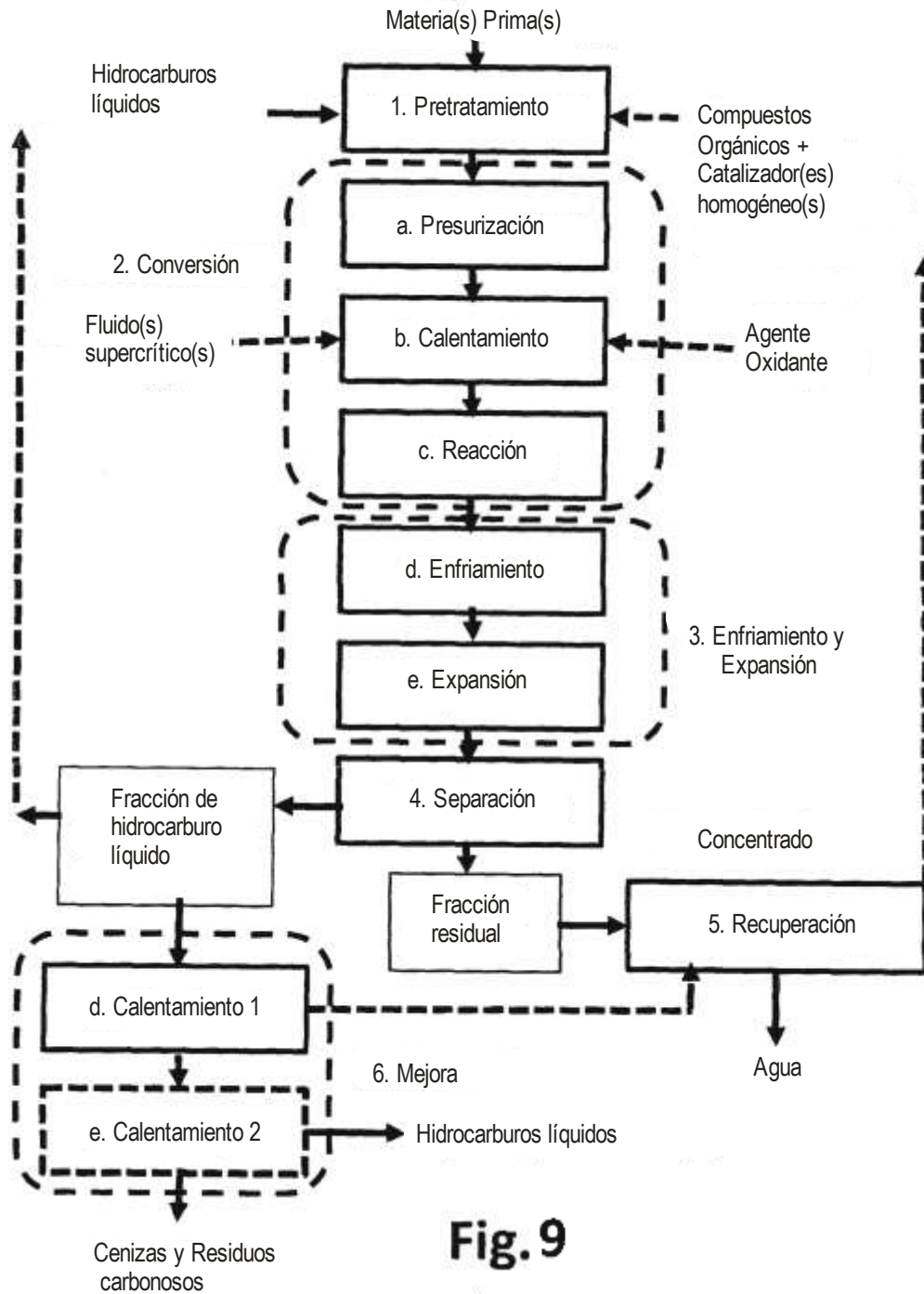


Fig. 9

10/18

Entalpia de agua contra Temperatura y Presión

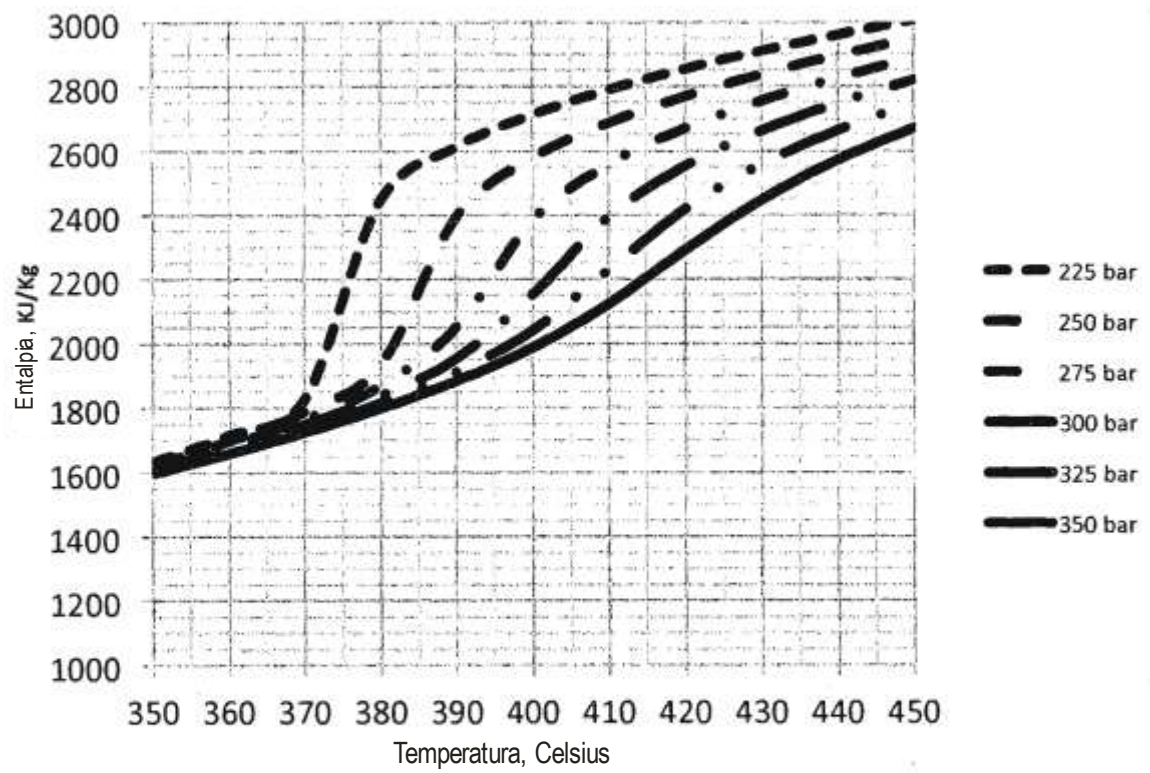


Fig. 10

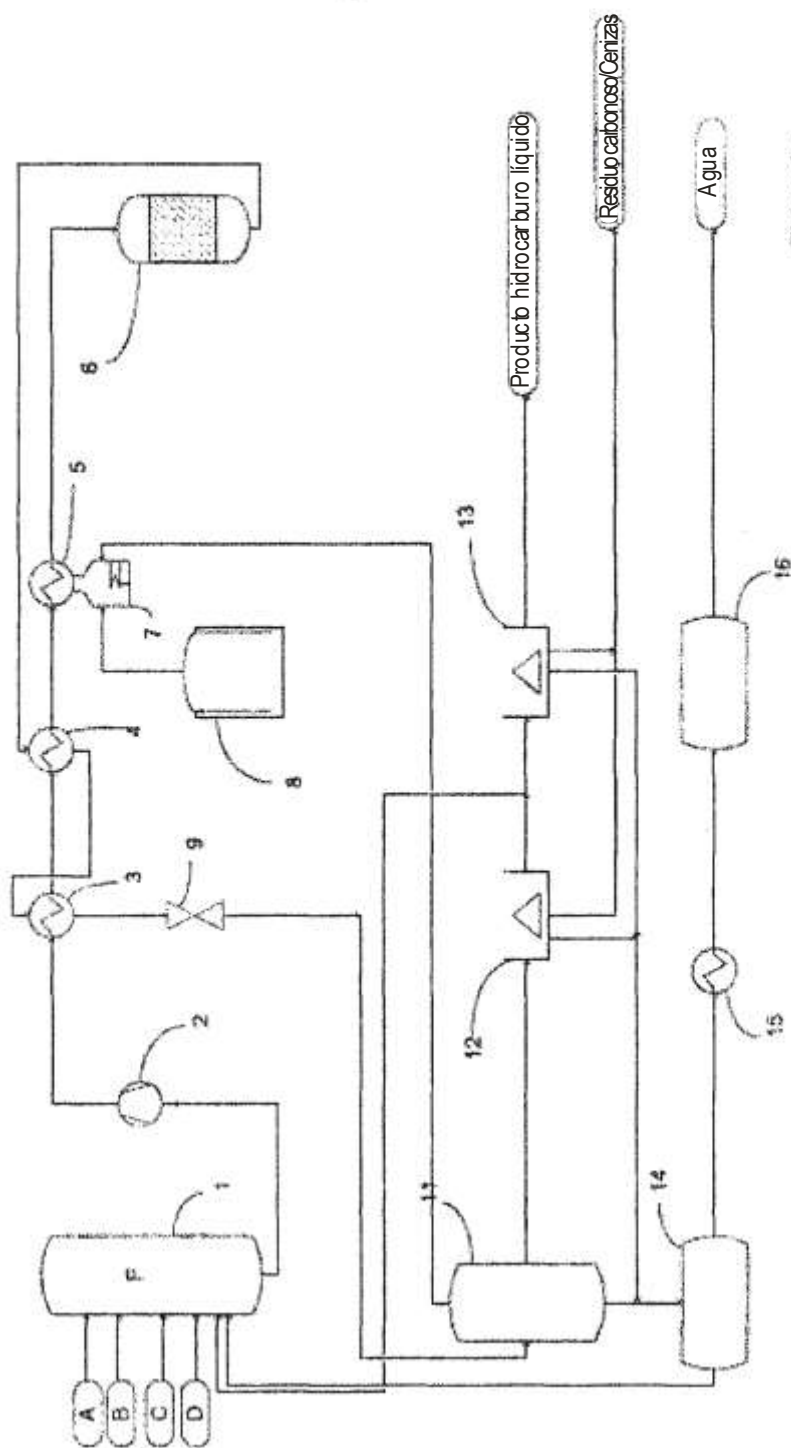


FIG. 11A

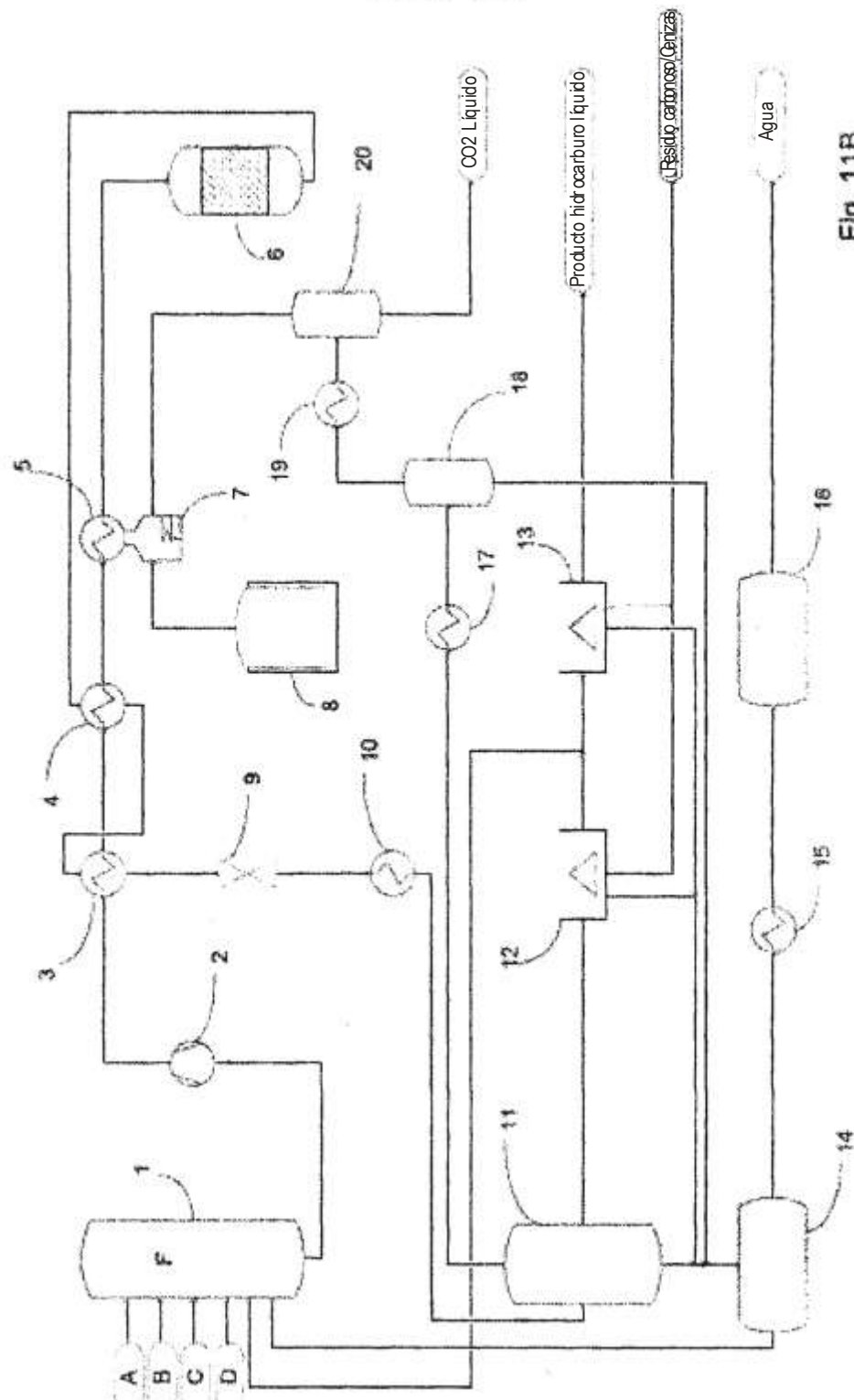


Fig. 11B

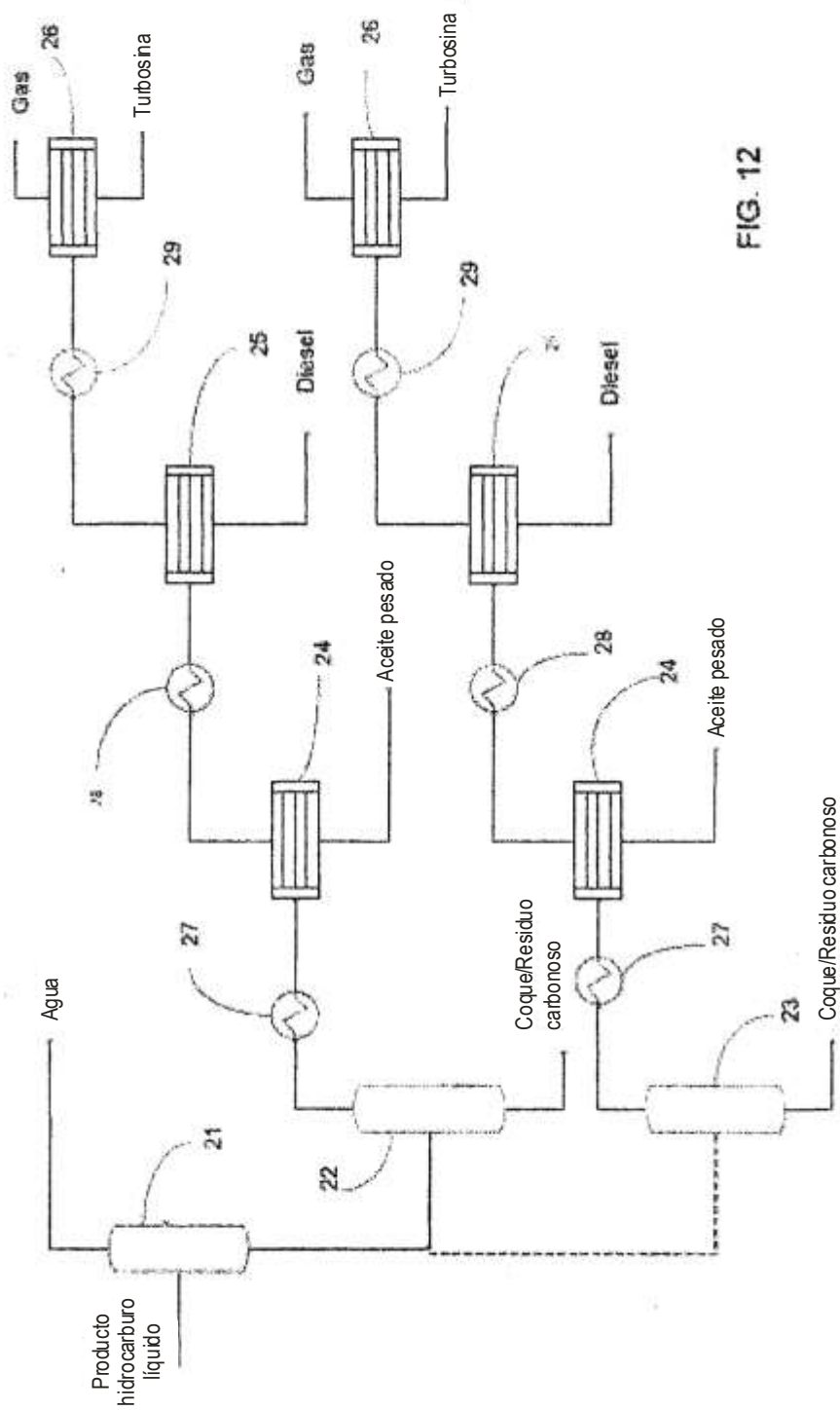


FIG. 12

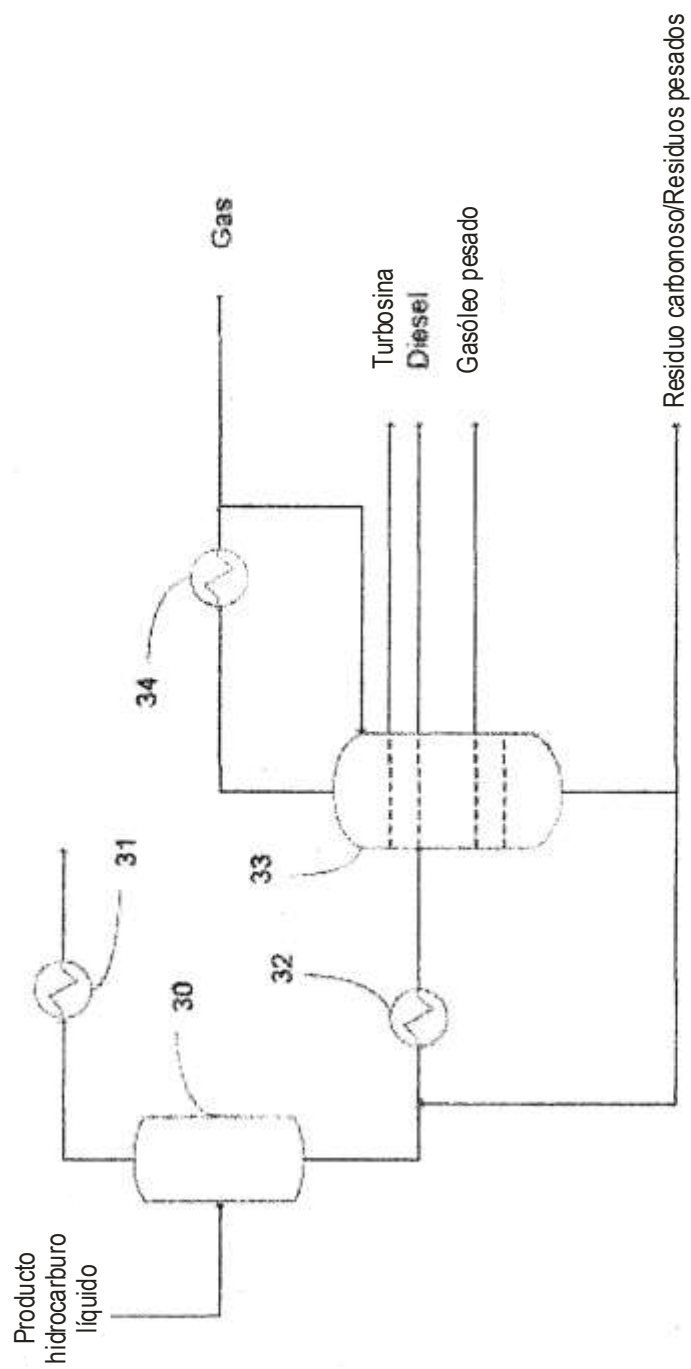


FIG. 13

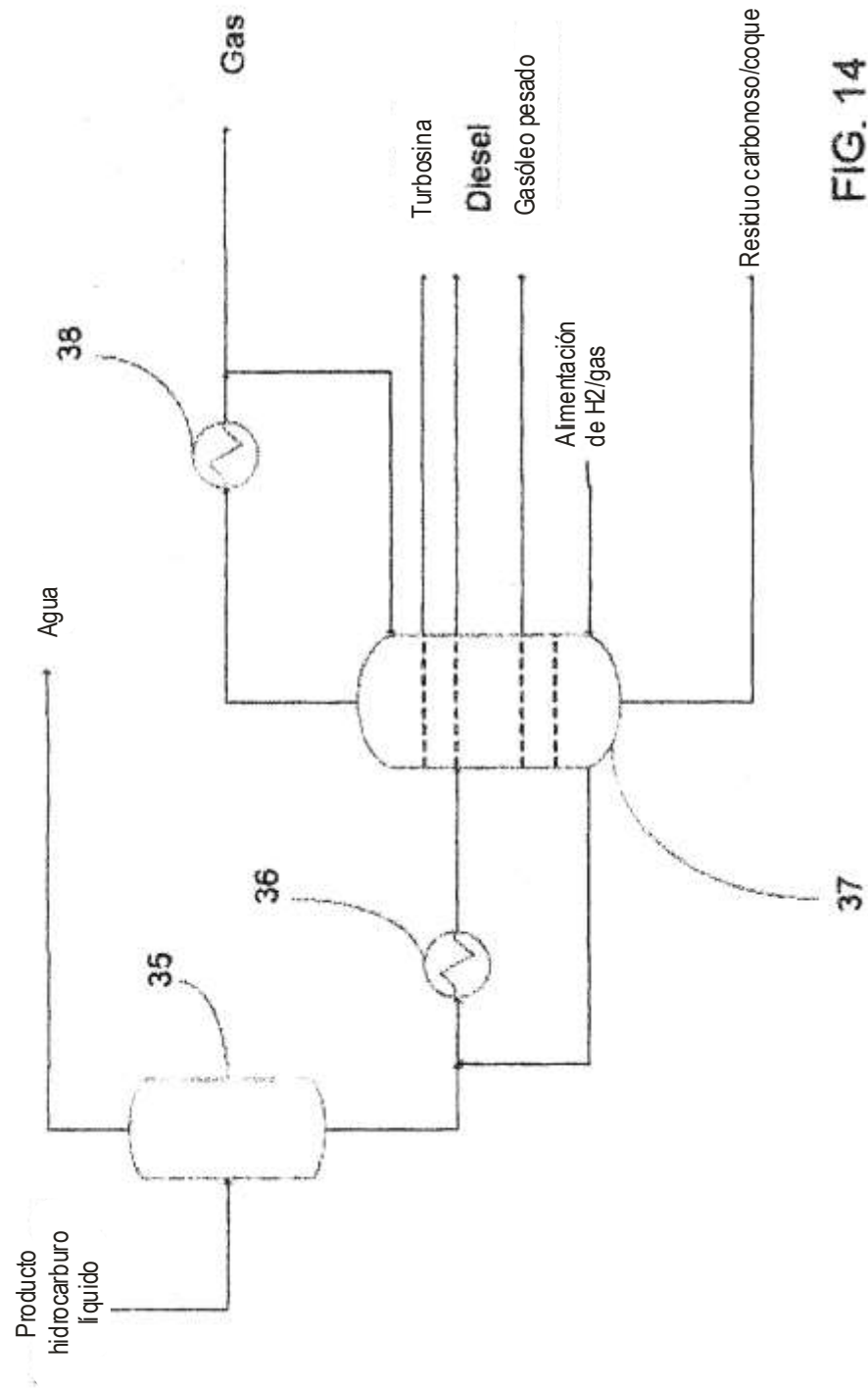


FIG. 14

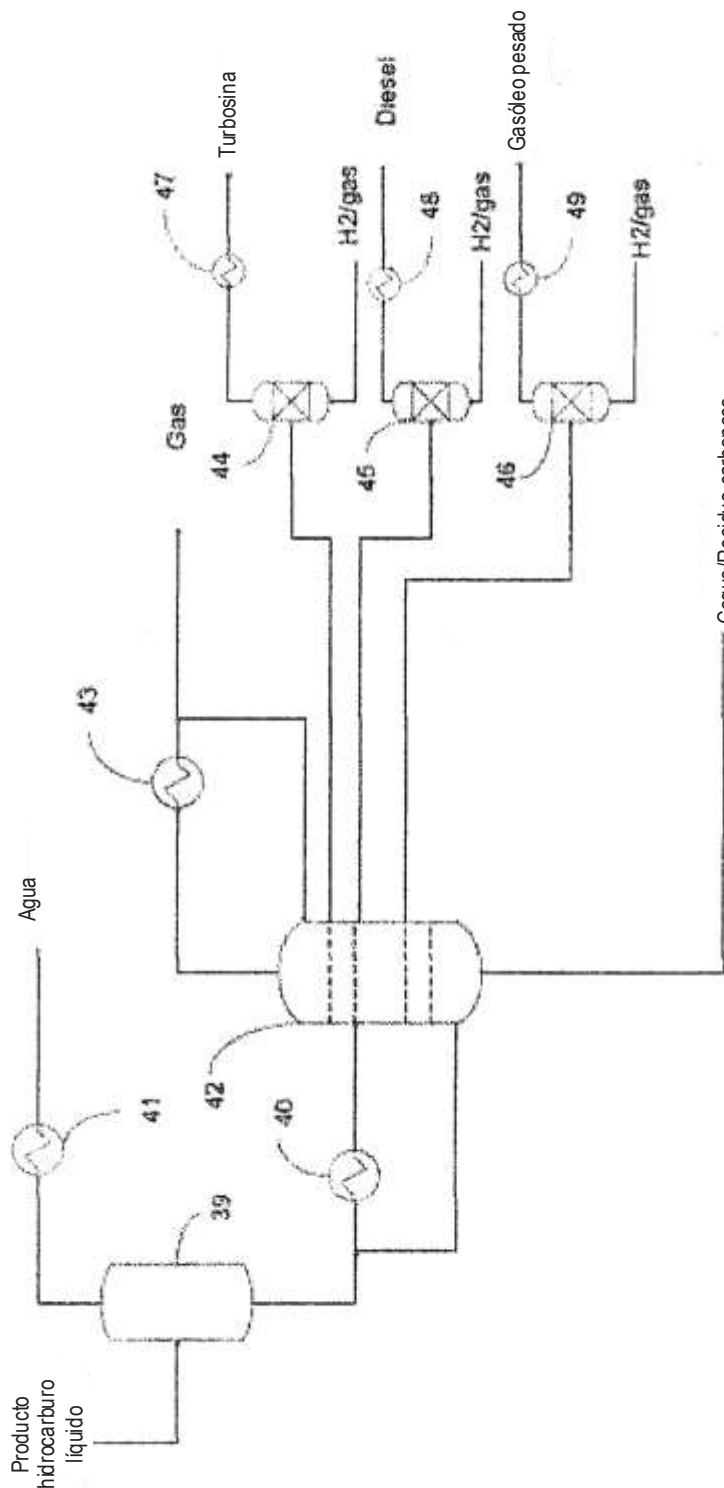


FIG. 15

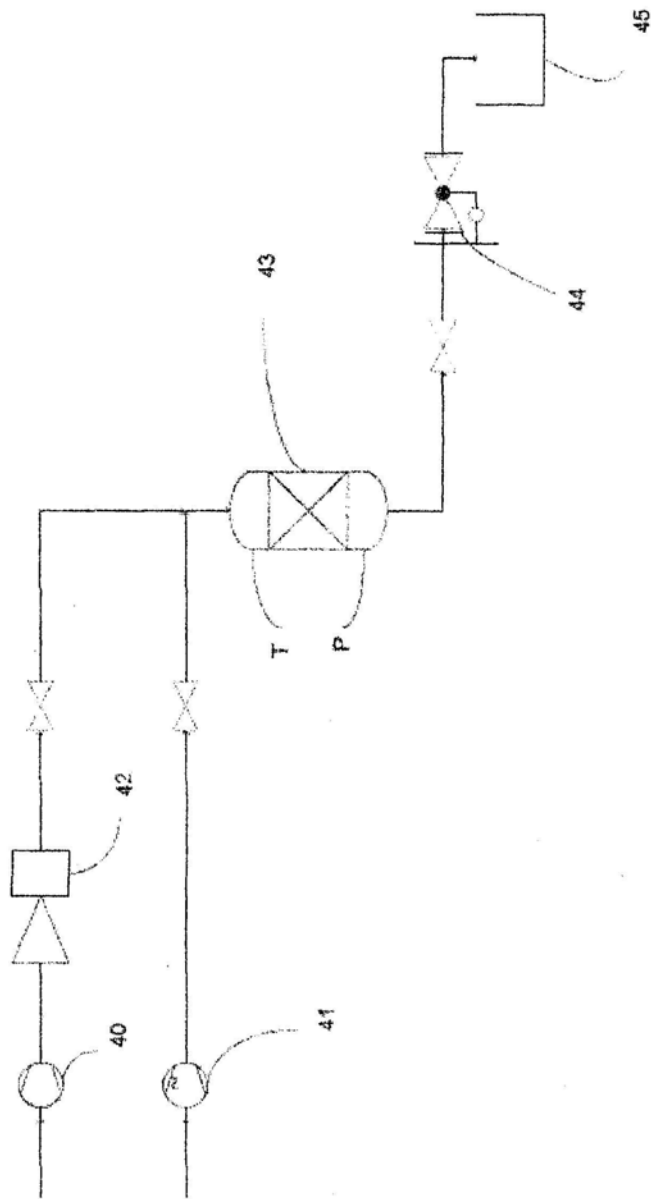
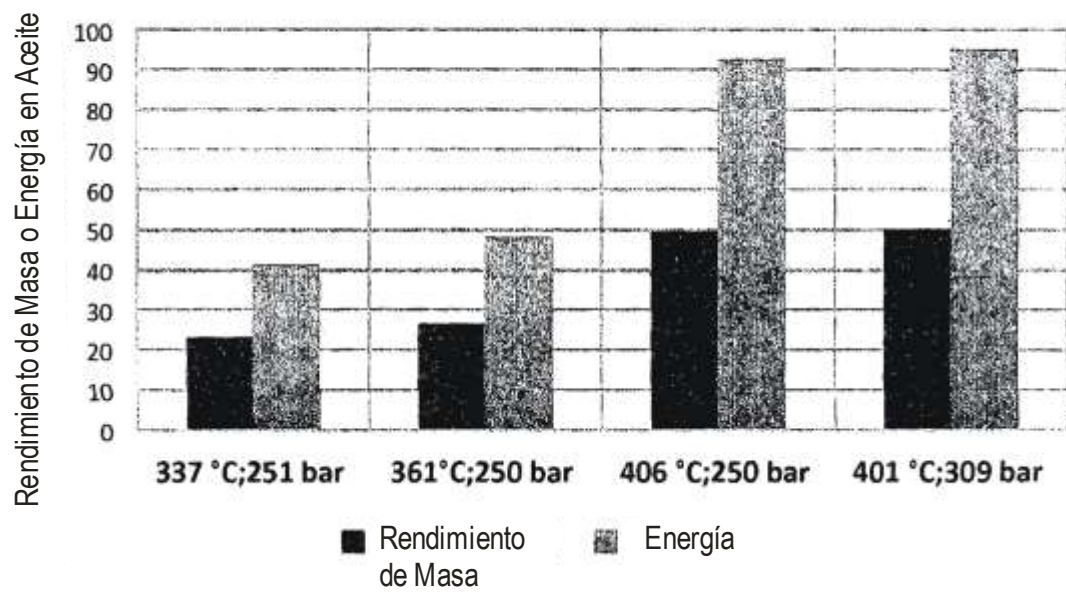


FIG. 16

18/18

Rendimiento de DDGS



COLOMBIA

PODER

El (los)

Domiciliados en

Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia para y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial e intelectual y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso –administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

- a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos;
- b) Para la obtención de protección de variedades vegetales
- c) Para la obtención de registros sanitarios;
- d) Para la obtención de registros de derechos de autor.
- d) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato entre los apoderados, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extra-judiciales. .

Finalmente, este poder ratifica la validez de todos los actos y solicitudes que, a nombre de la poderdante hubieren realizado los apoderados en relación con las facultades anteriormente enumeradas, antes de la suscripción del presente poder

Dado y firmado hoy

en

por

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned

Steen B. Iversen
Of
Steeper Energy ApS
Goengehusvej 117
DK-2950 Vedbaek
Denmark

hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS** a. attorneys residing at Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia, to

and to obtain the protection of my (our) Intellectual Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

- a) Obtainment of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights;
- b) For the obtainment of plant variety protection
- c) For the obtainment of Sanitary registrations;
- d) For the obtainment of copyright registrations
- d) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of attorney within the appointed attorneys, compromise, cancel, receive, withdraw, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact in or out of court.

Finally, this power of attorney ratifies the validity of all acts and applications made by the representatives in the name of the signatory of this power of attorney, with regard to the faculties above given, before the execution of the present power of attorney.

Given and signed this Dec. 4. 2013

in Vedbaek

by Steen B. Iversen

CASTELLANOS & Co.
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A – 09 / P.O. BOX 6349
PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58
BOGOTÁ D.C. COLOMBIA
castellanos@castellanosyco.co

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un proceso continuo para convertir material carbonáceo contenido en uno o más materiales de alimentación en un producto hidrocarburo líquido, los materiales de alimentación incluyen material carbonáceo que está en una mezcla de alimentación que incluye uno o más fluidos, los fluidos incluyen agua y adicionales compuestos orgánicos líquidos al menos producidos parcialmente por el proceso en una concentración de al menos 1% en peso, en donde el proceso comprende convertir al menos parte del material carbonáceo al someter a presión la mezcla de alimentación a una presión en el intervalo de 250-400 bar, calentar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo de 370-450°C y mantener la mezcla de alimentación a presión y calor a los intervalos de presión y temperatura deseados en una zona de reacción por un tiempo predefinido; enfriar la mezcla de alimentación a una temperatura en el intervalo de 25-200°C y expansión de la mezcla de alimentación a una presión en el intervalo de 1-70 bar, de esta manera provocando que el material carbonáceo se convierta a un producto hidrocarburo líquido y separar de la mezcla de alimentación convertida una fracción que comprende producto hidrocarburo líquido.

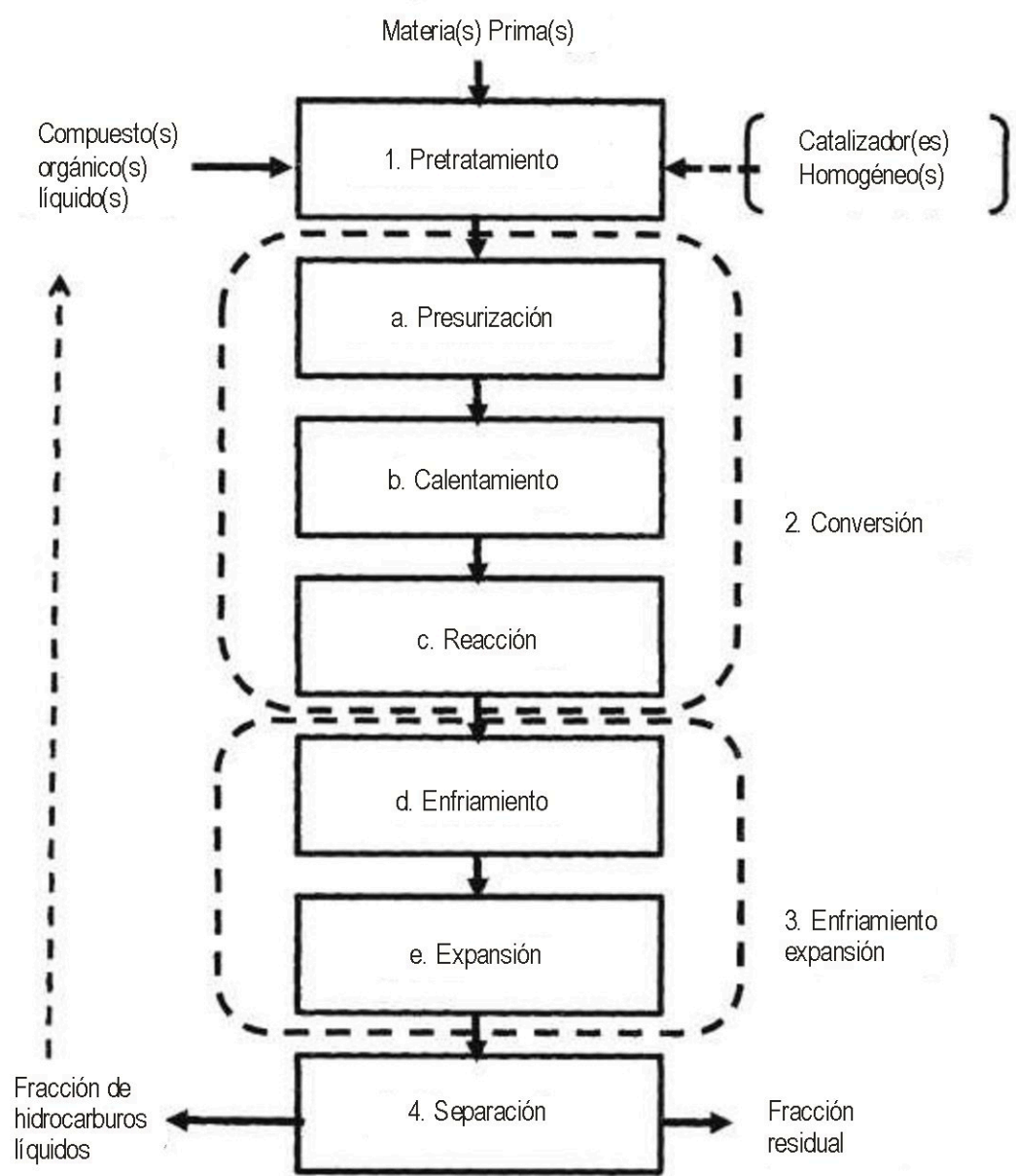


Fig. 1