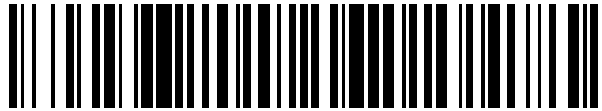


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 319**

51 Int. Cl.:

D21C 11/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2011** **E 11748971 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014** **EP 2606176**

54 Título: **Tratamiento térmico**

30 Prioridad:

20.08.2010 GB 201014020

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

09.01.2015

73 Titular/es:

ASTON UNIVERSITY (100.0%)

Aston Triangle

Birmingham B4 7ET, GB

72 Inventor/es:

BRIDGWATER, ANTHONY VICTOR y

JIANG, GUOZHAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 526 319 T3

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

DESCRIPCIÓN

Tratamiento térmico

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un tratamiento térmico, tal como el tratamiento térmico de lignina, y a un aparato para el tratamiento térmico, por ejemplo, de la lignina. En particular, se refiere a la pirólisis de lignina.

Técnica relacionada

15 La lignina es un componente de las paredes celulares de las plantas. Proporciona refuerzo de apoyo a los árboles, y contribuye a permitir que las plantas conduzcan el agua de forma eficaz.

20 La lignina está disponible como subproducto de procesos industriales que incluyen la fabricación de pulpa y de papel. En estos procesos, la lignina se puede extraer a partir de material vegetal tal como madera, y de esta forma se puede producir como subproducto.

25 El procesamiento de la lignina es de interés particular debido a que puede dar lugar a la producción de productos útiles y valiosos, tales como compuestos fenólicos. Los compuestos fenólicos incluyen aquellos que tienen el resto Ph-O-, en el que el grupo fenilo puede estar sustituido adicionalmente. Ejemplos incluyen fenol, catecol, guayacol, siringol y vainillina. Otros productos de procesamiento de la lignina incluyen productos hidrocarbonados aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno y naftaleno.

Los compuestos fenólicos producidos a partir del procesamiento de la lignina pueden ser útiles tal y como están, o como materiales de partida en la síntesis química de otros productos.

30 El procesamiento de la lignina en compuestos fenólicos se ha acometido desde el comienzo de la industria moderna del papel y la pulpa debido a su naturaleza aromática (1). En los últimos años, con el incremento en la producción de etanol celulósico y el uso de procesos de fabricación de pulpa por "organosolv", el procesamiento de la lignina se ha vuelto más urgente y desafiante. Esto es debido a que la lignina producida en estos dos procesos no se puede quemar para conseguir energía de procesamiento y para reciclar los agentes de fabricación de la pulpa. En el proceso de fabricación de pulpa de Kraft, en contraste, el subproducto lignina se puede reciclar y usar en el proceso (2, 3).

40 La lignina se puede procesar por pirólisis con el fin de producir, entre otros productos, compuestos fenólicos. La pirólisis es la descomposición térmica de una sustancia (por ejemplo, biomasa, o lignina) en ausencia sustancial del oxígeno (21).

45 La velocidad y grado de descomposición de la sustancia sometida a pirólisis depende de los parámetros de procesamiento de la pirólisis, por ejemplo, la velocidad de calentamiento de la sustancia, el modo de calentamiento de la sustancia, y el tiempo de residencia de los productos. A su vez, estos parámetros de procesamiento también pueden tener un efecto sobre el posterior comportamiento del producto, por ejemplo, mediante reacciones secundarias tales como reacciones de craqueo (de los productos del peso molecular más elevado) o de condensación (de los productos de peso molecular más bajo).

50 La pirólisis se puede realizar usando velocidades de calentamiento rápidas y tiempos de residencia cortos en vapor caliente. Dichos procesos de pirólisis "rápidos" han sido revisados por Bridgwater y col., (10, 22), que se centra en la pirólisis de biomasa. Por ejemplo, la pirólisis rápida pueden emplear temperaturas de reacción de 500 °C aproximadamente y tiempos de residencia en vapor caliente inferiores a 1 segundo aproximadamente.

55 En general, la pirólisis es un proceso relativamente simple, que se puede realizar a presión atmosférica. No obstante, la pirólisis de lignina (por ejemplo, lignina derivada de material vegetal como madera) no ha sido sencilla. Esto se debe al menos en parte al bajo intervalo de puntos de fusión de la lignina (80-200 °C), y al hecho de que la lignina, y en particular la lignina fundida, es muy adhesiva. En consecuencia, tiende a fundirse antes de entrar en una cámara de reacción de pirólisis, que normalmente está por encima de 500 °C aproximadamente, lo que da lugar al bloqueo del sistema de alimentación. Además, la lignina tiende a provocar carbonización y otros sólidos presentes en la cámara de reacción tienden a aglomerarse. Esto puede dar lugar a la formación de depósitos sólidos, por ejemplo, en el sistema de alimentación y en las paredes de la cámara de reacción. Esto puede bloquear el reactor y hacer que deje de funcionar correctamente.

65 En el caso de un reactor de pirólisis de lecho fluidizado, la pirólisis de la lignina fundida tiende a producir un aglomerado carbonizado con las partículas sólidas (por ejemplo, arena) del lecho fluidizado, que forma trozos grandes, que da lugar a la desfluidización del lecho.

Estos problemas han limitado significativamente el éxito de la pirólisis de lignina presentada. Algunos artículos informan del éxito de experimentos a pequeña escala con un tamaño de muestra del orden de miligramos (4, 5 y 6).

5 Hay algunos informes de pirólisis a escala de laboratorio. En la década de 1980, Kaminsky y col. (7), estudiaron la pirólisis rápida de lignina de etanol y lignina de Kraft usando un reactor de lecho fluido. El uso de alimentadores de tornillo no tuvo éxito debido al bloqueo del extremo del tornillo. En última instancia comprimieron la lignina en gránulos con la adición de ácido esteárico al 3 % y polivinilpirrolidona al 2 % e introdujeron los gránulos de forma discontinua desde la parte superior del reactor mediante dos válvulas de bloqueo de aire en serie. No obstante, la alimentación máxima únicamente fue de 30-40 g debido a la desfluidización provocada por la aglomeración de arena carbonizada.

15 La pirólisis a escala de laboratorio del reactor de lecho fluido de lignina se ha realizado en la Universidad de Aston (RU) (8) y en el CEH (Holanda) (9). El trabajo en Aston permitió solamente unos pocos gramos de alimentación. El CEH sometió a ensayo dos tipos de métodos de alimentación a un reactor de lecho fluido. Uno fue discontinuo, en el que se introdujeron 50 g de lignina Alcell en el reactor. El reactor se desfluidizó inmediatamente. EL CEH también diseñó un nuevo tipo de alimentador de tornillo con un sistema de refrigeración en el centro del tornillo. Se consiguió un funcionamiento continuo durante dos horas a 400 °C. Esta es una temperatura bastante baja para la pirólisis de lignina. No han informado de los resultados a temperaturas superiores. Probablemente, el alimentador de tornillo no trabajaba bien a altas temperaturas debido al efecto de reducción del sistema de refrigeración a estas temperaturas superiores.

El documento WO 2010/045576 desvela la pirólisis de un producto de lignina esencialmente puro para dar aditivos de combustibles.

25 El documento WO 95/08022 desvela la pirólisis de residuos de un proceso de producción de celulosa que incluye licor negro.

Sumario de la invención

30 Los presentes inventores han ideado la presente invención con el fin de abordar uno o más de los problemas anteriores.

35 Los presentes inventores han comprobado que al proporcionar lignina en un reactor de pirólisis en forma de pasta se pueden reducir los problemas descritos anteriormente, asociados al bajo punto de fusión y a la adhesividad de la lignina.

Por consiguiente, en un primer aspecto la presente invención proporciona un proceso para la pirólisis de lignina que comprende las etapas de:

- 40 (a) introducción de lignina en una cámara de reacción; y
(b) realización de la pirólisis sobre la pasta en la cámara de reacción,

caracterizado por que la lignina está suspendida en un componente líquido para formar una pasta.

45 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un aparato para la pirólisis de lignina, que comprende

50 una cámara de reacción de pirólisis; y
un montaje de alimentación adaptado para suministrar una pasta que comprende lignina suspendida en un componente líquido en la cámara de reacción.

El aparato puede comprender un suministro de pasta.

55 La pasta es una mezcla de lignina suspendida en un componente líquido. Los presentes inventores han comprobado que la lignina es capaz de formar una pasta estable, cuando se mezcla con un componente líquido, sin separación de fases después de varios días de reposo.

La lignina puede ser la fase interna de la suspensión, y el líquido puede ser la fase externa de la suspensión.

60 Se puede preferir que una parte de la lignina esté disuelta en el líquido, y una parte de la lignina esté suspendida en el líquido. Por ejemplo, se pueden disolver fracciones de lignina de peso molecular más bajo, y se pueden suspender fracciones de lignina de peso molecular más elevado. Se cree que al disolver una parte de la lignina de esta forma se puede contribuir a la reducción de los problemas asociados con la fusión y la adhesión de la lignina descritos anteriormente.

65 La relación ponderal de lignina al componente líquido puede oscilar entre 1:5 y 10:1. Preferentemente, la relación ponderal de lignina al componente líquido es de al menos 1:2, más preferentemente de al menos 1:1.

Preferentemente, la relación ponderal de lignina al componente líquido no es superior a 10:1, más preferentemente no superior a 5:1, 4:1 o 3:1. En una realización particularmente preferida, la relación ponderal de lignina al componente líquido puede ser de 1:1 a 3:1, por ejemplo de 1,5:1 a 2,5:1. Lo más preferentemente, la relación es de 2:1.

5 La viscosidad de la pasta puede oscilar entre un límite inferior al cual la viscosidad es aproximadamente igual o ligeramente superior a la viscosidad del componente líquido solo (por ejemplo, la viscosidad del componente líquido solo a 25 °C a presión atmosférica), y un límite superior en el que es significativamente más viscoso que el componente líquido, pero aún es fluido en la cámara de reacción. Por ejemplo, la pasta puede ser una suspensión.

10 Se entiende que la presente invención es particularmente aplicable a lignina extraída, por ejemplo, lignina que se ha extraído de material biológico, tal como material vegetal. La lignina se puede proporcionar a la pasta en forma de polvo o gránulos de lignina.

15 Las fuentes adecuadas de lignina (por ejemplo, lignina extraída) incluyen lignina producida en procesos para la producción de etanol celulósico, y procesos de fabricación de pulpa tales como procesos de fabricación de pulpa por "organosolv". Por ejemplo, cuando se hidroliza celulosa en azúcares para su fermentación a etanol, normalmente el residuo insoluble incluye lignina y celulosa de hidrólisis incompleta. Este residuo sólido se puede usar en el proceso de la invención. La proporción de lignina incluida en el residuo se puede incrementar disolviendo la lignina a partir de la celulosa, y a continuación precipitándola.

20 Por consiguiente, el experto en la materia entiende que en algunas realizaciones, la lignina (por ejemplo, lignina extraída) se puede proporcionar a la pasta en forma de composición que contiene lignina. Normalmente, la composición que contiene lignina comprende al menos el 50 % en peso de lignina, más preferentemente al menos el 60 % en peso de lignina, al menos el 65 % en peso de lignina, al menos el 70 % en peso de lignina, al menos el 75 % en peso de lignina o al menos el 80 % en peso de lignina. La composición que contiene lignina puede comprender el 100 % en peso de lignina, o puede comprender el 99 % en peso o inferior, el 98 % en peso o inferior, el 97 % en peso o inferior, el 96 % en peso o inferior, el 95 % en peso o inferior, el 93 % en peso o inferior, o el 90 % en peso o inferior de lignina.

30 El componente líquido puede ser cualquier sustancia que sea capaz de formar una pasta cuando se mezcla con lignina. Preferentemente, el componente líquido es capaz de disolver una parte de la lignina y suspender una parte de la lignina, como se ha descrito anteriormente.

35 Particularmente preferido como componente líquido es un compuesto polar, por ejemplo, un disolvente polar. El término disolvente polar se entiende perfectamente por el experto en la materia. Se entiende que el uso de la palabra disolvente en este documento no implica que la lignina esté disuelta, completa o parcialmente, en el disolvente (aunque se puede preferir la disolución parcial como se ha descrito anteriormente). Más bien, el uso de este término se basa en la comprensión de los inventores de que los compuestos utilizados habitualmente como disolventes polares son particularmente útiles como componentes de la pasta en la presente invención.

40 El disolvente polar puede ser, por ejemplo, un disolvente polar orgánico. El disolvente polar puede ser un disolvente polar prótico, o un disolvente polar aprótico. Naturalmente, estos términos son perfectamente comprensibles para el experto en la materia.

45 Ejemplos de disolventes polares (próticos y apróticos) útiles como componente líquido incluyen agua, alcoholes, éteres, ésteres, amidas, cetonas, haloalquilos, sulfóxidos, nitrilos y ácidos orgánicos tales como ácidos carboxílicos.

50 Ejemplos de disolventes polares adecuados para su uso como componente líquido incluyen metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol, ácido metanoico, ácido etanoico, ácido propiónico, ácido butírico, acetato de etilo, acetona, dimetilformamida (DMF), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), acetonitrilo y dimetilsulfóxido (DMSO).

55 Lo más preferentemente, el componente líquido es un alcohol.

60 Cuando el componente líquido es un alcohol, preferentemente puede ser un alcohol C₁-C₁₀, por ejemplo, alcohol C₁-C₄. El alcohol puede tener la fórmula R¹-OH, en la que R¹ es alquilo, alqueno o alquino C₁₋₁₀ que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, preferentemente alquilo C₁-C₄ que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo lineal. R¹ puede estar sustituido, por ejemplo, con cero, uno, dos o tres sustituyentes. Por ejemplo, los sustituyentes se pueden seleccionar entre un átomo de halógeno y un grupo hidroxilo adicional. El átomo de halógeno puede ser, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente cloro. Sin embargo, puede ser preferible que R¹ no esté sustituido.

65 Alcoholes particularmente preferidos incluyen metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol y t-butanol. El más preferido es metanol.

El metanol se prefiere en particular, ya que se cree que es capaz de disolver una parte de la lignina, y suspender una parte de la lignina, como se ha descrito anteriormente.

5 Los presentes inventores también se han dado cuenta de que el uso de alcohol, y en particular metanol, como componente líquido es deseable, puesto que es un material rico en hidrógeno (11) y un posible agente de transferencia de hidrógeno (12), por ejemplo, debido a la descomposición térmica del alcohol. Esto puede reducir la formación de carbonizados, lo que puede reducir aún más los problemas asociados a la aglomeración de carbonizados durante la pirólisis.

10 Como alternativa a los compuestos polares descritos anteriormente, también son adecuados compuestos no polares al componente líquido. Por ejemplo, pueden ser adecuados hidrocarburos tales como alcanos, alquenos o alquinos. Se prefieren hidrocarburos C₁-C₁₅, tales como alcanos o alquenos C₁-C₁₅, más preferentemente alcanos C₁-C₁₅. Son más preferidos los hidrocarburos C₁-C₁₀, tales como alcanos o alquenos C₁-C₁₀, más preferentemente alcanos C₁-C₁₀. Son más preferidos los hidrocarburos C₅-C₁₅, o C₅-C₁₀, tales como alcanos o alquenos C₅-C₁₅, o C₅-C₁₀, más preferentemente alcanos C₅-C₁₅, o C₅-C₁₀.

15 Se puede preferir que el componente(s) líquido(s) proceda de fuentes renovables. Por ejemplo, el componente líquido puede ser bioetanol, o un aceite vegetal. De forma alternativa, se puede usar biodiesel (aceite vegetal esterificado). De esta forma, los productos de pirólisis (por ejemplo, compuestos fenólicos) pueden proceder de materiales de partida esencial o completamente renovables.

20 Se entiende que la pasta puede comprender una mezcla de uno o más componentes líquidos, por ejemplo, una mezcla de uno o más de los componentes líquidos descritos anteriormente.

25 El proceso además puede comprender la etapa, antes de que la pasta se introduzca en la cámara de reacción, de mezcla junto con lignina y uno o más componentes líquidos (por ejemplo, un componente líquido como se ha descrito anteriormente) con el fin de formar la pasta. Por ejemplo, la lignina o polvo/gránulos de lignina extraídos se pueden mezclar con uno o más componentes líquidos con el fin de formar la pasta.

30 De forma similar, el aparato puede incluir una cámara de mezcla para su mezcla junto con la lignina y uno o más componentes líquidos para formar una pasta para su introducción en la cámara de reacción. El montaje de alimentación del aparato se puede disponer para que transporte la pasta desde la cámara de mezcla hacia la cámara de reacción.

35 La cámara de reacción puede estar a una temperatura de pirólisis cuando la pasta se introduce en la cámara. Por ejemplo, la temperatura en el interior de la cámara de reacción puede ser de al menos 300 °C, al menos 400 °C, o al menos 500 °C cuando la pasta se introduce en la cámara. Preferentemente, la temperatura en el interior de la cámara de reacción no es superior a 900 °C, por ejemplo no superior a 800 °C, no superior a 700 °C, no superior a 650 °C o no superior a 600 °C cuando la pasta se introduce en la cámara.

40 Durante la pirólisis, la temperatura en el interior de la cámara de reacción puede ser de al menos 300 °C, al menos 400 °C, o al menos 500 °C. Preferentemente la temperatura en el interior de la cámara no es superior a 900 °C, por ejemplo no superior a 800 °C, no superior a 700 °C, no superior a 650 °C o no superior a 600 °C durante la pirólisis.

45 La pirólisis de la lignina puede ser una pirólisis "rápida". Por ejemplo, el tiempo de residencia de los productos de vapor caliente de la pirólisis en la cámara de reacción puede ser inferior a un minuto, por ejemplo, inferior a 30 segundos, 20 segundos, 10 segundos o 5 segundos. Lo más preferentemente, el tiempo de residencia de los productos de vapor caliente puede ser inferior a 1 segundo, o puede ser inferior a 2 segundos.

50 La cámara de reacción puede ser, por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho fijo. La presente invención es particularmente relevante para aquellos tipos de reactores de pirólisis. Esto es debido a que la lignina puede provocar la aglomeración de partículas sólidas de un lecho fluidizado (por ejemplo, partículas de sílice) que provoca la desfluidización. De manera similar, la aglomeración de lignina y/o carbonizados puede provocar una caída de la presión en los reactores de lecho fijo. Los presentes inventores han comprobado que los procesos y aparatos de acuerdo con la presente invención pueden reducir estos problemas.

55 En realizaciones que emplean un reactor de lecho fluidizado, el lecho puede comprender arena de sílice, por ejemplo, que tiene un diámetro en el intervalo de 150 a 300 μm. Se puede emplear nitrógeno como gas de fluidización. El gas de fluidización se puede calentar antes de introducirse en la cámara de reacción.

60 De manera alternativa, la cámara de reacción puede ser un recipiente calentado.

65 Se puede suministrar un montaje de alimentación, para la alimentación de la pasta en la cámara de reacción. Por ejemplo, el montaje de alimentación puede comprender un alimentador de tubo, de canal o de tornillo. La pasta se puede extruir en la cámara mediante el montaje de alimentación. La pasta se puede extruir en la cámara debido a la presión ejercida sobre la pasta para moverla hacia el reactor. Por ejemplo, la presión se puede suministrar mediante

flujo de gas, por ejemplo flujo de nitrógeno.

5 El montaje de alimentación puede estar fabricado de un material aislante, para reducir la transferencia de calor desde la cámara de reacción hacia la pasta a medida que se introduce en la cámara. Por ejemplo, el montaje de alimentación por estar fabricado de PTFE. Por ejemplo, puede ser un tubo de PTFE.

10 El montaje de alimentación puede estar provisto de un sistema de refrigeración. Por ejemplo, se puede suministrar un sistema de refrigeración de agua. En una realización, el montaje de alimentación puede comprender un tubo de PTFE refrigerado mediante un sistema de refrigeración de agua.

15 El proceso de la presente invención puede comprender la alimentación de la pasta a la cámara de reacción en una posición hacia o en la base de la cámara de reacción. Esto puede reducir la acumulación de lignina y carbonizados en el interior de la cámara de reacción, por ejemplo, sobre las paredes de la cámara de reacción. Por ejemplo, el proceso puede comprender la introducción de la pasta en la cámara de reacción en una posición en la mitad inferior de la cámara de reacción. En el caso de un reactor de lecho fluidizado, en particular se prefiere que el proceso comprenda la introducción de la pasta en la cámara de reacción en una posición por debajo del nivel del lecho fluidizado. De esta forma, la pasta se puede administrar directamente en el lecho fluidizado. El montaje de alimentación puede estar dispuesto para suministrar la pasta a la cámara de reacción en estas posiciones preferidas.

20 Los problemas provocados por la adhesión de lignina y/o carbonizados a los componentes del reactor de pirólisis, y por la aglomeración de lignina, carbonizados y/o la fase sólida de un lecho fluidizado se pueden reducir adicionalmente por agitación durante la alimentación y/o pirólisis.

25 Por ejemplo, se puede suministrar un agitador para proporcionar agitación en el interior de la cámara de reacción. El agitador se puede disponer para reducir la acumulación de depósitos, por ejemplo, depósitos de lignina y/o carbonizados, sobre las paredes de la cámara de reacción y/o sobre el montaje de alimentación. En el caso de un reactor de lecho fluidizado, de forma alternativa o adicional, se puede suministrar el mismo agitador o un agitador adicional para agitar el lecho fluidizado. El agitador(es) puede ser, por ejemplo, un mezclador.

30 De forma similar, el proceso de la presente invención puede comprender el suministro de agitación en el interior de la cámara de reacción durante la alimentación y/o pirólisis. Se puede suministrar agitación para reducir la acumulación de depósitos, por ejemplo, depósitos de lignina y/o carbonizados, sobre las paredes de la cámara de reacción y/o sobre el montaje de alimentación. De forma alternativa o adicional, en el caso de un reactor de lecho fluidizado, el proceso puede comprender la agitación del lecho fluidizado.

35 Como se ha mencionado anteriormente, la pirólisis de lignina es de interés particular puesto que da lugar a la producción de productos fenólicos útiles. En general, los productos fenólicos son aquellos que incluyen el resto Ph-O-, en el que el grupo fenilo puede estar sustituido adicionalmente. En algunos casos, los compuestos fenólicos también pueden incluir compuestos que incluyen un resto bencenoacetaldehído. Los compuestos fenólicos monoméricos son aquellos que incluyen únicamente un solo resto Ph-O-, o únicamente un solo resto bencenoacetaldehído, según sea el caso.

45 Ejemplos de compuestos fenólicos que se pueden producir a partir de la hidrólisis de lignina incluyen fenol, guayacol, 2-metil-fenol, 2-metoxi-4-metilfenol, 2,3-dimetilfenol, 4-etil-2-metoxifenol, 2-metoxi-4-vinilfenol, 1,2-bencenodiol, 2,6-dimetoxifenol (siringol), 3-metil-1,2-bencenodiol, 3,4-dimetoxifenol, 4-metil-1,2-bencenodiol, 2-metoxi-4-(1-propenil)fenol, 1,2,3-trimetoxibenceno, vainillina, 5-metil-1,2,3-trimetoxibenceno, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenol)etanonona, 1-(2-hidroxi-5-metoxi-4-metilfenol)etanonona, β -fenil-bencenoacetaldehído, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)fenol, 2,5-dimetoxi-4-etilbenzaldehído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído, 3,4,5-trimetoxibenzaldehído, 1-(2,4,6-trimetoxi-3-metil-fenil)-1-butanona, y (1,1'-bifenil)-2,2'-dicarboxaldehído.

50 En el proceso se pueden incluir uno o más aditivos, por ejemplo, para mejorar la producción de productos preferidos. Por ejemplo, los aditivos se pueden incluir para mejorar la producción de productos fenólicos particularmente preferidos. Los aditivos se pueden añadir a la cámara de reacción. Por ejemplo, los aditivos se pueden añadir a la pasta. Por ejemplo, los aditivos se pueden añadir cuando la lignina se mezcla con el componente líquido.

60 Por ejemplo, se pueden añadir uno o más catalizadores a la pasta, o a la cámara de reacción, por ejemplo en el lecho fluidizado. De forma alternativa o adicional, se podría incluir un absorbente de dióxido de carbono. Este se puede usar para ajustar la reacción de pirólisis al afectar al equilibrio.

65 El proceso de la presente invención puede comprender etapas adicionales. Por ejemplo, el proceso puede comprender la extracción de los productos de pirólisis de la cámara de reacción. Por ejemplo, los productos de vapor caliente se pueden extraer de la cámara de reacción. Puede haber presentes productos particulados en el vapor extraído de esta forma. Estos se pueden retirar mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, usando un precipitador electrostático y/o un separador ciclónico. El proceso puede comprender etapas de refrigeración, condensación, separación y/o purificación adicionales, para la obtención de los productos de pirólisis, tales como

compuestos fenólicos.

- De forma similar, el aparato de la presente invención puede comprender un puerto de extracción para la extracción de los componentes de la cámara de reacción. Puede comprender uno o más componentes para la extracción de
 5 particulados a partir de los productos de pirólisis gaseosos, en fase de vapor y/o líquidos, tales como un precipitador electrostático y/o un separador ciclónico. Además, puede comprender uno o más montajes de refrigeración, montajes de condensación y/o montajes de separación para el procesamiento, separación y/o purificación adicional de los productos de pirólisis.
- 10 Se pueden combinar cualquiera de las características preferidas opcionales de cualquier aspecto, ya sea individualmente o en combinación, o con cualquier otro aspecto, a menos que el contexto demande lo contrario.

Breve descripción de los dibujos

- 15 Ahora se describirán realizaciones preferidas de la invención, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos acompañantes en los que:

20 **La Figura 1** muestra un aparato para la ejecución de la pirólisis de lignina de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 2 muestra el peso molecular de aceite recogido en el primer recipiente de aceite en el proceso de pirólisis realizado en los ejemplos a varias temperaturas de pirólisis. Mn es el peso molecular medio en número, y Pm es el peso molecular medio en peso.

25 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas y otras características opcionales de la invención**

La Figura 1 muestra un aparato de pirólisis de acuerdo con una realización de la invención. El aparato incluye un horno 1, que contiene una cámara de reacción de lecho fluido 2, un separador ciclónico 3 y un recipiente de carbonización 4. El separador ciclónico y recipiente de carbonización se proporcionan para retirar y recoger las
 30 partículas sólidas de los gases que abandonan la cámara de reacción 2. Los gases abandonan la cámara de reacción 2 a través del puerto de extracción 5.

Se proporciona gas de fluidización de nitrógeno a la cámara de reacción de lecho fluido 2 procedente de un cilindro de nitrógeno 6.

35 El aparato comprende un alimentador de pasta de lignina 7, situado por encima de la cámara de reacción 2. Este está conectado a la cámara de reacción 2 mediante un tubo de PTFE 8. El tubo de PTFE se mantiene dentro de un tubo vertical que pasa hacia la cámara de reacción 2 y está provisto de una camisa de refrigeración de agua 9 (Φ 9,5 x 50 mm). "CW" indica la entrada de agua fría, y "RW" indica la salida de agua procedente de la camisa de refrigeración de agua 9.

El alimentador de pasta de lignina 7 está provisto de una fuente de gas de nitrógeno 10 para impulsar la pasta a través del tubo de PTFE 8 hacia la cámara de reacción 2.

45 La cámara de reacción 2 además está provista de un agitador 11 que tiene varias capas de palas con forma de placas. El agitador 11 está instalado en la parte superior del tubo vertical en la cámara de reacción. Se puede accionar para romper el aglomerado carbonizado de lignina en la cámara de reacción durante el proceso de pirólisis.

50 Como se ha mencionado anteriormente, la cámara de reacción 2 está conectada a un separador ciclónico 3 y a un recipiente de carbonización 4, a través de un puerto de extracción 5. El recipiente de carbonización 4 se encuentra debajo del separador ciclónico 3 para recoger las partículas sólidas, por ejemplo, partículas carbonizadas, procedentes de los gases en el separador ciclónico 3. El separador ciclónico 3 está conectado, de forma secuencial, a un condensador de agua 12, un precipitador electrostático 13, dos condensadores de hielo seco en serie 14 y 15 y un filtro de algodón 16. Los recipientes de aceite 17, 18 y 19 están conectados a cada uno de los condensadores de
 55 hielo seco 14 y 15, y al precipitador electrostático 13, para recoger el condensado.

En el condensador de agua 12, "CW" indica la entrada de agua fría, y "RW" indica la salida de agua. El precipitador electrostático 13 está conectado a un multiplicador de tensión 21.

60 Se suministra un medidor 20 para medir los gases no condensables. Los gases no condensables a continuación se dirigen a un sistema de ventilación. El sistema de ventilación incluye un aparato de cromatografía de gases.

65 En un proceso ilustrativo de acuerdo con la presente invención, la cámara de reacción 2 se calienta a una temperatura de pirólisis y el lecho se fluidiza con nitrógeno calentado. La pasta de lignina se introduce en la cámara de reacción calentada 2 conectando el alimentador de pasta de lignina 7 a una línea de nitrógeno presurizado. La pasta de lignina se extruye hacia la cámara de reacción 2 en forma de hilo. Los gases de pirólisis abandonan la

cámara a través del puerto de extracción 5 y pasan hacia el separador ciclónico 3 donde se recoge el particulado sólido en el recipiente de carbonización 4. A continuación, los gases entran secuencialmente en el condensador de agua 12, el precipitador electrostático 13, los dos condensadores de hielo seco en serie 14 y 15 y el filtro de algodón 16. El condensado se recoge en los recipientes de aceite 17, 18 y 19.

5

Ejemplos

Materiales

10 La lignina Alcell usada en este trabajo fue suministrada por el Centro de investigación de la energía de Holanda (CEH). El contenido en cenizas de la lignina se obtuvo por incineración a 575 °C durante 3 horas (norma ASTM E 1534-93). El contenido de humedad de la lignina se analizó usando un analizador de humedad (Sartorius MA35), en el que se colocó una muestra de 1 g aproximadamente en un plato de aluminio y a continuación se secó a 105 °C hasta un peso constante. Los datos presentados para el contenido de cenizas y de humedad eran el promedio de tres mediciones. Se determinaron los carbonos volátiles y fijos usando un analizador termogravimétrico PerkinElmer Pyris 1 Thermogravimetric (TGA). La muestra se calentó de 105 °C a 950 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. El peso final después de la corrección para el contenido de cenizas y de humedad era el carbono fijo. Los volátiles se calcularon en base libre de ceniza seca como diferencia entre el carbono fijo y el peso original.

15

20

Los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno en la muestra fueron analizados por Medac Ltd (Surrey, RU) mediante análisis por duplicado. El contenido de oxígeno se determinó por diferencia. Los resultados analíticos se dan en la Tabla 1.

25

Tabla 1. Análisis aproximado y elemental de lignina Alcell

Análisis aproximado (% en peso daf)	
Humedad	2,23
Ceniza	0,18
Carbono fijo	34,31
Volátiles	65,69
Temperatura de pirólisis (°C)	396,1
Análisis CHNO (% en peso daf)	
Carbono	66,52
Hidrógeno	5,94
Nitrógeno	<0,10
Oxígeno	27,54

Procedimiento de pirólisis

30 Todos los experimentos de pirólisis se realizaron en un reactor de pirólisis rápida de lecho fluido de 100 g/h. El reactor de lecho fluido tenía un diámetro interno de 41 mm y una longitud de 250 mm, que se colocó en un horno para su calentamiento. Se usó nitrógeno como gas de fluidización en un solo paso. El caudal volumétrico del nitrógeno se mantuvo a 4 l/min (20 °C) que dio un lecho fluido con un buen burbujeo. Como material del lecho se usó arena de sílice con un diámetro de 150-300 µm. En la Figura 1 se muestra un diagrama del sistema de procesamiento, que se ha descrito anteriormente. El nitrógeno se dosificó desde un cilindro hacia el reactor como gas de fluidización. El gas de fluidización se calentó previamente en el horno antes de entrar por la parte inferior del reactor. Las temperaturas de reactor se midieron usando termopares de tipo K, que se instalaron sobre la pared del francobordo y la pared inferior del reactor en una posición inferior a la altura del lecho estático. La temperatura de pirólisis se presenta como promedio de las dos temperaturas.

35

40

La lignina Alcell se introdujo en forma de pasta. El polvo de lignina se mezcló con metanol a una relación ponderal de 2:1 en un vaso de precipitados de vidrio. A continuación la mezcla se agitó usando una varilla de vidrio durante 2 minutos para formar una pasta. Puesto que el metanol puede disolver la parte de la lignina con un bajo peso molecular, la pasta era muy viscosa a esta relación. A continuación la pasta de lignina se transfirió a un recipiente cilíndrico de acero inoxidable con un fondo cónico hacia arriba, que estaba conectado con un tubo de PTFE flexible con un diámetro interno de 0,5 mm y un espesor de pared de 1,0 mm. El peso de la lignina transferida se calculó por la diferencia de pesos del recipiente (incluyendo los tubos de PTFE conectados) antes y después de la transferencia. Debido a la alta viscosidad y a la corta duración del proceso de transferencia, la relación de lignina a metanol en el recipiente se consideró la misma que en el vaso de precipitados.

45

50

El recipiente que contiene la pasta de lignina se colocó por encima del reactor. A continuación se insertó el tubo de PTFE en el tubo vertical con una camisa de refrigeración de agua (Φ 9,5 x 50 mm), que estaba conectada a la tapa del reactor. El tubo de PTFE alcanzaba el extremo inferior del tubo vertical para evitar la alta temperatura del reactor. Se instaló un agitador con varias capas de palas con forma de placas desde la parte superior del tubo de

refrigeración vertical hacia el reactor para romper el aglomerado carbonizado de lignina en el reactor durante el proceso de pirólisis.

5 Cuando el lecho fluido alcanzó la temperatura de pirólisis, se inició la alimentación conectando el alimentador de lignina a una línea de nitrógeno de 30 Pa para comprimir la pasta de lignina en el reactor de lecho fluido mediante el tubo de PTFE. La pasta de lignina se extruyó procedente del alimentador en forma de hilo. El vapor de pirólisis abandona el reactor hacia un separador ciclónico en donde se separaron los sólidos atrapados y se recogieron en un recipiente de carbonización bajo el separador ciclónico. El recipiente de carbonización y el separador ciclónico también están contenidos en el horno. A continuación los gases se introdujeron secuencialmente en un condensador de agua, un precipitador electrostático (PES), dos condensadores de hielo seco en serie y un filtro de algodón. El condensado se recogió en tres recipientes de aceite. Los condensados se recogieron procedentes del PES y los dos condensadores de hielo seco. Los gases no condensables se midieron y a continuación se introdujeron en el sistema de ventilación. El condensado atrapado en el filtro de algodón era muy pequeño, menos del 1 % de los condensados totales.

15 Una parte de los gases no condensables se enviaron, después de medirse, a un Micro-GC (Varian CP 4900) con un detector de la conductividad térmica para medir su composición volumétrica. Se separaron el hidrógeno, metano y CO usando una columna empaquetada con un tamiz molecular 13X, mientras que el CO₂ y los hidrocarburos C₂-C₄ se separaron usando una columna empaquetada con Porapak QS con un detector de la conductividad térmica.

20 Puesto que cada unidad, así como las líneas de conexión del sistema de pirólisis, se podían dismantelar, se obtuvo un balance de masas completo pesando antes y después del experimento. El rendimiento del producto líquido era la suma de la diferencia de masas de los tres recipientes de aceite, el condensador de agua, el PES, los dos condensadores de hielo seco y el filtro de algodón. El rendimiento de carbonización era la suma de la diferencia de masas del reactor, el separador ciclónico, el recipiente de carbonización y los sólidos en el condensador de agua, el PES y el primer recipiente de aceite, que se determinaron de la forma siguiente. El condensador de agua y el PES se lavaron usando acetona hasta que el líquido se volvió transparente. A continuación la solución de acetona se filtró usando papel de filtro con un tamaño de poro de 1 µm, y los sólidos sobre el papel de filtro se enjuagaron varias veces con acetona fresca hasta que la acetona que pasa a través del filtro se vuelve transparente. El papel de filtro, junto con los sólidos en él, se secó en una campana de gases y a continuación se secaron en un horno a 60 °C durante toda la noche. La masa de los sólidos en el PES y el condensador de agua se determinaron de forma similar como más arriba usando 1 g de muestra aproximadamente tomada del aceite.

35 El contenido de agua de los tres condensados en los tres recipientes de aceite se analizaron usando valoración de Karl-Fischer. El contenido de metanol de los tres condensados se determinó mediante GC-FID, como se describe en la sección analítica. A continuación las especies químicas del aceite se analizaron cuantitativamente mediante GC-MS-FID como se muestra en la sección analítica.

40 La masa total de los gases permanentes producidos por la pirólisis de la materia prima se calculó según la ecuación (1)

$$m = \sum_{i=1}^n \frac{pV_i M_i}{RT} \quad (1)$$

45 en la que p es la presión atmosférica, que se tomó como 101.325 Pa; V_i es el volumen de gas i, que se puede calcular por la concentración volumétrica multiplicada por el volumen total del gas obtenido en el medidor de gases; M_i es la masa molar del gas i; R es la constante universal de los gases, que es 8,314 J/mol·K; y T es la temperatura del gas antes de entrar en el medidor de gases en grados kelvin.

50 El tiempo de residencia máximo de los gases y vapores se calculó como volumen libre del reactor dividido por el caudal volumétrico de gases en la entrada expresado en las condiciones del reactor, que en este trabajo era de un segundo aproximadamente.

Análisis

55 El aceite ligero se analizó mediante GC-MS-FID. Se usó un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer AutoSystem XL equipado con una columna DB 1701 (60 m x 25 µm con un espesor de película el 0,25 µm) para separar el aceite de pirólisis. Al final de la columna de GC, se instaló un separador, que separa el gas de muestra en dos corrientes, una hacia el detector de MS y otra hacia el detector de FID. El gas portador era helio con un caudal de 2 ml/min. El volumen de inyección era de 1 µl con una relación de separación de 1:24. El programa del horno mantuvo la temperatura a 45 °C durante 5 minutos y a continuación se calentó a 250 °C a una velocidad de 5 °C/min. El horno se mantuvo a la temperatura superior durante 5 minutos.

Los compuestos en el aceite se identificaron por el tiempo de retención de los patrones y de la librería del MS. El MS era un espectrómetro de masas Perkin Elmer TurboMass GOLD. Las temperaturas del detector se fijaron a 280 °C.

Los espectros de masas de impacto de electrones se obtuvieron a 70 eV. El intervalo de masa se escaneó de m/z 35 a 400. El procesamiento de datos se realizó usando la librería de espectros de masas del NIST-98. La determinación cuantitativa de los compuestos en el aceite se determinó por GC-FID, que se calibró usando compuestos patrón. El detector de FID se mantuvo a 250 °C. El caudal de hidrógeno se ajustó a 45,0 ml/min y el aire se ajustó a 450 ml/min.

Se calibraron los siguientes compuestos usando los compuestos patrón: fenol, catecol, eugenol, 2-metoxi-4-metilfenol, guayacol, 1,2,3-trimetoxibenceno, siringaldehído, 3-metilcatecol, acenafteno, alcohol furfurílico, 2-metiloxi-4-vinilfenol, 2-furfuraldehído (fufural), vainillina, 3,4-dimetoxifenol, 1,6-anhidro- β -D-glucosa, tolueno, metanol, ácido acético. A continuación se calcularon los factores de respuesta de estos compuestos. Los factores de respuesta de otros compuestos se calcularon según la relación entre sus índices de carbono efectivos a la respuesta del detector de ionización de llama (FID) (13-16).

La masa molecular del aceite en el primer recipiente de aceite se analizó usando GPC PolymerLabs PL50 con un detector del índice de refracción. La fase móvil usada fue tetrahidrofurano con un caudal de 1,0 ml/min. La columna era D mixta calibrada frente a patrones estrechos de poliestireno. La temperatura del horno se ajustó a 40 °C.

Resultados y discusión

Alimentación y aglomeración de carbonizados

En los primeros experimentos de prueba, se reconoció que la lignina se podría introducir sin problemas en un reactor de lecho fluido en forma de pasta. Se usó un agitador en el francobordo para romper cualquier aglomerado que se forme durante el experimento. El experimento podía durar mientras se introdujesen 70 g de pasta de lignina (la masa máxima que podía albergar el recipiente). No se formó bloqueo durante la alimentación, pero se acumuló algo de carbonizados en la pared del francobordo del reactor. La mayoría del carbonizado roto no fue elutriado en el reactor debido al gran tamaño. Después de la pirólisis, el carbonizado y la arena se sacaron del reactor. Los aglomerados de carbonizado roto por el agitador se podían observar claramente en la arena. También había partículas finas de carbonizado.

Se realizaron cinco experimentos a un intervalo de temperaturas de 400 a 800 °C. Las distribuciones de producto de los cinco experimentos se dan en la Tabla 2, y los componentes principales en los aceites de pirólisis se dan en la Tabla 3. El rendimiento de los productos gaseosos se incrementó rápidamente desde el 17,55 % a 480 °C hasta el 45,55 % a 780 °C. El gas estaba constituido principalmente de CO, CO₂ y CH₄. Todos los componentes gaseosos aumentaron rápidamente con el incremento de la temperatura de pirólisis. Cabe señalar que el H₂ supone el 0,1 % en peso del gas a 480 °C, y que este valor se incrementó hasta el 0,3 % en peso. No se informa del hidrógeno en los informes previos de pirólisis de lignina. Por tanto se cree que tiene su origen en la descomposición térmica del metanol, que produce CO e hidrógeno (17, 18). La presencia de hidrógeno generado a partir de la descomposición térmica de metanol fue probablemente la razón para la producción de hidrocarburos aromáticos, que representan el 0,2 % a 680 °C, como se muestra en la Tabla 2.

El rendimiento de carbonización alcanzó un máximo del 37,7 % de la alimentación total a 555 °C. Con un incremento en la temperatura, el rendimiento de carbonización se redujo hasta el 22,3 %. Esto puede ser debido a la desgasificación del carbonizado a altas temperaturas en presencia de metanol. En el producto líquido, había tres partes: agua, metanol y compuestos orgánicos. El rendimiento de agua era del 7 % en peso aproximadamente sin variaciones significativas con la temperatura. Esto está de acuerdo con los informes de la bibliografía (4, 5, 19). El consumo de metanol se incrementó con la temperatura de pirólisis. De la distribución de productos en la Tabla 2 y de los compuestos en el producto líquido mostrados en la Tabla 3, se puede observar que el metanol se puede haber consumido de dos formas. En primer lugar, se cree que el metanol se descompuso en CO e hidrógeno. En segundo lugar, se cree que el metanol reaccionó con ácidos y cetonas en la pirólisis de lignina para formar ésteres (4,88 min) y acetales (5,52 min).

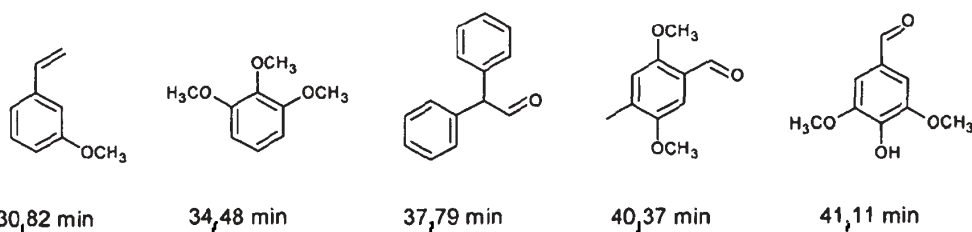
La parte orgánica de la pirólisis de lignina incluye hidrocarburos aromáticos, compuestos fenólicos monoméricos, lignina pirolítica y compuestos no aromáticos tales como ésteres del ácido acético y del ácido fórmico. Los hidrocarburos aromáticos producidos en la pirólisis incluyen benceno (6,96 min), tolueno (10,14 min) e indeno (20,89 min). El mecanismo para la formación de hidrocarburos aromáticos se debe muy probablemente a la hidrogenación de los compuestos fenólicos.

(El experto en la materia entenderá perfectamente el término lignina pirolítica. Se refiere a fragmentos de lignina que no se han descompuesto completamente en monómeros en el proceso de pirólisis. Puede tener un peso molecular medio en la región de 2500).

La lignina pirolítica se incrementó de forma constante de 480 °C a 632 °C y se redujo lentamente. El cambio en la concentración de lignina pirolítica estaba reflejado en el cambio en el peso molecular del líquido en el primer recipiente de aceite, como se muestra en la Figura 2. A temperaturas inferiores, la energía térmica no es suficiente para romper las uniones carbono-carbono, dando fragmentos más grandes. A temperaturas superiores, la energía

térmica es suficiente para romper los enlaces carbono-carbono, dando fragmentos más pequeños. No obstante, el líquido total también se redujo debido a la reacción de desgasificación. Los dos efectos en conjunto produjeron rendimientos inferiores de lignina pirolítica a temperaturas superiores (20).

- 5 Los compuestos fenólicos monoméricos alcanzaron el máximo a 555 °C y disminuyeron rápidamente con la temperatura de pirólisis, pero los hidrocarburos aromáticos se incrementan rápidamente con la temperatura de pirólisis. Esto indica que los compuestos fenólicos monoméricos experimentaron reacciones de hidrogenación con el hidrógeno procedente de la descomposición térmica de metanol. Los compuestos fenólicos principales son 2-metoxi-4-vinil-fenol (30,82 min), 1,2,3-trimetoxibenceno (34,48 min), β-fenil-bencenoacetaldehído (37,93 min), 2,5-dimetoxi-4-metilbenzaldehído (40,37 min), 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído (41,11 min). También se ha informado de estos compuestos como los componentes fenólicos monoméricos principales en la pirólisis a pequeña escala (4, 5, 19) y en reactores de lecho fluido (7, 8, 9). Las estructuras de los compuestos se muestran a continuación. Son monolignoles característicos.



- 15 El rendimiento máximo de los compuestos fenólicos se puede conseguir a 550-630 °C. A esta temperatura, el rendimiento de compuestos fenólicos puede ser de hasta el 26,7 % en peso de lignina, en los que los compuestos fenólicos monoméricos representan el 17,9 % de los compuestos fenólicos totales (calculados de la Tabla 2).

20 **Tabla 2.** Rendimientos de la pirólisis rápida de pasta de lignina Alcell en función de la temperatura de pirólisis (% en peso de alimentación)

Temperatura	480	555	632	682	780
Pasta introducida (g)	59,33	68,60	49,77	46,35	42,68
Metanol (% en peso de pasta)	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3
Gas	17,6	16,4	17,5	26,6	45,6
Carbonizado	27,7	37,7	26,5	29,1	22,3
Agua	9,9	6,6	10,1	5,9	6,4
Metanol	19,8	15,2	20,1	15,6	12,5
Compuestos orgánicos	16,4	18,3	18,3	12,8	8,4
Balance de masa	91,3	94,1	92,5	90,0	95,2
H ₂	0,06	0,14	0,33	0,31	0,33
CO	5,59	6,75	6,32	12,49	20,68
CO ₂	8,07	5,64	6,49	5,19	10,64
CH ₄	2,92	3,06	2,80	3,81	8,35
Hidrocarburos C ₂₋₄	0,91	0,85	1,56	4,79	5,50
Hidrocarburos aromáticos	0,01	0,01	0,04	0,22	0,21
Fenólicos monoméricos *	3,1	3,2	1,2	0,6	0,2
Lignina pirolítica **	10,8	14,6	15,1	9,1	7,5

* El valor era la suma de todos los compuestos fenólicos que eran detectables por GC.

** El valor se obtuvo por la substracción de agua, metanol, y detectables por GC del rendimiento de líquido total.

Tabla 3. Compuestos del aceite de pirólisis determinado por GC-MS-FID a diferentes temperaturas (% en masa de todo el líquido)

Nombre del compuesto	TR (min)	Temperatura (°C)				
		479	555	632	682	780
ácido fórmico, éster 1-metiletilico	4,79	0,087	0,453	0,362	0,412	1,368
ácido acético, éster metílico	4,88	0,000	0,085	0,088	0,153	0,208
1,1-dimetoxi etano	5,52	0,069	0,157	0,176	0,328	0,433
Benceno	6,96	0,010	0,014	0,019	0,138	0,147
ácido acético	8,84	0,974	0,801	0,576	0,659	0,490
tolueno	10,14	0,006	0,008	0,013	0,107	0,098
furfural	15,80	0,021	0,386	0,298	0,293	0,137
indeno	20,89	0,000	0,000	0,021	0,092	0,118

fenol	23,53	0,136	0,145	0,119	0,298	0,346
guayacol	24,10	0,648	0,504	0,201	0,000	0,000
2-metilfenol	24,93	0,039	0,059	0,073	0,183	0,138
2-metoxi-4-metilfenol	27,05	0,777	0,627	0,227	0,071	0,016
2,3-dimetilfenol	27,26	0,034	0,056	0,083	0,152	0,127
4-etil-2-metoxifenol	29,31	0,250	0,213	0,095	0,000	0,000
2-metoxi-4-vinilfenol	30,82	1,350	1,245	0,498	0,111	0,000
1,2-bencenodiol	31,99	0,198	0,287	0,392	0,750	0,523
2,6-dimetoxifenol (siringol)	32,23	1,647	1,200	0,456	0,132	0,034
3-metil-1,2-bencenodiol	32,91	0,041	0,133	0,162	0,279	0,148
3,4-dimetoxifenol	33,14	0,212	0,285	0,178	0,000	0,000
4-metil-1,2-bencenodiol	33,90	0,000	0,118	0,241	0,414	0,275
2-metoxi-4-(1-propenil) fenol	34,13	0,552	0,475	0,136	0,049	0,000
1,2,3-trimetoxibenceno	34,48	1,564	1,164	0,379	0,077	0,000
vainillina	34,78	0,284	0,272	0,248	0,219	0,000
5-metil-1,2,3-trimetoxibenceno	36,18	0,501	0,335	0,134	0,041	0,000
1-(4-hidroxi-3-metoxifenol)etanona	36,67	0,271	0,241	0,076	0,000	0,000
1-(2-hidroxi-5-metoxi-4-metilfenol)etanona	37,51	0,975	0,831	0,151	0,000	0,000
β-fenil-bencenoacetaldehído	37,93	1,089	0,838	0,364	0,000	0,000
2,6-dimetoxi-4-(2-propenil) fenol	39,05	0,386	0,364	0,114	0,000	0,000
2,5-dimetoxi-4-etilbenzaldehído	40,37	1,533	1,321	0,253	0,122	0,000
4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldehído	41,11	1,358	1,111	0,376	0,144	0,000
3,4,5-trimetoxibenzaldehído	42,51	0,615	0,512	0,187	0,080	0,000
1-(2,4,6-trimetoxi-3-metil-fenil)-1-butanona	43,41	0,517	0,389	0,000	0,000	0,000
(1,1'-bifenil)-2,2'-dicarboxaldehído	44,02	0,265	0,236	0,000	0,000	0,000
Suma		16,409	14,865	6,696	5,304	4,606

En la Tabla 4 a continuación se muestra una comparación con informes previos que usan un reactor de lecho fluido (7, 9). En general, el presente trabajo concuerda bien con los informes de la bibliografía para la temperatura a la que se puede obtener el máximo de líquido, que está en torno a 600 °C. En este trabajo, el rendimiento de compuestos fenólicos (lignina pirolítica y compuestos fenólicos monoméricos) fue superior que en el de Kaminsky y col. (7) presentado. No obstante, el rendimiento de compuestos fenólicos monoméricos fue inferior que en el trabajo de Kaminsky para las ligninas de etanol pero de un nivel similar para las ligninas de Kraft. Esto puede ser debido a la diferencia en las estructuras moleculares de las ligninas. El rendimiento de compuestos fenólicos es muy superior que en el trabajo de de Wild y col., (9), ya que llevan a cabo la pirólisis de lignina Alcell a sólo 400 °C.

Tabla 4. Una comparación de este trabajo con informes de la bibliografía usando reactor de lecho fluido

Autores	Materia prima	Intervalo de temperatura estudiado (°C)	Temperatura para el rendimiento máximo del líquido (°C)	Compuestos orgánicos (% de lignina)	Compuestos fenólicos (% de lignina)	Compuestos fenólicos monoméricos (% de lignina)
Kaminsky y col., (7)	Lignina de etanol (haya)	450-850	600	-	21,5	14,1
	Lignina de etanol (abeto)	450-850	600	-	24,7	9,7
	Lignina de Kraft (haya)	450-850	500	-	12,0	3,4
	Lignina de Kraft (abeto)	450-850	500	-	14,9	5,4
de Wild y col., (9)	Lignina Alcell (madera dura mixta)	400	400	13,0		
	Lignina Granit (hierba mixta)	400	400	21,0		
Este trabajo	Lignina Alcell (madera dura mixta)	450-800	550-630	27,7	26,7	4,8

Las realizaciones preferidas se han descrito únicamente a modo de ejemplo. Modificaciones de estas realizaciones, realizaciones adicionales y sus modificaciones serán evidentes para el experto en la materia y como tal están dentro

del alcance de la presente invención.

REFERENCIAS

5 1. Freudenberg K. Science 1965;148:595-600.

2. Sun Y y Cheng J. Bioresource Technology 2002;83:1-11.

10 3. Meier D, Berns J, Faix O, Balfanz U, y Baldauf W. Biomass and Bioenergy 1994;7:99-105.

4. Iatridis B y Gavalas GR. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 1979;18:127-130.

15 5. Jegers HE y Klein MT. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 1985;24:173-183.

6. Ferdous D, Dalai AK, Bej SK, y Thring RW. Energy and Fuels 2002;16:1405-1412.

20 7. Kaminsky W, Schweers W, y Schwesinger H. Holzforschung 1980;34:73-76.

8. Nowakowski DJ, Bridgwater AV, Elliott DC, Meier D, y de Wild P. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2010;88:53-72.

25 9. de Wild P, van der Laan R, Kloekhorst A, y Heeres E. Environmental Progress & Sustainable Energy 2009;28:461-469.

10. A. V. Bridgwater, D. Meier y D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass" Organic Geochemistry Vol. 30, Issue 12, December 1999, páginas 1479-1493.

30 11. Horne PA, Nugranad N, y Williams PT. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1995;34:87-108.

12. Macala GS, Matson TD, Johnson CL, Lewis RS, Iretskii AV, y Ford PC. Chemsuschem 2009;2(3):215-217.

35 13. Scanlon JT y Willis DE. Journal of Chromatographic Science 1985;23:333-340.

14. Tong HY y Karasek FW. Analytical Chemistry 1984;56:2124-2128.

40 15. Jorgensen AD. Analytical Chemistry 1990;62:683-689.

16. Thring RW y Chornet E. Journal of Chromatographic A 1989;467:441-446.

45 17. Ouchi K, Ozaki Y, Daigo A, Itoh H, y Makabe M. Fuel 1987;66:731-734.

18. Cho J y Choi C. Journal of Physical Chemistry 2008;112:6907-6913.

50 19. Caballero JA, Font R, y Marcilla A. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1996;36:159-178.

20. Benigni JD y Goldstein IS. Journal of Polymer Science: Part C 1971;36:467-475.

55 21. Jiang G, Nowakowski DJ, Bridgwater AV, "Effect of the Temperature on the Composition of Lignin Pyrolysis Products", Energy Fuels, 2010, 24 (8), pp 4470-4475

22. Bridgwater AV, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", Biomass and Bioenergy, (2011) 1-27

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la pirólisis de lignina que comprende las etapas de:
- 5 (a) introducción de lignina en una cámara de reacción; y
(b) realización de la pirólisis sobre la lignina en la cámara de reacción,
- caracterizado por que** la lignina se suspende en un componente líquido para formar una pasta.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que una parte de la lignina se disuelve en el componente líquido y una parte de la lignina se suspende en el componente líquido.
3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la relación ponderal de lignina al componente líquido es de 1:5 a 10:1.
- 15 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente líquido es un disolvente polar.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente líquido es un alcohol.
- 20 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el componente líquido es metanol.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente líquido es un compuesto no polar.
- 25 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura dentro de la cámara de reacción es de al menos de 300 °C cuando la pasta de lignina se introduce en la cámara.
- 30 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las indicaciones anteriores, que comprende la introducción de la pasta de lignina en la cámara de reacción en una posición hacia o en la base de la cámara de reacción.
10. Aparato para la pirólisis de lignina que comprende
- 35 una cámara de reacción de pirólisis (2); y
un montaje de alimentación (7) adaptado para suministrar a la cámara de reacción (2) una pasta que comprende lignina suspendida en un componente líquido.
11. Aparato de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende adicionalmente un suministro de pasta de lignina.
- 40 12. Aparato de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el montaje de alimentación está provisto de un sistema de refrigeración (9).
13. Aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el montaje de alimentación (7) está dispuesto para suministrar pasta de lignina a la cámara de reacción (2) en una posición hacia o en la base de la cámara de reacción (2).
- 45 14. Aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 que comprende adicionalmente un agitador (11) dispuesto para proporcionar agitación en el interior de la cámara de reacción (2).
- 50 15. Un proceso o un aparato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cámara de reacción (2) es una cámara de reacción de lecho fluidizado, una cámara de reacción de lecho fijo o un recipiente calentado.

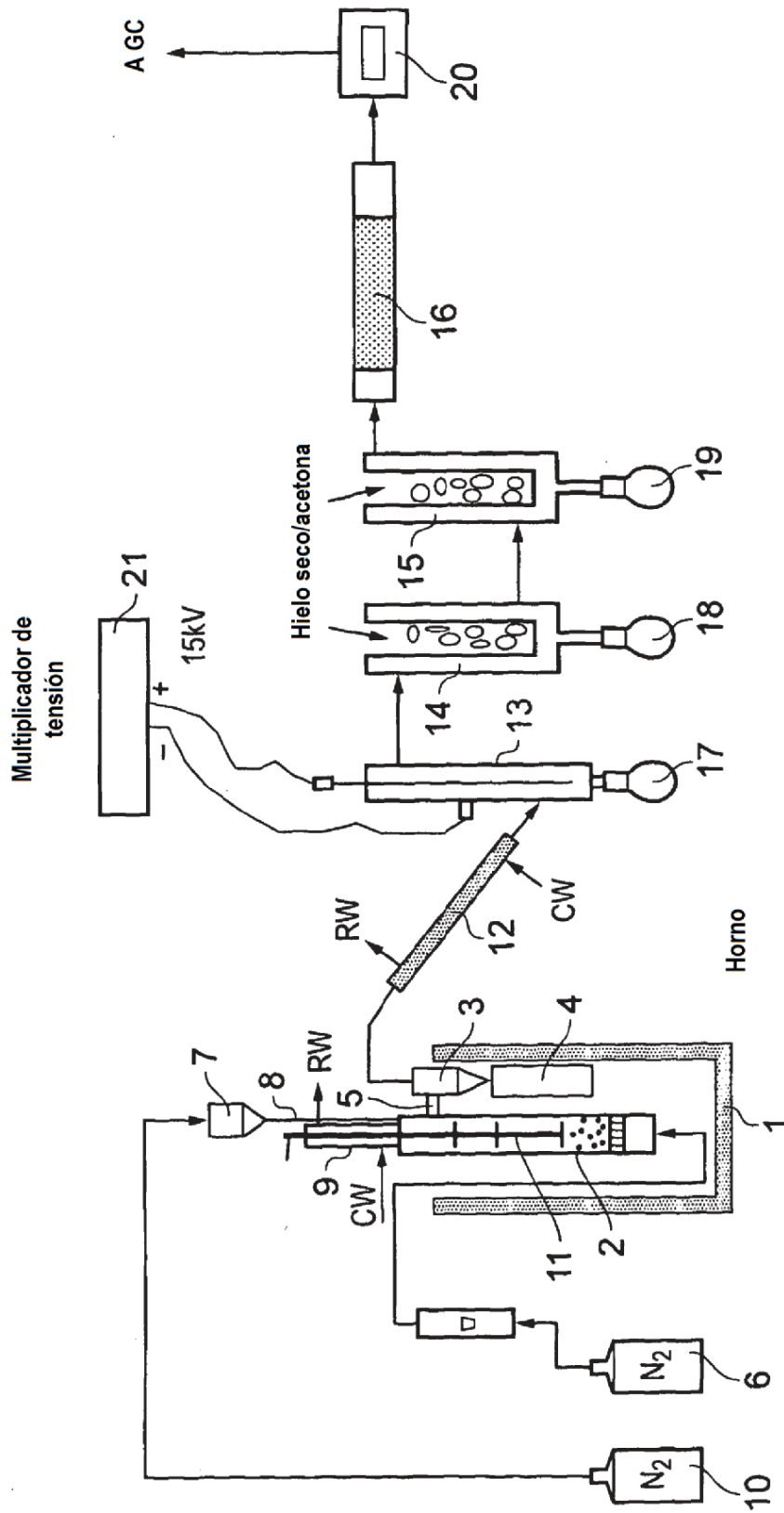


FIG. 1

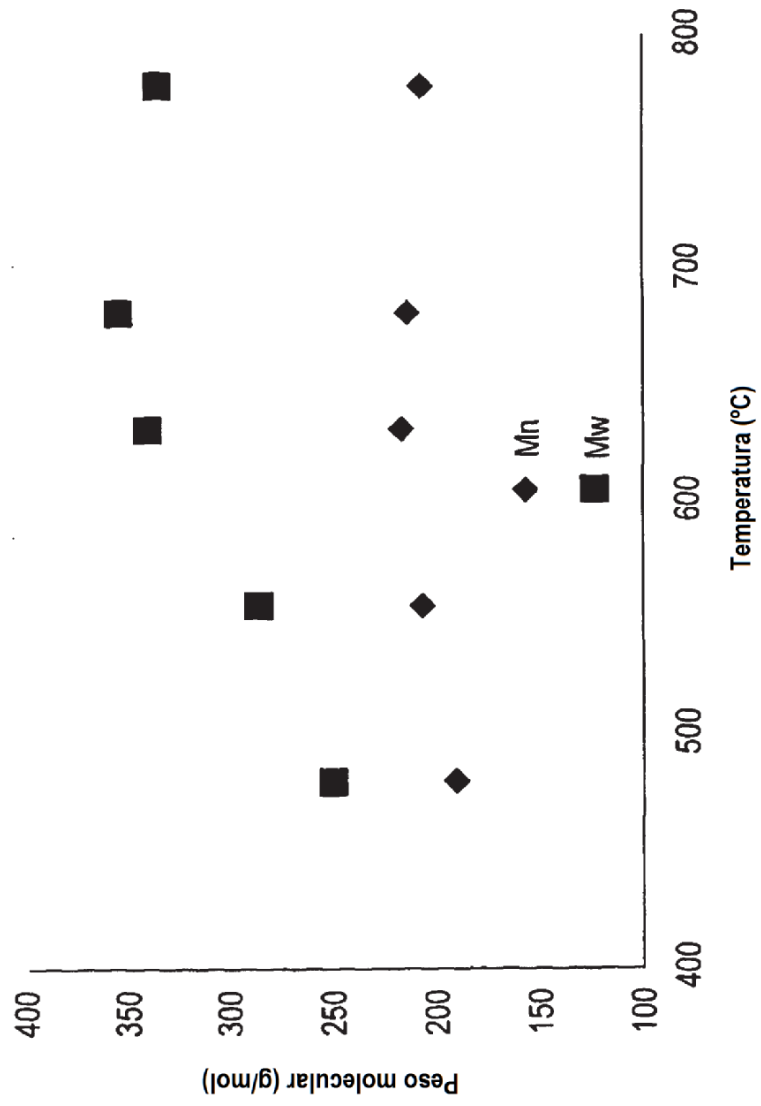


FIG. 2