

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 190**

51 Int. Cl.:

C10G 31/09	(2006.01) B01J 49/00	(2007.01)
C10G 3/00	(2006.01) B01J 39/04	(2007.01)
B01D 15/08	(2006.01)	
C10G 25/02	(2006.01)	
C10G 25/12	(2006.01)	
C10G 53/08	(2006.01)	
B01D 29/00	(2006.01)	
B01J 39/00	(2006.01)	
C10B 53/02	(2006.01)	
C10L 1/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2012 PCT/US2012/038955**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12173748**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2012 E 12800235 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2721122**

54 Título: **Método para formar aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico**

30 Prioridad:

16.06.2011 US 201113162188

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

07.08.2017

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)
25 East Algonquin Road P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US**

72 Inventor/es:

**FREY, STANLEY JOSEPH;
GATTUPALLI, RAJESWAR y
BRANDVOLD, TIMOTHY A.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 629 190 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

Método para formar aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se refiere en general a métodos para producir biocombustibles, y más particularmente a métodos para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico a partir de aceite de pirólisis derivado de biomasa.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 La pirólisis rápida es un proceso durante el cual materiales de biomasa orgánicos, tales como, residuos de madera, residuos agrícolas, etc. son rápidamente calentados de 450 °C a 600 °C en ausencia de aire utilizando un reactor de proceso. Bajo estas condiciones, se producen vapores orgánicos, gases de pirólisis y fragmentos sólidos de carbón y similares. Los vapores son condensados para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa. Un aceite de pirólisis derivado de biomasa puede ser quemado directamente como combustible para ciertas aplicaciones de calderas y hornos, y también puede servir como una materia prima potencial en procesos catalíticos para la producción de combustibles en refinerías de petróleo. Los aceites de pirólisis derivados de biomasa tienen el potencial de sustituir hasta el 60% de combustibles de transporte, reduciendo de este modo la dependencia del petróleo convencional y reduciendo su impacto medioambiental.

15 Sin embargo, los aceites de pirólisis derivados de biomasa son un líquido orgánico altamente oxigenado, complejo que tiene propiedades que actualmente limitan su utilización como biocombustible. Por ejemplo, los aceites de pirólisis derivados de biomasa están típicamente contaminados con carbón y otros insolubles producidos durante la pirólisis de biomasa. El carbón contribuye a la inestabilidad térmica del aceite. El contenido de carbón está correlacionado con aumentos en viscosidad, separación de fase, y/o formación de sólidos durante el almacenamiento. La separación de los fragmentos de carbón del aceite de pirólisis derivado de biomasa ha resultado muy difícil. Por ejemplo, la filtración de líquido convencional es difícil ya que el aceite de pirólisis derivado de biomasa líquido puede tener una consistencia similar a un gel.

20 Adicionalmente, los metales en el aceite de pirólisis derivado de biomasa limitan sus aplicaciones comerciales. Los metales están presentes en los fragmentos sólidos y también están disueltos en el aceite de pirólisis derivado de biomasa como cationes metálicos. Los metales contribuyen al contenido de cenizas del aceite tras la combustión. Es deseable reducir y/o minimizar el contenido de ceniza en el aceite de pirólisis derivado de biomasa porque tal ceniza eleva las emisiones totales de ceniza y partículas cuando el aceite de pirólisis derivado de biomasa es quemado para su consumo como un combustible. Las restricciones medioambientales pueden limitar tales emisiones totales. Además, cuando el aceite de pirólisis derivado de biomasa es utilizado como materia prima en procesos catalíticos para hacer combustible para el transporte, los metales en el aceite ensucian aguas abajo del equipo e inhiben o inactivan los catalizadores. El documento US2010/0236138 describe un proceso para eliminar impurezas, incluyendo metales, de un biodiesel derivado de biomasa que comprende filtrar dicho biodiesel en un filtro, seguido por hacer pasar el biodiesel filtrado a través de un recipiente de intercambio de iones.

25 Por consiguiente, es deseable proporcionar métodos y aparatos para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa que tiene una concentración de metal relativamente baja. Además, es deseable proporcionar métodos y aparatos para eliminar fragmentos sólidos, tales como carbón y otros insolubles para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa con estabilidad térmica aumentada. Además, otros rasgos deseables y características de la presente invención resultaran evidentes a partir de la descripción detallada subsiguiente de la invención y las reivindicaciones adjuntas, tomadas en combinación con los dibujos adjuntos y este antecedente de la invención.

RESÚMEN DE LA INVENCIÓN

30 Se han proporcionado en este documento los métodos para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa. De acuerdo con una realización ejemplar, un método para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico comprende las operaciones de filtrar un aceite de pirólisis derivado de biomasa con una disposición de filtro de caudal elevado que tiene un caudal de 10 L/m²/h o mayor para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos. El aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos es filtrado con una disposición de filtro fino que tiene un diámetro de poro de 50 μm o menor para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo. El aceite de pirólisis de contenido en sólidos muy bajo hace contacto con una resina de intercambio de iones para eliminar iones metálicos y formar el aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico.

35 De acuerdo con otra realización ejemplar, que no está de acuerdo con la invención, se ha proporcionado un método para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico. El método comprende las operaciones de filtrar un aceite de pirólisis derivado de biomasa para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo. Una primera parte del aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo hace contacto con una resina de intercambio de iones ácida que tiene grupos de ácido sulfónico para formar una primera

cantidad del aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico y una resina de intercambio de iones gastada. La resina de intercambio de iones gastada es regenerada incluyendo contactar la resina de intercambio de iones gastada con una solución que contiene iones de sodio para intercambiar iones de potasio, iones de calcio, iones de magnesio, iones de estroncio, ion de titanio, iones de vanadio, iones de cobre, iones de hierro, iones de cobalto, iones de cromo, iones de plomo, iones de manganeso, iones de níquel, iones de zinc y otros iones metálicos monovalentes, divalentes o trivalentes presentes en el aceite de pirólisis derivado de biomasa que son eliminados por intercambio de iones, o combinaciones de los mismos de la resina de intercambio de iones gastada con los iones de sodio de la solución para formar una resina de intercambio que contiene iones de sodio gastada que es regenerada para formar una resina de intercambio de iones regenerada. Una segunda parte del aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo hace contacto con la resina de intercambio de iones regenerada para formar una segunda cantidad del aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico.

De acuerdo con otra realización ejemplar, que no está de acuerdo con la invención, se ha proporcionado un aparato para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico. El aparato comprende una disposición de filtro de caudal elevado que está configurada para recibir y filtrar un aceite de pirólisis derivado de biomasa para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos. Una disposición de filtro fino está en comunicación fluida con la disposición de filtro de caudal elevado para recibir el aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos y está configurada para filtrar el aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo. Una unidad de intercambio de iones contiene una resina de intercambio de iones y está en comunicación fluida con la disposición de filtro fino para recibir el aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo. La unidad de intercambio de iones está configurada para poner en contacto el aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo con la resina de intercambio de iones para eliminar iones metálicos y formar el aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las realizaciones de la presente invención se describirán de aquí en adelante en combinación con las siguientes figuras de dibujo, en las que números similares indican elementos similares, y en las que:

La fig. 1 ilustra esquemáticamente un aparato para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico de acuerdo con una realización ejemplar.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La siguiente Descripción Detallada es de naturaleza meramente ejemplar y no pretende limitar la invención o la aplicación y utilizaciones de la invención. Además, no hay ninguna intención de que sea limitada por ninguna teoría presentada en los Antecedentes precedentes de la Invención o en la siguiente Descripción Detallada.

Diferentes realizaciones contempladas en este documento se refieren a métodos y aparatos para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa que tiene una concentración metálica relativamente baja (de aquí en adelante "aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico") a partir de aceite de pirólisis derivado de biomasa que contiene sólidos y metales (de aquí en adelante "aceite de pirólisis derivado de biomasa" o "aceite de partida"). Debe apreciarse que, aunque el aceite tratado descrito en este documento es denominado como un "aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico", "un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico" incluye generalmente cualquier aceite de pirólisis derivado de biomasa tratado para tener una concentración metálica total inferior que la concentración de metales total en el aceite de pirólisis derivado de biomasa de partida. A diferencia de la técnica anterior, las realizaciones ejemplares enseñadas en este documento forman un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos filtrando un aceite de pirólisis derivado de biomasa que utiliza una disposición de filtro de caudal elevado. Preferiblemente, el aceite de pirólisis derivado de biomasa es calentado para reducir su viscosidad antes de ser hecho pasar a través de la disposición de filtro de caudal elevado para facilitar el filtrado. La disposición de filtro de caudal elevado elimina fragmentos sólidos más grandes de carbón que incluyen metales y otros insolubles del aceite de pirólisis derivado de biomasa preferiblemente sin atascamiento u obstrucción de la disposición de filtro. El aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos es filtrado subsiguientemente por una disposición de filtro fino para eliminar los fragmentos sólidos más pequeños restantes para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo con estabilidad térmica aumentada. También, debido a que los fragmentos sólidos más grandes han sido eliminados del aceite de pirólisis derivado de biomasa por la disposición de filtro de caudal elevado, filtrar los fragmentos sólidos más pequeños restantes del aceite de pirólisis derivado de biomasa con la disposición de filtro fino es facilitado preferiblemente sin atascamiento u obstrucción de la disposición de filtro. El aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo es tratado utilizando una resina de intercambio de iones que reduce además la concentración de metales en el aceite. En general, la resina de intercambio de iones elimina los metales alcalinos (por ejemplo, sodio, potasio, y cesio), los metales alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio, calcio, y estroncio), los metales de transición (Fe, Ni, Mn), y otros metales disueltos en el aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo para preparar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico que es más adecuado para utilizar como un biocombustible.

Con referencia a la fig. 1, se ha proporcionado una representación esquemática de un aparato 10 para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico de acuerdo con una realización ejemplar. Una corriente 12 de aceite de pirólisis derivado de biomasa es proporcionada al aparato 10 desde una fuente, tal como un depósito de alimentación u otra fuente operativa para proporcionar la corriente 12 de aceite de pirólisis derivado de biomasa. El aceite de pirólisis derivado de biomasa puede ser producido, por ejemplo, a partir de pirólisis de biomasa en un reactor de pirólisis. Virtualmente cualquier forma de biomasa puede ser utilizada para pirólisis para producir un aceite de pirólisis derivado de biomasa. El aceite de pirólisis derivado de biomasa puede derivarse del material de biomasa, tal como, madera, residuos agrícolas, nueces y semillas, algas, residuos forestales, y similares. El aceite de pirólisis derivado de biomasa puede ser obtenido por diferentes modos de pirólisis, tales como, por ejemplo, pirólisis rápida, pirólisis en vacío, pirólisis catalítica, y pirólisis lenta o carbonización, y similares.

La composición del aceite de pirólisis derivado de biomasa puede variar considerablemente y depende de las variables de materia prima y procesamiento. Los aceites de pirólisis derivados de biomasa contienen típicamente hasta 2000 a 5000 ppm de metales totales, de 20 a 33% en peso de agua, y de un 1% a un 5% en peso de fragmentos sólidos de carbón o similar. Los metales están presentes en los fragmentos sólidos así como disueltos en la fase líquida del aceite de pirólisis derivado de biomasa e incluyen típicamente metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición, y metales pesados. Los metales son autóctonos a toda biomasa y así al aceite de pirólisis derivado de biomasa de partida. Estos metales contribuyen al contenido de ceniza del aceite tras la combustión. El aceite de pirólisis derivado de biomasa está disponible a partir de, por ejemplo Ensyn Technologies Inc., con sede en Ontario, Canadá.

En una realización, la corriente 12 de aceite de pirólisis derivado de biomasa es presurizada por una bomba de alimentación 14. La corriente 12 de aceite de pirólisis derivado de biomasa puede ser presurizada a una presión de desde 550 a 950 kPa manométrica. La corriente 12 de aceite de pirólisis derivado de biomasa es entonces hecha pasar a lo largo de un intercambiador de calor 16. En una realización ejemplar, la corriente 12 de aceite de pirólisis derivado de biomasa es calentada por intercambio de calor indirecto a través del intercambiador de calor 16 a una temperatura de desde 30 a 60 °C, y preferiblemente desde 40 a 50 °C, para formar una corriente 18 de aceite de pirólisis derivado de biomasa calentada. Los inventores han encontrado que calentando el aceite de pirólisis derivado de biomasa, la viscosidad del aceite es reducida para facilitar y mejorar las operaciones de tratamiento aguas abajo para la retirada de sólidos y metales del aceite.

Como se ha ilustrado, la corriente 18 de aceite de pirólisis derivado de biomasa calentada es hecha avanzar a una disposición 20 de filtro de caudal elevado. En general, el rendimiento de un filtro o una disposición de filtro que puede incluir múltiples medios o elementos de filtro es a menudo definido por "caudal", que es el volumen de alimentación (aceite de pirólisis derivado de biomasa) filtrado por unidad de área de filtro por unidad de tiempo. Por consiguiente, una disposición de filtro de caudal superior puede filtrar tasas de alimentación superiores preferiblemente sin atascar u obstruir la disposición de filtro, permitiendo que mayores volúmenes de alimentación sean filtrados por unidad de tiempo. En una realización ejemplar, la disposición 20 de filtro de caudal elevado tiene un caudal de 10 litros/metro²/hora (L/m²/h) o mayor, preferiblemente de 20 L/m²/h o mayor, más preferiblemente de 100 L/m²/h o mayor, más preferiblemente de desde 100 a 500 L/m²/h, y de acuerdo con la invención de desde 200 a 500 L/m²/h.

La disposición 20 de filtro de caudal elevado puede ser, por ejemplo un sistema de filtrado en vacío, de gravedad, o de presión o similar. La disposición 20 de filtro de caudal elevado puede comprender un medio de filtro o una combinación de medios de filtro, tales como, nitrocelulosa, acetato de celulosa, fibra de vidrio, polímero (tal como politetrafluoroetileno y nailon 6), tela metálica, metal sinterizado, y similares, y puede ser proporcionado en una variedad de formas, tamaños y configuraciones. El medio de filtro tiene preferiblemente un diámetro de poro menor que la mayoría del carbón y otros insolubles en el aceite de pirólisis derivado de biomasa pero no tan pequeño como para causar atascamiento u obstrucción de la disposición 20 de filtro de caudal elevado. De acuerdo con la invención, la disposición 20 de filtro de caudal elevado comprende un medio de filtro que tiene un diámetro de poro de filtro de 50 µm o mayor, y preferiblemente desde 50 a 100 µm. El filtro/medio de filtrado ejemplar y los suministradores de equipo de filtración incluyen Whatman Plc (con sede en Kent, U.K.), Millipore Corporation (con sede en Billerica, MA), Filtrex Corporation (con sede en Attleboro, MA), y Pall Corporation (con sede en Port Washington, NY).

Como se ha ilustrado, la disposición 20 de filtro de caudal elevado es un sistema de filtrado de presión y la corriente 18 de aceite de pirólisis derivado de biomasa calentada es hecha pasar a través y es filtrada por la disposición 20 de filtro de caudal elevado preferiblemente sin causar una caída de presión sustancial a través de la disposición 20 de filtro de caudal elevado. En un ejemplo, filtrar la corriente 18 de aceite de pirólisis derivado de biomasa calentada produce una caída de presión a través de la disposición 20 de filtro de caudal elevado de no más de 175 kPa. La disposición 20 de filtro de caudal elevado elimina la mayoría de los sólidos, por ejemplo filtrado grosero, de la corriente 18 de aceite de pirólisis derivado de biomasa para formar una corriente 22 de aceite de pirólisis derivado de biomasa baja en sólidos y una torta 24 de filtro que es formada a partir de sólidos eliminados. Preferiblemente, la corriente 22 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos tiene un contenido en sólidos de 1500 ppm o menos, y más preferiblemente de 1000 ppm o menos. La torta 24 de filtro es eliminada del medio de filtro de la disposición 20 de filtro de caudal elevado utilizando, por ejemplo, fuerza centrífuga, un diferencial de presión, y similar y es hecha pasar desde la disposición 20 de filtro de caudal elevado a un depósito 26.

La corriente 22 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos es hecha avanzar hasta una

disposición 28 de filtro fino. La disposición 28 de filtro fino puede ser, por ejemplo, un sistema de filtrado en vacío, de gravedad, o de presión. La disposición 28 de filtro fino puede comprender un medio de filtro o una combinación de medios de filtro, tales como, nitrocelulosa, acetato de celulosa, fibra de vidrio, polímero (tal como politetrafluoroetileno y nailon 6), tela metálica, metal sinterizado, y similar, y puede ser proporcionada en una variedad de formas, tamaños, y configuraciones. El medio de filtro tiene preferiblemente un diámetro de poro menor que el carbón restante y otros insolubles en el aceite de pirólisis derivado de biomasa. En una realización ejemplar, la disposición 28 de filtro fino comprende un medio de filtro que tiene un diámetro de poro de filtro de 50 μm o menos, y preferiblemente de desde 5 a 50 μm . Suministradores de filtro/medio de filtro ejemplar y de equipo de filtración incluyen Whatman Plc (con sede en Kent, U.K.), Millipore Corporation (con sede en Billerica, MA), Filtrex Corporation (con sede en Attleboro, MA), y Mott Corporation (con sede en Farmington, CT).

Como se ha ilustrado, la disposición 28 de filtro fino es un sistema de filtrado de presión y la corriente 22 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos es hecha pasar a través y filtrada por la disposición 28 de filtro fino preferiblemente sin causar una caída de presión sustancial a través de la disposición 28 de filtro fino. En un ejemplo, filtrar la corriente 22 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos produce una caída de presión a través de la disposición 28 de filtro fino de no más de 175 kPa. La disposición 28 de filtro fino elimina sustancialmente todos los sólidos restantes, por ejemplo filtrado fino, de la corriente 22 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos para formar una corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo y una torta 32 de filtro que es formada a partir de los sólidos eliminados. Preferiblemente, la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo tiene un contenido en sólidos de 100 ppm o menos, y más preferiblemente de 50 ppm o menos, y más preferiblemente de 10 ppm o menos. La torta 32 de filtro es eliminada del medio de filtro de la disposición 28 de filtro fino utilizando, por ejemplo, fuerza centrífuga, un diferencial de presión, y similares y es hecha pasar desde la disposición 28 de filtro fino al depósito 26. Las tortas 24 y 32 de filtro son eliminadas del depósito 26 a lo largo de la tubería 34 para su desechado, procesando además, combustible para generación de calor, y/o similar.

Los inventores han encontrado que filtrando el aceite de pirólisis derivado de biomasa para eliminar sustancialmente todos los sólidos, la mayoría de los metales son eliminados y la estabilidad térmica del aceite es aumentada. Como se ha utilizado en este documento, "estabilidad térmica" significa la capacidad del aceite de resistir cambios en la composición química y mantener la estabilidad de fase cuando su temperatura cambia o con tiempo de almacenamiento prolongado. El filtrado ayuda a una menor viscosidad, un mantenimiento de homogeneidad mejorando la estabilidad de fase, mejora la claridad, y aumenta la capacidad de bombeo de los aceites producidos de acuerdo con realizaciones ejemplares contempladas en este documento.

Los metales restantes presentes en la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo son disueltos principalmente y en forma de cationes metálicos. En un ejemplo, la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo tiene un contenido de metales total de 1000 ppm.

La corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo es hecha pasar a lo largo de una zona 36 de intercambio de iones. En una realización, la zona 36 de intercambio de iones puede comprender una unidad de intercambio de iones en lotes que contiene una resina de intercambio de iones donde la función de intercambio de iones es interrumpida para regenerar la resina de intercambio de iones cuando resulta gastada (es decir, inactiva o utilizada). Alternativamente, la zona 36 de intercambio de iones puede comprender dos o más unidades de intercambio de iones que contienen cada una resina de intercambio de iones (resina de intercambio de iones no gastada o activa en una unidad y resina de intercambio de iones gastada en la otra unidad) y dispuestas en una configuración de lecho oscilante para funcionamiento continuo, regenerando la resina de intercambio de iones gastada en una unidad mientras la resina de intercambio de iones no gastada en la otra unidad está siendo utilizada para intercambio de iones, como es bien conocido en la técnica. También pueden ser utilizadas otras disposiciones de zona de intercambio de iones conocidas por los expertos en la técnica.

La corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo hace contacto con la resina de intercambio de iones y se somete a intercambio de iones de tal manera que los cationes metálicos contenidos en la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo son capturados por la resina de intercambio de iones. En una realización ejemplar, la resina de intercambio de iones contiene ácido sulfónico en sus zonas activas. Cuando la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo hace contacto con la resina, los metales migran preferentemente fuera del aceite a las zonas activas en la resina de intercambio de iones. Los metales en la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo son sustituidos por iones de hidrógeno procedentes de la resina para formar una corriente 38 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico y un catalizador gastado. En una realización ejemplar, el contenido metálico total de la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo es reducido a una concentración de 100 ppm o menos para formar la corriente 38 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico. Los metales eliminados del aceite durante el intercambio de iones incluyen los metales alcalinos, tales como, sodio (Na), potasio (K) y cesio (Cs), los metales alcalinotérreos, tales como, magnesio (Mg), calcio (Ca) y estroncio (Sr), y los metales de transición, tales como hierro (Fe), manganeso (Mn) y níquel (Ni).

La temperatura de la resina de intercambio de iones durante el intercambio de iones puede ser desde 10 a 120 $^{\circ}\text{C}$, y

preferiblemente desde 20 a 60 °C. La corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo puede ser hecha pasar a través de la zona 36 de intercambio de iones por flujo de presión positiva o por flujo de gravedad. Cuando la presión es aplicada, la presión absoluta es desde mayor de 0 a 13790 KPa (0 a 2000 psi), preferiblemente desde mayor de 0 a 689,5 KPa (mayor de 0 a 100 psi), y más preferiblemente desde 13,8 a 206,8 KPa (2 a 30 psi). Cuando no es aplicada presión, la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo pasa hacia abajo a través de la unidad o unidades de intercambio de iones en la zona 36 de intercambio de iones y es permitida eluir de forma lenta gravimétricamente.

En una realización ejemplar, la corriente 30 de aceite de pirólisis de biomasa de contenido en sólidos muy bajo es hecha pasar sobre la resina de intercambio de iones a una Velocidad de Espacio por Hora de Líquido (LHSV) de desde 0,1 a 20 h⁻¹, y preferiblemente desde 1 a 10 h⁻¹. Cuanto más rápida es la Velocidad de Espacio por Hora de Líquido (LHSV), menor tiempo hay para el intercambio de iones. Cuando la Velocidad de Espacio por Hora de Líquido (LHSV) es reducida, la concentración de los iones metálicos seleccionados en el aceite tratado es reducida significativamente.

Cuando los niveles metálicos en la corriente 38 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico alcanzan una concentración objetivo, o cuando la concentración metálica es constante (como se determina por mediciones repetitivas) durante un período de tiempo prolongado, el contacto entre el aceite y la resina puede ser finalizado y el intercambio de iones es considerado “completo”. Las concentraciones metálicas en el aceite pueden ser medidas por Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS), Espectroscopia de Absorción Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AAS), u otros métodos conocidos.

Las resinas de intercambio de iones útiles en la zona 36 de intercambio de iones de acuerdo con realizaciones ejemplares son resinas de intercambio de cationes fuertemente ácidas. Preferiblemente, la resina es utilizada en la forma protonada, es decir, todos los grupos activos son -SO₃H. En un ejemplo, la resina comprende copolímeros sulfonados de estireno.

Las resinas de ácido sulfónico preferidas son resinas macro-reticulares. Como se ha utilizado en este documento, las “resinas macro-reticulares” están hechas de dos fases continuas-una fase de poro continua y una fase polimérica de gel continua. La fase polimérica de gel continua está compuesta estructuralmente de pequeñas partículas de microgel esféricas pequeñas aglomeradas juntas para formar agrupaciones, que, a su vez, forman poros interconectados. El área surge de la superficie expuesta de las agrupaciones de microgel. Las resinas de intercambio de iones macro-reticulares pueden estar hechas con diferentes áreas de desde 7 a 1500 m²/g, y diámetros de poro medios de desde 5 a 10000 nm.

También pueden utilizarse resinas de tipo gel. Como se ha utilizado en este documento, las “resinas de tipo gel” son generalmente traslúcidas. No hay estructuras de poro permanentes para las resinas de tipo gel. Los poros son considerados generalmente como microporos de escala molecular. Las estructuras de poro están determinadas por la distancia entre las cadenas de polímero y las reticulaciones que varían con el nivel de reticulación del polímero, la polaridad del disolvente, y las condiciones de funcionamiento.

Algunos ejemplos no limitativos de resinas de intercambio de iones ácidas que pueden ser utilizadas de acuerdo con realizaciones ejemplares incluyen las fabricadas por Dow Chemical Co., con sede en Midland, MI, bajo los nombres comerciales/marcas registradas DOWEX® MARATHON C, DOWEX® MONOSPHERE C-350, DOWEX® HCR-S/S, DOWEX® MARATHON MSC, DOWEX® MONOSPHERE 650C, DOWEX® HCR-W2, DOWEX® MSC-1, DOWEX® HRG NG (H), DOWEX® DR-G8, DOWEX® 88, DOWEX® MONOSPHERE 88, DOWEX® MONOSPHERE C-600 B, DOWEX® MONOSPHERE M-31, DOWEX® MONOSPHERE DR-2030, DOWEX® M-31, DOWEX® G-26 (H), DOWEX® 50W-X4, DOWEX® 50W-X8, DOWEX® 66; las fabricadas por Rohm y Haas, con sede en Philadelphia, PA, bajo los nombres comerciales/marcas registradas Amberlyst® 131, Amberlyst® 15, Amberlyst® 16, Amberlyst® 31, Amberlyst® 33, Amberlyst®35, Amberlyst® 36, Amberlyst® 39, Amberlyst® 40, Amberlyst® 70, Amberlite® FPC11, Amberlite® FPC22, Amberlite® FPC23, las fabricadas por Brotech Corp., con sede en Bala Cynwyd, PA, bajo los nombres comerciales/marcas registradas Purofine® PFC150, Purolite® C145, Purolite® C150, Purolite® C160, Purofine® PFC100, Purolite® C100; y las fabricadas por Thermax Limited Corp., con sede en Novi, MI, bajo el nombre comercial/marca registrada Monoplus™ S100 y Tulsion® T42. También pueden utilizarse otras resinas de intercambio de iones ácidas conocidas por los expertos en la técnica.

La corriente 38 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico es eliminada de la zona 36 de intercambio de iones para otro procesamiento, utilización como un biocombustible, y similares, dejando atrás la resina de intercambio de iones gastada en la zona 36 de intercambio de iones. Si la zona 36 de intercambio de iones está configurada como un proceso en lotes de intercambio de iones en lotes, la introducción de la corriente 30 de aceite derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo a la zona 36 de intercambio de iones es interrumpida para regenerar la resina de intercambio de iones gastada. Alternativamente, si la zona 36 de intercambio de iones está configurada como un proceso continuo de lecho oscilante, la corriente 30 de aceite de pirólisis derivada de biomasa de contenido en sólidos muy bajo es redirigida desde una de las unidades de intercambio de iones que contiene la resina de intercambio de iones gastada a una segunda unidad de intercambio de iones que contiene una resina de intercambio de iones regenerada.

De acuerdo con una realización ejemplar, la resina de intercambio de iones gastada es entonces regenerada. Como se

ha ilustrado, una corriente 40 regeneradora de intercambio de iones oxigenada para regenerar la resina de intercambio de iones gastada es eliminada de un depósito de almacenamiento 42 y es hecha pasar a través de una bomba 44 a un intercambiador de calor 46. En una realización ejemplar, el regenerador de intercambio de iones oxigenado comprende etanol, metanol, acetona, 2-butanona, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la corriente 40 regeneradora de intercambio de iones oxigenada es calentada por intercambio de calor indirecto a través de un intercambiador de calor 46 a una temperatura de desde 30 a 60 °C para formar una corriente 48 regeneradora de intercambio de iones oxigenada calentada. La corriente 48 regeneradora de intercambio de iones oxigenada calentada es hecha pasar a lo largo y hecha avanzar a través de la zona 36 de intercambio de iones para eliminar cualquier aceite residual restante lavando la resina de intercambio de iones gastada. La corriente regeneradora de intercambio de iones oxigenada que contiene el aceite residual es eliminada de la zona 36 de intercambio de iones y puede ser añadida al aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico a través de la corriente 38, que se ha encontrado que ayuda a mejorar la estabilidad de almacenamiento del aceite, o es eliminada a través de una tubería separada. Típicamente, de 0,1 a 10 veces el volumen de funcionamiento de la unidad de intercambio de iones que es regenerada con regenerador de intercambio de iones oxigenado es utilizado para recuperar el aceite residual, y entonces la introducción de la corriente 48 regeneradora de intercambio de iones-alcohol a la zona 36 de intercambio de iones es interrumpida.

De acuerdo con otra realización, una corriente 50 de enjuague de agua dulce es introducida a la zona 36 de intercambio de iones y es hecha pasar sobre la resina de intercambio de iones gastada para eliminar cualquier regenerador de intercambio de iones oxigenado residual. El enjuague de agua dulce y el regenerador de intercambio de iones oxigenado residual son eliminados de la zona 36 de intercambio de iones a lo largo de la tubería 52.

En una realización ejemplar, una corriente 54 de solución de ion de sodio es introducida a la zona 36 de intercambio de iones y es hecha pasar sobre la resina de intercambio de iones gastada lavada y enjuagada. Los iones de sodio procedentes de la corriente 54 de solución de ion de sodio son intercambiados con los iones metálicos contenidos en la resina de intercambio de iones gastada, tal como, por ejemplo, iones de potasio, iones de calcio, iones de magnesio, iones de estroncio, iones de titanio, iones de vanadio, iones de cobalto, iones de cobalto, iones de cromo, iones de plomo, iones de manganeso, iones de níquel, iones de zinc y otros iones metálicos monovalentes, divalentes o trivalentes presentes en el aceite de pirólisis original que son eliminados por intercambio de iones, o combinaciones de los mismos. Los inventores han encontrado que eliminando en particular, los iones de calcio en el catalizador gastado con iones de sodio, la operación subsiguiente de regenerar el catalizador gastado con una solución de ácido sulfúrico acuosa impide la formación de sulfato de calcio, que tiende a precipitarse fuera y atasca u obstruye la zona 36 de intercambio de iones. En un ejemplo, la corriente 54 de solución de ion de sodio es una solución acuosa de cloruro de sodio que tiene una concentración de desde 5 a 15 molar por ciento (mol. %). La solución de ion de sodio intercambiada es eliminada de la unidad de intercambio de iones a lo largo de la tubería 56 y la introducción de la corriente 54 de solución de ion de sodio a la zona 36 de intercambio de iones es interrumpida preferiblemente cuando sustancialmente todos los iones de calcio en la resina de intercambio de iones gastada han sido intercambiados con iones de sodio.

La resina de intercambio de iones gastada es entonces contactada por una corriente acuosa de ácido sulfúrico 58 para eliminar los iones de sodio y cualesquiera otros iones metálicos contenidos en la resina de intercambio de iones gastada, sustituyendo estos iones con iones de hidrógeno hasta que la resina de intercambio de iones es regenerada. En una realización ejemplar, la corriente acuosa de ácido sulfúrico 58 comprende de 5 a 10 mol. % de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico acuoso intercambiado con iones es eliminado de la zona 36 de intercambio de iones a lo largo de la tubería 60 para otro tratamiento, desechado y similar, y una corriente 62 de enjuague de agua dulce es hecha pasar sobre el catalizador generado para eliminar cualquier ácido residual. El enjuague de agua con cualquier ácido residual es eliminado de la zona 36 de intercambio de iones a lo largo de la tubería 64. La resina de intercambio de iones regenerada está ahora preparada para recibir la corriente 30 de aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo para formar aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico adicional.

Por consiguiente, han sido descritos métodos y aparatos para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico. A diferencia de la técnica anterior, las realizaciones ejemplares enseñadas en este documento forman un aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos filtrando un aceite de pirólisis derivado de biomasa que utiliza una disposición de filtro de caudal elevado. Preferiblemente, el aceite de pirólisis derivado de biomasa es calentado para reducir su viscosidad antes de ser hecho pasar a través de la disposición de filtro de caudal elevado para facilitar su filtrado. La disposición de filtro de caudal elevado elimina los fragmentos sólidos más grandes de carbón que incluyen metales y otros insolubles procedentes del aceite de pirólisis derivado de biomasa preferiblemente sin atasco u obstrucción de la disposición de filtro. El aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos es filtrado subsiguientemente por una disposición de filtro fino para eliminar los fragmentos sólidos más pequeños restantes para formar un aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo con estabilidad térmica aumentada. También, debido a que los fragmentos sólidos más grandes han sido eliminados del aceite de pirólisis derivado de biomasa por la disposición de filtro de caudal elevado, filtrar los fragmentos sólidos más pequeños restantes procedentes del aceite de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos con la disposición de filtro fino es facilitado preferiblemente sin atasco u obstrucción de la disposición de filtro. El aceite de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo es tratado utilizando una resina de intercambio de iones que reduce adicionalmente la concentración de los metales en el aceite para formar unos aceites de pirólisis derivados de biomasa de bajo contenido metálico que son más adecuados para utilizar como un biocombustible.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un aceite (38) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico, comprendiendo el método las operaciones de:

5 filtrar un aceite (12) de pirólisis derivado de biomasa con una disposición (20) de filtro de caudal elevado que tiene un diámetro de poro de filtro de 50 μm o mayor con un caudal de desde 200 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$ a 500 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$ para formar un aceite (22) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos;

filtrar el aceite (22) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos con una disposición (28) de filtro fino que tiene un diámetro de poro de 50 μm o menos para formar un aceite (30) de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo; y

10 poner en contacto el aceite (30) de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo con una resina de intercambio de iones para eliminar iones metálicos y formar el aceite (38) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido metálico.

2. El método según la reivindicación 1, en el que la operación de filtrar el aceite (12) de pirólisis derivado de biomasa incluye formar el aceite (22) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos que tiene un contenido en sólidos de 1500 ppm o menos.

3. El método según la reivindicación 1, en el que la operación de filtrar el aceite (22) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos incluye filtrar el aceite (22) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos con la disposición (28) de filtro fino que tiene el diámetro de poro de desde 5 a 50 μm .

20 4. El método según la reivindicación 1, en el que la operación de filtrar el aceite (22) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos incluye filtrar el aceite (22) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos con la disposición (28) de filtro fino que tiene un diámetro de poro de desde 5 a 50 μm , y en el que la operación de filtrar el aceite (12) de pirólisis derivado de biomasa incluye filtrar el aceite (12) de pirólisis derivado de biomasa con la disposición (20) de filtro de caudal elevado que tiene el caudal de desde 200 a 500 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$.

25 5. El método según la reivindicación 1, en el que la operación de filtrar el aceite (22) de pirólisis derivado de biomasa de bajo contenido en sólidos incluye formar el aceite (30) de pirólisis derivado de biomasa de contenido en sólidos muy bajo que tiene un contenido en sólidos de 100 ppm o menos.

6. El método según la reivindicación 1, que comprende además la operación de calentar el aceite (12) de pirólisis derivado de biomasa a una temperatura de desde 30 a 60 $^{\circ}\text{C}$ antes de la operación de filtrar el aceite (12) de pirólisis derivado de biomasa.

30

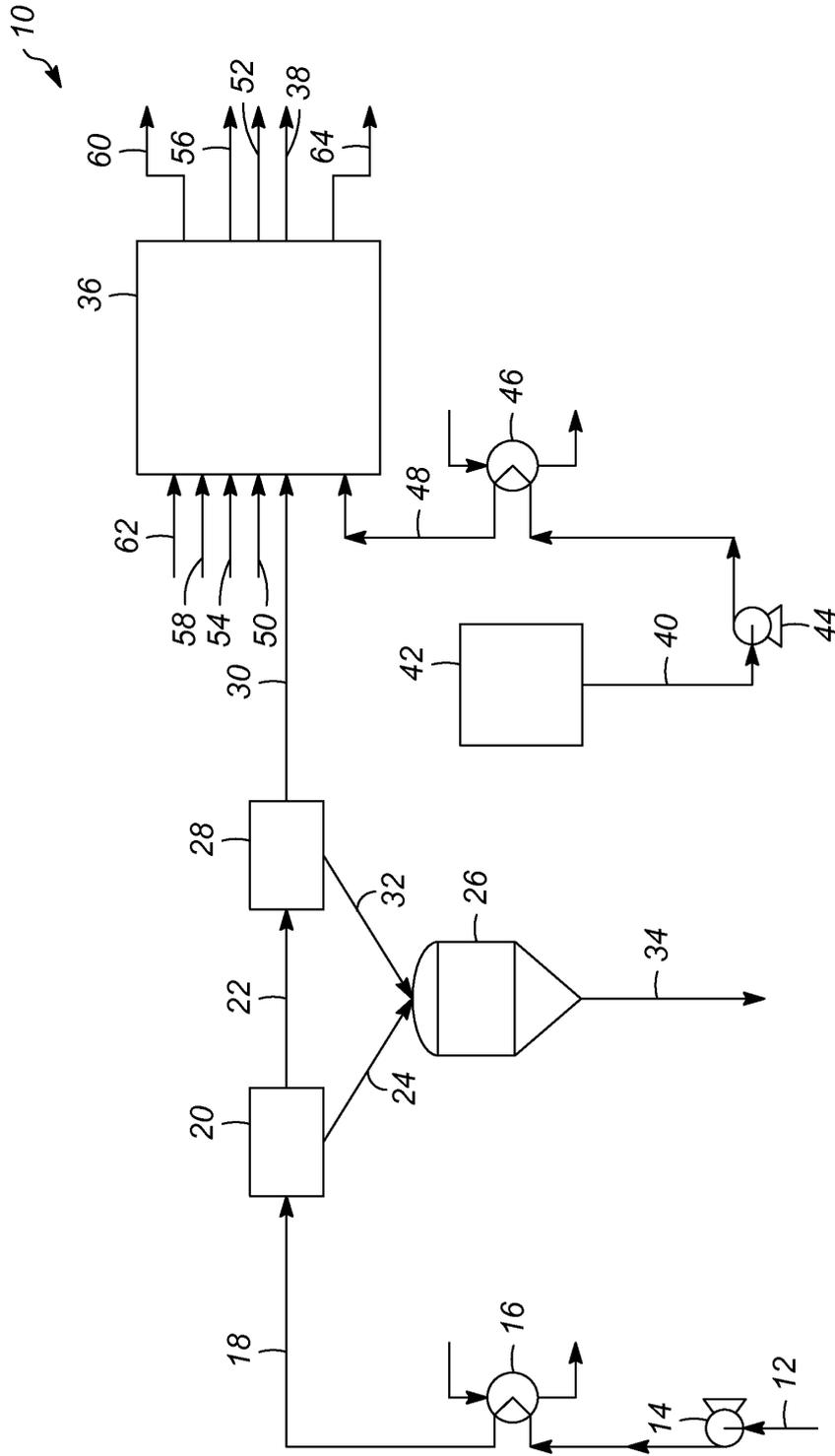


FIG. 1