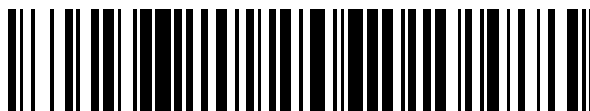


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 859**

51 Int. Cl.:

C10G 1/06 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C12P 7/10 (2006.01)
C12P 7/66 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2013 PCT/EP2013/070621**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO2014056784**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2013 E 13771507 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2904070**

54 Título: **Proceso para la licuación de un material celulósico**

30 Prioridad:

08.10.2012 EP 12187702

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2017

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel Van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

LANGE, JEAN-PAUL

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 613 859 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 para la licuación de un material celulósico

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la licuación de un material celulósico, a un proceso para la producción de un componente de biocombustible a partir del material celulósico y a un componente biocombustible obtenible mediante dicho proceso.

10

Antecedentes de la invención

Los materiales celulósicos, que pueden convertirse en intermedios valiosos, intermedios que pueden procesarse adicionalmente en componentes de combustible, son de gran interés como materias primas para la producción de combustibles y/o productos químicos sostenibles.

15

Los combustibles, respectivamente, los productos químicos de fuentes biológicas, tales como los materiales celulósicos, con frecuencia se denominan biocombustibles y/o productos bioquímicos. El uso de fuentes biológicas puede permitir una producción de combustibles y/o productos químicos más sostenible y emisiones de CO₂ más sostenibles que pueden ayudar a satisfacer los criterios de emisiones de CO₂ mundiales según el protocolo de Kioto (es decir, puede reducir las emisiones de gases de efecto invernadero).

20

Dichos biocombustibles pueden utilizarse para su mezcla con combustibles derivados del petróleo convencionales. Los biocombustibles utilizados para su mezcla con combustibles de gasolina convencionales incluyen los alcoholes, en particular el etanol. Pueden mezclarse biocombustibles tales como ésteres metílicos de ácidos grasos derivados de aceite de colza y de palma, con combustibles de gasóleo convencionales. Sin embargo, estos biocombustibles derivan de materia prima comestible y, por tanto, compiten con la producción de alimentos.

25

Los biocombustibles derivados de materias primas renovables no comestibles, tales como el material celulósico, se están volviendo cada vez más importantes, tanto económica como ambientalmente.

30

El documento WO 2012/035410 describe bioaceites que pueden derivar por ejemplo de plantas, tales como pastos, árboles, astillas de madera, que pueden dispersarse en un líquido de tipo hidrocarburo y pueden someterse a una etapa de hidrogenación. El documento WO 2012/035410 indica que dichos bioaceites pueden obtenerse mediante licuefacción termoquímica, en particular, pirólisis. Se indica que puede añadirse un catalizador para potenciar la conversión en la denominada pirólisis catalítica.

35

Se describe un proceso para la licuefacción de un material celulósico en el documento WO 2011/141546 en el que un material celulósico tal como la madera se licúa poniéndolo en contacto simultáneamente con un catalizador ácido, agua, un cosolvente polar, una fuente de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación. El catalizador de hidrogenación puede comprender un catalizador heterogéneo u homogéneo. El documento WO 2011/141546 indica que si el catalizador de hidrogenación es un catalizador heterogéneo, el catalizador comprende preferentemente un metal de hidrogenación soportado sobre un transportador. El catalizador heterogéneo y/o transportador puede tener cualquier forma adecuada incluyendo la forma de un polvo mesoporoso, gránulos o extruidos o una estructura megaporosa tal como una espuma, panel, malla o tela. El catalizador heterogéneo puede estar presente en un reactor de licuefacción comprendido en un lecho fijo o en lecho de turbulencia o en suspensión suspendida.

40

45

En los procesos de licuefacción, la eliminación profunda de partículas de catalizador y/o finos de catalizador del producto licuado puede aumentar considerablemente los costes de dichos procesos. Además, el producto licuado puede permanecer contaminado en cierta medida con partículas y/o finos de catalizador, afectando a su calidad. El uso de catalizadores megaporosos como se describe en el documento WO 2011/141546 puede reducir la necesidad de dicha eliminación profunda y puede reducir la contaminación con partículas y/o finos de catalizador en el producto licuado.

50

Sin embargo, con el fin de obtener un proceso económicamente interesante, puede necesitarse mejorar adicionalmente el grado de licuefacción.

55

Sería un avance en la técnica proporcionar un proceso de licuefacción que permita reducir y/o evitar la contaminación del producto licuado con partículas de catalizador, aunque obteniendo todavía un buen grado de licuefacción del material celulósico.

60

Por tanto, sigue existiendo una continua necesidad de desarrollar procesos mejorados para la licuación de material celulósico para producir productos licuados, especialmente componentes de combustible y/o precursores de componentes de combustible para su uso en la preparación de biocombustibles.

65

Sumario de la invención

Se ha descubierto ahora que los inconvenientes mencionados anteriormente pueden solventarse cuando se hace uso de un catalizador de hidrogenación particular.

5 En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para la licuación de un material celulósico para producir un producto licuado, proceso que comprende poner en contacto el material celulósico con

- 10 - un catalizador de hidrogenación que comprende un metal hidrogenante o precursor del mismo, catalizador de hidrogenación que comprende una estructura megaporosa, donde la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen y al menos el 30 % en volumen del volumen de poros de la estructura megaporosa está presente en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro;
- un medio líquido; y
- 15 - una fuente de hidrógeno.

El proceso de acuerdo con la invención puede permitir ventajosamente una recuperación más eficaz del catalizador, dando como resultado una mejor calidad del producto licuado, mientras que además permite un grado atractivo de licuefacción del material celulósico.

20 Adicionalmente, puede obtenerse un alto grado de saturación de los compuestos monoméricos y/u oligoméricos producidos, lo que puede dar como resultado una estabilidad química mejorada y/o un valor de calentamiento aumentado del producto y/o una procesabilidad mejorada para mejorar adicionalmente los biocombustibles.

Además, la presente invención proporciona un proceso para producir un componente de biocombustible a partir de un material celulósico, proceso que comprende a) poner en contacto el material celulósico con el catalizador de hidrogenación, un medio líquido y una fuente de hidrógeno como se ha descrito anteriormente para producir un producto licuado; b) convertir al menos parte del producto licuado para producir un componente de combustible y/o precursor de componente de combustible; y c) utilizar el componente de combustible y/o el precursor de componente de combustible en la preparación de un combustible.

30

Descripción detallada de la invención

Por licuación, en el presente documento se entiende, preferentemente, la conversión de un material sólido, tal como un material celulósico, en uno o más productos licuados. La licuación a veces también se denomina licuefacción. Un proceso para la licuación de un material sólido, tal como un material celulósico, a veces también se denomina proceso de licuefacción. Un proceso de licuefacción realizado con hidrógeno también se denomina a veces proceso de hidrolícuación.

Por un producto licuado, en el presente documento se entiende un producto que es líquido a temperatura ambiente (20 °C) y a presión ambiente (0,1 MegaPascal (MPa) correspondiente a 1 bar absoluto) y/o a un producto que puede convertirse en un líquido por fusión (por ejemplo mediante la aplicación de calor) o disolución en un disolvente. Preferentemente, el producto licuado es líquido a temperatura ambiente (20 °C) y presión ambiente (0,1 MegaPascal (MPa) correspondiente a 1 bar absoluto). La licuefacción de un material celulósico puede comprender la escisión de enlaces covalentes en que ese material celulósico. Por ejemplo, la licuefacción de material lignocelulósico puede comprender la escisión de enlaces covalentes en la celulosa, la hemicelulosa y la lignina presentes y/o la escisión de enlaces covalentes entre la lignina, la hemicelulosa y/o la celulosa.

Como se usa en el presente documento, material celulósico se refiere a un material que contiene celulosa. Preferentemente, el material celulósico es un material lignocelulósico. Un material lignocelulósico comprende lignina, celulosa y, opcionalmente, hemicelulosa. Puede utilizarse cualquier material que contenga celulosa adecuado en los procesos de acuerdo con la presente invención. El material celulósico para su uso de acuerdo con la invención puede obtenerse a partir de una diversidad de plantas y materiales vegetales, incluyendo residuos agrícolas, residuos forestales, residuos del procesamiento del azúcar y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos de materiales que contienen celulosa adecuados incluyen residuos agrícolas tales como forraje de maíz, forraje de soja, mazorcas de maíz, paja de arroz, cáscaras de arroz, cáscaras de avena, fibra de maíz, pajas de cereales tales como paja de trigo, cebada, centeno y avena; pastos; productos forestales tales como la madera y materiales relacionados con la madera tales como serrín; papel de desecho; residuos del procesamiento del azúcar tales como el bagazo y la pulpa de remolacha; o mezclas de los mismos.

60 Antes de utilizarse en los procesos de la invención, el material celulósico se procesa preferentemente en partículas pequeñas con el fin de facilitar la licuefacción. Preferentemente, el material celulósico se procesa en partículas con un tamaño de partícula promedio de 0,5 a 30 milímetros (mm). Si el material celulósico es un material lignocelulósico también puede haberse sometido a un pretratamiento para eliminar y/o degradar la lignina y/o las hemicelulosas. Los ejemplos de dichos pretratamientos incluyen los procesos de fraccionamiento, de reducción a pasta y de torrefacción.

65

En los procesos de la invención, convenientemente, el material celulósico puede ponerse en contacto simultáneamente con el catalizador de hidrogenación, el medio líquido y la fuente de hidrógeno. Preferentemente, el material celulósico se disuelve o se dispersa en el medio líquido en el que se pone en contacto con la fuente de hidrógeno en presencia del catalizador de hidrogenación. Más preferentemente, los procesos comprenden poner en contacto el material celulósico en un medio líquido con el catalizador de hidrogenación en un lecho fijo.

De acuerdo con la presente invención, se hace uso de un catalizador de hidrogenación que comprende un metal hidrogenante o precursor del mismo, catalizador de hidrogenación que comprende una estructura megaporosa, donde la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen y al menos el 30 % en volumen del volumen de poros de la estructura megaporosa está presente en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro.

A menos que se indique lo contrario en el presente documento, la porosidad se refiere a la porosidad de la estructura megaporosa. Adicionalmente, puede entenderse en el presente documento que la porosidad se refiere al porcentaje del volumen total de la estructura megaporosa que está presente como volumen de poros. Es decir, puede entenderse que se refiere a la fracción de espacio vacío o hueco dentro de la estructura megaporosa sobre la base del volumen total de la estructura megaporosa. La porosidad puede, por ejemplo, medirse mediante ASTM C830, incluyendo un Método de Ensayo Convencional para la Porosidad Aparente.

De acuerdo con la invención, la estructura megaporosa puede además contener, de los megaporos, macroporos, mesoporos y/o microporos.

Por un megaporo, en el presente documento, se entiende preferentemente un poro con un diámetro de poro igual o superior a 1 micrómetro. Un micrómetro, en el presente documento, también puede denominarse una micra. Un diámetro de poro de este tipo puede medirse, convenientemente, por medio de un microscopio óptico o un microscopio electrónico.

Por un macroporo, en el presente documento, se entiende preferentemente un poro con un diámetro de poro en el intervalo de igual o más de 50 nanómetros a menos de 1 micrómetro.

Por un mesoporo, en el presente documento, se entiende preferentemente un poro con un diámetro de poro en el intervalo de igual o más de 2 nanómetros a menos de 50 nanómetros.

Por un microporo, en el presente documento, se entiende preferentemente un poro con un diámetro de poro de menos de 2 nanómetros.

La frase diámetro de poro, en el presente documento, también se denomina a veces tamaño de poro o simplemente diámetro.

El volumen de poros y/o la distribución de volumen de poros pueden medirse adecuadamente mediante cualquier método conocido como adecuado por el experto en la materia. Dependiendo del material específico, puede utilizarse, por ejemplo, porosimetría de intrusión de mercurio o adsorción de nitrógeno (N₂) para determinar el volumen de poros.

Por ejemplo, puede utilizarse el ASTM D4284, "el Método de Ensayo Convencional para la Determinación de la Distribución de Volumen de Poros de Catalizadores y Transportadores de Catalizadores mediante Porosimetría de Intrusión de Mercurio" para medir el volumen de poros y la distribución de volumen de poros para diámetros de poro en el intervalo de 0,003 a 100 micrómetros. A menos que se indique lo contrario en el presente documento, el ASTM D4284, puede ser, por tanto, lo más adecuado para la determinación de los volúmenes de poros anteriores y las distribuciones de volúmenes de poros para megaporos y macroporos. El ASTM D4641, "la Práctica Convencional para el Cálculo de las Distribuciones de Tamaños de Poros de Catalizadores y Transportadores de catalizadores a partir de Isotermas de Desorción de Nitrógeno" puede ser más adecuado para medir el volumen de poros y las distribuciones de volúmenes de poros para diámetros de poro en el intervalo de 1,5 a 100 nanómetros. A menos que se indique lo contrario en el presente documento, ASTM D4641 puede ser, por tanto, lo más adecuado para la determinación de los volúmenes de poros anteriores y las distribuciones de volúmenes de poros para microporos y mesoporos.

Preferentemente, al menos el 50 % en volumen, más preferentemente al menos el 70 % en volumen, incluso más preferentemente al menos el 80 % en volumen, incluso todavía más preferentemente al menos el 85 % en volumen y mucho más preferentemente al menos el 90 % en volumen del volumen de poros de la estructura megaporosa está presente en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro. Convenientemente, está presente en el intervalo del 50 al 98 % en volumen del volumen de poros de la estructura megaporosa en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro, más adecuadamente está presente en el intervalo del 70 al 95 % en volumen del volumen de poros de la estructura megaporosa en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro.

Más preferentemente, la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen; y al menos el 30 % en volumen, más preferentemente al menos el 50 % en volumen, incluso todavía más preferentemente al menos el 80 % en volumen y mucho más preferentemente al menos el 90 % en volumen, del volumen de poros de la estructura megaporosa está presente en megaporos que tienen un diámetro de al menos 5 micrómetros, más preferentemente de al menos 10 micrómetros. Convenientemente, la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen; y al menos el 30 % en volumen, más preferentemente al menos el 50 % en volumen, incluso todavía más preferentemente al menos el 80 % en volumen y mucho más preferentemente al menos el 90 % en volumen, del volumen de poros de la estructura megaporosa está presente en megaporos que tienen un diámetro en el intervalo de 5 a 5000 micrómetros, preferentemente en el intervalo de 10 a 1000 micrómetros.

La estructura megaporosa tiene preferentemente una porosidad de al menos el 70 % en volumen, más preferentemente al menos el 80 % en volumen, incluso más preferentemente al menos el 85 % en volumen y mucho más preferentemente al menos el 90 % en volumen. Convenientemente, la estructura megaporosa tiene una porosidad en el intervalo del 70 al 98 % en volumen, más preferentemente en el intervalo del 80 al 95 % en volumen.

La estructura megaporosa del catalizador de hidrogenación puede comprender por ejemplo una espuma, un panal o una lámina de fibras de carbono.

En una realización preferida, la estructura megaporosa del catalizador de hidrogenación comprende una o más láminas de fibras de carbono. Un ejemplo de dicha lámina de fibras de carbono es una lámina de grafito. Preferentemente, dicho catalizador de hidrogenación comprende un metal de hidrogenación y/o un precursor del mismo transportado en una lámina de fibras de carbono (tales como por ejemplo una lámina de grafito), teniendo la lámina de fibras de carbono una porosidad de al menos el 60 % en volumen. Convenientemente, la lámina de fibras de carbono comprende uno o más poros con un tamaño de poro de al menos 1 micrómetro. Preferentemente, al menos el 30 % en volumen del volumen de poros de la lámina de fibras de carbono está presente en megaporos que tienen un tamaño de poro de al menos 1 micrómetro. Se ha descubierto que un catalizador de hidrogenación de este tipo permite conseguir un mayor grado de licuefacción.

En otra realización preferida, el catalizador de hidrogenación está en forma de una estructura megaporosa que comprende una capa catalítica, capa catalítica que tiene un espesor que es inferior al 25 % del diámetro de megaporo promedio de la estructura megaporosa. La capa catalítica puede comprender convenientemente el metal de hidrogenación y/o precursor del mismo. La capa catalítica puede depositarse convenientemente sobre la estructura megaporosa. Preferentemente, la capa catalítica tiene un espesor en el intervalo de 0,001 a 100 micrómetros, más preferentemente en el intervalo de 0,01 a 50 micrómetros. Más preferentemente, la capa catalítica puede tener un espesor en el intervalo de 0,1-10 micrómetros y más preferentemente en el intervalo de 0,2-2 micrómetros.

Preferentemente, la capa catalítica tiene un espesor que es inferior al 15 % del diámetro de megaporo promedio de la estructura megaporosa, más preferentemente inferior al 10 % del diámetro de megaporo promedio de la estructura megaporosa. La capa catalítica puede ser porosa o no porosa.

Preferentemente, la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 70 % en volumen y al menos el 30 % en volumen, más preferentemente al menos el 50 % en volumen, incluso todavía más preferentemente al menos el 80 % en volumen y mucho más preferentemente al menos el 90 % en volumen, del volumen de poros está presente en megaporos con un diámetro de al menos 5 micrómetros y preferentemente la estructura megaporosa comprende una capa catalítica de la que el espesor es inferior al 15 % del diámetro de megaporo promedio de la estructura megaporosa.

Más preferentemente, la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 80 % en volumen y al menos el 30 % en volumen, más preferentemente al menos el 50 % en volumen, incluso todavía más preferentemente al menos el 80 % en volumen y mucho más preferentemente al menos el 90 % en volumen, del volumen de poros está presente en megaporos que tienen un diámetro de al menos 10 micrómetros, más preferentemente de al menos 20 micrómetros y preferentemente la estructura megaporosa comprende una capa catalítica de la que el espesor es inferior al 10 % del diámetro de megaporo promedio de la megaporosa estructura.

La estructura megaporosa puede consistir en el metal de hidrogenación o el metal de hidrogenación puede depositarse directamente sobre la estructura megaporosa.

En una realización preferida, el catalizador de hidrogenación comprende

- una estructura megaporosa que comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen y que comprende al menos el 30 % en volumen, más preferentemente al menos el 50 % en volumen, incluso todavía más preferentemente al menos el 80 % en volumen y mucho más preferentemente al menos el 90 % en volumen, del volumen de poros de la estructura megaporosa en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro;

- una capa catalítica no megaporosa, por ejemplo mesoporosa, que comprende igual o más del 70 % en volumen del volumen de poros en poros que tienen un diámetro de menos de 1 micrómetro, capa catalítica no megaporosa que se deposita sobre la estructura megaporosa y capa catalítica no megaporosa que comprende el metal de hidrogenación y/o precursor del mismo.

5 Preferentemente, la capa catalítica no megaporosa es una capa catalítica mesoporosa que comprende igual o más del 50 % en volumen, más preferentemente igual o más del 70 % en volumen del volumen de poros en poros que tienen un diámetro en el intervalo de igual o más de 2 nanómetros a menos de 50 nanómetros.

10 La capa catalítica mesoporosa puede comprender una capa transportadora mesoporosa que soporte el metal de hidrogenación y/o precursor del mismo o la capa catalítica mesoporosa puede consistir en metal de hidrogenación y/o precursor del mismo en sí. Dicha capa catalítica mesoporosa o capa transportadora mesoporosa se deposita convenientemente sobre la estructura megaporosa. Por tanto, el catalizador de hidrogenación puede comprender una capa transportadora mesoporosa con un metal soportado, capa transportadora que se deposita sobre la estructura megaporosa; o el catalizador de hidrogenación puede comprender un metal no soportado depositado directamente sobre la estructura megaporosa.

15 Convenientemente, los mesoporos de cualquier capa catalítica mesoporosa respectivamente cualquier capa transportadora mesoporosa son más pequeños que 1 micrómetro, preferentemente más pequeños que 0,1 micrómetros y mucho más preferentemente más pequeños que 0,05 micrómetros. Preferentemente, la capa catalítica puede estar en forma de una o más capas atómicas de metal de hidrogenación, metal de hidrogenación que se aplica directamente sobre la estructura megaporosa.

20 La capa catalítica puede comprender una capa transportadora mesoporosa sobre la que el metal de hidrogenación puede depositarse o en la que el metal de hidrogenación puede incorporarse. Dicha capa transportadora mesoporosa puede depositarse sobre la estructura megaporosa por medio de un recubrimiento, recubrimiento de lavado o capa similar de material poroso introducido mediante técnicas como se conocen en la técnica. Por ejemplo, en "*Monolithic Ceramics and Heterogeneous Catalysts*", Cybulski et al., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol. 36 (2), páginas 179-270 (1994) se desvelan técnicas para el recubrimiento de espumas con capas de óxido que pueden utilizarse para aumentar el área superficial o para alterar composiciones superficiales. El recubrimiento de lavado es preferentemente con una capa de alúmina, más preferentemente con un sol de alúmina.

25 Las técnicas preferidas para la impregnación incluyen, por ejemplo, sumersión, pintura, pulverización, inmersión y/o aplicación de gotitas medidas de una suspensión o solución del metal catalíticamente activo y/o precursor del mismo. Las etapas posteriores pueden incluir el secado en aire caliente y/o la calcinación opcional. Preferentemente, la impregnación, el secado y la calcinación opcional se realizan de manera que se consiga una impregnación uniforme. Preferentemente la impregnación y/o el secado se realizan en ausencia de gravitación distorsionadora y/o efectos capilares durante el secado, lo que podría proporcionar un gradiente no deseado o el contenido total del metal impregnado. Por ejemplo, la estructura megaporosa puede rotarse o suspenderse de manera que el contacto con cualquier otro objeto no estimule un menisco o efectos capilares.

30 La capa transportadora mesoporosa puede comprender un óxido refractario, tal como por ejemplo alúmina como se ha mencionado anteriormente.

35 Como alternativa, la capa transportadora mesoporosa puede consistir en materiales carbonosos porosos tales como nanofibras de carbono que se depositan sobre la estructura megaporosa mediante técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo como se describe por K.P. De Jong, J. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* vol. 42 (2000) páginas 481-510 o N. Jarrah, F. Li, J.G. van Ommen, L. Lefferts, *J. Mater. Chem.* vol. 15 (2005) páginas 1946-1953.

40 Los ejemplos de materiales adecuados a partir de los cuales puede fabricarse la estructura megaporosa incluyen metales (por ejemplo, acero y/o el metal de hidrogenación en sí, tal como cobalto, níquel o cobre); carbono; óxidos metálicos inorgánicos (también denominados óxidos refractarios) tales como sílice, alúmina, titania, circonita y mezclas de los mismos (es decir, óxidos metálicos inorgánicos que comprenden al menos un catión o al menos dos cationes, siendo un óxido binario, óxido ternario, etc.); carburos metálicos; y nitruros metálicos y similares.

45 El al menos un catión de un óxido metálico inorgánico se selecciona preferentemente entre los Grupos 2-6 y 12-15 de la Tabla Periódica de los Elementos y los lantánidos.

50 Un óxido mixto puede comprender dos o más cationes en cualesquier cantidades deseadas, preferentemente cada uno independientemente en una cantidad del 1-99 % en peso de la suma total de todos los cationes, más preferentemente dos cationes en una cantidad del 1-50 % y del 50-99 % en peso, respectivamente, mucho más preferentemente en una cantidad del 15-25 % y el 85-75 % en peso, respectivamente. El óxido se prepara adecuadamente mediante técnicas como se conocen en la técnica o está disponible en el mercado.

55 Una de las ventajas de la presente invención es que la estructura megaporosa del catalizador es accesible para moléculas con un coeficiente de difusión bajo, lo que permite un grado de licuefacción mejorado del material

celulósico. Por tanto, se apreciará que los megaporos referidos en relación con la presente invención tienen un diámetro del orden de magnitud de al menos 1 micrómetro, preferentemente de 5 a 5000 micrómetros y mucho más preferentemente de 10 a 1000 micrómetros. Preferentemente, el diámetro de los megaporos puede considerarse adecuadamente que se refiere al diámetro nominal de un megaporo de este tipo. Estos megaporos han de contrastarse con macroporos, mesoporos y microporos que pueden estar presentes en el material de la estructura megaporosa en sí, que pueden ser porosos y que son más pequeños que 1 micrómetro, como se ha explicado anteriormente. El tamaño de poro puede seleccionarse de acuerdo con el material celulósico que ha de licuarse.

Pueden encontrarse estructuras megaporosa útiles en el Capítulo 3 por M.V. Twigg y D.E. Webster, titulado "*metal and coated-metal catalysts*" (páginas 71-88); y en el capítulo de J.P. Stringaro, P. Collins y O. Bailer, titulado "*open crossflow-channel catalysts and catalyst supports*" en el libro sobre "*Structured Catalysts and Reactors*", editado por A. Cybulski y J.A. Moulin (1998); y adicionalmente en el artículo titulado "*Monoliths in Heterogenous Catalysts*", de Cybulski et al., publicado en *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, Vol. 36 (2), páginas 179-270 (1994); y el artículo titulado "*Monolithic Ceramics and Heterogenous Catalysts: Honeycombs and Foams*", de Carty y Lednor, publicado en *Solid Catalysts and Porous Solids, Current Opinion in Solid State & Materials Science* (1996), vol. 1, páginas 88-95, con extensas revisiones de materiales de soporte adecuados, junto con métodos para la preparación de los mismos, el contenido de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia.

Las estructuras megaporosas adecuadas para su uso en los presentes procesos están disponibles en el mercado.

Convenientemente, la estructura megaporosa del catalizador de hidrogenación puede ser una espuma, preferentemente una espuma monolítica, un panel o un conjunto de placas, láminas o gasas planas u onduladas apiladas o enrolladas, incluyendo gasas tejidas y gasas de punto y otras estructuras que tienen características de transporte de alta masa.

La estructura de poros de los megaporos en la estructura megaporosa puede ser unidimensional, bidimensional o tridimensional. Los ejemplos adecuados de dichas estructuras de poros unidimensionales incluyen paneles y láminas o placas onduladas. Los ejemplos adecuados de dichas estructuras de poros bidimensionales incluyen, por ejemplo, estructuras megaporosas que comprenden dos o más láminas o placas onduladas que están dispuestas transversalmente la una con respecto a la otra y, por tanto, tienen una estructura transversal. Los ejemplos adecuados de dichas estructuras de poros tridimensionales incluyen espumas, gasas apiladas o enrolladas, incluyendo gasas tejidas y de punto, láminas o placas perforadas apiladas o enrolladas y placas apiladas que están dispuestas en una estructura transversal abierta.

La estructura del cuerpo de la estructura megaporosa puede ser unidimensional, bidimensional o tridimensional. Los ejemplos adecuados de dichas estructuras de los cuerpos unidimensionales incluyen alambres como se utilizan en las gasas y alambres plegados (en el caso de alambres cruzados el volumen de poro puede situarse entre los alambres). Los ejemplos adecuados de dichas estructuras de cuerpos bidimensionales incluyen, por ejemplo, gasas, placas y láminas. Los ejemplos adecuados de dichas estructuras de cuerpos tridimensionales incluyen espumas, paneles, esferas y cilindros, así como el apilamiento de cuerpos bidimensionales que se fijan juntos por cualquier medio tal como la soldadura. Las estructuras megaporosas adecuadas también incluyen cuerpos catalizadores de tamaño milimétrico tales como esferas, cilindros y polilóbulos, que se han preparado de manera que contengan megaporos.

El metal de hidrogenación puede ser cualquier metal de hidrogenación conocido por ser adecuado para reacciones de hidrogenación. Preferentemente, el metal de hidrogenación se selecciona entre el grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, cobre, rodio, paladio, iridio, platino, oro y sus mezclas.

Se conocen bien técnicas para la carga/depósito de los metales de hidrogenación sobre estructuras porosas en la técnica, por ejemplo impregnación, intercambio iónico, precipitación, depósito/precipitación, depósito de vapor químico o (sobre una estructura metálica) depósito electrolítico. La técnica más adecuada para depositar el metal sobre la estructura megaporosa es la impregnación. Preferentemente, la impregnación de la estructura megaporosa es con una solución de un compuesto del metal catalíticamente activo, seguida del secado y la calcinación opcional del material resultante. Cuando se desea introducir una mezcla de metales o una mezcla con metales adicionales como se ha definido anteriormente en el presente documento, la solución de impregnación puede ser una mezcla de soluciones de las sales metálicas respectivas combinadas en una cantidad adecuada para la coimpregnación. Como alternativa, la impregnación puede ser secuencial, con una primera etapa de impregnación, secado y calcinación con la solución de metal catalíticamente activo y una segunda etapa de impregnación de otro metal que se desea impregnar o viceversa. De esta manera, pueden depositarse componentes del catalizador adicionales, por ejemplo, posteriormente, sobre la estructura megaporosa, pueden incorporarse en la pared mesoporosa de la estructura megaporosa o incorporarse en la capa transportadora mesoporosa depositada sobre la estructura megaporosa.

El metal de hidrogenación se impregna convenientemente en forma de su óxido o se convierte en el óxido durante la etapa de calcinación. Preferentemente, el óxido de metal se convierte en su forma catalíticamente activa mediante la reducción al metal, utilizando técnicas como se conocen en la técnica.

El medio líquido utilizado para el proceso de licuefacción (es decir, el proceso para el licuado del material celulósico) puede comprender agua y/o un disolvente orgánico. En una realización preferida el medio líquido es una mezcla de disolventes como se describe en el documento WO 2011/141546, donde la mezcla de disolventes contiene agua y un cosolvente, cosolvente que puede comprender uno o más disolventes polares. Mucho más preferentemente al menos parte del producto de licuefacción se utiliza como disolvente. En una realización especialmente preferida, el medio líquido comprende agua y/o hidrocarburos.

El material celulósico y el medio líquido se mezclan preferentemente en una relación de mezcla de disolventes a material celulósico de 2:1 a 20:1 en peso, más preferentemente en una relación de medio líquido a material celulósico de 3:1 a 15:1 en peso y mucho más preferentemente en una relación de medio líquido a material celulósico de 4:1 a 10:1 en peso.

La fuente de hidrógeno puede ser cualquier fuente de hidrógeno que se sabe que es adecuada para los fines de hidrogenación. Por ejemplo, puede incluir gas de hidrógeno, pero también un donador de hidrógeno tal como por ejemplo ácido fórmico. Preferentemente, la fuente de hidrógeno es un gas de hidrógeno. Un gas de hidrógeno de este tipo puede aplicarse en los procesos de la invención a una presión parcial de hidrógeno que preferentemente está en el intervalo de 0,2 a 20 MegaPascal, más preferentemente en el intervalo de 1 a 17 MegaPascal y mucho más preferentemente en el intervalo de 3 a 15 MegaPascal (MPa). Un gas de hidrógeno puede suministrarse a un reactor de licuefacción a favor de la corriente, transversal a la corriente o a contracorriente del material celulósico.

El proceso de licuefacción de acuerdo con la invención puede realizarse a cualquier presión total que se sepa que es adecuada para los procesos de licuefacción. El proceso puede realizarse a una presión total que esté preferentemente en el intervalo de 0,2 a 20 MegaPascal, más preferentemente en el intervalo de 1 a 17 MegaPascal y mucho más preferentemente en el intervalo de 3 a 15 MegaPascal.

El proceso de licuefacción de acuerdo con la invención puede realizarse a cualquier temperatura que se sepa que es adecuada para procesos de licuefacción. El proceso de acuerdo con la invención se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de igual o más de 50 °C a igual o menos de 350 °C, más preferentemente a una temperatura en el intervalo de igual o más de 100 °C a igual o menos de 300 °C y mucho más preferentemente a una temperatura en el intervalo de igual o más de 150 °C a igual o menos de 250 °C.

El proceso de licuefacción de acuerdo con la invención puede realizarse de forma continua, de forma semidiscontinua o, más, el proceso de licuefacción se realiza en uno o más lechos fijos. Dichos uno o más lechos fijos pueden contener convenientemente el catalizador de hidrogenación.

Otras preferencias son como se describen en el documento WO 2011/141546. Por ejemplo, el proceso de licuefacción puede realizarse en presencia de un catalizador ácido adicional como se describe en el documento WO 2011/141546. Esto es, en una realización preferida, el material celulósico también se pone en contacto con un catalizador ácido adicional. Más preferentemente, el proceso de licuefacción es, por tanto, un proceso para el licuado de un material celulósico para producir un producto licuado, proceso que comprende poner en contacto el material celulósico simultáneamente con

- un catalizador de hidrogenación que comprende un metal hidrogenante o precursor del mismo, catalizador de hidrogenación que comprende una estructura megaporosa, donde la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen y al menos el 30 % en volumen del volumen de poros de la estructura megaporosa está presente en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro;
- un catalizador ácido;
- un medio líquido; y
- una fuente de hidrógeno.

Un catalizador ácido adicional de este tipo, puede ser cualquier catalizador ácido que se sepa en la técnica que es adecuado para el licuado de material celulósico. Preferentemente un catalizador ácido adicional de este tipo es un catalizador homogéneo o heterogéneo finamente dispersado, mucho más preferentemente el catalizador ácido adicional es un catalizador homogéneo. Preferentemente, el catalizador ácido es un ácido mineral u orgánico o una mezcla de los mismos, preferentemente un ácido mineral y/u orgánico que tiene un valor de pKa por debajo de 3,75 o una mezcla de los mismos. Los ejemplos de ácidos minerales adecuados incluyen ácido sulfúrico, ácido paratoluenosulfónico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico y mezclas de los mismos.

Los ejemplos de ácidos orgánicos adecuados que pueden utilizarse en el proceso de la invención incluyen ácido oxálico, ácido fórmico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido tricloroacético y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el catalizador ácido adicional está presente en una cantidad del 1 % al 10 % en peso, preferentemente del 2 % al 5 % en peso, basada en el peso del medio líquido y el catalizador ácido adicional.

En el proceso de la invención, preferentemente más de o igual al 50 % en peso, más preferentemente más de o igual al 60 % en peso y mucho más preferentemente más de o igual al 70 % en peso del material celulósico puede

licuarse ventajosamente al producto licuado, preferentemente en menos de 3 horas.

A partir del producto licuado puede obtenerse un producto que contiene uno o más compuestos monoméricos y/o uno o más compuestos oligoméricos. Por ejemplo cuando el producto licuado contiene compuestos monómeros, compuestos oligoméricos y exceso de agua producidos en la licuefacción, los compuestos monoméricos y/u oligoméricos y el exceso de agua pueden separarse por destilación u otra técnica de separación adecuada.

El producto licuado puede contener uno o más compuestos monoméricos y/o uno o más compuestos oligoméricos. Preferentemente, el producto licuado contiene en el intervalo del 20 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 25 % en peso al 75 % en peso, de uno o más compuestos monoméricos que tienen un peso molecular (Pm) de menos de o igual a 250 Dalton (Da); y/o en el intervalo del 20 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 25 % en peso al 75 % en peso, de uno o más compuestos oligoméricos que tienen un peso molecular (Pm) de más de 250 Dalton (Da) (% en peso es una abreviatura para el porcentaje en peso). Más preferentemente a partir del producto licuado se obtiene un producto que consiste esencialmente en el intervalo del 20 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 25 % en peso al 75 % en peso, de uno o más compuestos monoméricos que tienen un peso molecular (Pm) de menos de o igual a 250 Dalton (Da); y en el intervalo del 20 % en peso al 80 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 25 % en peso al 75 % en peso, de uno o más compuestos oligoméricos que tienen un peso molecular (Pm) de más de 250 Dalton (Da).

Ventajosamente, al menos, parte del producto licuado puede convertirse en una o más etapas en un componente de combustible o un precursor de componente de combustible. Dicha conversión puede realizarse de cualquier manera que se sepa que es adecuada para ese fin.

Por tanto, la presente invención proporciona adicionalmente un proceso para producir un componente de biocombustible a partir de un material celulósico, proceso que comprende;

- a) un proceso de licuefacción como se describe en el presente documento para producir un producto licuado;
- b) convertir al menos parte del producto licuado para producir un componente de combustible y/o precursor de componente de combustible; y
- c) usar el componente de combustible y/o el precursor de componente de combustible en la preparación de un combustible.

El componente de combustible o el precursor de componente de combustible pueden utilizarse en la preparación de un biocombustible tal como un biogasóleo, bioqueroseno o biogasolina.

La presente invención proporciona adicionalmente un biocombustible o componente de biocombustible obtenible mediante el proceso para producir un componente de biocombustible a partir de un material celulósico de acuerdo con la presente invención.

En toda la descripción y las reivindicaciones de la presente memoria descriptiva, los términos "comprenden" y "contienen" y variaciones de los términos, por ejemplo "que comprenden" y "comprende", significan "incluyendo, pero no limitados a" y no excluyen otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas.

La invención se ilustrará ahora adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Procedimiento de reacción

Se realizaron experimentos de hidrolícuefacción de madera de abedul (MA) en autoclaves de lotes de 240 mililitros (ml) hechos de Hastelloy® C22 y equipados con una calefacción eléctrica, un agitador de turbina, manómetro, registro de la temperatura y un tubo de muestreo. Los autoclaves estaban equipados adicionalmente con un inserto de vidrio con deflectores de vidrio y, opcionalmente, soportes de catalizador. El soporte de catalizador consistía ya fuera en cestas hechas de alambres verticales de vidrio para contener extruidos de catalizador o consistía en láminas de vidrio planas con agujeros de 1x1 centímetro (cm) para sujetar los bloques de espuma o las láminas de carbono empaquetadas verticalmente.

Se molieron astillas de madera de abedul a partículas de menos de 1°mm de tamaño y se secaron a 105 °C durante la noche para alcanzar un contenido final de humedad menor del 5 % en peso.

En un experimento típico, el reactor se cargó con agua (63 gramos), ácido acético (26 gramos), ácido fosfórico (1 gramo), madera de abedul (10 gramos) y catalizador de rutenio (Ru) soportado (0,15-0,3 gramos de Ru) . El reactor se cerró y se presurizó a 40 bar (4,0 MegaPascal) con gas de hidrógeno (H₂). Esta presión se mantuvo durante 15 minutos (min) para comprobar si había fugas. Después, el autoclave se calentó en 45 min a la temperatura de reacción (220 °C), después de lo cual la presión de H₂ se ajustó a 80 bar (8,0 MegaPascal). La hidrolícuefacción se

realizó durante 30 min mientras la presión se reducía en 10-20 bar (1,0-2,0 MegaPascal) como resultado del consumo de H₂. La hidrolícuefacción se detuvo mediante la reducción rápida de la temperatura a menos de 20 °C y, posteriormente, la purga de la fase gaseosa rica en hidrógeno. El reactor se abrió y vació con la extracción cuidadosa de los residuos líquidos y sólidos para el tratamiento adicional de los productos. El residuo sólido se aisló por filtración sobre un filtro de vidrio P3 (16-40 micrómetros (µm)), se lavó con acetona y se secó durante la noche a 50 °C a 100-150 mbar (10-15 kiloPascal). El carbón se determinó pesando el residuo sólido, opcionalmente después de restar el peso del catalizador mezclado con el carbón en el caso de catalizadores en suspensión. El filtrado se analizó mediante cromatografía de exclusión por tamaño (CET) utilizando detectores de índice de refracción (IR) y ultravioleta (longitud de onda UV, 254 nanómetros (nm)) y cromatografía de gases (CG). El licor de lavado rico en acetona ocasionalmente se analizó por CET y/o se sometió a evaporación al vacío para proporcionar una fracción de alquitrán. El grado de licuefacción se define entonces como "100-alquitrán-carbón".

El consumo de H₂ se determinó mediante la medición de la captación de hidrógeno utilizando un controlador de flujo de masas y la determinación del hidrógeno no convertido por la presión residual medida a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C) después de la reacción.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

Se prepararon catalizadores por impregnación incipiente de extruidos de circonita (ZrO₂) con el 4,4 % en peso de Ru y calcinaciones posteriores a 450 °C. Catalizadores extruidos se evaluaron ya fuera como tales (1,6 de diámetro y aproximadamente 1°cm de largo) o después de la trituración y el tamizado con malla 30-80 (0,2-0,6 milímetros (mm)).

El soporte de ZrO₂ presentó un área superficial de BET de aproximadamente 55 metros cuadrados por gramo (m²/g), un volumen de poros de 0,23 mililitros por gramo (ml/g) y un diámetro de poro promedio de 17 nanómetros (nm).

Un experimento con partículas trituradas de Ru/ZrO₂ que estaban suspendidas libremente en el medio líquido dio como resultado de buena licuefacción de la madera como se indicó por un bajo rendimiento de carbón (5 %) y altos consumos de H₂ (2 %) como se indica en la Tabla 1, ejecución1. No se determinó el contenido de alquitrán.

Los extruidos completos que están inmovilizados en cestas de vidrio para evitar la molienda durante la reacción (tabla 1, ejecución 2) mostraron un mayor rendimiento de carbón (10 %), un alto rendimiento de alquitrán (34 %) un bajo consumo de H₂ de aproximadamente el 1 % en peso, mientras que el grado de licuefacción ascendió al 56 % en peso. Esto confirma el bajo rendimiento catalítico de los extruidos en comparación con las partículas trituradas, a pesar de la mayor carga de Ru aplicada en este experimento (el 0,28 frente al 0,15 % en peso). Sin embargo, los extruidos se recuperaron y se separaron fácilmente del producto líquido.

Ejemplo 3 y 4 (de acuerdo con la invención)

En estos ejemplos se hizo uso de espuma de ZrO₂. Las espumas de circonita (ZrO₂) consistían en espumas de circonita estabilizadas parcialmente (ZSP Selee 11906) con una densidad de poros de, respectivamente, 30 y 60 poros por pulgada (ppi) que se adquirieron de Selee Co. (Hendersonville, Carolina del Norte, EE.UU.). Consistían en bloques rectangulares de 5x1x1°cm.

Las espumas de 60 ppi mostraron una porosidad de aproximadamente el 87 % en volumen, mientras que las espumas de 30 ppi mostraron una porosidad de aproximadamente el 89 % en volumen. Sobre la base del volumen de poros, la porosidad y la densidad de la espuma, podría estimarse que la espuma de 60 ppi tiene al menos aproximadamente el 82 % en volumen de su volumen de poros presente en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro. Podría estimarse que la espuma de 30 ppi tiene al menos aproximadamente el 85 % en volumen de su volumen de poros presente en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro. Se estimó que el diámetro medio de los megaporos en la espuma de 30 ppi ascendía a aproximadamente 0,186°mm (aproximadamente 186 micrómetros) y se estimó que el diámetro promedio de los megaporos en la espuma de 60 ppi ascendía a aproximadamente 0,085°mm (aproximadamente 85 micrómetros).

Un recubrimiento de lavado de circonita que contenía el 10 % en peso de óxido de Lantano (La₂O₃) se depositó sobre la espuma a través de una inmersión simple, doble o triple en la solución de precursor de Zr y posterior se secó y se calentó. La carga de capa de lavado, la porosidad y el área superficial BET resultantes estimados se presentan en la Tabla 1 a continuación. El BET que se presenta a continuación se calcula suponiendo una BET de 50 m²/g de capa de lavado de ZrO₂.

Tabla 1

<i>Capa de lavado:</i>		<i>Ninguno Individual Doble Triple</i>			
60 ppi					
Porosidad	% en volumen	87	86	85	84
Capa de lavado	% en peso	0	8	15	24
BET	m ² /g	nd	3,8	7,5	11,8
BET	m ² /ml	nd	0,7	1,59	2,4

<i>Capa de lavado:</i>		<i>Ninguno Individual Doble Triple</i>			
30 ppi					
Porosidad	% en volumen	89	89	88	88
Capa de lavado	% en peso	0	3	7	10
BET	m ² /g	nd	1.6	3.3	5.2
BET	m ² /ml	nd	0,3	0,7	1,0
nd = no determinado					

5 Varias de las muestras sumergidas por triplicado (30 y 60 ppi) se impregnaron después con una solución de Ru-nitrosilnitrato en ácido nítrico (el 10,7 % en peso de Ru) y posteriormente se centrifugaron, se secaron a 120 °C y se calcinaron a 350 °C durante 0,5 horas, lo que dio como resultado una carga de Ru del 8-9 % en peso de la capa de lavado, lo que corresponde a una carga de Ru promedio general de aproximadamente el 1 y aproximadamente el 1,5 % en peso de Ru, basado en el peso total de la espuma, para las muestras 30 y 60 ppi, respectivamente.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

10 En este ejemplo se hace uso de láminas de grafito. Las láminas de grafito consistían en láminas onduladas de 'Mellacarbon EX-CFC' que están disponibles de Sulzer Chemtech Ltd (Winterthur, Suiza). Estas láminas se produjeron a partir de material de carbono reforzado con fibra de carbono denominado "SIGRABOND" (SIGRABOND es una marca comercial). Las láminas se cortaron en tiras de 1x5x0,15°cm que tenían un peso típico de 0,22 gramos (g), una porosidad del 85 % en volumen y un área superficial BET de 115 a 120 m²/g. Las tiras se sumergieron en
15 una solución de Ru-nitrosilnitrato en ácido nítrico (al 10,7 % en peso de Ru) y posteriormente se centrifugaron, se secaron a 120 °C y se calcinaron a 350 °C durante 0,5 horas, lo que dio como resultado una carga de Ru de aproximadamente el 2,75 % en peso.

Resultados de los Ejemplos 1-5

20 Se ensayaron cuatro planchas de espuma de 60 ppi en carda de Ru al 0,14 % en peso y mostraron un buen rendimiento de licuefacción, con alto consumo de H₂ (2,5 % en peso) y bajo rendimiento de carbón y de alquitrán (el 5 y el 24 % en peso, respectivamente). Esto corresponde a un grado de licuefacción del 71 % en peso. Cabe señalar que las planchas de espuma es probable que no se sumerjan completamente en el medio de reacción durante la
25 reacción; se sumergen solo durante aproximadamente el 50 % tras la puesta en marcha, sin agitación. Por tanto, la carga eficaz de Ru es probablemente más baja que la notificada anteriormente. Al final del experimento, el catalizador se separó fácilmente del producto líquido que retira el soporte de catalizador y podría lavarse con acetona y posteriormente volverse a cargar en el autoclave durante una segunda ejecución.

30 Debido a su menor área superficial BET, se evaluaron cuatro planchas de espuma de 30 ppi en una carga de Ru mucho menor del 0,06 % en peso. No obstante, se realizó mejor después el catalizador extrudado (ejecución 2) con 4 veces mayor carga de Ru como se indica por un mayor consumo de H₂ (1,34 vs. 1,1 % en peso) y menores rendimientos de carbón y alquitrán (el 8 frente al 10 % en peso y el 29 frente al 34 % en peso), es decir, un mayor grado de licuefacción del 63 % en peso. En cuanto a la ejecución 3, el catalizador se separó fácilmente del producto
35 líquido. Una ejecución se realizó utilizando cuatro pilas de 4 láminas de fibra de grafito onduladas. A pesar de la baja carga de Ru global del 0,1 % en peso, las láminas de carbono mostraron un buen consumo de H₂ (el 1,8 % en peso) y una formación moderada de carbón + alquitrán (el 16 % en peso) después de una ejecución de solo 25 minutos, que corresponde a un grado de licuefacción del 84 % en peso. Debe apreciarse que el carbón no se lavó en el caso de manera que también contenía el alquitrán. Los resultados de licuefacción obtenidos se muestran en la Tabla 2.

40 Tabla 2 - Hidrolicuefacción con Ru-catalizadores soportados (autoclave de 250 ml; 10 % en peso de madera de abedul, H₃PO₄ al 1 % en peso, aproximadamente el 0,15 % en peso de Ru como Ru/ZrO₂, ácido acético al 30 % en peso (AA) en agua a 220 °C, 8,0 MPa de H₂, 50-60 min.)

Exp. n.º	Catalizador	% en peso de Ru	% en peso de consumo de H ₂	% en peso de carbón	% en peso de alquitrán	Grado de licuefacción % en peso
1	Polvo libre	0,15	2,13	5	Nd	nd
2	Extruidos inmovilizados	0,28	1,1	10	34	56
3	Espuma-60 ppi	0,14 ^c	2,5	5	24	71
4	Espuma-30 ppi	0,06 ^c	1,34	8	29	63
5	Láminas C ^a	0,10 ^c	1,8	16-x ^b	X ^b	84

^a ejecución durante 25 minutos solamente (min); ^b rendimiento de carbón + alquitrán; ^c carga eficaz de Ru aproximadamente un 50 % inferior a la notificada ya que el catalizador se sumergió solamente a la mitad en el líquido; nd = no determinado

45

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la licuación de un material celulósico para producir un producto licuado, proceso que comprende poner en contacto el material celulósico con
- 5
- un catalizador de hidrogenación que comprende un metal hidrogenante o precursor del mismo, catalizador de hidrogenación que comprende una estructura megaporosa, donde la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen y al menos el 30 % en volumen del volumen de poros de la estructura megaporosa está presente en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro;
 - 10 - un medio líquido; y
 - una fuente de hidrógeno.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, proceso que comprende poner en contacto el material celulósico en un medio líquido con un catalizador de hidrogenación en un lecho fijo.
- 15
3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la estructura megaporosa del catalizador de hidrogenación es una espuma o un panal monolíticos.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador de hidrogenación comprende un metal hidrogenante y/o un precursor del mismo transportado en una lámina de grafito que tiene una porosidad de al menos el 60 % en volumen y al menos el 30 % en volumen del volumen de poros está presente en megaporos que tienen un tamaño de poro de al menos 1 micrómetro.
- 20
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el metal de hidrogenación se selecciona entre el grupo que consiste en hierro, cobalto, níquel, rutenio, cobre, rodio, paladio, iridio, platino, oro y sus mezclas.
- 25
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la estructura megaporosa comprende óxidos metálicos inorgánicos.
- 30
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador de hidrogenación comprende
- 35 - una estructura megaporosa que comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen y que comprende al menos el 30 % en volumen, más preferentemente al menos el 50 % en volumen, mucho más preferentemente al menos el 90 % en volumen, del volumen de poros de la estructura megaporosa en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro;
 - una capa catalítica no megaporosa, preferentemente mesoporosa, que comprende igual o más del 70 % en volumen del volumen de poros en poros que tienen un diámetro de menos de 1 micrómetro, capa catalítica no megaporosa que se deposita sobre la estructura megaporosa y capa catalítica no megaporosa que comprende el metal de hidrogenación y/o un precursor del mismo.
- 40
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material celulósico también se pone en contacto con un catalizador ácido adicional.
- 45
9. Un proceso para producir un componente de biocombustible a partir de un material celulósico, proceso que comprende:
- 50 a) poner en contacto el material celulósico con un catalizador de hidrogenación que comprende un metal hidrogenante o un precursor del mismo, catalizador de hidrogenación que comprende una estructura megaporosa, donde la estructura megaporosa comprende una porosidad de al menos el 60 % en volumen y al menos el 30 % en volumen del volumen de poros de la estructura megaporosa está presente en megaporos que tienen un diámetro igual o superior a 1 micrómetro; un medio líquido; y una fuente de hidrógeno; para producir un producto licuado;
 - 55 b) convertir al menos parte del producto licuado para producir un componente de combustible y/o un precursor de componente de combustible; y
 - c) utilizar el componente de combustible y/o el precursor de componente de combustible en la preparación de un combustible.
- 60
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, proceso que comprende poner en contacto el material celulósico en un medio líquido con un catalizador de hidrogenación en un lecho fijo.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, donde el combustible es un biogasóleo, un bioqueroseno o una biogasolina.