

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 320**

51 Int. Cl.:

C10B 49/22 (2006.01)

C10B 53/02 (2006.01)

C10B 57/06 (2006.01)

C10C 5/00 (2006.01)

C10G 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2013 PCT/EP2013/066533**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14023759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2013 E 13750287 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2882826**

54 Título: **Proceso de pirólisis catalítica**

30 Prioridad:

08.08.2012 US 201261681072 P

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

03.06.2019

73 Titular/es:

**ALBEMARLE EUROPE SPRL. (100.0%)
Parc Scientifique de LLN, Rue du Bosquet 9
1348 Louvain-la-Neuve Sud, BE**

72 Inventor/es:

**VASIC, MILENA;
PRONK, MARTINUS HENRICUS;
VAN DUREN, RUBEN;
KOCH, MELLE;
VAN DEN OETELAAR, LEONARDUS CORNELIS
ALBERTUS y
VAN DER BEEK, DAVID**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 715 320 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

Proceso de pirólisis catalítica

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a nuevos procesos de pirólisis catalítica llevados a cabo en ausencia de aire añadido, oxígeno molecular añadido, hidrógeno molecular añadido, y líquidos añadidos tales como agua. Se forman aceites de pirólisis superiores mediante tales procesos.

Antecedentes

10 La pirólisis de biomasa se ha estudiado ampliamente a lo largo de los años como medio de preparación de productos de pirólisis adecuados para su uso como fuente de productos finales deseables comercialmente tales como combustibles de transporte basados en hidrocarburos o diversos productos químicos que contienen oxígeno de utilidad comercial. Durante el curso de tal investigación exhaustiva, en numerosos casos se ha encontrado necesario desarrollar sistemas para obtener estos productos finales deseados mediante el uso de pretratamientos de biomasa antes de la pirólisis o mediante etapas de procesamiento posteriores después de la formación de los productos de pirólisis iniciales. Además, se ha descubierto que (i) los aceites de pirólisis formados como productos de la reacción de pirólisis a menudo tienen propiedades indeseables tales como propiedades ácidas altas indeseables, y alta corrosividad resultante frente a metales ferrosos y (ii) los productos gaseosos que se forman conjuntamente tienen altos contenidos de componentes que contienen oxígeno tales como alcoholes, aldehídos, fenoles, éteres, y similares.

15 Cuando se utiliza la pirólisis de biomasa para producir aceites de pirólisis enriquecidos en hidrocarburos para servir como combustibles de transporte basados en hidrocarburos, es razonable, si fuera posible, producir un aceite de pirólisis que tenga un bajo contenido de materiales que contienen oxígeno y al mismo tiempo componentes gaseosos que contengan un alto contenido de materiales que contienen oxígeno tales como agua, monóxido de carbono, y dióxido de carbono dado que estos materiales gaseosos se llevan el oxígeno que de otro modo terminaría en el aceite de pirólisis.

20 El documento de Patente de Estados Unidos n.º 8.293.952 (publicado como U.S. 2011/0245545) desvela un método de producción de un producto de pirólisis que contiene alcohol. El método implica pirolizar una materia prima de hidrocarburo en presencia de un catalizador de óxido metálico básico para producir un producto de pirólisis que contiene al menos un alcohol, en el que el catalizador de óxido metálico está comprendido por al menos un metal del Grupo 2, Grupo 3, incluyendo lantánidos y actinidos, y el Grupo 4 de la tabla periódica de los elementos. En la discusión de los diversos sistemas de catalizador que se pueden usar se indica que los óxidos preferentes que contienen al menos un metal del Grupo 2 incluyen, pero no se limitan a, uno o más de óxidos de magnesio, óxidos de calcio, e hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), que puede, en una realización, calcinarse para formar un catalizador de óxido de aluminio y magnesio básico, que representa un catalizador de óxido metálico del Grupo 2 de la divulgación. Para demostrar la invención descrita, los Ejemplos dados en la solicitud publicada implican mostrar que usando diversos sistemas de catalizador de óxido, se puede convertir un aldehído (formaldehído) en un alcohol (metanol) mediante la reacción de Cannizzaro. En el Ejemplo 5, el componente de óxido metálico fue hidrotalcita. El análisis del efluente del reactor mostró que la concentración de metanol era de aproximadamente un 143% mayor que la de la alimentación.

25 El documento de Patente EP 2 105 486 A1 desvela un biocombustible crudo que tiene un índice de ácido total (TAN) de menos de 10 y un proceso para preparar este biocombustible crudo.

Sumario de la invención

30 Se han descubierto catalizadores que cuando se emplean de forma apropiada en la pirólisis de biomasa, consiguen directamente los objetivos simultáneos de (i) producir aceites de pirólisis que tienen acidez reducida y contenidos reducidos de componentes que contienen oxígeno tales como alcoholes, aldehídos, fenoles, éteres, y similares, y (ii) producir productos conjuntos gaseosos enriquecidos en componentes que contienen oxígeno, especialmente agua, monóxido de carbono, y dióxido de carbono. Además, parece que los resultados ventajosos conseguidos indicados anteriormente de acuerdo con la presente invención pueden resultar de un comportamiento sinérgico entre los componentes utilizados en el proceso de pirólisis de biomasa catalizada de la presente invención.

35 De ese modo, en una realización de la presente invención se proporciona un proceso de pirólisis de biomasa en el que se usa un tipo especial de catalizador heterogéneo sólido que contiene calcio. Este proceso hace posible conseguir una o más de las características ventajosas indicadas anteriormente.

40 De ese modo, se proporciona por parte de la presente invención en una de sus realizaciones un proceso de pirólisis

para producir productos vaporosos parcialmente condensables a partir de material de biomasa formado por partículas o subdividido que está sin tratar excepto por secado y/o reducción de tamaño opcionales, comprendiendo dicho proceso;

- 5 A) someter dicho material de biomasa a pirólisis a una o más temperaturas de 500 °C y superior, superior a 510 °C y mayor, y preferentemente temperaturas en el intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 650 °C, y más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 510 °C a aproximadamente 575 °C, en un reactor que contiene (i) un catalizador que según se carga el reactor es un dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado comprendido por partículas que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 400 micrómetros, y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 micrómetros, catalizador que está opcionalmente en una forma conformada fluida o fluidizable aglomerada previamente, y (ii) un medio de transferencia de calor fluidizable, preferentemente arena, para formar productos de pirólisis; y
- 10 B) condensar y aislar el producto de aceite de pirólisis líquido a partir de los productos de pirólisis y recoger y aislar gases no condensables por separado del producto de aceite de pirólisis líquido aislado condensado.

- 15 En una realización preferente del proceso anterior, el catalizador según se carga (es decir, justo antes de cargarse) en el reactor contiene en el intervalo de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 20% en peso de calcio, preferentemente en el intervalo de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 20% en peso de calcio, y más preferentemente en el intervalo de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10% en peso de calcio, y en el que el contenido del reactor es y permanece exento de componentes metálicos añadidos por separado distintos de
- 20 (a) contenidos de metales divalentes y trivalentes del dihidróxido estratificado del catalizador y (b) el contenido de calcio añadido del catalizador.

- En otra realización preferente, el componente de dihidróxido estratificado del catalizador según se carga en el reactor comprende, consiste básicamente en, o consiste en un dihidróxido estratificado de magnesio/aluminio. En esta realización es preferente que la proporción molar de MgO con respecto a Al₂O₃ en el dihidróxido estratificado de magnesio/aluminio esté en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 5:1, y aún mas preferentemente es aproximadamente 4:1.
- 25

- En cada una de las realizaciones anteriores la pirólisis es preferentemente una pirólisis rápida, que también se puede denominar pirólisis ultrarrápida. Tales reacciones de pirólisis se caracterizan por un calentamiento rápido del material de biomasa y un tiempo de residencia muy corto para los productos de pirólisis vaporosos en el reactor. Se conocen diversos diseños de reactor en los que tales operaciones de pirólisis rápida se pueden llevar a cabo de forma eficaz.
- 30

Un método especialmente preferente de llevar a cabo un proceso de pirólisis rápida de la presente invención a partir de material de biomasa en estado sólido formado por partículas sólidas o subdividido comprende:

- 35 A) introducir un material de biomasa en estado sólido formado por partículas o subdividido que está sin tratar excepto por secado y/o reducción de tamaño opcionales en un reactor de lecho fluido que contiene un medio de transferencia de calor fluidizable formado por partículas, preferentemente arena, y un catalizador que cuando se carga al reactor comprende dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado comprendido por partículas que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 400 micrómetros, y preferentemente está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 micrómetros, catalizador que está opcionalmente en una forma conformada fluida o fluidizable aglomerada previamente, operándose dicho reactor en condiciones de pirólisis rápida o ultrarrápida para producir productos vaporosos parcialmente condensables; y
- 40 B) retirar continuamente productos vaporosos condensables del reactor, condensando y aislando el producto de aceite de pirólisis líquido de dichos productos de vapores condensables, y recogiendo y aislando gases no condensables por separado del producto de aceite de pirólisis líquido aislado condensado.
- 45

Aunque el proceso de la presente invención se puede llevar a cabo usando una amplia diversidad de materiales de biomasa, en general es preferente emplear una biomasa lignocelulósica.

- Como se ha indicado anteriormente, la presente invención hace posible la consecución de al menos uno y a menudo dos resultados muy beneficiosos en lo que respecta a los productos de aceite de pirólisis producidos de acuerdo con la invención. Por lo tanto, la presente invención también proporciona un proceso en el que el índice de ácido total del producto de aceite de pirólisis líquido medido en términos de miligramos de KOH/gramos de producto líquido es menor que el índice de ácido total medido de la misma forma en un producto de aceite de pirólisis líquido obtenido por pirólisis en las mismas condiciones excepto por el uso de arena sola (100 partes en peso) o una combinación de dihidróxido estratificado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso) en lugar del catalizador de dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso).
- 50
- 55

- Alternativa o preferentemente, la presente invención proporciona además un proceso como se describe en el presente documento en el que el porcentaje en peso de oxígeno retirado de la alimentación de material de biomasa - según se determina mediante el Procedimiento de ensayo de pirólisis general descrito posteriormente en el presente documento y según se calcula de acuerdo con la expresión dada y descrita posteriormente -- es mayor que el porcentaje en peso, según se determina de la misma forma, del oxígeno retirado del material de biomasa sometido a pirólisis en las mismas condiciones y excepto por el uso de arena sola (100 partes en peso), un dihidróxido estratificado solo (100 partes en peso), o una combinación de dihidróxido estratificado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso) en lugar del catalizador de dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso).
- Estas y otras realizaciones, características, y/o ventajas de la presente invención serán aún más evidentes a partir de la descripción posterior, las figuras acompañantes, y las reivindicaciones anexas.

Descripción de las figuras

- La Figura 1 es una vista lateral en sección de un aparato de ensayo de rendimiento de lecho fluido semiadiabático preferente que permite una rápida evaluación de acuerdo con la presente invención del rendimiento de las composiciones de catalizador fluidizable con respecto a la acidez de, y la retirada de oxígeno de, los productos de aceite de pirólisis producidos usando tales composiciones de catalizador. El aparato incluye un reactor **1**, un receptor **2** de producto, y una bolsa **3** de gas. El reactor **1** tiene una línea **4** de alimentación de material de biomasa, una línea **5** de alimentación de vehículo térmico, un termopar **6**, un *dipleg* **7**, y un puerto de entrada de gas nitrógeno (N₂).
- La Figura 2 muestra un gráfico de resultados de evaluaciones de la acidez de los productos de aceite de pirólisis de la presente invención formados de acuerdo con la presente invención mediante pirólisis usando composiciones de catalizador de dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado comprendidas por partículas que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 400 micrómetros, y preferentemente está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 micrómetros, cuando tales productos de pirólisis se someten a ensayo en un aparato de ensayo de la Figura 1.
- La Figura 3 muestra un gráfico de resultados de evaluaciones de la retirada de oxígeno de productos de aceite de pirólisis de la presente invención formados de acuerdo con la presente invención mediante pirólisis usando composiciones de catalizador de dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado comprendido por partículas que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 400 micrómetros, y preferentemente está en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 micrómetros, cuando tales productos de pirólisis se someten a ensayo en un aparato de ensayo de la Figura 1.

Glosario

Como se usa en cualquier parte en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones:

- ▶ El término "pirólisis" y la expresión "condiciones de pirólisis" significan calentar la biomasa en ausencia básica de aire, oxígeno molecular, hidrógeno molecular, y líquidos añadidos tales como agua.
- ▶ Las expresiones "pirólisis rápida", y/o "pirólisis ultrarrápida", significan la pirólisis rápida del material de biomasa de un modo tal que el tiempo de residencia medio de los productos de pirólisis vaporosos en el reactor de pirólisis sea de 30 segundos o menos, preferentemente 20 segundos o menos, y más preferentemente 10 segundos o menos.
- ▶ El término "subdividido" junto con el material de biomasa significa separado en piezas, astillas, gránulos, grumos, fragmentos, serrín, o similar de tamaño lo suficientemente pequeño para alimentarse a un reactor de pirólisis sin bloquear o interferir de otro modo significativamente con el paso al reactor de pirólisis.
- ▶ La expresión "forma conformada" junto con la composición de catálisis significa que las partículas más pequeñas se han aglomerado o se ha hecho que se aglomeren -- con o si un agente aglutinante que no dañe el proceso de pirólisis de la presente invención o el producto de aceite de pirólisis de la presente invención en modo alguno -- en cuerpos formados por partículas más grandes en forma alimentable a un reactor de pirólisis cuando se alimenta a un reactor de pirólisis y/o en forma fluidizable después de haberse alimentado a un reactor de lecho fluido, estando tales cuerpos más grandes en formas no limitantes tales como microgránulos, perlas, gránulos, esferas, pastillas, copos, astillas, o similares.
- ▶ El término "rehidratado" como se usa en la expresión "hidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado" significa que la rehidratación, que activa el catalizador, se lleva a cabo en cualquier etapa adecuada de la preparación del catalizador antes de la etapa final de calcinación que completa la formación de la composición de catalizador. Esto se demuestra en los Ejemplos 1, 2, y 3 posteriormente en el presente documento.

Descripción detallada adicional de la presente invención

Se usan diversos términos en la técnica para describir los materiales a los que se hace referencia en el presente documento como dihidróxidos estratificados. Arcillas aniónicas, dihidróxidos estratificados, y compuestos de tipo hidrotalcita son expresiones que se usan de forma intercambiable por los expertos en la materia. Estos dihidróxidos estratificados tienen capas bien formadas regulares de plaquetas. Una descripción más detallada de estos y otros tipos de dihidróxidos estratificados se puede encontrar en diversas publicaciones a las que se hace referencia en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.593.265 de Stamires *et al.*, publicado el 15 de julio de 2003, de la Col. 1, línea 46 la Col. 2, línea 51. Como se indica en este documento de Patente de Stamires *et al.*, una arcilla aniónica (o dihidróxido estratificado) se puede tratar térmicamente a una temperatura entre 300 y 1200 °C para formar una solución sólida que contiene Mg-Al y/o espinela. La solución sólida formada de ese modo se puede rehidratar para formar una arcilla aniónica de nuevo.

Las temperaturas de calcinación son preferentemente entre 300 y 800 °C y lo más preferentemente entre 300 y 600 °C. Esta calcinación se lleva a cabo durante 15 minutos a 24 horas, preferentemente 1-12 horas y lo más preferentemente durante 2-6 horas. Mediante este tratamiento se puede formar una solución sólida que contiene Mg-Al y/o espinela. La solución sólida formada de ese modo se puede rehidratar de nuevo para formar una arcilla aniónica o dihidróxido estratificado.

Jones *et al.*, documento de Solicitud de Patente Publicado de Estados Unidos n.º U.S. 2008/0032884, publicado el 7 de febrero de 2008, tiene una divulgación útil en lo que respecta a la preparación de arcillas aniónicas que contienen aditivo (o dihidróxidos estratificados). En esencia el proceso comprende las etapas de:

- (a) moler una mezcla física de un compuesto metálico divalente y un compuesto metálico trivalente,
- (b) calcinar la mezcla física molida a una temperatura en el intervalo de 200-800 °C, y
- (c) rehidratar una mezcla calcinada en suspensión acuosa para formar una arcilla aniónica que contiene aditivo, en la que está presente un aditivo en la mezcla física y/o la suspensión acuosa de la etapa (c).

En este proceso, la expresión "mezcla física" se refiere a una mezcla de los compuestos de (a), ya sea en estado seco o acuoso, con compuestos que no han reaccionado entre sí en cualquier extensión significativa antes de la calcinación. De ese modo, la mezcla física no se ha dejado envejecer para formar un dihidróxido estratificado antes de la calcinación.

Los contenidos de metales divalentes adecuados de dihidróxidos estratificados incluyen magnesio, cinc, níquel, cobre, hierro, cobalto, manganeso, bario, estroncio, y las combinaciones de los mismos. El compuesto metálico divalente más preferente es magnesio. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos de metal divalente que se pueden usar en la formación de dihidróxidos estratificados incluyen generalmente compuestos insolubles en agua de estos metales tales como sus óxidos, hidróxidos, carbonatos, hidroxicarbonatos, y bicarbonatos, y en general sales solubles en agua de estos metales tales como acetatos, hidroxiacetatos, nitratos, y cloruros. En el caso de los compuestos preferentes de magnesio, se puede hacer uso de compuestos de magnesio insolubles en agua tales como óxidos o hidróxidos de magnesio tales como MgO, Mg(OH)₂, carbonato de magnesio, hidroxicarbonato de magnesio, bicarbonato de magnesio, hidromagnesita y arcillas que contienen magnesio tales como dolomita, saponita, y sepiolita. Los compuestos de magnesio solubles en agua adecuados incluyen, por ejemplo, acetato de magnesio, formiato de magnesio, (hidroxi)acetato de magnesio, nitrato de magnesio, y cloruro de magnesio. Se ha de entender que los compuestos de calcio no se usan en la formación del dihidróxido estratificado debido a que se va a usar un compuesto de calcio como el aditivo para el dihidróxido estratificado.

Los contenidos de metales trivalentes adecuados de dihidróxidos estratificados incluyen aluminio, galio, hierro, cromo, vanadio, cobalto, manganeso, níquel, indio, serio, niobio, lantano, y las combinaciones de los mismos. El aluminio es el metal trivalente más preferente. Algunos ejemplos no limitantes de los compuestos de metal trivalente que se pueden usar en la formación de dihidróxidos estratificados incluyen generalmente compuestos insolubles en agua de estos metales tales como sus óxidos, hidróxidos, carbonatos, hidroxicarbonatos, bicarbonatos, alcóxidos, y sales generalmente solubles en agua tales como acetatos, hidroxiacetatos, nitratos, y cloruros. En el caso de los compuestos preferentes de aluminio, se puede hacer uso de óxidos e hidróxidos de aluminio tales como alúmina de transición, trihidrato de aluminio (concentrado de mena de bauxita, gibbsita, bayerita) y sus formas tratadas térmicamente (incluyendo trihidrato de aluminio de calcinación ultrarrápida), soles, alúmina amorfa, y pseudoboehmita, arcillas que contienen aluminio tales como caolín, sepiolita, bentonita, y arcillas modificadas tales como metacaolín. Las sales de aluminio solubles en agua adecuadas son nitrato de aluminio, cloruro de aluminio, y clorhidrato de aluminio.

Los compuestos de metales divalentes y trivalentes preferentes son óxidos, hidróxidos, carbonatos, hidroxicarbonatos, bicarbonatos, e (hidroxi)acetatos, dado que estos materiales son relativamente baratos. Además, estos materiales no dejan aniones indeseables en el dihidróxido estratificado que contienen aditivo que se tengan que retirar por lavado o se emitan como gases después de calentamiento.

5 En la formación de los catalizadores que se usan en los procesos de pirólisis de la presente invención, se usa un compuesto de calcio adecuado para proporcionar el calcio de la composición de catalizador. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos de calcio adecuados incluyen óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio, hidroxicarbonato de calcio, nitrato de calcio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, sulfato de calcio, y fosfato de calcio. El uso de nitrato de calcio es preferente debido a su disponibilidad, bajo coste, y solubilidad en agua. Además, el anión nitrato no es perjudicial para las propiedades o el rendimiento del catalizador.

10 El catalizador en la presente invención se forma a partir de uno o más dihidróxidos estratificados y al menos un compuesto de calcio adecuado. Los uno o más dihidróxidos estratificados y al menos un compuesto de calcio adecuado se ponen en contacto. La rehidratación, que activa el catalizador, se lleva a cabo en cualquier etapa adecuada de la preparación del catalizador antes de la etapa final de calcinación que completa la formación de la composición de catalizador.

15 Las temperaturas de calcinación que se usan en la formación de los catalizadores usados en la presente invención pueden variar. Por lo general, las temperaturas de calcinación adecuadas están en el intervalo de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 800 °C. Las temperaturas preferentes están en el intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 650 °C. Temperaturas en el intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 600 °C tales como 550 °C son más preferentes.

20 Se ha de entender que excepto por componentes metálicos de origen natural presentes en la propia biomasa, la mezcla de pirólisis en el reactor está preferentemente exenta de metales añadidos distintos de (i) los metales divalente y trivalente del dihidróxido estratificado, preferentemente magnesio y aluminio, pero que pueden ser otros metales divalentes y/o trivalentes a los que se ha hecho referencia anteriormente, y (ii) el contenido de calcio añadido del catalizador. La adición de metal distinto de Mg y Al para formar el dihidróxido estratificado se lleva a cabo preferentemente de un modo tal que solo uno de Mg y Al se reemplace por otro metal divalente o trivalente como pueda ser el caso, de un modo tal que el dihidróxido estratificado resultante esté compuesto por un óxido de Mg o Al más un óxido del metal añadido (distinto de calcio).

25 Se ha de entender y apreciar que siempre que se haya usado o se use la palabra "catalizador" en cualquier lugar en el presente documento, la sustancia a la que se hace referencia se ha de considerar un precursor de catalizador debido a que, en uso, (el "catalizador") está expuesto a otros materiales en diversas condiciones de reacción. De ese modo, aunque según se carga al reactor, (el "catalizador") comprende, consiste básicamente en, o consiste en sustancias especificadas, (el "catalizador") puede experimentar cambios químicos y/o físicos en las condiciones de
30 reacción particulares existentes en el reactor de pirólisis.

35 En la realización de las operaciones de pirólisis o pirólisis ultrarrápida de la presente invención, es deseable que al reactor contenga un portador térmico formado por partículas en estado sólido. De los portadores térmicos formados por partículas en estado sólido (a los que se hace referencia en ocasiones como agentes de transferencia de calor) que se pueden usar, la arena (por ejemplo, arena de sílice) es abundante y muy eficaz. Si se desea, se pueden usar otros materiales tales como ceniza volcánica, roca triturada, hormigón pulverizado, etc., siempre que no contribuyan en más que cantidades traza de metales alcalinos a la mezcla de pirólisis. Si se desea, también se pueden usar mezclas de diferentes portadores térmicos formados por partículas en estado sólido diferentes.

40 Se puede utilizar una amplia diversidad de materias primas de biomasa de diversos tipos y contenidos de humedad en la práctica de la presente invención. Hablando en términos generales, cuanto menor sea el contenido de humedad natural en la materia prima, menores serán los requisitos de energía para la pirólisis. La materia prima de biomasa puede incluir uno o más materiales seleccionados entre maderas de crecimiento rápido (por ejemplo, sauce y álamo), restos de tala de madera o material residual forestal, astillas de madera blanda, astillas de madera dura, ramas de árboles, tocones de árboles, hojas, corteza, serrín, pulpa de madera fuera de especificaciones, material residual agrícola, maíz, rastrojo de maíz, paja de trigo, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar, pasto, residuos
45 municipales, residuos comerciales, piedra pómez de uva, cáscaras de almendras, cáscaras de nuez, cáscaras de coco, granos de café, microgránulos de hierba, microgránulos de heno, microgránulos de madera, cartón y papel. También se puede usar biomasa celulósica. Sin embargo, se ha informado que tales materiales tienden a formar residuos pegajosos durante la pirólisis. De ese modo se recomienda un control cuidadoso de la temperatura y una limpieza frecuente del reactor de pirólisis y los materiales relacionados tales como agitadores, etc. cuando se usa
50 biomasa celulósica. Hablando en términos generales, los materiales de biomasa lignocelulósica y los materiales análogos capaces en la pirólisis de proporcionar cantidades considerables de hidrocarburos son preferentes para su uso. Tales materiales se pueden procesar de forma discontinua, de forma semicontinua o de forma continua, según se desee.

55 El pretratamiento final del material de biomasa de acuerdo con la presente invención se limita a dos tipos de pretratamiento. Uno de tales pretratamientos es el secado previo del material de biomasa antes de su uso en la pirólisis. Esto se puede conseguir por aplicación de calor, almacenamiento en condiciones de temperatura adecuada durante periodos adecuados de tiempo, el uso de secado por soplado u otras técnicas de secado con aire similares, y similares. El otro pretratamiento es reducir el tamaño del material de biomasa antes de su uso en la pirólisis. Por lo

general esto implica un tratamiento mecánico adecuado tal como molienda, machacado, amasado, troceado, serrado, u otros métodos físicos de reducción de tamaño, o una combinación de los mismos.

5 En un modo deseable de operación, la pirólisis se lleva a cabo a presión básicamente atmosférica y el material de biomasa se introduce en el reactor de pirólisis en un flujo de gas portador anhidro inerte tal como nitrógeno seco u otro gas portador anhidro inerte tal como neón, argón, o kriptón.

Especialmente cuando se lleva a cabo una pirólisis rápida, es deseable purgar de forma continua el reactor con un flujo presurizado de gas inerte. A menudo se usa nitrógeno. Sin embargo, también se pueden usar otros gases inertes adecuados tales como, por ejemplo, argón, neón, kriptón, o similar. Se puede aplicar una presión reducida al reactor de pirólisis para acelerar la retirada rápida de los productos de pirólisis gaseosos del reactor.

10 En la realización de los métodos de pirólisis a los que se ha hecho referencia anteriormente, la operación se lleva a cabo preferentemente en condiciones de pirólisis rápida. De ese modo, la temperatura se eleva desde la temperatura ambiente hasta y por encima de 500 °C y preferentemente no más de aproximadamente 650 °C, por lo general a una tasa de al menos 100 °C por segundo. Otra forma de conseguir la pirólisis rápida es llevar a cabo la operación de un modo tal que el tiempo de residencia medio de los productos de pirólisis en el reactor de pirólisis sea muy corto. De forma deseable, la temperatura de pirólisis máxima usada en la presente invención es aproximadamente 650 °C y preferentemente es no más de aproximadamente 575 °C. Los intervalos de temperatura deseables y preferentes son de más de 500 °C a aproximadamente 600 °C y en el intervalo de aproximadamente 510 °C a aproximadamente 575 °C a presión básicamente atmosférica. Los reactores que se pueden usar incluyen reactores de lecho fluido, reactores de taladro, reactores de burbujas, o similares.

20 A continuación se exponen demostraciones experimentales reales de los resultados ventajosos que se pueden conseguir mediante la práctica de la presente invención. Se ha de entender y apreciar claramente que aunque estas operaciones a escala experimental particulares ilustran la práctica de la presente invención, la invención no se limita en modo alguno a la escala de las operaciones o las condiciones de reacción que se usan en estos experimentos de demostración. En su lugar, en la práctica a escala industrial, la escala sería mucho mayor y las condiciones no serían necesariamente las mismas que las usadas en estos experimentos de demostración - sin embargo, el ámbito y las condiciones industriales estarían dentro del ámbito de la presente invención.

Procedimiento de ensayo de pirólisis general

30 En la realización de las reacciones de demostración de pirólisis experimentales, se usó el siguiente Procedimiento de ensayo de pirólisis general: se inyecta biomasa lignocelulósica (que tiene una composición de aproximadamente un 45% en peso de carbono, aproximadamente un 6% en peso de hidrógeno, y aproximadamente un 49% en peso de oxígeno), 3 gramos en base seca, sin ningún pretratamiento o secado, en un lecho fluido de catalizador (48 gramos en total que consisten en un 25% en peso de catalizador mezclado con un 75% en peso de arena) a 515 °C a presión atmosférica a través de una línea de alimentación unida a la parte superior del reactor usando una presión de nitrógeno de 3 bar para la purga. El tiempo de inyección usado es de 1 segundo. Después de la pirólisis, el lecho fluido se arrastra con nitrógeno. El producto líquido se condensa y se recoge en un producto con una trampa fría (-4 °C). Los gases de pirólisis y el nitrógeno se recogen en una bolsa de gas. Véase la Figura 1.

40 Los gases de pirólisis se analizan usando métodos cromatográficos de gases y se cuantifican los rendimientos de CO y CO₂ como el % en peso de la alimentación de material de biomasa (también denominado "% en peso de alimentación"), informado en base húmeda. El líquido (aceite de pirólisis) se homogeneiza por dilución con tetrahidrofurano (THF). El líquido homogeneizado se analiza para contenido de agua y acidez. El rendimiento de agua total encontrado en el aceite de pirólisis (corregido para la dilución con THF) se determina mediante valoración estándar de Karl-Fischer y se informa como el % en peso basado en la alimentación de material de biomasa (en base húmeda). La acidez se informa como mg de KOH por gramo de producto líquido en el punto de equivalencia para la curva de valoración.

45 La retirada de oxígeno (de la alimentación de material de biomasa) conseguida por tal experimento de pirólisis se expresa de la siguiente forma:

$$O_{\text{retirado}} = \frac{X_{CO} \cdot M_O / M_{CO} + X_{CO_2} \cdot 2M_O / M_{CO_2} + X_{H_2O} \cdot M_O / M_{H_2O}}{O_{\text{alimentado}} / 100\%}$$

En la que:

50 O_{retirado} es el % en peso de oxígeno retirado (% peso basado en el oxígeno en la alimentación de material de biomasa)

M_o : masa molar de O = 15,999 (g/mol)

X_{CO} : rendimiento de CO (% en peso en la alimentación de material de biomasa)

M_{CO} : masa molar de CO = 28,01 (g/mol)

X_{CO_2} : rendimiento de CO₂ (% en peso en la alimentación de material de biomasa)

5 M_{CO_2} : masa molar de CO₂ = 44,01 (g/mol)

X_{H_2O} : rendimiento de H₂O (% en peso en la alimentación de material de biomasa)

M_{H_2O} : masa molar de H₂O = 18,02 (g/mol)

$O_{alimentado}$: oxígeno contenido en la alimentación de material de biomasa (% en peso), que es un 49% en peso de la alimentación lignocelulósica.

10 Los siguientes Ejemplos se presentan para ilustrar la práctica y las ventajas de la presente invención. Sin embargo, no se pretende que se limite el ámbito de la invención solo al ámbito de estos Ejemplos.

Ejemplo 1

Preparación de catalizador de dihidróxido estratificado

15 A una suspensión acuosa al 15% en peso de alúmina boehmita de baja cristalinidad, se añadió óxido de magnesio con agitación, para producir una mezcla con una proporción molar de MgO/Al₂O₃ = 4. A continuación, la suspensión se molió en un molino de bolas para obtener un tamaño medio de partícula de 3 a 4 µm. Se llevó a cabo una etapa de envejecimiento al mantener la suspensión a 45 °C durante 1 hora. La suspensión envejecida se secó por pulverización a continuación en atmósfera de aire, con una temperatura de entrada de 550 °C y una temperatura de salida de 140 °C para obtener un polvo seco de color blanco que se calcinó durante 1 hora a 550 °C. El producto
20 resultante es un precursor de dihidróxido estratificado (LDH).

Este precursor se activó o "rehidrató" por preparación de una suspensión al 25% en peso del material en agua y envejecimiento durante 4 horas a 80 °C. El material se enfrió a continuación a 40 °C, se filtró y se secó a 120 °C durante una noche. La etapa final fue la calcinación de este material durante 1 hora a 550 °C, después de lo cual se almacenó en ausencia de humedad hasta que se sometió a ensayo.

25 Ejemplo 2

Preparación de un catalizador usando calcio y un dihidróxido estratificado, mediante carga de calcio y rehidratación en una etapa individual

A 1013 ml de agua, se añadieron 221 gramos de nitrato de calcio y se agitaron para disolverse completamente. Esta
30 solución se añadió a 348 gramos (LOI = 3%) de precursor de LDH, preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1. La suspensión resultante se dejó envejecer durante 1 hora a 80 °C. La suspensión se secó por evaporación del agua para producir un material en polvo. El material se tamizó para producir un tamaño de partícula entre 50 y 150 µm. La etapa final fue la calcinación de este material durante 1 hora a 550 °C, después de lo cual se almacenó en ausencia de humedad hasta que se sometió a ensayo. El catalizador obtenido tenía una carga de Ca (medida como el peso del metal en el catalizador) de un 5,8% en peso.

35 Ejemplo 3

Preparación de un catalizador usando calcio y un dihidróxido estratificado, por impregnación después de rehidratación

Se preparó un precursor de dihidróxido estratificado y se rehidrató como se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en
40 que la etapa final de calcinación no se llevó a cabo aún de un modo tal que el producto en este momento fue el precursor de LDH activado o "rehidratado" que se había enfriado 40 °C, filtrado y secado a 120 °C.

Se preparó una solución de nitrato de calcio por adición de 17,6 gramos de tetrahidrato de nitrato de calcio a un talón de agua, para producir una solución con un volumen total de 42 ml. Esta solución se usó para impregnar el material de precursor de LDH activado o "rehidratado" al que se ha hecho referencia anteriormente descrito en el primer párrafo de este ejemplo, de acuerdo con la técnica de humectación incipiente, un método bien conocido por los
45 expertos en la materia. Véase, por ejemplo, J. Haber, *et al.*, "Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization", (Pure and Appl. Chem., Vol. 67, n.º 8/9, pág. 1257-1306, 1995), o Krijin, de Jong, "Synthesis of Solid Catalysts", (Wiley, 2009). El polvo resultante se mantuvo en envejecimiento a temperatura ambiente durante 1 hora, y posteriormente se secó a 120 °C durante una noche. Se llevó a cabo una etapa final de tamizado del material (hasta un tamaño de partícula entre 50 y 150 µm) y calcinación a 550 °C durante 1 hora, y el material se almacenó
50 en ausencia de humedad hasta que se sometió a ensayo. El catalizador obtenido tenía una carga de Ca (medida como el peso del material en el catalizador) de un 5,4% en peso.

Ejemplo comparativo A**Preparación de un catalizador usando una fuente de calcio y alúmina**

Se impregnó alúmina en polvo Puralox® con un área superficial de 105 m²/g, un volumen de poro de 0,4 ml/g, y que exhibió una pérdida en ignición (LOI) de un 1,5%, con una solución de nitrato de calcio. La solución de nitrato de calcio se preparó por disolución de 59 gramos de tetrahidrato de nitrato de calcio en agua para producir un volumen total de 85 ml. Esta solución se usó para impregnar 193 gramos de la alúmina anterior de acuerdo con la técnica de humectación incipiente, un método bien conocido por los expertos en la materia. El material impregnado se mantuvo a 60 °C durante 1 hora, y se secó durante una noche a 130 °C. Después de eso, el material se tamizó para producir un tamaño de partícula entre 50 y 150 µm. La etapa final fue una calcinación de este material durante 1 hora a 550 °C, después de lo cual se almacenó en ausencia de humedad hasta que se sometió a ensayo.

Se han llevado a cabo experimentos de pirólisis usando el Procedimiento de ensayo de pirólisis general que se ha descrito anteriormente usando muestras de los siguientes materiales:

- 1) Arena
- 2) dihidróxidos estratificados, también conocidos como compuestos de arcilla aniónica o de tipo hidrotalcita (HTC) más arena en una proporción en peso de arena: catalizador de 75:25
- 3) Ca al 5% en peso/alúmina, usando nitrato de Ca como sal y alúmina Puralox® como portador o soporte más arena en una proporción en peso de arena: catalizador de 75:25
- 4) dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado al 5,8% en peso formado como en el Ejemplo 2 a través de una ruta de carga/impregnación, usando nitrato de Ca como compuesto de calcio añadido más arena en una proporción en peso de arena: catalizador de 75:25
- 5) dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado al 5,4% en peso formado como en el Ejemplo 3 a través de una ruta de impregnación después de rehidratación, usando nitrato de Ca como compuesto de calcio añadido más arena en una proporción en peso de arena: catalizador de 75:25.

Los resultados se muestran en la Tabla I, donde "wb" significa base húmeda.

25

TABLA I

		<i>Acidez del aceite de pirólisis</i>	Rendimiento de H ₂ O	Rendimiento de CO	Rendimiento de CO ₂	% de retirada de O
		<i>mg de KOH/g de líquido de producto</i>	<i>% en peso en alimentación (wb)</i>	<i>% en peso en alimentación (wb)</i>	<i>% en peso en alimentación (wb)</i>	<i>% en peso en alimentación de O (wb)</i>
1*	Arena	109	21,3	3,7	6,4	52
2*	LDH + Arena	95	26,1	4,5	10,9	69
3*	Ca/alúmina de Ej. Comparativo A + Arena	84	23,2	3,9	8,3	59
4	Ca/LDH de Ej. 2 + Arena	64	29,3	4,4	13,4	78
5	Ca/LDH de Ej. 3 + Arena	71	26,4	4,5	14,5	75

* Procesos comparativos.

30

A partir de los resultados de la Tabla I se puede observar que el catalizador de calcio/dihidróxido estratificado usado de acuerdo con la presente invención dio resultados significativamente mejores (menor acidez, mayor retirada de oxígeno), que a su vez da como resultado un aceite de pirólisis de una calidad mucho mayor. Además, la Tabla I también ilustra que el mayor % de retirada de oxígeno usando el catalizador de Ca/LDH se produce a través de la ruta de retirada de oxígeno más deseada, que es a través de la retirada de CO₂ en lugar de la retirada de agua. La retirada de oxígeno como CO₂ retiene un mayor porcentaje del contenido de hidrógeno en el producto de aceite de pirólisis, que da como resultado en un producto de combustible más parafínico con un mayor contenido de energía, mientras que la retirada de oxígeno como H₂O reduce la proporción de hidrógeno con respecto a carbono (H/C) del

producto de aceite de pirólisis. En otras palabras, cuando se usan los catalizadores de Ca/LDH, los productos de aceite de pirólisis formados se caracterizan además por tener un mayor porcentaje en peso de dióxido de carbono retirado según se determina mediante el Procedimiento de ensayo de pirólisis general en comparación con los productos preparados y sometidos a ensayo de la misma forma excepto en que no se usa ningún catalizador. A este respecto, véase S. Kersten *et al.*, en *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production* (Wiley-VCH Verlag, 2007) páginas 119-141, eds. G. Centi y A. van Santen.

Estos resultados ventajosos se han descubierto en ensayos adicionales llevados a cabo de la misma forma general que son independientes de las dos rutas de preparación de catalizadores usadas. Esto se muestra claramente mediante los gráficos de las Figuras 2 y 3.

Las realizaciones adicionales de la invención incluyen:

AA) Un proceso de pirólisis para producir productos vaporosos parcialmente condensables a partir de un material de biomasa formado por partículas o subdividido que está sin tratar excepto por secado y/o reducción de tamaño opcionales, comprendiendo dicho proceso;

A) someter dicho material de biomasa a pirólisis a una o más temperaturas de 500 °C y superior, superior a 510 °C y mayor, y preferentemente temperaturas de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 650 °C, y más preferentemente de aproximadamente 510 °C a aproximadamente 575 °C, en un reactor que contiene (i) un catalizador que según se carga al reactor es un dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado comprendido por partículas que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 40 a aproximadamente 400 micrómetros, preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 micrómetros, catalizador que está opcionalmente en una forma conformada fluida o fluidizable preaglomerada, y (ii) un medio de transferencia de calor fluidizable formado por partículas, preferentemente arena, para formar productos de pirólisis; y

B) condensar y aislar producto de aceite de pirólisis líquido a partir de dichos productos de pirólisis y recoger y aislar gases no condensables por separado del producto de aceite de pirólisis líquido.

AB) Un proceso de pirólisis como en AA) en el que dicho catalizador según se carga en el reactor contiene de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 20% en peso de calcio, preferentemente de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 20% en peso de calcio, y más preferentemente de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10% de calcio, y en el que el contenido del reactor es y permanece exento de componentes metálicos añadidos por separado distintos de (a) los contenidos de metal divalente y trivalente del dihidróxido estratificado de dicho catalizador y (b) el contenido de calcio añadido de dicho catalizador.

AC) Un proceso de pirólisis como en cualquiera de AA) o AB) en el que dicho catalizador según se carga en el reactor tiene un componente de dihidróxido estratificado que comprende, consiste básicamente en, o consiste en un dihidróxido estratificado de magnesio/aluminio.

AD) Un proceso de pirólisis como en AC) en el que dicho dihidróxido estratificado de magnesio/aluminio tiene una proporción molar de MgO con respecto a Al₂O₃ de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 5:1, aún más preferentemente es aproximadamente 4:1.

AE) Un proceso como en cualquiera de AA)- AD) en el que dicha pirólisis es una pirólisis rápida.

AF) Un proceso como en cualquiera de AA)- AE) en el que el material de biomasa es una biomasa lignocelulósica.

AG) Un proceso como en cualquiera de AA)- AF) en el que dicho producto de aceite de pirólisis líquido tiene un índice de ácido total medido en términos de miligramos de KOH/gramos de producto líquido que es menor que el índice de ácido total medido de la misma forma en un producto de aceite de pirólisis líquido obtenido mediante pirólisis en las mismas condiciones excepto por el uso de arena sola (100 partes en peso) o una combinación de un dihidróxido estratificado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso) en lugar de dicho catalizador (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso).

AH) Un proceso como en cualquiera de AA)- AF) en el que la alimentación de material de biomasa tiene un porcentaje en peso de oxígeno retirado según se determina mediante el Procedimiento de ensayo de pirólisis general y según se calcula de acuerdo con la expresión

$$O_{\text{retirado}} = \frac{X_{\text{CO}} \cdot M_{\text{O}} / M_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} \cdot 2M_{\text{O}} / M_{\text{CO}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{O_{\text{alimentado}} / 100\%}$$

en la que:

O_{retirado} es el % en peso de oxígeno retirado (% peso basado en el oxígeno en la alimentación de material de biomasa)

M_{O} : masa molar de O = 15,999 (g/mol)
 X_{CO} : rendimiento de CO (% en peso en la alimentación de material de biomasa)
 M_{CO} : masa molar de CO = 28,01 (g/mol)
 X_{CO_2} : rendimiento de CO₂ (% en peso en la alimentación de material de biomasa)
 M_{CO_2} : masa molar de CO₂ = 44,01 (g/mol)
 $X_{\text{H}_2\text{O}}$: rendimiento de H₂O (% en peso en la alimentación de material de biomasa)
 $M_{\text{H}_2\text{O}}$: masa molar de H₂O = 18,02 (g/mol)
 $O_{\text{alimentado}}$: oxígeno contenido en la alimentación de material de biomasa (% en peso),

5

10 es mayor que el porcentaje en peso, según se determina del mismo modo, de oxígeno retirado del material de biomasa sometido a pirólisis en las mismas condiciones excepto por el uso de arena sola (100 partes en peso) o una combinación de un dihidróxido estratificado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso) en lugar del catalizador de dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso).

15 Los componentes a los que se hace referencia mediante un nombre químico o fórmula en cualquier lugar en la memoria descriptiva o las reivindicaciones de la misma, tanto si se hace referencia en singular como en plural, se definen como si existieran antes de entrar en contacto con otra sustancia a la que a se hace referencia por el nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, etc.). No importan los cambios, transformaciones y/o reacciones químicas, si los hubiera, que puedan tener lugar en la mezcla o solución resultante dado que tales cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de llevar los componentes

20 especificados conjuntamente a las condiciones exigidas de acuerdo con la presente divulgación.

25 Excepto cuando se pueda indicar expresamente de otro modo, el artículo "un" o "uno" si y como se usa en el presente documento no se pretende que limite, y no se debería interpretar como limitante, una reivindicación a un elemento individual al que se refiere el artículo. En su lugar, el artículo "un" o "uno" si y como se usa en el presente documento se pretende que incluya uno o más de tales elementos, a menos que el texto lo indique expresamente de otro modo.

La presente invención es susceptible a una variación considerable en su práctica. Por lo tanto, no se pretende que la descripción precedente limite, y no se debería interpretar como limitante, la invención solo a los ejemplos particulares presentados anteriormente en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de pirólisis para producir productos vaporosos parcialmente condensables a partir de un material de biomasa formado por partículas o subdividido que está sin tratar excepto por secado y/o reducción de tamaño opcionales, comprendiendo dicho proceso:

- 5 A) someter dicho material de biomasa a pirólisis a una o más temperaturas de 500 °C y superior en un reactor que contiene (i) un catalizador que según se carga al reactor es un dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado comprendido por partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 40 a 400 micrómetros, catalizador que está opcionalmente en una forma conformada fluida o fluidizable preaglomerada, y
 10 (ii) un medio de transferencia de calor fluidizable formado por partículas, preferentemente arena, para formar productos de pirólisis; y
 B) condensar y aislar producto de aceite de pirólisis líquido a partir de dichos productos de pirólisis y recoger y aislar gases no condensables por separado a partir del producto de aceite de pirólisis líquido.

2. Un proceso de pirólisis como en la reivindicación 1 en el que dicho catalizador según se carga en el reactor contiene de un 0,1 a un 20% en peso de calcio, y en el que el contenido del reactor es y permanece exento de componentes metálicos añadidos por separado distintos de (a) los contenidos de metal divalente y trivalente del dihidróxido estratificado de dicho catalizador y (b) el contenido de calcio añadido de dicho catalizador.

3. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en el que dicha pirólisis es una pirólisis rápida.

4. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en el que el material de biomasa es una biomasa lignocelulósica.

20 5. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que dicho producto de aceite de pirólisis líquido tiene un índice de ácido total medido en términos de miligramos de KOH/gramo de producto líquido que es menor que el índice de ácido total medido de la misma forma en un producto de aceite de pirólisis líquido obtenido mediante pirólisis en las mismas condiciones excepto por el uso de arena sola (100 partes en peso) o una combinación de un dihidróxido estratificado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso) en lugar de dicho catalizador (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso).

6. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que la alimentación de material de biomasa tiene un porcentaje en peso de oxígeno retirado según se determina mediante el Procedimiento de ensayo de pirólisis general

$$O_{retirado} = \frac{X_{CO} \cdot M_O / M_{CO} + X_{CO_2} \cdot 2M_O / M_{CO_2} + X_{H_2O} \cdot M_O / M_{H_2O}}{O_{alimentado} / 100\%}$$

30 y según se calcula de acuerdo con la expresión en la que:

- O_{retirado}* es el % en peso de oxígeno retirado (% peso basado en el oxígeno en la alimentación de material de biomasa)
M_O : masa molar de O = 15,999 (g/mol)
 35 *X_{CO}* : rendimiento de CO (% en peso en la alimentación de material de biomasa)
M_{CO} : masa molar de CO = 28,01 (g/mol)
X_{CO2} : rendimiento de CO₂ (% en peso en la alimentación de material de biomasa)
M_{CO2} : masa molar de CO₂ = 44,01 (g/mol)
X_{H2O} : rendimiento de H₂O (% en peso en la alimentación de material de biomasa)
M_{H2O} : masa molar de H₂O = 18,02 (g/mol)
 40 *O_{alimentado}* : oxígeno contenido en la alimentación de material de biomasa (% en peso), es mayor que el porcentaje en peso, según se determina del mismo modo, de oxígeno retirado del material de biomasa sometido a pirólisis en las mismas condiciones excepto por el uso de arena sola (100 partes en peso) o una combinación de un dihidróxido estratificado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso) en lugar del catalizador de dihidróxido estratificado que contiene calcio calcinado rehidratado (25 partes en peso) y arena (75 partes en peso).
 45

7. Un proceso de pirólisis como en la reivindicación 1 que es un proceso de pirólisis rápida, en el que el reactor es un reactor de lecho fluido; y en el que los productos de pirólisis se retiran continuamente.

8. Un proceso como en la reivindicación 1 en el que dicho catalizador según se carga al reactor estaba en una forma

conformada fluida preaglomerada.

9. Un proceso como en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en el que dicho catalizador según se carga en el reactor tiene un componente de dihidróxido estratificado que comprende, consiste básicamente en, o consiste en un dihidróxido estratificado de magnesio/aluminio.

5 10. Un proceso como en la reivindicación 9 en el que dicho dihidróxido estratificado de magnesio/aluminio tiene una proporción molar de MgO con respecto a Al_2O_3 de 2:1 a 8:1.

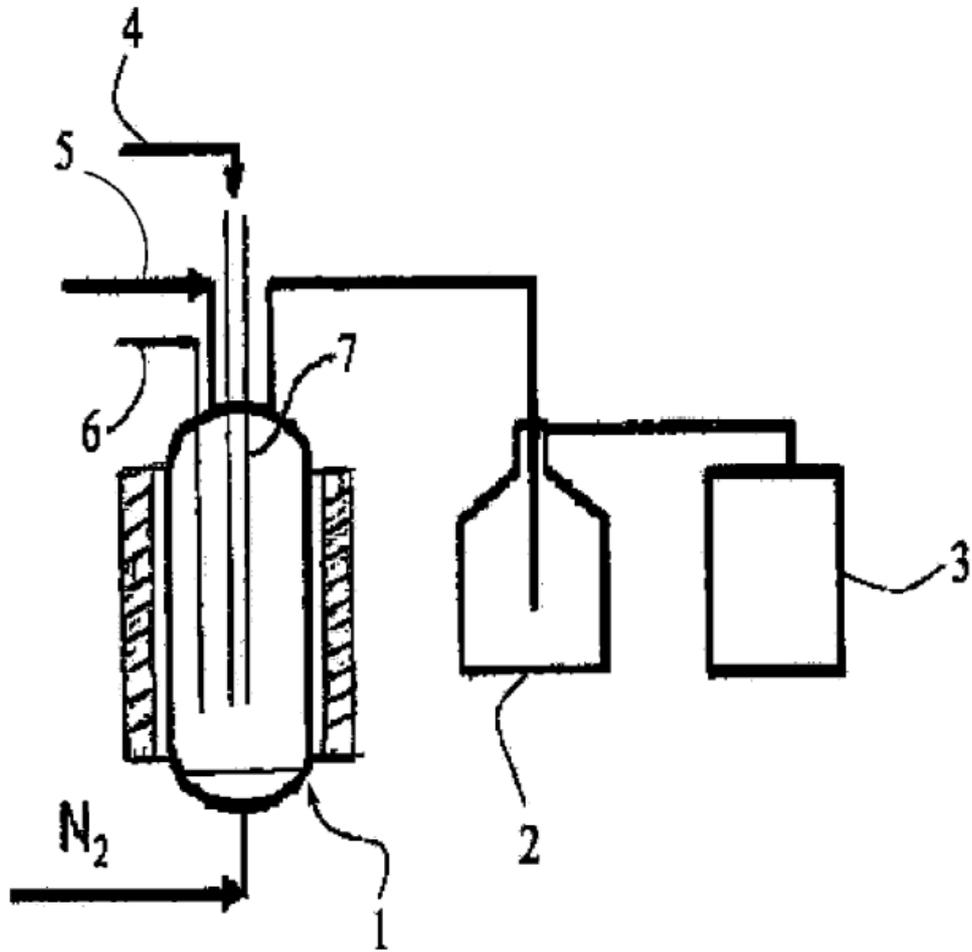


Fig. 1

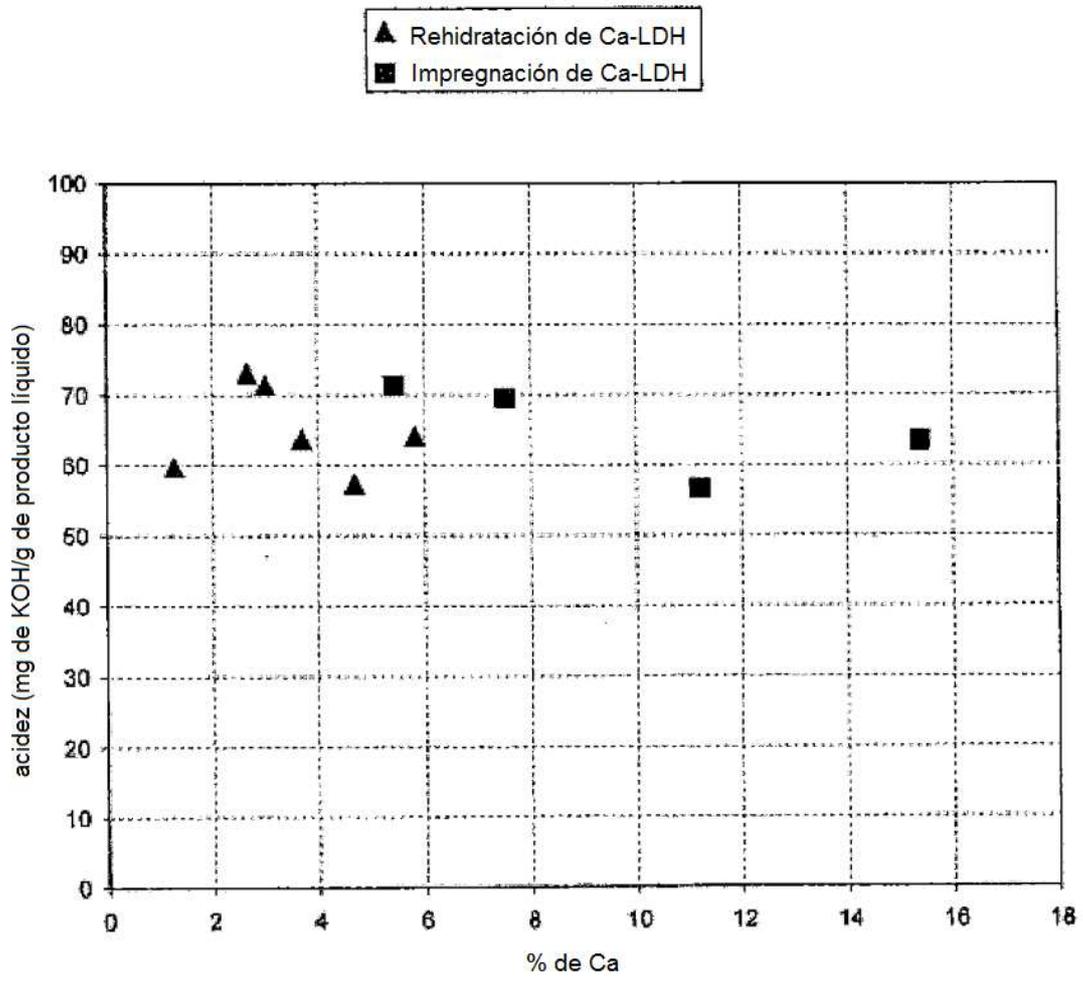


Fig. 2

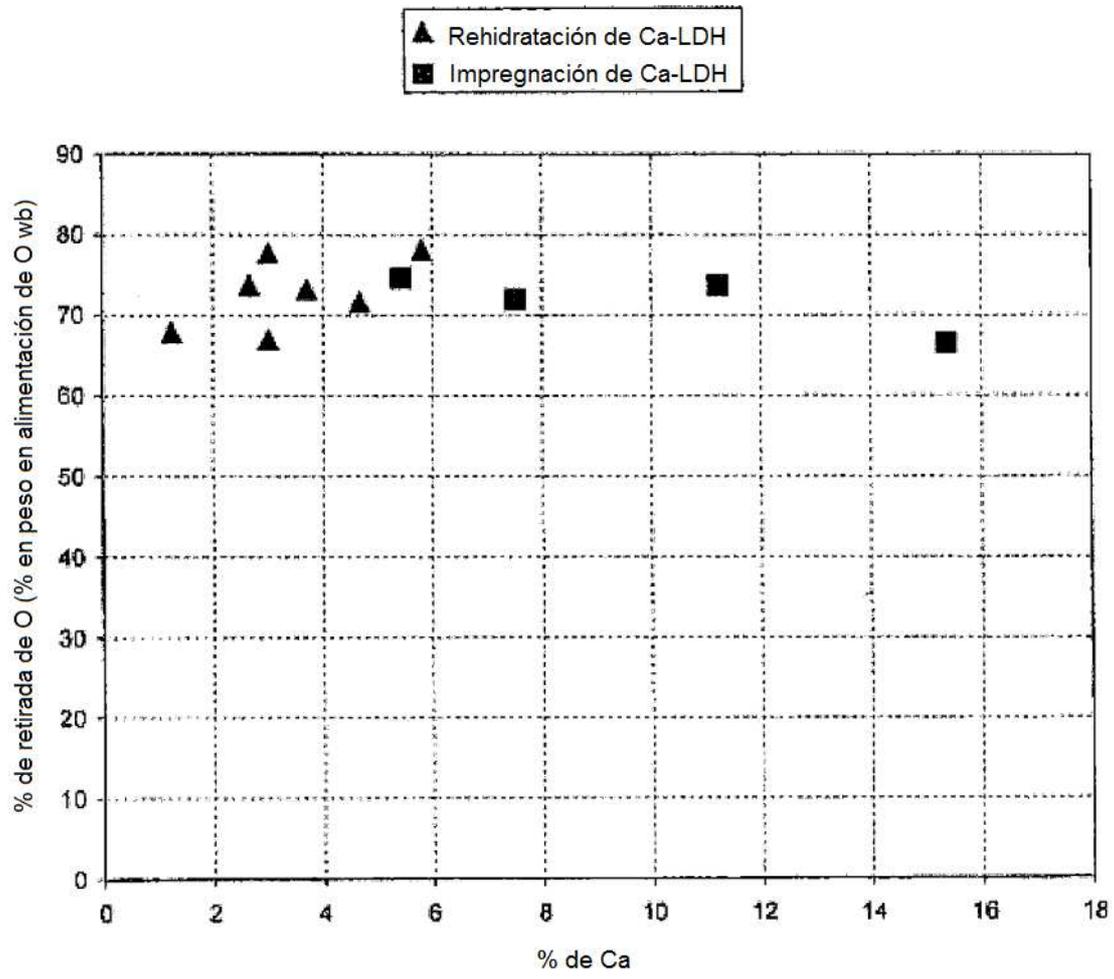


Fig. 3