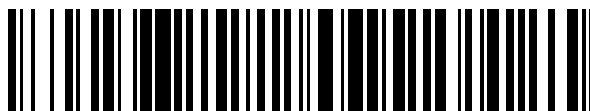


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 800**

51 Int. Cl.:

C10B 53/02	(2006.01) B01J 23/00	(2006.01)
C10G 1/08	(2006.01) B01J 23/70	(2006.01)
C10L 10/02	(2006.01) B01J 23/78	(2006.01)
B01J 37/03	(2006.01) B01J 23/835	(2006.01)
B01J 37/18	(2006.01) B01J 23/85	(2006.01)
B01J 38/06	(2006.01) B01J 37/00	(2006.01)
B01J 38/10	(2006.01) C10B 57/06	(2006.01)
B01J 38/12	(2006.01) C10G 1/00	(2006.01)
B01J 23/889	(2006.01)	
B01J 23/94	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2013 PCT/US2013/029379**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013 WO13134391**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2013 E 13757416 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2823019**

54 Título: **Procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa**

30 Prioridad:

07.03.2012 US 201261607866 P

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

26.02.2019

73 Titular/es:

**RESEARCH TRIANGLE INSTITUTE (100.0%)
3040 Cornwallis Road P.O. Box 12194
Research Triangle Park, North Carolina 27709, US**

72 Inventor/es:

**DAYTON, DAVID C.;
GUPTA, RAGHUBIR P.;
TURK, BRIAN S.;
KATARIA, ATISH y
SHEN, JIAN-PING**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 701 800 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

Procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa

Campo de la descripción

5 La presente descripción está dirigida a procedimientos de pirólisis de biomasa. Más particularmente, los procedimientos proporcionan métodos catalíticos de pirólisis para convertir biomasa en un bio-crudo de bajo contenido de oxígeno que puede procesarse adicionalmente para preparar productos útiles, tales como biocombustibles.

Antecedentes

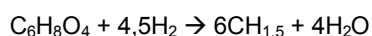
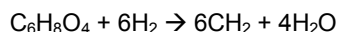
10 Para complementar o incluso reemplazar los combustibles convencionales derivados de la disminución de los suministros de petróleo, se están buscando y desarrollando combustibles formados a partir de fuentes renovables, en particular las fuentes biológicas (es decir, los llamados "biocombustibles"). Actualmente, los biocombustibles, tales como el etanol, se producen principalmente a partir de granos, pero existe un gran recurso de biomasa vegetal sin explotar en forma de material lignocelulósico. Se estima que este recurso sin explotar abarca más de mil millones de toneladas por año (véase U.S. Department of Energy (2011) U.S. Billion-Ton Update: Biomass Supply for a Bioenergy and Bioproducts Industry, Perlack and Stokes, ORNLITM-2011/224, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, p. 227 - disponible en línea en http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/billion_ton_update.pdf). Aunque existen procedimientos antiguos para convertir el contenido de grano de almidón en azúcares, que luego se pueden convertir en etanol, la conversión de la lignocelulosa en biocombustible es mucho más difícil.

20 La pirólisis es una opción de procesamiento termoquímico para producir combustibles líquidos para el transporte a partir de biomasa. Los procedimientos tradicionales de pirólisis instantánea de biomasa han demostrado un rendimiento de aproximadamente 70% del producto líquido; sin embargo, este producto aceite de pirólisis tiene un uso limitado sin mejoras o refinamientos adicionales. Los procedimientos actuales comerciales de pirólisis de biomasa se utilizan principalmente para producir productos químicos básicos para la industria de productos alimenticios. Se ha demostrado el uso de combustibles tipo aceites crudos de pirólisis para la producción de energía eléctrica en calderas, motores diésel y (con un éxito limitado) en turbinas.

30 La pirólisis de la biomasa es la despolimerización térmica de la biomasa a temperaturas moderadas en ausencia de oxígeno agregado para producir una mezcla de productos sólidos, líquidos y gaseosos, dependiendo de la temperatura de pirólisis y el tiempo de residencia. Se pueden lograr rendimientos de carbono de hasta el 35% para una pirólisis lenta a baja temperatura, alta presión y largo tiempo de residencia. La pirólisis instantánea se utiliza para optimizar los productos líquidos como un aceite conocido como bio-crudo o bio-aceite. Altas velocidades de calentamiento y cortos tiempos de residencia permiten una pirólisis instantánea de la biomasa al tiempo que minimizan el craqueo del vapor para optimizar los rendimientos de producto líquido con una eficiencia de hasta aproximadamente 70% basada en el peso.

35 La calidad del bio-aceite se puede mejorar en la fuente antes de la producción total o después de la formación del producto líquido. Hasta la fecha, los dos métodos más populares de mejora de la calidad postproducción están adaptados del procesamiento tradicional de hidrocarburos. Estos procesos son el craqueo del bio-aceite sobre catalizadores ácidos sólidos y el hidrotreamiento en presencia de hidrógeno a alta presión y un catalizador de hidrodesulfuración (HDS). Aunque ambos procesos tienen el potencial de reducir el contenido de oxígeno hasta un nivel deseable, se debe tener en cuenta que tanto el craqueo como el hidrotreamiento están acompañados por la pérdida de hidrógeno (como H₂O) y carbono (como CO₂ o CO) del bio-aceite.

45 La hidrodesoxigenación (HDO) se lleva a cabo a altas temperaturas (200 a 450°C) y en presencia de catalizadores típicos de HDO, más comúnmente catalizadores de sulfuro de CoMo o NiMo. La pérdida de hidrógeno como agua durante el hidrotreamiento reduce significativamente el contenido de hidrógeno del bio-aceite. Para compensar esto, durante el proceso típicamente se agrega hidrógeno externamente a altas presiones (por ejemplo, 3 a 12 MPa). Como resultado, la demanda externa de hidrógeno puede ser alta, por ej., se calcula que es del orden de 41 kg por tonelada de biomasa. Dado que el hidrógeno se agrega al proceso a algún costo, tal demanda tan alta de hidrógeno hace que la HDO no sea económico. La HDO se puede caracterizar conceptualmente de la siguiente manera:



50 Las reacciones de craqueo en bio-aceites pueden ocurrir a la presión atmosférica usando un catalizador ácido. En el craqueo catalítico, la desoxigenación puede tener lugar como resultado de una o más reacciones de deshidratación, descarboxilación y descarboxilación. La descarboxilación conduce específicamente al aumento de la relación de hidrógeno a carbono (H/C), lo que aumenta el poder calorífico o la densidad de energía. Las reacciones de deshidratación y descarboxilación se pueden controlar modificando la temperatura de reacción. En general, las temperaturas más bajas favorecen una reacción de deshidratación, mientras que las temperaturas más altas favorecen una reacción de descarboxilación.

Se han explotado muchos catalizadores para el craqueo catalítico de aceites de pirólisis que incluyen zeolitas (por ej., H-ZSM-5 y zeolita Y ultra estable), materiales mesoporosos como MCM-41 y Al-MCM-41, y heteropoliácidos (HPAs). La principal desventaja asociada con los heteropoliácidos es que son bastante solubles en disolventes polares y pierden su actividad a temperaturas más altas al perder la integridad estructural. Los componentes principales de los bio-aceites (fenoles, aldehídos y ácidos carboxílicos) tienen una baja reactividad en ZSM-5 y sufren una descomposición térmica que produce coque.

Los catalizadores tipo zeolitas también se desactivan rápidamente por la formación de coque a partir de la descomposición de grandes moléculas orgánicas presentes en el bio-aceite. Esto bloquea los poros y disminuye el número de sitios catalíticos disponibles. La gran cantidad de vapor de agua en los bio-aceites también conduce a la pérdida de aluminio de los materiales tipo zeolitas causando pérdida de área específica y desactivación irreversible. En comparación, el craqueo catalítico se considera una ruta más barata para convertir las materias primas oxigenadas en fracciones más ligeras. Este procedimiento, sin embargo, conduce a una mayor formación de coque (alrededor del 8-25% en peso). A diferencia de la mejora de la calidad del petróleo crudo, la mejora de la calidad del bio-crudo de alto contenido de oxígeno (aproximadamente 35-50% en peso sobre una base seca, es decir, excluyendo el oxígeno de cualquier agua que pueda estar presente), para dar biocombustibles de calidad adecuada usando catalizadores tradicionales dará como resultado una significativa pérdida de peso de hidrógeno y carbono y posteriormente una disminución de la eficiencia de conversión. Durante estos procesos, solo una fracción del carbono presente en el bio-aceite crudo termina en el bio-aceite de calidad mejorada. Las pérdidas de óxido de carbono y la deposición de carbono en el catalizador y el ensuciamiento del sistema reducen sustancialmente la conversión de carbono de la biomasa en productos finales al mejorar la calidad del bio-aceite de pirólisis instantánea.

Al igual que en los procesos de petróleo crudo, los problemas clave, tales como la deposición de coque y la estabilidad del catalizador, aún permanecen en el procesamiento de la biomasa o en la mejora de la calidad del bio-crudo en comparación con los catalizadores convencionales. En algunos casos, los catalizadores convencionales pueden dejar de ser adecuados para el procesamiento de biomasa o biomasa. Por ejemplo, debido al bajo contenido de azufre en la materia prima procedente de biomasa inicial, los catalizadores convencionales de HDS tipo CoMo sulfurados utilizados extensamente para el hidroprocesado en el refinado del petróleo pueden no ser adecuados para el hidrotratamiento del bio-crudo. El ambiente bajo en azufre puede causar la reducción de los catalizadores de Co o Ni sulfurados al estado metálico, seguido de una rápida deposición de coque y la desactivación del catalizador. Sin embargo, la necesidad de agregar compuestos donadores de azufre a la materia prima para mantener la actividad catalítica puede complicar el proceso y potencialmente agregar azufre al producto combustible. El craqueo sobre catalizadores ácidos como las zeolitas y los óxidos metálicos soportados (Al_2O_3), que tienen tendencia a sufrir una rápida desactivación debido a la coquificación, conduce a rendimientos relativamente altos de hidrocarburos ligeros. Por lo tanto, para la conversión de biomasa en bio-aceite se necesitará un catalizador mejorado o novedoso con una mejor estabilidad respecto a la resistencia a la formación de coque y una mayor selectividad hacia la formación de bio-aceite.

El uso de la deshidratación de un bio-aceite de pirólisis instantánea para lograr la eliminación de oxígeno (el producto principal de HDO y el craqueo sobre catalizadores ácidos) requeriría más del 80% del hidrógeno en el bio-aceite si no se suministrara hidrógeno externo. Como resultado, se necesita una cantidad significativa de aporte de hidrógeno para compensar la pérdida de hidrógeno como agua y aumentar así la proporción H/C hasta un valor en el intervalo de 1,9 a 2,4. Por ejemplo, se requieren aproximadamente 20 a 45 kg de hidrógeno para que una tonelada de biomasa alcance un rendimiento teórico de 283,91 L a 370,97 L (75 a 98 galones) de biocombustible por tonelada de biomasa. Varios análisis revelan que la mejora de la calidad del bio-crudo a través del hidrotratamiento no es económicamente atractiva debido a la alta demanda de hidrógeno. También se puede observar que se producirán problemas similares en la mejora de la calidad del bio-crudo mediante craqueo convencional sobre catalizadores ácidos. Por lo tanto, las metodologías convencionales, tales como el hidrotratamiento y el craqueo, no permiten lograr mayores eficiencias durante la conversión de biomasa en biocombustible de calidad mejorada. Para lograr altas eficiencias de conversión, puede ser ventajoso un procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa que desoxigene selectivamente la biomasa con una mínima pérdida de hidrógeno y carbono. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de procedimientos útiles para la transformación de biomasa en productos básicos de alto valor y/o productos intermedios estables para los mismos.

Estudios recientes han detallado el potencial de mejorar catalíticamente el bio-aceite condensado en hidrocarburos de la gama de la gasolina. Por ejemplo, la patente de EE.UU. Pub. No. 200917578927 de T. Marker et al. describe el trabajo con The National Renewable Energy Laboratory (NREL) y The Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) para desarrollar un procedimiento de hidrotratamiento en dos etapas para mejorar la calidad del bio-aceite crudo para dar gasolina y diésel. Este trabajo se centró en separar la fracción pirolítica de lignina del bio-aceite completo, mezclar esta fracción con aceites vegetales y ácidos grasos libres para formar una suspensión, e inyectar la suspensión en un reactor/proceso de hidrotratamiento con catalizadores de níquel.

Otra opción de proceso es la pirólisis catalítica de biomasa para modificar catalíticamente la composición del intermedio de bio-crudo para mejorar la eficiencia de la etapa de mejora de la calidad. Por ejemplo, la patente de EE.UU. Pub. No. 2010/0105970 de P. O'Conner et al. describe la pirólisis catalítica en un proceso de tipo FCC de tres reactores de tubo ascendente. El proceso primero consistió en mezclar un catalizador básico con biomasa en

una etapa de pretratamiento y hacer reaccionar a una temperatura de 200 a 350°C. La segunda etapa consistió en el craqueo y desoxigenación con catalizadores ácidos a 350 a 400°C, donde los productos de la primera etapa se agregaron a un reactor con un catalizador ácido sólido. El proceso también hizo uso de un regenerador que operaba a temperaturas de hasta 800°C para quemar los depósitos de coque en el catalizador y proporcionar calor de proceso.

La publicación WO 2009/018531 de F. Agblevor describió el uso de la pirólisis catalítica para convertir selectivamente las fracciones de celulosa y hemicelulosa de la biomasa en gases ligeros y dejar atrás la lignina pirolítica. Los métodos usaron H-ZSM-5 y catalizadores de zirconia sulfatada en un reactor de lecho fluido para obtener un rendimiento global de bio-aceite de 18-21%.

Todos los documentos US2009/165378, US2011/315931, US2010/251615, US2009/227823 y WO2010/129170 describen un procedimiento catalítico para biomasa.

La presente descripción proporciona procedimientos catalíticos de pirólisis de biomasa como se define en la reivindicación 1 que son beneficiosos para formar un producto líquido de pirólisis tipo bio-aceite rico en hidrocarburos y simultáneamente de bajo contenido de oxígeno. El bajo contenido de oxígeno hace que el bio-aceite sea particularmente beneficioso, ya que es más estable térmicamente que el producto bio-aceite de las reacciones de pirólisis conocidas. Del mismo modo, el bio-aceite de bajo contenido de oxígeno preparado de acuerdo con la presente descripción puede someterse inmediatamente a refinado para preparar biocombustibles sin la necesidad de etapas intermedias, tales como la desoxigenación o la estabilización mediante hidrotreatment suave. Además, el bio-aceite preparado según la descripción puede mezclarse con una corriente de aceite de petróleo y, por lo tanto, someterse a procedimientos de refinado u otros procedimientos o usos comunes del aceite de petróleo. Aún más, el procedimiento de la invención es útil porque el procedimiento de pirólisis catalítica mejora la eficiencia de conversión de carbono en comparación con los procedimientos integrados de pirólisis conocidos para la producción de biocombustibles. En particular, los tratamientos típicos posteriores a la pirólisis para eliminar el oxígeno también eliminan parte del carbono (es decir, en forma de depósitos de coque, CO o CO₂), y la materia objeto presentemente descrita supera este problema. Por lo tanto, el producto de pirólisis está en una forma intermedia estable que está lista para refinar y que mantiene un alto porcentaje del carbono originalmente presente en el material de partida procedente de biomasa. Esto se correlaciona con un procedimiento de pirólisis más eficiente en el que se produce un mayor contenido de bio-aceite útil en relación con la cantidad de biomasa utilizada en la reacción de pirólisis. En ciertas realizaciones, la reacción puede proporcionar la eliminación selectiva de oxígeno del material de partida procedente de biomasa mediante uno o ambos de desoxigenación catalítica directa y desoxigenación indirecta a través de la producción catalítica de hidrógeno e hidrodeseoxigenación *in situ*.

La descripción proporciona así un procedimiento catalítico de pirólisis de biomasa que comprende hacer reaccionar un material de partida procedente de biomasa en condiciones de pirólisis en presencia de un catalizador para formar una corriente que comprende un producto de pirólisis. La corriente se puede dividir en un componente o fracción de sólidos (es decir, que contiene el catalizador y cualquier producto sólido de pirólisis, por ejemplo, carbón) y un componente o fracción de vapor (condensable) y gas (no condensable). En realizaciones específicas, la fracción de vapor y gas del producto de pirólisis tiene un contenido de oxígeno de aproximadamente 20% o menos en peso, preferiblemente aproximadamente 10% o menos en peso (sobre una base de peso seco). Dado que al menos una porción de la fracción de vapor y gas puede condensarse para formar bio-aceite, el bio-aceite formado a partir del procedimiento puede asimismo tener un contenido de oxígeno de aproximadamente 20% o menos en peso, preferiblemente aproximadamente 10% o menos en peso sobre una base de peso seco.

La materia objeto descrita es beneficiosa porque se puede usar una amplia variedad de materiales de partida como materia prima en el proceso de pirólisis. Particularmente, se puede utilizar cualquier tipo de biomasa. En realizaciones específicas, el material de partida procedente de biomasa utilizado en el procedimiento de pirólisis catalítica puede comprender un material lignocelulósico. En algunas realizaciones, el material de partida procedente de biomasa se puede caracterizar como particulado y puede tener un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 25 mm o menos. En realizaciones particulares, el material de partida procedente de biomasa puede tener un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 25 mm.

El procedimiento de la invención también se puede definir mediante el uso de un catalizador en la etapa de pirólisis real. En otras palabras, el material catalizador que se utiliza se combina con el material de partida procedente de biomasa en el reactor de pirólisis. El catalizador es un material que promueve la desoxigenación de los productos de pirólisis antes de la separación del catalizador de los productos de reacción. Por lo tanto, el catalizador se define como un agente de eliminación de oxígeno. Dicha desoxigenación puede tener lugar específicamente en el reactor en condiciones de pirólisis. En realizaciones específicas, el catalizador puede comprender un material tipo óxido de hierro. Además, el catalizador puede ser un óxido metálico mixto, tal como un catalizador bifuncional. Preferiblemente, el catalizador bifuncional puede ser un material que sea útil para convertir cualquier vapor de agua formado durante la pirólisis de la biomasa en hidrógeno para proporcionar un entorno reactivo para la hidrodeseoxigenación y también ser útil para eliminar el oxígeno de los vapores de pirólisis de la biomasa sin eliminar el carbono.

En ciertas realizaciones, el catalizador puede comprender una mezcla de óxido de hierro y óxido de estaño. El

catalizador puede definirse como que comprende una mezcla de óxido de hierro y un promotor tipo óxido metálico. Por ejemplo, el promotor puede seleccionarse del grupo que consiste en óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de manganeso, óxido de cobalto, óxido de molibdeno y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el catalizador se puede definir como un catalizador bifuncional. Además, el catalizador puede comprender un catalizador tipo óxido de metal reducido o metal soportado con estados de valencia variables. Preferiblemente, el catalizador es regenerable y es insensible a las cenizas presentes en la biomasa o formadas en el procedimiento de pirólisis.

El procedimiento comprende alimentar el material de partida procedente de biomasa a un reactor en el que la biomasa se somete a las condiciones de pirólisis en presencia del catalizador. El material de partida procedente de biomasa se puede alimentar al reactor sin premezclarlo con el catalizador (que puede proporcionar las características de un medio de transferencia de calor). También se pueden usar otros medios de transferencia de calor diferentes a los catalizadores, como alúmina, sílice, olivina y arenas.

Preferiblemente, el reactor usado es uno que es capaz de lograr las condiciones de pirólisis necesarias para formar un producto de reacción con las características beneficiosas descritas en la presente memoria, tales como bajo contenido de oxígeno y alta eficiencia de conversión de carbono. Específicamente, puede ser beneficioso usar un reactor que esté adaptado para tiempos de residencia relativamente cortos de la biomasa y el catalizador en el reactor, como se señaló anteriormente. Otra condición de pirólisis a considerar es la temperatura de reacción. En realizaciones específicas, la reacción de la biomasa en presencia del catalizador se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 700°C o una temperatura de aproximadamente 550°C o menos. En otras realizaciones, la reacción de la biomasa se puede llevar a cabo a una presión de hasta aproximadamente 2,5 MPa (25 bar). En algunas realizaciones, la reacción puede llevarse a cabo a presión ambiente hasta cerca de la presión ambiente. Aún más, puede ser útil que la biomasa y el catalizador se combinen en el reactor en una relación en masa específica. En algunas realizaciones, el catalizador y la biomasa se pueden proporcionar en una relación en masa de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1.

Como se señaló anteriormente, el procedimiento de pirólisis de la descripción comprende la separación de los productos de pirólisis en dos o más fracciones diferentes. Esto comprende transferir la corriente que comprende el producto de pirólisis a un separador. La corriente se separa en una fracción de vapor y gas y una fracción de sólidos, que comprende productos de reacción sólidos y el catalizador. El método de la invención también comprende regenerar y reciclar el catalizador al proceso de pirólisis. Esto incluye transferir el catalizador del separador a través de una zona de reducción antes de la reintroducción en el reactor.

En otros aspectos, la presente descripción puede proporcionar además un sistema de pirólisis catalítica de biomasa. En realizaciones particulares, dicho sistema puede comprender: un reactor adaptado para combinar una biomasa con un catalizador en condiciones de pirólisis para formar una corriente de reacción de pirólisis; una unidad de separación en conexión fluida con el reactor y adaptada para formar una primera corriente que comprende una fracción de sólidos de la corriente de reacción de pirólisis y una segunda corriente que comprende una fracción de vapores de la corriente de reacción de pirólisis; una unidad de condensación en comunicación fluida con la unidad de separación y adaptada para condensar un bio-crudo de los vapores en la segunda corriente separada de un componente gaseoso de la segunda corriente; una unidad de separación de líquido opcional en comunicación fluida con la unidad de condensación y adaptada para separar el agua u otro líquido del bio-crudo; una unidad de regeneración del catalizador en comunicación fluida con la unidad de separación y adaptada para eliminar sólidos no catalíticos del catalizador sólido presente en la primera corriente; una unidad de reducción en comunicación fluida con la unidad de regeneración del catalizador y adaptada para reducir el catalizador oxidado recibido de la unidad de regeneración del catalizador; y una corriente de suministro de catalizador adaptada para suministrar catalizador reducido desde la unidad de reducción al reactor.

El sistema puede comprender una corriente de oxidante en comunicación fluida con la unidad de regeneración del catalizador y adaptada para suministrar un oxidante a la unidad de regeneración del catalizador. La unidad de condensación puede estar en comunicación fluida con la unidad de reducción a través de una corriente de flujo de gas adaptada para transferir una parte del componente gaseoso de la segunda corriente a la unidad de reducción. El sistema de pirólisis catalítica de biomasa puede comprender una unidad de soplado interpuesta entre y en comunicación fluida con la unidad de condensación y la unidad de reducción. El sistema de pirólisis catalítica de biomasa puede comprender una unidad de preparación de biomasa en comunicación fluida con el reactor y adaptada para transferir la biomasa al reactor. La unidad de preparación de biomasa se puede adaptar para transformar en partículas una biomasa sólida hasta un tamaño de aproximadamente 25 mm o menos. El reactor del sistema de pirólisis catalítica de biomasa puede adaptarse para combinar el catalizador y la biomasa en una relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1 basada en masa. El reactor puede ser un reactor de transporte. El reactor puede adaptarse para acomodar el flujo de la biomasa a través del mismo con un tiempo de residencia de aproximadamente 5 segundos o menos. El reactor puede adaptarse para operar a una temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 700°C o a una temperatura de aproximadamente 550°C o menos. El reactor se puede adaptar para operar a una presión de hasta aproximadamente 2,5 MPa (25 bar).

Breve descripción de los dibujos

Habiendo descrito así la materia objeto divulgada en términos generales, ahora se hará referencia a los dibujos adjuntos, que no están necesariamente dibujados a escala, y en los que:

5 La FIG. 1 es un diagrama de bloques de un sistema tipo reactor de transporte para pirólisis catalítica de biomasa de acuerdo con una realización de la presente invención;

La FIG. 2 ilustra un bucle del reactor de transporte útil de acuerdo con una realización de la invención;

La FIG. 3 es un esquema de procesos de reacción que se cree ocurren en el procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención; y

10 La FIG. 4 es un gráfico de la temperatura versus Delta G (Energía Libre de Gibbs) para varias especies de metales en la desoxigenación de fenol a benceno.

Descripción detallada de la divulgación

15 La materia objeto descrita se describirá ahora más detalladamente a continuación mediante referencia a diversas realizaciones. Estas realizaciones se proporcionan para que esta descripción sea exhaustiva y completa y transmita completamente el alcance de la materia objeto a los expertos en la técnica. De hecho, la materia objeto descrita puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento; más bien, estas realizaciones se proporcionan para que esta descripción satisfaga los requisitos legales aplicables. Como se usa en este documento, las formas singulares "uno(a)", "el(la)", incluyen referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

20 La presente descripción proporciona procedimientos para la producción de un material bio-aceite a partir de un material de partida procedente de biomasa. El procedimiento comprende hacer reaccionar el material de partida procedente de biomasa en presencia de un catalizador en condiciones de pirólisis suficientes para transformar el material de partida procedente de biomasa en un producto de pirólisis, que puede comprender un bio-aceite. El producto de pirólisis comprende específicamente una fracción de sólidos y una fracción de vapor condensable, así como una fracción de gases que no condensan en condiciones ambientales.

25 La presente descripción surge del reconocimiento de que los catalizadores muy activos y selectivos son efectivos en la manipulación de la despolimerización térmica de biomasa para minimizar la producción de carbón y gases ligeros al maximizar los rendimientos de bio-aceite líquido. En algunas realizaciones, la materia objeto descrita proporciona procedimientos robustos e integrados que pueden lograr tiempos de residencia cortos (por ej., aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2 segundos) y altas velocidades de transferencia de calor para rendimientos máximos de bio-aceite líquido a la vez que se optimiza la integración del proceso para mantener la actividad del catalizador por regeneración continua. Esta combinación puede producir un líquido condensado de hidrocarburos (bio-crudo) que se puede valorizar fácilmente para formar combustibles en la infraestructura existente.

30 Los métodos descritos también pueden definirse por la capacidad de extraer selectivamente oxígeno durante la pirólisis y fijar el oxígeno, en parte, en el sólido como óxidos metálicos. Esto contrasta con la eliminación convencional de oxígeno como H₂O y óxidos de carbono (CO, CO₂), manteniendo así una alta eficiencia de carbono. Los métodos también pueden proporcionar una mayor actividad del catalizador en comparación con los catalizadores actuales para promover la pirólisis a baja temperatura minimizando el craqueo térmico. Aún más, los métodos pueden hacer uso de catalizadores multifuncionales que pueden promover reacciones de condensación de hidrocarburos. En ciertas realizaciones, se puede usar un diseño de reactor de lecho fluido rápido o de reactor de transporte para proporcionar tiempos de residencia adecuados para limitar la exposición térmica y al mismo tiempo maximizar el tiempo de contacto vapor/catalizador.

35 Los términos "bio-aceite" y "bio-crudo" se pueden usar indistintamente y pretenden significar la fracción de productos de reacción obtenidos en una reacción de pirólisis que es líquida en condiciones ambientales. Los productos en fase líquida pueden comprender compuestos de fase hidrófila, compuestos de fase hidrófoba o una mezcla de compuestos de fase hidrófila e hidrófoba. En ciertas realizaciones, el bio-aceite comprende un compuesto o una mezcla de compuestos tal que el bio-aceite es adecuado para el coprocesamiento con petróleo crudo tradicional en refinerías de petróleo existentes. Como tal, el bio-aceite comprende preferiblemente un compuesto o una mezcla de compuestos tal que el bio-aceite sea adecuado para sufrir reacciones adicionales, tales como la destilación y/o el procesamiento catalítico, que transforman el bio-aceite en un biocombustible, como bio-diésel, bio-gasolina, combustible bio-jet, o similares.

40 Se reconoce que el bio-aceite comprende un gran número de diferentes compuestos. La Tabla 1 proporciona la composición que surge de la pirólisis instantánea no catalizada típica de dos tipos de madera a una temperatura de aproximadamente 500°C (de Piskorz, J., et al., 1988, en Pyrolysis Oils from Biomass, Soltes, E.J. y Milne, T.A., eds., ACS Symposium Series 376).

55

Tabla 1

	Abeto blanco	Álamo
Rendimientos de productos, %		
Agua	11,6	12,2
Gas	7,8	10,8
Bio-carbón	12,2	7,7
Bio-aceite	66,5	65,7
Composición del bio-aceite, % en peso		
Sacáridos	3,3	2,4
Anhidroazúcares	6,5	6,8
Aldehídos	10,1	14,0
Furanos	0,35	--
Cetonas	1,24	1,4
Alcoholes	2,0	1,2
Ácidos carboxílicos	11,0	8,5
Solubles en agua – Total de los anteriores	34,5	34,3
Lignina pirolítica	20,6	16,2
Fracción no contabilizada	11,4	15,2

5 Aproximadamente 35-40% en peso del bio-aceite derivado de la reacción de pirólisis instantánea no catalizada típica, reconocida en la técnica, son materiales solubles en agua que contienen oxígeno. La materia objeto ahora descrita proporciona una clara mejora en la técnica debido a la capacidad de proporcionar bio-aceite como un producto de reacción de pirólisis que tiene un contenido de oxígeno significativamente menor y es mucho más adecuado para el refinado para formar biocombustibles.

10 El material de partida procedente de biomasa utilizado en la materia objeto ahora descrita puede comprender una amplia variedad de recursos biológicos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el término "biomasa" puede significar: cualquier material de desecho de lignina que se separa de otros materiales de desecho y el administrador de la Environmental Protection Agency determina que no es peligroso y cualquier material celulósico sólido, no peligroso, que se derive de: (A) cualquiera de los siguientes recursos relacionados con el bosque: residuos de fábricas papeleras, residuos de limpieza de vegetación, recortes de madera y malezas precomerciales o materiales no comercializables; (B) materiales de desecho sólidos de la madera, incluidos los palés de desecho, cajas, embalajes, desechos de madera de fabricación y construcción (que no sean desechos de madera tratados a presión, tratados químicamente o pintados), y recortes de árboles del paisaje o del derecho de paso, pero sin incluir los residuos sólidos municipales (basura), el gas derivado de la biodegradación de los residuos sólidos o el papel que comúnmente se recicla; (C) desechos agrícolas, que incluyen los cultivos de árboles frutales, viñedos, cereales, leguminosas, azúcar y otros subproductos o residuos de cultivos, y los desechos de nutrientes del ganado; o (D) una planta que se cultiva exclusivamente como combustible para la producción de electricidad. Ejemplos de plantas útiles como combustible para la producción de energía incluyen hierba de césped, miscanthus, caña de azúcar, sorgo, sauces, álamos y eucaliptos.

25 En algunas realizaciones, el material de partida procedente de biomasa puede ser cualquier material que comprenda al menos una fracción de un material celulósico y/o lignocelulósico. La celulosa es un polisacárido formado por unidades de glucosa con enlaces 1,4 y es el componente estructural primario encontrado en las plantas. La celulosa es la sustancia química orgánica más abundante sobre la tierra, y se estima que la producción anual de la biosfera es de aproximadamente 90×10^9 toneladas métricas del material. La lignina es un compuesto que se deriva más comúnmente de la madera y es una parte integral de las paredes celulares de las plantas. Es un polímero natural amorfo tridimensional que contiene unidades de fenilpropano que están tri- o tetra-sustituidas con grupos hidroxilo y grupos metoxilo. La lignina representa alrededor de un cuarto a un tercio de la masa seca de la madera y

generalmente carece de una estructura primaria definida. La lignocelulosa es principalmente una combinación de celulosa, lignina y hemicelulosa.

El material de partida procedente de biomasa puede particularmente comprender una amplia variedad de materiales celulósicos y lignocelulósicos. Por ejemplo, la biomasa se puede derivar tanto de fuentes herbáceas como leñosas. Ejemplos no limitantes de fuentes de biomasa herbáceas útiles según la invención incluyen madera (madera dura y/o madera blanda), tabaco, maíz, residuos de maíz, mazorcas de maíz, cáscaras de maíz, bagazo de caña de azúcar, planta de aceite de ricino, planta de colza, planta de soja, paja de cereales, subproductos del procesamiento de granos, bambú, pasta de bambú, serrín de bambú y hierbas energéticas, tales como pasta varilla, miscanthus y hierba cinta. Aún más, la biomasa útil puede comprender materiales de "desecho", tales como rastrojo de maíz, paja de arroz, lodo de papel y papeles de desecho. La biomasa también puede comprender varios grados de papel y pasta de papel, incluido el papel reciclado, que incluyen diversas cantidades de ligninas, pasta reciclada, papel o pasta blanqueada, papel o pasta semi blanqueada y papel o pasta sin blanquear.

En el procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa, la preparación de la biomasa puede comprender la reducción de tamaño y el secado de la biomasa. Por lo tanto, la biomasa puede caracterizarse como que está en forma de partículas, que puede ser un estado natural de la biomasa o puede resultar de etapas de procesamiento en las que un material biomasa se convierte en una forma particulada. Idealmente, el tamaño de la biomasa introducida en el reactor puede ser tal que las velocidades de transferencia de calor sean lo suficientemente altas para maximizar la producción de bio-aceite. El costo de la reducción de tamaño y el rendimiento de bio-aceite están preferiblemente equilibrados. En ciertas realizaciones del presente procedimiento, las partículas de biomasa pueden tener un tamaño promedio de aproximadamente 25 mm o menos, aproximadamente 20 mm o menos, aproximadamente 10 mm o menos, aproximadamente 5 mm o menos, aproximadamente 2 mm o menos, o aproximadamente 1 mm o menos. En realizaciones específicas, el tamaño promedio de partícula puede ser de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 25 mm, de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 20 mm, de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 10 mm, de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 5 mm, o de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 2 mm.

El contenido de humedad de la biomasa es preferiblemente lo más cercano posible a 0% en peso. En algunos casos, esto puede tener un costo prohibitivo. El contenido de humedad de la biomasa se puede ajustar de manera externa al proceso o internamente al integrar una fuente de calor para mantener la biomasa de entrada con un contenido de humedad de aproximadamente 15% o menos, aproximadamente 10%, aproximadamente 7% o aproximadamente 5% o menos, en peso.

La pirólisis de la biomasa puede formar un cóctel de compuestos en varias fases, y el producto de pirólisis puede contener 300 o más compuestos. En los métodos anteriores de pirólisis de la biomasa, el material de partida típicamente se calienta en ausencia de oxígeno agregado para producir una mezcla de productos sólidos, líquidos y gaseosos, dependiendo de la temperatura de pirólisis y el tiempo de residencia. Cuando la biomasa se calienta a bajas temperaturas y durante largos períodos de tiempo (es decir, "pirólisis lenta"), el producto dominante es el carbón vegetal. Los gases representan hasta el 80% en peso del producto cuando la biomasa se calienta a temperaturas superiores a 700°C. En los métodos conocidos de "pirólisis rápida" o "pirólisis instantánea", la biomasa se calienta rápidamente a temperaturas que varían entre 400°C y 650°C con tiempos de residencia bajos, y tales métodos comúnmente alcanzan productos que representan hasta un 75% en peso de líquidos orgánicos basado en la alimentación seca. Aunque los métodos conocidos de pirólisis instantánea pueden producir bio-aceites a partir de varias materias primas, estos aceites son típicamente ácidos, químicamente inestables y requieren mejora de su calidad (como se mostró anteriormente en la Tabla 1).

La presente descripción proporciona procedimientos mejorados para la pirólisis de biomasa que utilizan catalizadores específicos y condiciones de reacción específicas para formar productos de reacción que tienen un contenido de oxígeno más bajo en comparación con los procesos tradicionales de pirólisis instantánea. Específicamente, los productos de reacción de los métodos conocidos de pirólisis instantánea típicamente comprenden de 35% a 50% en peso de oxígeno (es decir, materiales oxigenados, tales como ésteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, azúcares y otros oxi-compuestos). El alto contenido de oxígeno de los productos de reacción de los métodos de pirólisis instantánea conocidos puede contribuir a la baja estabilidad de los productos de reacción y puede complicar la conversión de los productos de reacción en combustibles útiles, que típicamente están formados por mezclas de compuestos alifáticos y aromáticos no oxigenados. Por consiguiente, los procedimientos de pirólisis que producen productos de reacción de reducido contenido de oxígeno (tal como de acuerdo con la presente invención) permiten una conversión más fácil del producto de reacción en biocombustibles.

La materia objeto ahora descrita en particular puede definirse por una reacción que se lleva a cabo en condiciones (tales como la presencia de un catalizador como se describe en el presente documento, el uso de una temperatura de reacción en un intervalo descrito en el presente documento y/o el mantenimiento del tiempo de residencia de la reacción como se describe en el presente documento) que dan como resultado la formación de un producto de reacción que tiene un bajo contenido de oxígeno. En realizaciones específicas, el contenido de oxígeno del producto de reacción puede ser aproximadamente 30% o menos, aproximadamente 25% o menos, aproximadamente 20% o menos, aproximadamente 15% o menos, aproximadamente 10% o menos, o aproximadamente 5% o menos, en peso. En otras realizaciones, el contenido de oxígeno del producto de reacción puede ser aproximadamente 1% a

aproximadamente 25%, aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, aproximadamente 1% a aproximadamente 15%, aproximadamente 1% a aproximadamente 10%, aproximadamente 2% a aproximadamente 10%, o aproximadamente 5% a aproximadamente 10% en peso. Los valores anteriores se basan en el peso seco.

5 En algunas realizaciones, el producto de reacción en relación con el contenido de oxígeno puede comprender la totalidad de la fracción no sólida que sale del reactor. Por lo tanto, la materia objeto descrita puede proporcionar una fracción no sólida de producto de reacción, donde la fracción no sólida de producto de reacción tiene un contenido de oxígeno como se describió anteriormente. La materia objeto descrita también puede proporcionar una fracción de vapor y gas del producto de reacción, en donde la fracción de vapor y gas tiene un contenido de oxígeno como se describió anteriormente. En realizaciones específicas, el producto de reacción en relación con el contenido de oxígeno puede comprender el bio-aceite que se aísla de la totalidad del producto de reacción que sale del reactor. La materia objeto descrita puede proporcionar una fracción de bio-aceite del producto de reacción, en donde el bio-aceite tiene un contenido de oxígeno como se describió anteriormente.

15 La materia objeto ahora descrita también es beneficiosa porque los productos de pirólisis requieren menos procesamiento adicional que pueda reducir la eficiencia de conversión de carbono. Por ejemplo, en la eliminación del oxígeno de los productos de reacción en los métodos de pirólisis conocidos se emplean métodos catalíticos o no catalíticos que dan como resultado la producción de dióxido de carbono o monóxido de carbono, lo que reduce el contenido total de carbono del bio-aceite que se puede convertir en un biocombustible. La eficiencia de conversión del carbono se puede describir como la cantidad de carbono en el bio-aceite aislado en comparación con la cantidad de carbono en el material de partida procedente de biomasa, como se define en la siguiente fórmula.

20 Masa de carbono en el bio-aceite = (Eficiencia en la conversión de carbono) x100/(masa de carbono en la biomasa de entrada)

Este cálculo no incluye el carbono de fuentes adicionales que pueden usarse como alimentación para la generación de energía, calor o hidrógeno en las configuraciones de proceso potenciales de la presente descripción. El contenido reducido de carbono conduce a una reducción en la cantidad total de biocombustible que se puede formar a partir de los productos de pirólisis. El proceso de pirólisis catalítica de la presente descripción se define por una eficiencia de conversión de carbono de aproximadamente 20% o mayor, aproximadamente 30% o mayor, aproximadamente 40% o mayor, aproximadamente 50% o mayor, aproximadamente 60% o mayor, o aproximadamente 70% o mayor.

30 Como se describe más completamente en el presente documento, el procedimiento de pirólisis catalítica de la presente descripción logra la eliminación de oxígeno durante la reacción de pirólisis, y los productos de reacción tienen un contenido de oxígeno global reducido. Dicho procedimiento de pirólisis catalítica puede exhibir una eficiencia de conversión de carbono inferior a la que se puede lograr mediante un procedimiento de pirólisis instantánea mientras sigue proporcionando un bio-aceite resultante definido por propiedades mejoradas, que incluyen, sin limitación, un menor contenido de oxígeno, menor acidez, mejor estabilidad térmica y menor contenido de agua. Dichas propiedades mejoradas afectan de manera positiva el procesamiento posterior y pueden aumentar significativamente los rendimientos de los productos finales de la mejora de la calidad del bio-aceite.

40 El procedimiento de pirólisis catalítica de la presente descripción comprende hacer reaccionar el material de partida procedente de biomasa en condiciones de pirólisis en presencia de un catalizador para formar una corriente que comprende una fracción de producto de pirólisis y una fracción de catalizador. En particular, la fracción del producto de pirólisis (o una fracción adicional de la misma) puede tener un contenido de oxígeno que está preferiblemente por debajo de una cierta cantidad, como se describió anteriormente. Este es un aspecto particularmente beneficioso de la reacción debido a que el bajo contenido de oxígeno del producto aumenta la utilidad del producto de reacción como un bio-aceite, es decir, una mayor proporción del producto de reacción está en una forma que es útil como un bio-aceite.

45 La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de bloques de un procedimiento 100 de pirólisis catalítica de biomasa de acuerdo con un aspecto de la presente descripción. Como se muestra en el mismo, se puede adaptar una unidad de preparación de biomasa 110 para preparar la biomasa bruta para el procedimiento de pirólisis, incluida la reducción de tamaño y el secado de la biomasa bruta según las especificaciones por lo demás descritas en el presente documento. La biomasa preparada puede suministrarse entonces como corriente 115 a una unidad 120 de pirólisis catalítica de biomasa en la que se puede llevar a cabo la reacción de pirólisis. Los productos de pirólisis como corriente 125 pueden a continuación suministrarse a una unidad 130 de separación de vapor/sólido donde los vapores de pirólisis como corriente 135 (que incluye las fracciones líquidas, si las hay) se separan y se envían a una unidad 140 de recolección de líquido/condensación de vapor, y los sólidos como corriente 137 (que incluye las fracciones de catalizador y de biomasa sólida) se envían a una unidad 150 de regeneración del catalizador. En la unidad de regeneración del catalizador, los sólidos de biomasa (p. ej., cenizas) pueden retirarse como corriente 155, y el catalizador como corriente 157 puede enviarse a una unidad de reducción 160 para preparar el catalizador para su reintroducción en la unidad de pirólisis catalítica de biomasa como corriente 165 de catalizador regenerado. El flujo de escape 159 también se puede retirar y puede comprender principalmente CO₂. En la unidad 140 de recolección de condensación de vapor/líquido, se forma un bio-aceite líquido y se envía como corriente 145 a un separador de líquidos 170 para separar el producto de bio-aceite como corriente 175 de agua y los otros componentes líquidos como corriente 177. Opcionalmente, de la unidad 140 de recolección de condensación de

vapor/líquido puede extraerse un gas de cola enriquecido en hidrógeno como corriente 147 y usarse como un agente reductor del catalizador y/o como gas portador. Dicho gas de cola puede introducirse directamente en la unidad de reducción del catalizador 160 o en una corriente de gas reductor 163 que entra en la unidad de reducción de catalizador 160.

5 De acuerdo con la invención, se podría usar cualquier tipo de reactor útil para llevar a cabo una reacción típica de pirólisis instantánea. Preferentemente, el reactor es uno que es adaptable al uso de un catalizador con las propiedades tratadas en este documento. Ejemplos no limitantes de reactores que podrían usarse en algunas realizaciones de la invención para eludir reactores de lecho fluido de burbujeo, reactores de lecho fluido circulante/de transporte, pirolizadores de cono giratorio, pirolizadores ablativos, reactores de pirólisis a vacío y reactores de barrena.

10 La Figura 2 muestra un diagrama de un sistema de reactor de transporte para la pirólisis catalítica de biomasa de acuerdo con un aspecto que se puede usar para llevar a cabo procedimientos como se describen en este documento. Como se ilustra, la biomasa preparada se suministra en la corriente 115 a un reactor y se combina opcionalmente con un gas portador. La biomasa entra específicamente en una zona de mezcla de la unidad 120 de pirólisis de biomasa (un reactor de tubo ascendente en la realización ejemplificada) desde donde es transportada a través de una sección ascendente del reactor. Un ejemplo de un material útil como gas portador de acuerdo con la invención es el gas nitrógeno. El gas portador se puede proporcionar a una velocidad suficiente en relación con el diámetro del reactor, de modo que la biomasa tenga un tiempo de residencia en la sección ascendente de aproximadamente 5 segundos o menos, aproximadamente 4 segundos o menos, aproximadamente 3 segundos o menos, aproximadamente 2 segundos o menos, o alrededor de 1 segundo o menos.

La biomasa que entra en el reactor de tubo ascendente entra en contacto con el catalizador en las condiciones de pirólisis deseadas, tales como la temperatura, el tiempo de residencia y la relación de catalizador a biomasa. En algunas realizaciones, la temperatura de pirólisis puede estar en el intervalo de aproximadamente 200°C a aproximadamente 900°C, aproximadamente 200°C a aproximadamente 700°C, aproximadamente 200°C a aproximadamente 600°C, aproximadamente 200°C a aproximadamente 550°C, aproximadamente 250°C a aproximadamente 500°C, o aproximadamente 300°C a aproximadamente 500°C. En realizaciones específicas, pueden ser beneficiosos intervalos de temperatura menores para minimizar los efectos térmicos indeseables, tales como el craqueo, y en tales realizaciones puede ser beneficioso el uso de catalizadores específicos. Por ejemplo, la reacción de la biomasa en presencia del catalizador se puede llevar a cabo a una temperatura de alrededor de 600°C o menos, alrededor de 550°C o menos, o alrededor de 500°C o menos. El tiempo de residencia en el reactor puede ser como se indicó anteriormente y, específicamente, puede ser de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 5 segundos, de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 4 segundos, de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 3 segundos, o aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 2 segundos.

35 En realizaciones específicas, la reacción de pirólisis se puede llevar a cabo a presión ambiente. En otras realizaciones, la reacción se puede llevar a cabo a una mayor presión, tal como hasta una presión de aproximadamente 3,5 MPa (35 bar). En otras realizaciones, la presión de reacción puede ser de aproximadamente de la presión ambiente a aproximadamente 2,5 MPa (25 bar), de aproximadamente la presión ambiente a aproximadamente 2,0 MPa (20 bar), o aproximadamente de la presión ambiente a aproximadamente 1,0 MPa (10 bar).

La combinación del sistema catalítico específico y de las condiciones de pirólisis deseadas se adaptan para proporcionar un procedimiento robusto e integrado que logre los cortos tiempos de residencia descritos en este documento y las altas velocidades de transferencia de calor necesarias para maximizar el rendimiento de bio-aceite líquido al tiempo que optimiza la integración del proceso para mantener la actividad del catalizador por regeneración continua. Los catalizadores utilizados en esta invención pueden ser cualquiera de los catalizadores útiles para extraer oxígeno selectivamente durante la pirólisis de la biomasa. Por ejemplo, los catalizadores pueden comprender un elemento metálico o compuesto útil para eliminar el oxígeno de un sistema fluido y fijar el oxígeno como un óxido metálico. Esto contrasta con los métodos convencionales para la eliminación de oxígeno (es decir, la eliminación como H₂O, CO y CO₂) y, por lo tanto, la presente invención permite mantener una alta eficiencia de carbono. Los catalizadores de la invención también tienen preferiblemente una actividad suficientemente alta para promover la pirólisis a baja temperatura, lo cual puede minimizar el craqueo térmico de los productos de reacción. Los catalizadores multifuncionales son útiles para promover las reacciones de condensación de hidrocarburos. El tipo de reactor utilizado puede ser importante para proporcionar tiempos de residencia adecuados para limitar la exposición térmica y maximizar el tiempo de contacto vapor/catalizador para la eliminación de oxígeno.

55 El catalizador puede regenerarse en la unidad o sección 150 de regeneración del catalizador, como se muestra en la FIG. 1 y la FIG. 2. El reactor de regeneración puede ser, por ejemplo, un lecho fluido burbujeante. En el reactor de regeneración se puede inyectar aire, vapor de agua o una combinación de aire y vapor de agua, con y sin un componente tipo gas inerte, tal como nitrógeno y/o dióxido de carbono, para hacer fluido el lecho del catalizador, oxidar cualquier carbón que se arrastre, y regenerar el catalizador oxidando el carbono (p. ej., coque) de la superficie. La oxidación exotérmica del carbono también puede impartir calor a los sólidos del catalizador para impulsar las reacciones endotérmicas de pirólisis de la biomasa a medida que el catalizador se recircula de nuevo a

la zona de mezcla. Puede que no se requiera ningún combustible adicional para impulsar el proceso. Todo el calor requerido para la pirólisis catalítica de la biomasa se puede obtener a partir de la oxidación del carbón y el coque, si se desea.

5 La pirólisis catalítica de acuerdo con la descripción puede proporcionar una despolimerización y fragmentación más selectiva de los componentes celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa a temperaturas más bajas. Esta combinación de selectividad y temperaturas más bajas puede ser útil para aumentar el rendimiento de bio-aceite de la reacción de pirólisis.

10 Como ya se describió anteriormente con mayor detalle, los métodos conocidos para eliminar el oxígeno de los vapores de pirólisis de biomasa han incluido el craqueo sobre catalizadores ácidos y el hidrotatamiento sobre catalizadores convencionales de hidrodesulfuración (HDS). Sin embargo, tales tecnologías sacrifican el hidrógeno y el carbono para eliminar el oxígeno en forma de agua y óxidos de carbono. Como se señaló anteriormente, esto reduce la eficiencia de la conversión del carbono y, por lo tanto, reduce la cantidad total de biocombustible que se forma. En contraste, el catalizador específico utilizado de acuerdo con la presente descripción es uno que elimina el oxígeno selectivamente durante la pirólisis de la biomasa, controla la pirólisis de la biomasa para inhibir la formación de carbón mediante la escisión de enlaces específicos en la celulosa, hemicelulosa y lignina, y promueve las reacciones de condensación de hidrocarburos.

15 Los catalizadores utilizados de acuerdo con la descripción pueden eliminar el oxígeno selectivamente a través de dos etapas simultáneas: 1) desoxigenación directa sobre un catalizador tipo óxido metálico reducido o metal soportado con estados de valencia variables; y 2) desoxigenación indirecta que utiliza la producción catalítica de hidrógeno para la hidrodesoxigenación *in situ*. Las reacciones generales que se cree que ocurren se ilustran esquemáticamente en la FIG. 3, en donde M es una especie de metal como se describe en el presente documento. Las reacciones específicas para un catalizador basado en óxido de hierro se muestran en la Tabla 2. A la luz de esta descripción se pueden realizar reacciones similares con otros óxidos metálicos.

Tabla 2

<p>Regeneración</p> $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Desoxigenación (directa)</p> $3\text{FeO} + \text{ROH} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$
<p>Regeneración</p> $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Desoxigenación (indirecta)</p> $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ $\text{ROH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Global</p> $\text{FeO} + \text{ROH} \rightarrow \text{RH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$

25 En realizaciones específicas, el catalizador utilizado en la presente descripción puede ser un catalizador que contiene hierro, tal como un material tipo óxido de hierro. Los materiales basados en óxido de hierro pueden ser particularmente útiles debido a la capacidad de ser continuamente regenerados como parte del ciclo de pirólisis. Por ejemplo, el FeO puede reaccionar con el oxígeno durante la pirólisis para formar Fe₃O₄. En este estado, el catalizador puede reducirse a FeO antes de ser reciclado al reactor para una reacción adicional. Por lo tanto, la invención incluye un ciclo de regeneración del catalizador, en donde un catalizador oxidado se retira del reactor, se regenera y se reduce antes de ser introducido nuevamente en el reactor. Muchas formulaciones de catalizadores pueden proporcionar productividad de hidrógeno y una vida útil prolongada a través de ciclos repetidos de oxidación/reducción. Se cree que estos materiales pueden actuar como un catalizador bifuncional para convertir el vapor de agua formado durante la pirólisis de la biomasa en hidrógeno para proporcionar un ambiente reactivo para la hidrodesoxigenación y también puede eliminar el oxígeno de los vapores de pirólisis de la biomasa sin eliminar el carbono.

La materia objeto ahora descrita surge, en parte, del reconocimiento de combinaciones específicas de reacciones que pueden lograrse cuando se proporcionan las condiciones de pirólisis correctas mientras el material de partida procedente de biomasa se hace reaccionar en presencia de un catalizador como se describe en este documento. Se ha encontrado que los ácidos sólidos son beneficiosos cuando se incorporan al sistema de pirólisis. Por ejemplo, los ácidos débiles (tales como los materiales de sílice-alúmina) pueden funcionar para catalizar la deshidratación y la descarboxilación de los productos de pirólisis, y los ácidos fuertes (tales como las zeolitas de tipo MFI) pueden funcionar para catalizar la alquilación, la isomerización y la coquización. Además, se cree que el bucle redox ilustrado en la FIG. 3, en donde los metales de transición y los óxidos se ciclan continuamente, es un enfoque novedoso para la pirólisis de la biomasa y proporciona una ventana operativa termoquímicamente favorable. Aún más, se ha encontrado que la adición al proceso de componentes de hidrogenólisis/hidrogenación permite el consumo *in situ* de H₂ para ayudar a la desoxigenación.

En realizaciones específicas, el catalizador puede ser un material bifuncional basado en óxido de hierro, tal como se describió anteriormente, que está soportado en un material resistente a la abrasión, tal como una zeolita o cualquier material que funcione de manera similar, o puede ser un material multifuncional adicional. Como se señaló anteriormente, la elección del material soporte puede afectar los tipos de reacciones que ocurren durante la pirólisis (es decir, elegir un material soporte ácido débil frente a un material soporte ácido fuerte). Por lo tanto, otro ejemplo de un material que podría ser un soporte útil de acuerdo con la invención es un material que comprende alúmina sola o en combinación con sílice. Por supuesto, también podrían usarse otros catalizadores, soportes y combinaciones de catalizador/soporte que podrían verse en base a la descripción proporcionada en este documento y se incluyen expresamente en la presente descripción.

En la FIG. 4 se muestra un análisis termodinámico de otros materiales tipo óxidos metálicos que se pueden usar de acuerdo con algunas realizaciones de la presente descripción, la cual ilustra específicamente el efecto de varios catalizadores metálicos utilizados para la desoxigenación del fenol en benceno (es decir, un ejemplo de la conversión de ROH en RH, como se muestra en la Tabla 2). La línea discontinua horizontal de la FIG. 4 proporciona una indicación aproximada de las condiciones por encima de las cuales solo se produce la desoxigenación directa y por debajo de las cuales se producen tanto la desoxigenación directa como la desoxigenación indirecta. Las temperaturas ilustradas en el gráfico proporcionan una realización ejemplo del intervalo de temperaturas en el que se produce la pirólisis.

El gráfico de la FIG. 4 muestra la relación entre la temperatura de reacción y Delta G (ΔG), o el cambio de la energía libre de Gibbs en el sistema. Se muestra que varias especies de metales o de óxidos metálicos son útiles para la desoxigenación por reacción directa (por ejemplo, Co, Ni, CoO y Mn) en el intervalo preferido de temperatura de pirólisis. De los materiales analizados, Fe, FeO y Sn demostraron ser útiles tanto para la desoxigenación directa (es decir, la reacción con el metal) como la desoxigenación indirecta (es decir, la reacción con hidrógeno producida por la reacción del metal con vapor de agua en el sistema). Esto ilustra que los catalizadores metálicos que tienen una $\Delta G(T)$ negativa para ambas etapas del ciclo redox (oxidación y reducción del metal) pueden ser útiles como materiales catalizadores de acuerdo con la presente descripción.

Preferiblemente, los catalizadores útiles tendrán una ΔG que es menor que aproximadamente -67 KJ/mol en el intervalo de temperaturas de pirólisis, ya que tales catalizadores pueden proporcionar tanto la desoxigenación directa como la indirecta. Ejemplos específicos de metales que podrían usarse en catalizadores de acuerdo con la presente descripción incluyen manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, circonio, molibdeno, paladio, estaño, platino, combinaciones de los mismos, óxidos de los mismos y sales de los mismos. En realizaciones preferidas, un catalizador útil puede comprender óxido de hierro o un óxido bimetálico de hierro y estaño. En realizaciones adicionales, el catalizador puede comprender una mezcla de óxido de hierro y un promotor tipo óxido metálico adicional (es decir, un óxido metálico que aumenta la velocidad de reacción o mejora la selectividad del producto). Los promotores tipo óxidos metálicos útiles pueden incluir CrO₃, NiO, MnO, CoO y MoO. Ejemplos de catalizadores específicos basados en hierro que se pueden usar de acuerdo con la invención se proporcionan en la Patente de EE.UU. No. 7.259.286, cuya descripción se incorpora a este documento por referencia en su totalidad. El uso de tales catalizadores bifuncionales es beneficioso porque pueden funcionar para convertir el vapor de agua formado durante la pirólisis de la biomasa en hidrógeno para proporcionar un entorno reactivo para la hidrodeseoxigenación y pueden eliminar el oxígeno de los vapores de pirólisis de la biomasa sin eliminar el carbono. Otros catalizadores útiles se describen en las Solicitud de Patente de EE.UU. No. 61/733.142, registrada el 4 de diciembre de 2012, cuya descripción se incorpora a este documento en su totalidad por referencia.

La cantidad de material catalizador circulada a través del procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa puede estar basada en la cantidad de biomasa tratada por el sistema. La cantidad de catalizador sólido que se usa puede ser una cantidad útil para proporcionar el calor necesario de pirólisis y para controlar catalíticamente la química de la fase de vapor, como se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, la cantidad de catalizador sólido utilizada (basada en el peso del elemento o compuesto metálico separado de cualquier soporte) puede ser tal que la relación de catalizador a biomasa esté en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1 (basada en la masa). En otras realizaciones, la relación de catalizador a cantidad de biomasa tratada puede ser de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 75:1 o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 50:1.

A medida que la biomasa y el catalizador reaccionan y se mueven a través del reactor, se cree que se producen

varios mecanismos de reacción, que incluyen, pero no se limitan a, la reacción de hierro con vapor agua, la reacción de desplazamiento agua-gas, la desoxigenación catalítica de los vapores de pirólisis de la biomasa y la hidrodeshoxigenación de los vapores de la pirólisis de biomasa. La desactivación del catalizador también puede ocurrir durante la reacción que surge de la deposición del carbono en la superficie del catalizador. Con referencia de nuevo a la FIG. 2, la corriente 125 que sale del reactor 120 (es decir, que comprende sólidos circulantes, vapores y gases) se transfiere a la unidad de separación 130 (en la realización ejemplificada, un separador tipo ciclón) que se usa para separar los sólidos (por ejemplo, catalizador agotado y carbón) que salen como corriente 137 de los vapores y los gases que salen como corriente 135.

El catalizador utilizado de acuerdo con la presente descripción es un catalizador regenerable. Cuando el catalizador se desactiva al menos parcialmente, el catalizador utilizado en la invención se regenera al estado activo (por ej., mediante la eliminación de depósitos, tales como el carbono). Para este fin, es preferible que el catalizador se forme de un material tal que el catalizador sea insensible a la presencia de materiales que pueden conducir a la desactivación del catalizador, tal como la ceniza. La regeneración del catalizador se relaciona más particularmente con el procedimiento descrito anteriormente en el que el catalizador, que se ha oxidado mientras cataliza la reacción de pirólisis, se procesa adicionalmente para reducir el material al estado activo para su reutilización en la reacción de pirólisis.

Después de la separación, los sólidos que salen del separador 130 en la corriente 137 se recogen en un tubo vertical (no se muestra en la FIG. 2) y fluyen al reactor regenerador 150. El aire, el vapor de agua o una mezcla de los mismos se introducen en el regenerador como corriente 151 para oxidar cualquier carbón y coque procedente de biomasa que se deposite en la superficie del catalizador. Los productos principales del regenerador son el CO₂ (que sale con la corriente de escape 159) y el calor transmitido al catalizador regenerado que sale en la corriente 157. El CO₂ se puede recoger y separar para otro uso o para su secuestro.

En la realización ilustrada en la FIG. 2, el catalizador caliente que sale del regenerador en la corriente 157 se transfiere a través de un pie en J 158 a una zona o unidad de reducción 160 ubicada aguas arriba del reactor 120 de tubo ascendente. En otras realizaciones, otras configuraciones o componentes adecuados para la transferencia de catalizador entre el regenerador y la zona de reducción incluyen, pero no se limitan a, válvulas L, pie Y, macetas de sellado y similares. En la zona de reducción, el catalizador se reduce recirculando una fracción de la corriente 147 de gas de cola que sale del sistema o unidad de condensación 140 (que se describe a continuación). Estos gases son forzados a través de un soplante 180 y pasan como corriente reductora 163 a la zona de reducción 160 junto con gas portador adicional (por ej., CO y H₂) en la corriente 161, donde el catalizador vuelve a su estado reactivo con el oxígeno. La combinación de gases y catalizador se mueve a través de la zona de reducción 160 y regresa al reactor 120 de tubo ascendente, preferiblemente con una producción suficientemente alta para transportar los sólidos a lo largo de la longitud del reactor a alta velocidad para lograr la rápida transferencia de calor y el corto tiempo de residencia de pirólisis deseados.

Volviendo al separador tipo ciclón 130, la mezcla de vapores de pirólisis (en la fase gaseosa) y los gases que se separaron de la fracción de sólidos inmediatamente aguas abajo del reactor 120 se transfieren a un sistema o unidad de condensación 140 donde los vapores son condensados a un líquido. (corriente 145) que contiene típicamente una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa puede ser predominantemente agua (por ej., aproximadamente 40% a aproximadamente 99% de agua) con materiales orgánicos solubles en agua tales como ácidos (por ej., ácido acético), fenoles y anhídrido-azúcares no convertidos. La fase orgánica típicamente tiene un contenido de oxígeno mucho más bajo que la fase acuosa rica en agua y diferentes propiedades físicas como densidad, polaridad y/u otras propiedades. Las dos fases son separadas físicamente (véase la unidad 170 en la FIG. 1), tal como por procedimientos de separación conocidos, y el bio-aceite rico en hidrocarburos se recoge en la salida (corriente 175 en la FIG. 1).

También sale del sistema de condensación y de la recogida de productos una fracción de los gases reductores permanentes (es decir, los gases de la cola de la corriente 147), tal como el monóxido de carbono. El gas de cola de la pirólisis catalítica que sale del sistema de condensación (véase la FIG. 1) se puede usar para la producción de calor y energía en base a su poder calorífico, pero también se puede usar para reducir el catalizador regenerado. El hidrógeno y el monóxido de carbono son agentes reductores efectivos. Los catalizadores específicos pueden promover la reacción de desplazamiento agua-gas que da lugar a un gas de cola de la pirólisis catalítica que es rico en hidrógeno. Esto también es ventajoso para la regeneración del catalizador. Por lo tanto, la materia objeto ahora descrita es particularmente beneficiosa al proporcionar el uso de gas de cola reciclado o hidrógeno de entrada para reducir un catalizador tipo óxido metálico antes de que se recircule a la zona de mezcla. Al menos una porción de los gases se puede purgar del sistema (véase la corriente 149 en la FIG. 2).

Por supuesto, se entiende que los sistemas descritos en relación con la FIG. 1 y la FIG. 2 se proporcionan simplemente como un ejemplo de un sistema de pirólisis catalítica de la biomasa que se puede usar de acuerdo con la invención. Se pueden usar otros sistemas similares. Del mismo modo, los componentes individuales del sistema descrito pueden reemplazarse con otros medios adecuados para proporcionar la misma función o similar.

Se puede entender que la presente descripción proporciona un procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa que comprende hacer reaccionar un material de partida procedente de biomasa en condiciones de pirólisis en presencia

de un catalizador para formar un bio-aceite. Específicamente, el bio-aceite formado puede tener un contenido de oxígeno, como por lo demás se describe en la presente memoria. El bio-aceite puede estar presente en una fase de vapor y/o gas y puede condensarse a una fase líquida después de la reacción de pirólisis. El proceso de pirólisis catalítica de biomasa se puede definir como que comprende formar una corriente que comprenda un producto de reacción que contiene bio-aceite y un catalizador. El catalizador puede separarse del producto de reacción que contiene bio-aceite, y dicha separación puede incluir además la separación de cualquier componente sólido del producto de reacción que contiene bio-oil. Por lo tanto, el método para formar un bio-aceite puede comprender separar del producto de reacción que contiene bio-aceite cualquier material que no sea líquido en condiciones ambientales. El método también comprende regenerar el catalizador y reciclar el catalizador nuevamente a la reacción de pirólisis catalítica de biomasa. El método también puede comprender separar del producto de reacción que contiene bio-aceite cualquier material que sea un gas en condiciones ambientales.

De manera beneficiosa, el bio-aceite producido por el procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa de la invención se puede utilizar directamente como materia prima de refinería. Como tal, el producto de bio-aceite se puede mezclar en cualquier proporción con petróleo crudo y asimismo se puede usar como materia prima de refinería.

15 Experimental

La materia objeto ahora descrita se ilustra más completamente mediante los siguientes ejemplos, que se exponen para ilustrar la materia objeto ahora descrita y proporcionan una divulgación completa, y no deben interpretarse como limitantes de la misma.

Ejemplo 1

20 Desoxigenación de vapores de pirólisis

Para ilustrar la efectividad de los catalizadores basados en óxidos metálicos para la desoxigenación de los vapores de pirólisis de biomasa, se introdujo guayacol (2-metoxi-fenol) en un microrreactor de lecho fijo empaquetado con un catalizador de óxido de hierro reducido. Los catalizadores de óxido de hierro se redujeron a 500°C en hidrógeno al 50% durante una hora antes del ensayo. Las reacciones se llevaron a cabo a 400-500°C con una LHSV de 0.15 h⁻¹, como gas portador se utilizó nitrógeno con un caudal de 90 cm³/min con un flujo de 10 cm³/min de argón como gas trazador. Los productos de los reactores se analizaron utilizando un analizador de gases residuales en línea con un espectrómetro de masas. Las principales especies identificadas en la desoxigenación del guaiacol se dan en la Tabla 3.

Tabla 3

Temp. (°C)	Conv. (%)	Principales productos (% en peso)									
		Benceno	Tolueno	Fenol	Cresol	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	CH ₄	Coque
400	48,6	0,3	0,9	3,1	2,0	1,8	6,6	11,5	0,0	0,4	22,1
450	73,7	0,6	1,0	12,4	3,4	5,6	9,6	14,8	0,1	1,2	25,1
500	98	1,7	0,6	25,3	4,7	6,0	14,9	16,2	0,2	2,2	26,1

30 Eliminar el grupo metoxi del guayacol es la ruta de desoxigenación más fácil. La detección de alquifenoles en el producto indica que el oxígeno puede eliminarse del guayacol utilizando catalizadores basados en óxido de hierro sin perder carbono (abstracción de oxígeno). La formación de cresol puede haber resultado de la alquilación del fenol por radicales metilo y otros grupos alquilo generados cuando se elimina el grupo metoxi.

35 La temperatura de reacción tuvo un efecto significativo sobre la conversión de guayacol y la distribución de productos desoxigenados. La conversión aumentó del 49% (a 400°C) al 98% (a 500°C). El contenido de agua del producto también aumentó con el aumento de la temperatura, lo que indica que la actividad de deshidratación del catalizador aumenta con la temperatura. El fenol es un producto principal a todas las temperaturas de reacción, junto con otros productos desoxigenados.

40 Ejemplo 2

Desoxigenación catalítica de vapores de pirólisis derivados de la biomasa

45 Se usó una unidad de pirólisis a escala de banco (pequeña escala) para evaluar la desoxigenación catalítica con vapores de pirólisis reales derivados de biomasa de una variedad de materias primas. La unidad tenía una capacidad de tratamiento máxima de ~ 500 g/h de biomasa pulverizada (tamaño de partícula de 212-500 µm) medida a través de un alimentador de biomasa de doble husillo. La velocidad del primer husillo se ajustó para medir la carga de alimentación a un segundo husillo que transfería la alimentación a la entrada del reactor.

5 La alimentación de biomasa caía en un eductor a través de un tubo de acero inoxidable de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro. Una corriente de nitrógeno seco precalentado pasaba a través del eductor, transportando neumáticamente la materia prima de biomasa hacia y a través de la sección de pirólisis de flujo arrastrado (un tubo de acero inoxidable de 5,18 m (17 pies), 0,952 cm (3/8") de diámetro enrollado en una bobina de 0,915 m (3 pies) de alto) colocado dentro de un horno de tres zonas con una temperatura máxima de 1.200°C. La velocidad del gas fue ajustable entre 1,525 y 12,2 m/s (5-40 pies/s) cambiando el caudal del gas portador nitrógeno. El tiempo de residencia de la biomasa a través del sistema en condiciones normales de operación fue de aproximadamente 0,5-2 segundos.

10 El gas portador, los vapores de pirólisis de biomasa y la biomasa no convertida, el carbón y las cenizas salieron por el fondo de la sección calentada hacia un ciclón calentado para la separación de las partículas. El ciclón tenía una longitud de 20,32 cm (8 pulgadas) con un depósito de 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro por 10,16 cm (4 pulgadas) de longitud diseñado para eliminar partículas $\geq 10 \mu\text{m}$ con una eficiencia superior al 90%. Las partículas de carbón se enfriaron y se recogieron para su análisis.

15 Aguas abajo del ciclón había un reactor de catalizador de lecho fijo de 2,54 cm (1 pulgada) de diámetro y un sistema de condensación. El condensador era un diseño de intercambiador de calor de carcasa y tubos con un diámetro de 5,08 cm (2 pulgadas), un tubo interior de 91,44 cm (36 pulgadas) de longitud rodeado por una carcasa cilíndrica de acero inoxidable de 7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro. Los bio-aceites condensados se recogieron a la salida del condensador en una botella de vidrio enfriada en hielo seco. Los aerosoles y vapores no condensados salieron del condensador y se introdujeron en un burbujeador, también enfriado en hielo seco. Los productos condensados recogidos en estos dos recipientes fueron mezclados y analizados. Para medir los gases de productos permanentes se utilizó un microGC en línea. Se extrajo una muestra de gas a través de un filtro, se secó y se inyectó en las cuatro columnas del GC. Los gases permanentes, hasta hidrocarburos C6, se midieron en ciclos de 3 minutos. Se introdujo argón en el gas portador y se usó como un estándar interno para determinar la cantidad de productos producidos en fase gaseosa.

25 Se produjo un aceite biológico de base (no catalizado) a partir de la pirólisis de roble blanco a 500°C con un tiempo de residencia de 0,75 segundos en el reactor de pirólisis y separación del carbón en el ciclón. Las características físicas y químicas de la materia prima de roble blanco, el bio-aceite de base y el carbono de base se presentan a continuación en la Tabla 4. El alto contenido de carbono fijado y el bajo contenido de oxígeno del carbón de base indica una pirólisis casi completa. Como se esperaba, los análisis elementales del bio-aceite de base y de la materia prima de roble blanco son similares.

Tabla 4

	Bio-aceite base	Biomasa (roble blanco)	Carbón base
Análisis inmediato (% en peso)			
Materia volátil	89,13	77,80	25,50
Carbono fijado	10,92	18,06	68,02
Cenizas	0,05	0,38	4,22
Poder calorífico superior (kJ/kg)	16473 KJ/kg (7082 BTU/lb)	18468 KJ/kg (7940 BTU/lb)	27824 KJ/kg (11962 BTU/lb)
Análisis elemental (% en peso)			
Carbono	41,17	47,95	75,37
Hidrógeno	7,48	6,06	3,25
Oxígeno (por diferencia)	51,19	45,50	16,88
Nitrógeno	0,09	0,10	0,26
Azufre	0,01	0,01	0,02
Cenizas	0,05	0,38	4,22

35 El catalizador basado en Fe también se probó en el reactor de pirólisis a escala de banco para determinar su capacidad para desoxigenar los vapores de pirólisis reales. Antes de las pruebas de pirólisis, el catalizador se redujo en una corriente de H₂ 5%/N₂ resto hasta 100% durante dos horas a 500°C en un reactor de lecho fijo ubicado en el sistema de pirólisis aguas abajo del ciclón. Después de la reducción del catalizador, la temperatura en el reactor de lecho fijo se redujo a 450°C. Las condiciones de pirólisis fueron idénticas a las utilizadas para producir el bio-aceite de base a partir de la materia prima de roble blanco. La pirólisis catalítica de los vapores de pirólisis de la biomasa se logró durante 30 minutos. Se alimentaron 39,4 g de biomasa al sistema de pirólisis y se recogieron 10,0 g de bio-

crudo y 4 g de carbón. El cierre del balance de masa para este ensayo fue de 79,4% en peso. El rendimiento de gases durante la pirólisis catalítica fue más que 3 veces mayor en comparación con la producción de bio-aceite de base. Se produjo casi 16 veces más H₂ durante la pirólisis catalítica en comparación con la pirólisis no catalítica, mientras que la concentración de CO no se modificó.

- 5 El análisis elemental del aceite mejorado catalíticamente se da en la Tabla 5. Se observó una reducción significativa del contenido de oxígeno para el aceite de pirólisis modificado con el catalizador basado en Fe en comparación con el bio-aceite estándar. El contenido de cenizas del aceite de calidad mejorado fue inusualmente alto en comparación con el bio-aceite de base. La alta carga de sólidos del bio-crudo es probablemente el resultado del arrastre del catalizador desde el reactor de lecho fijo ubicado aguas arriba del tren de condensación. El análisis elemental del
- 10 bio-aceite de calidad mejorada catalíticamente se volvió a normalizó asumiendo que el contenido de cenizas era igual al contenido de cenizas medido para el bio-aceite de base. Estos resultados sugieren que el contenido de oxígeno del bio-aceite puede reducirse sustancialmente, en aproximadamente un 350%, utilizando un catalizador basado en óxido de hierro.

Tabla 5

Análisis elemental (% en peso)	Bio-aceite de calidad catalíticamente mejorada	Bio-aceite de calidad catalíticamente mejorada (normalizado)
Carbono	48,4	74,99
Hidrógeno	6,62	10,26
Oxígeno (por diferencia)	9,26	14,36
Nitrógeno	0,11	0,17
Azufre	0,09	0,14
Cenizas	35,55	0,05

15

Ejemplo 3

Se preparó un catalizador basado en hierro adecuado para la pirólisis catalítica rápida de biomasa según la descripción. En esta realización, la preparación del catalizador se llevó a cabo mediante la síntesis de un precursor del catalizador, el secado del precursor del catalizador por atomización y calcinación.

- 20 El precursor del catalizador se preparó por coprecipitación a un pH constante de 6,2 utilizando una disolución 1,0 M que contenía Fe(NO₃)₃·9H₂O y Cu(NO₃)₂·2,5H₂O en la proporción atómica Fe/Cu deseada, que se precipitó agregando una disolución acuosa de hidróxido de amonio. El precipitado resultante se filtró a continuación y se lavó tres veces con agua desionizada. El promotor de potasio se añadió al precipitado de Fe/Cu resuspendido y no
- 25 secado como una disolución acuosa de KHCO₃. Este precursor de catalizador se suspendió a continuación con una disolución de ácido polisilícico en una relación eficaz para producir una composición catalítica final que tenía un 10% en peso de SiO₂. El pH de la suspensión fue 6,4. Se añadió ácido nítrico a la suspensión para reducir el pH a 1,5. Para secar por atomización la suspensión se usó un secador por atomización Niro Inc. con un diámetro de 0,915 m (3 pies) y una altura de 1,83 m (6 pies). Finalmente, el catalizador secado por atomización se calcinó en una atmósfera que contenía oxígeno durante 5 horas a 300°C.
- 30 Muchas modificaciones y otras realizaciones de la invención vendrán a la mente de un experto en la técnica a la que pertenece la invención que tiene el beneficio de las enseñanzas presentadas en las descripciones precedentes y los dibujos asociados.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de pirólisis catalítica de biomasa, que comprende:
introducir un catalizador en un estado reducido en un reactor;
5 alimentar al reactor un material de partida procedente de biomasa donde el material de partida procedente de biomasa se somete a condiciones de pirólisis en presencia del catalizador en el estado reducido para eliminar el oxígeno del material de partida procedente de biomasa, formar una corriente que comprende un producto de pirólisis y convertir al menos una porción del catalizador en un estado oxidado, en donde el catalizador está adaptado para controlar la pirólisis de la biomasa para inhibir la formación de carbón, teniendo como diana la escisión de enlaces específicos en la celulosa, hemicelulosa y lignina, y promueve reacciones de condensación de hidrocarburos;
10 transferir la corriente de producto de pirólisis a un separador;
separar el producto de pirólisis en una fracción de vapor y gas y una fracción de sólidos que comprende los sólidos producto de la pirólisis y el catalizador;
15 regenerar el catalizador sometiendo el catalizador a condiciones en las que el catalizador se convierte de nuevo al estado reducido; y
reciclar al menos una porción del catalizador así regenerado al reactor de pirólisis;
en donde el proceso exhibe una eficiencia de conversión de carbono de 20% o mayor en peso.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de partida procedente de biomasa comprende un material lignocelulósico.
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de partida procedente de biomasa se transforma en partículas con un tamaño promedio de partícula de 25 mm o menos, particularmente en el que el material de partida procedente de biomasa tiene un tamaño promedio de partícula de 0,1 mm a 25 mm.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador es uno o más de:
regenerable;
25 insensible a las cenizas presentes en la biomasa o formadas en dicho procedimiento de pirólisis;
un catalizador bifuncional;
un óxido de hierro; y
un óxido mixto de metales.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador es un óxido mixto de metales que comprende una mezcla de óxido de hierro y óxido de estaño o que comprende una mezcla de óxido de hierro y un promotor tipo óxido metálico, particularmente en donde el promotor se selecciona del grupo que consiste en óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de manganeso, óxido de cobalto, óxido de molibdeno, y combinaciones de los mismos.
6. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador es un catalizador bifuncional que incluye un componente que utiliza hidrógeno enlazado en el agua como un reactivo de desoxigenación.
- 35 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende un catalizador tipo óxido de metal reducido o metal soportado con estados variables de valencia.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que uno o más:
del material de partida procedente de biomasa se alimenta al reactor sin premezclarlo con el catalizador;
40 del material de partida procedente de biomasa se alimenta al reactor sin premezclarlo con un medio de transferencia de calor; y
dicha reacción se lleva a cabo en un reactor de transporte, particularmente donde el material de partida procedente de biomasa se transporta a través del reactor a una velocidad tal que el tiempo de residencia es de 5 segundos o menos.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura de 200°C a 700°C, o en el que dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura de 550°C o menos.
- 45

10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador y el material de partida procedente de biomasa se proporcionan en una relación de 1:1 a 100:1, basada en masa; o en el que dicha reacción se lleva a cabo a una presión de hasta 2,5 MPa (25 bar), particularmente en el que dicha reacción se lleva a cabo a aproximadamente la presión ambiente.
- 5 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha reacción comprende la eliminación selectiva del oxígeno del material de partida procedente de biomasa vía uno o ambos métodos de desoxigenación catalítica directa y desoxigenación indirecta a través de la producción catalítica de hidrógeno e hidrodesoxigenación *in situ*.
- 10 12. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fracción de vapor y gas se transfiere a un condensador en el que un producto líquido se separa de una fracción gaseosa, particularmente en el que el producto líquido se separa en una fase acuosa y un bio-aceite, y más particularmente en donde el bio-aceite tiene un contenido de oxígeno de 1% a 25% en peso en base seca basado en el peso total del bio-aceite.
13. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento exhibe una eficiencia de conversión de carbono de 20% a 65% en peso.
- 15 14. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende aislar una fracción de bio-aceite del producto de pirólisis.

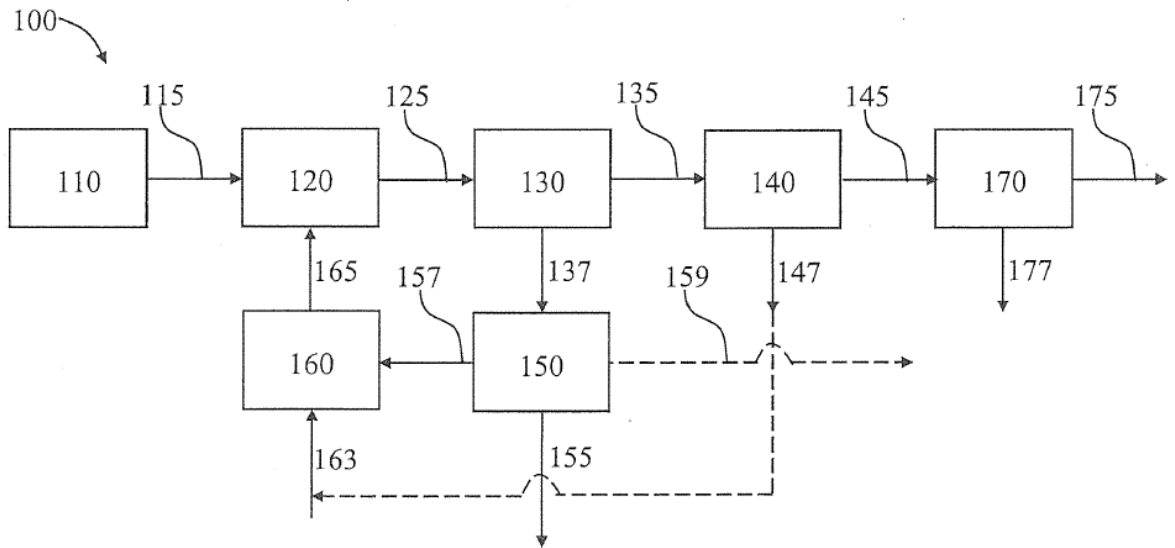


FIG. 1

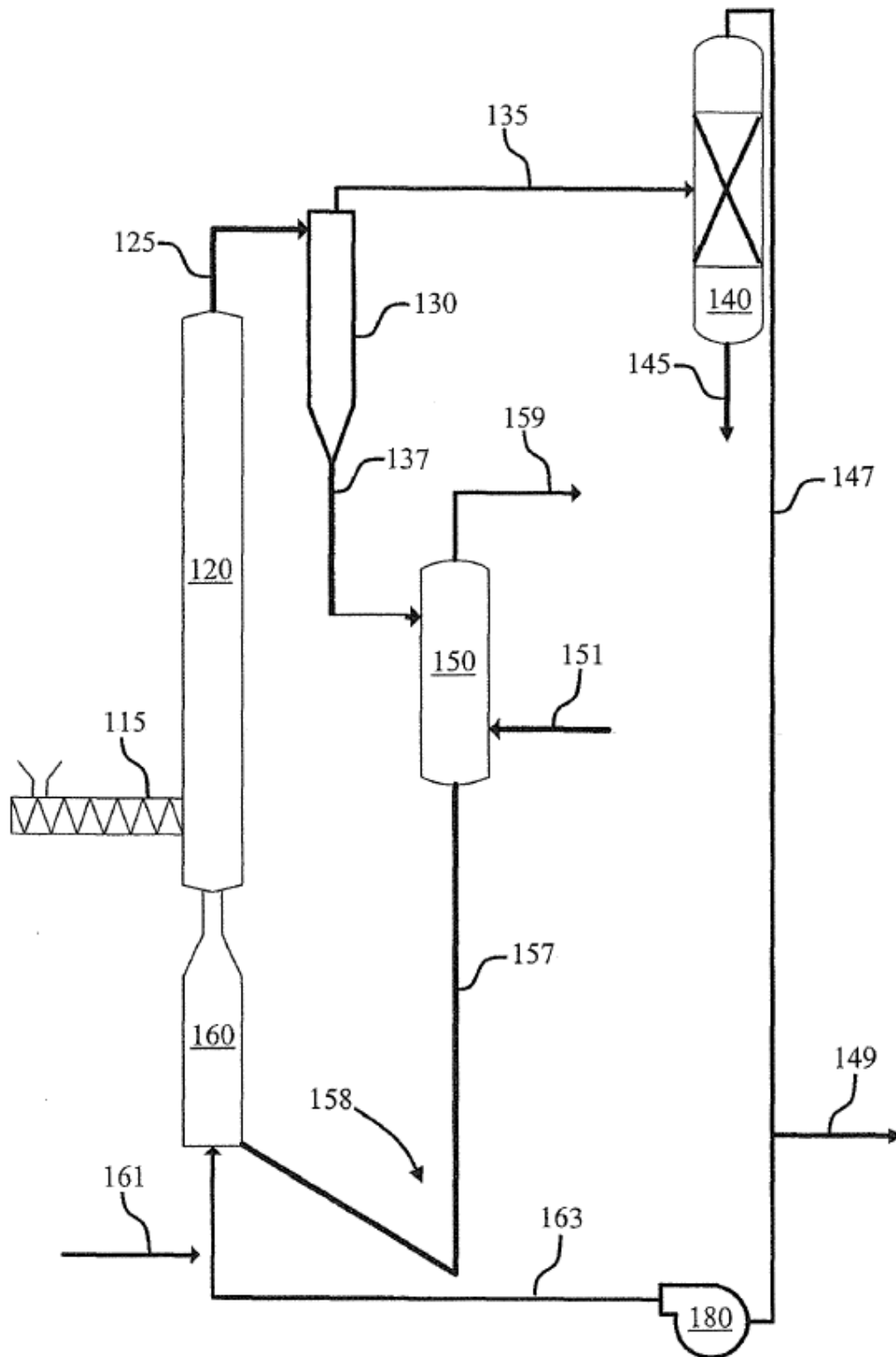


FIG. 2

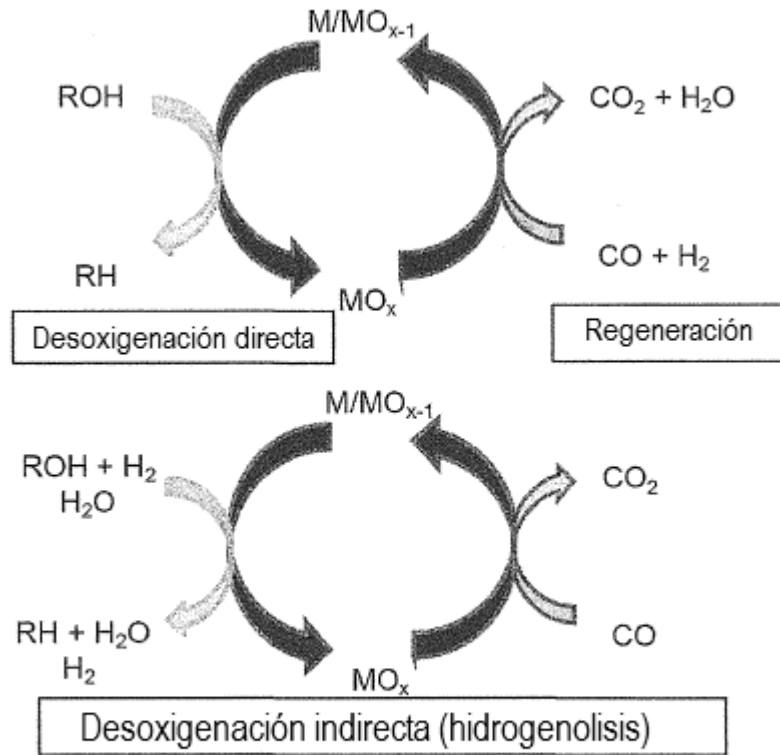


FIG. 3

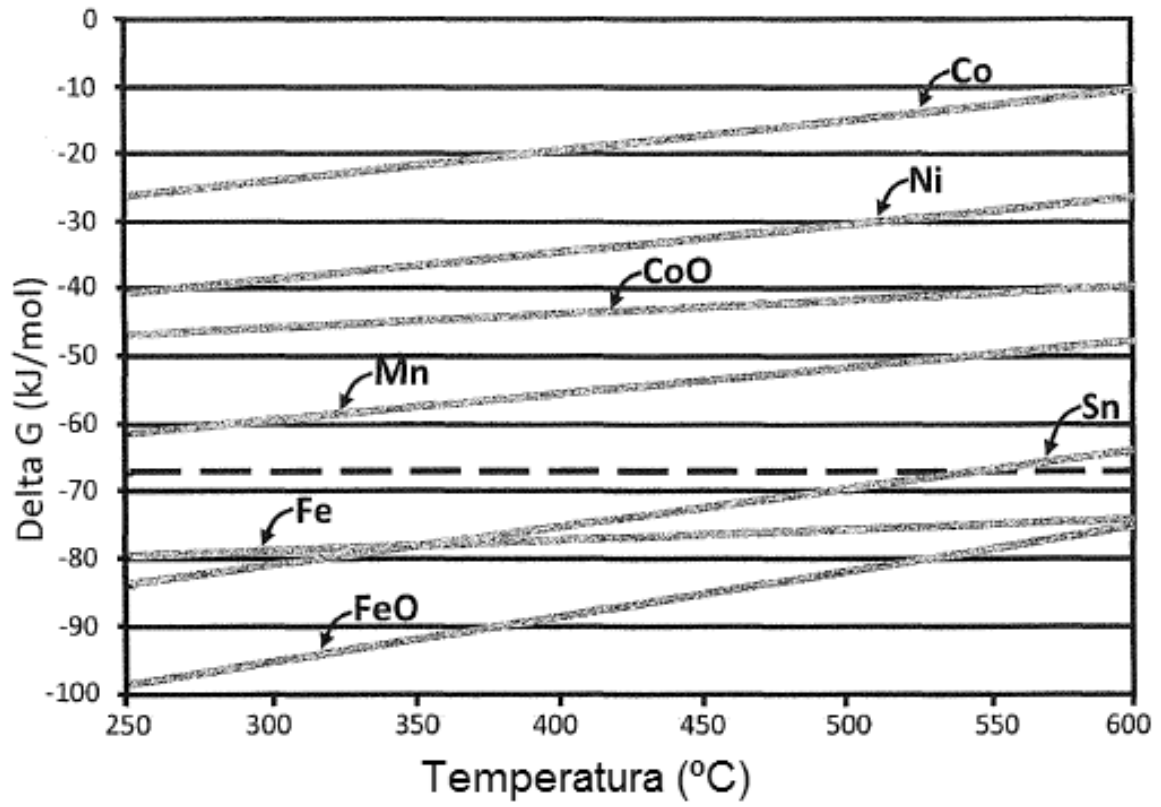


FIG. 4