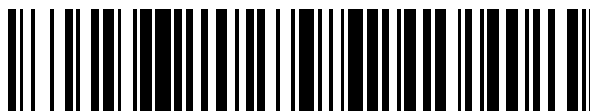


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 863**

51 Int. Cl.:

C10G 1/06 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C10L 1/04 (2006.01)

C10G 1/08 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2011 PCT/AU2011/000404**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2011 WO11123897**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2011 E 11764954 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2556132**

54 Título: **Métodos para la producción de biocombustible**

30 Prioridad:

07.04.2010 AU 2010901473

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

14.11.2017

73 Titular/es:

**LICELLA PTY LTD (33.3%)
56 Gindurra Road
Somersby, NSW 2250, AU;
IGNITE RESOURCES PTY LTD (33.3%) y
LICELLA FIBRE FUELS PTY LTD (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MASCHMEYER, THOMAS y
HUMPHREYS, LEONARD, JAMES**

74 Agente/Representante:

CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 641 863 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

Métodos para la producción de biocombustible

5 Campo técnico

La divulgación se refiere en general al campo de la producción de biocombustible. Más específicamente, la divulgación se refiere a métodos para la producción de biocombustibles a partir de materia orgánica. La divulgación también se refiere a productos de biocombustible que pueden obtenerse por los métodos.

10

Antecedentes

La demanda global de energía continúa elevándose mientras las reservas de petróleo convencional (por ejemplo, aceite, gas y líquidos de gas natural) están en decline. Un pico en la producción de aceite impuesto por reservas de petróleo cada vez más escasas da lugar a la posibilidad de una crisis energética global, particularmente si la demanda de energía continúa elevándose como se predice. Por lo tanto, existe un enfoque aumentado en la explotación de recursos combustibles previamente no convencionales (por ejemplo, aceite pesado, arenas petrolíferas, esquisto bituminoso) y otras fuentes no fósiles de energía (por ejemplo, materiales lignocelulósicos).

15

Una cantidad significativa de investigación en el campo de producción de energía "alternativa" se ha enfocado en la generación de biocombustibles a partir de materia lignocelulósica. Esta tecnología aumenta la perspectiva de un cambio a una materia prima renovable y abundante para la producción de energía como una alternativa a las reservas que se agotan de materias primas a base de hidrocarburos. El enriquecimiento de combustibles fósiles de baja densidad de energía (por ejemplo, lignita, turba y esquisto bituminoso) en productos combustibles de alta energía también representa una alternativa atractiva dada la abundancia relativa de estos recursos.

20

A pesar de tener un potencial considerable, la mayoría de las técnicas para la producción de combustibles a partir de materia lignocelulósica u otros materiales no convencionales son poco rentables y/o no pueden proporcionar productos combustibles de calidad adecuada para ser comercialmente disponibles. Por ejemplo, los procesos actuales para la producción de biocombustibles de materia lignocelulósica usualmente requieren la separación del sustrato en diversos componentes diferentes a través de una serie de etapas complejas y lentas, y en muchos casos requieren el uso de enzimas hidrolíticas costosas y microorganismos de fermentación. Además de estas desventajas, los procesos actualmente disponibles fallan al utilizar una proporción significativa del material de sustrato que no es convertido en combustible y se desperdicia. Además, los combustibles producidos por procesos actuales típicamente comprenden un contenido de oxígeno significativamente superior que los combustibles convencionales. Por lo tanto, su densidad de energía es comparativamente baja y su mala estabilidad hace al procesamiento (por ejemplo, almacenaje, combinación con combustibles convencionales, refinación) difícil.

30

35

El documento WO 2010/030196 describe un método de producción de combustible a partir de biomasa por tratamiento hidrotérmico de alta presión de una suspensión de biomasa y agua en presencia de catalizadores de fosfato.

40

Existe la necesidad de métodos mejorados para producir biocombustibles a partir de materia orgánica que eviten una o más de las desventajas indicadas anteriormente.

45

Resumen

En un primer aspecto, la divulgación proporciona un método para producir un biocombustible, comprendiendo el método tratar la materia orgánica con un disolvente acuoso y al menos un catalizador adicional a una temperatura de entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 400 °C, y una presión de entre aproximadamente 100 bar y aproximadamente 300 bar.

50

En un segundo aspecto, la divulgación proporciona un método para producir un biocombustible, comprendiendo el método:

55

proporcionar una mezcla de reacción que comprende materia orgánica y un disolvente acuoso, y; tratar dicha mezcla de reacción a una temperatura de entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 400 °C, y una presión de entre aproximadamente 100 bar y aproximadamente 300 bar en un recipiente de reacción;

en el que dicha mezcla de reacción comprende al menos un catalizador adicional que se origina independientemente de otros componentes de la mezcla de reacción y de dicho recipiente de reacción.

5 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador adicional no está presente, o sustancialmente no está presente, en ninguno o más de la materia orgánica, el disolvente acuoso, o una pared de recipiente de reactor.

10 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador adicional está también presente en uno cualquiera o más de la materia orgánica, el disolvente acuoso, o una pared de recipiente de reactor.

15 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador adicional es un catalizador de base adicional.

20 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador de base adicional es un catalizador de hidróxido de metal alcali o un catalizador de hidróxido de metales de transición.

25 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador de base adicional es hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

30 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el biocombustible es un producto de aceite.

35 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el biocombustible es un bio-aceite.

40 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el bio-aceite se deriva del procesamiento de material orgánico fosilizado (por ejemplo, carbones tal como lignita).

45 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el bio-aceite se deriva de material orgánico no fosilizado (por ejemplo, materia lignocelulósica).

50 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia orgánica y el disolvente acuoso se tratan en la forma de una suspensión.

55 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el tratamiento se realiza bajo condiciones de flujo continuo.

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la suspensión es sometida a:

- 60 (a) calentamiento y presurización a una temperatura y presión objetivo,
- (b) tratamiento a temperaturas y presiones objetivo durante un periodo de tiempo definido (es decir, el "tiempo de retención"), y
- (c) enfriamiento y despresurización,

65 en condiciones de flujo continuo.

70 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la velocidad de flujo mínima (independiente del volumen) de la suspensión en dichas condiciones de flujo continuo es mayor que la velocidad de sedimentación de la materia sólida dentro de la suspensión.

75 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la velocidad de flujo mínima (independiente del volumen) de la suspensión en tales condiciones de flujo continuo está por encima de 0,01 cm/s.

80 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la velocidad de flujo mínima (independiente del volumen) de la suspensión en dichas condiciones de flujo continuo está por encima de 0,05 cm/s.

85 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la velocidad de flujo mínima (independiente del volumen) de la suspensión en dichas condiciones de flujo continuo está por encima de aproximadamente 0,5 cm/s.

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la velocidad de flujo mínima (independiente del volumen) de la suspensión en dichas condiciones de flujo continuo está por encima de aproximadamente 1,5 cm/s.

5 En una realización adicional del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el tratamiento comprende el uso de al menos un catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno en la materia orgánica.

En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno en la materia orgánica se selecciona del grupo que consiste en catalizadores de formiato de metal alcali, catalizadores de formiato de metales de transición, catalizadores de ácido carboxílico reactivo, catalizadores de metales de transición, catalizadores de sulfuro, catalizadores de metales nobles, catalizadores de desplazamiento de vapor de agua, y combinaciones de los mismos.

15 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno en la materia orgánica es formiato de sodio.

En una realización adicional del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el tratamiento comprende el uso de al menos un catalizador adicional más que mejora la eliminación de oxígeno de la materia orgánica.

20 En una realización adicional del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador adicional se origina independientemente de otros componentes de la mezcla de reacción y dicho recipiente de reacción.

En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el catalizador adicional que mejora la eliminación de oxígeno de la materia orgánica se selecciona del grupo que consiste de catalizadores de ácido, catalizadores de metales de transición, catalizadores de metales nobles, catalizadores de metales de transición soportados, catalizadores de ácido sólidos, y mezclas de los mismos.

En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia orgánica es materia orgánica fosilizada que tiene un contenido de carbono de al menos el 50 %, y el disolvente acuoso es agua.

30 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia orgánica es materia orgánica fosilizada que tiene un contenido de carbono de al menos el 60 %, y el disolvente acuoso es agua.

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la temperatura es entre aproximadamente 320 °C y aproximadamente 360 °C, y la presión es entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 250 bar.

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia orgánica fosilizada es lignita, la temperatura es entre aproximadamente 340 °C y aproximadamente 360 °C, y la presión es entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 240 bar.

En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el biocombustible comprende uno o más de un componente de aceite, un componente carbonoso y un componente gaseoso que comprende metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

45 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia orgánica es materia lignocelulósica, y el disolvente acuoso comprende alcohol.

En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia lignocelulósica comprende más de aproximadamente 10 % de cada uno de lignina, celulosa y hemicelulosa.

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la temperatura es entre aproximadamente 270 °C y aproximadamente 360 °C, la presión es entre aproximadamente 170 bar y aproximadamente 250 bar, y el disolvente comprende entre aproximadamente 5 % y 40 % de alcohol en peso.

55 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia orgánica es materia lignocelulósica, la temperatura es entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 340 °C, la presión es entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 240 bar, y el disolvente comprende entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 30 % de alcohol en peso.

En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el alcohol es etanol.

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el tratamiento es durante un periodo de tiempo de entre aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 30 minutos.

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el método comprende la etapa de calentar la materia orgánica y el disolvente acuoso a dicha temperatura en un periodo de tiempo de menos de aproximadamente 2 minutos, antes de dicho tratamiento.

10

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el método comprende la etapa de calentar y presurizar la materia orgánica y el disolvente acuoso a dicha temperatura y presión en un periodo de tiempo de menos de aproximadamente 2 minutos, antes de dicho tratamiento.

15 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el:

- (i) catalizador adicional,
- (ii) catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno en la materia orgánica; y/o
- (iii) catalizador adicional que mejora la eliminación de oxígeno de la materia orgánica,

20

se añade a la materia orgánica después de dicho calentamiento y dicha presurización.

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el:

25

- (i) catalizador adicional,
- (ii) catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno en la materia orgánica; y/o
- (iii) catalizador adicional que mejora la eliminación de oxígeno de la materia orgánica,

se añade a la materia orgánica después de dicho calentamiento y dicha presurización y antes de dicho tratamiento.

30

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia orgánica es lignita, y el

- (i) catalizador adicional,
- (ii) catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno en la materia orgánica; y/o
- (iii) catalizador adicional que mejora la eliminación de oxígeno de la materia orgánica,

35

se añade a la materia orgánica cuando la temperatura es mayor de aproximadamente 340 °C y la presión es mayor de aproximadamente 230 bar.

40 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, la materia orgánica es materia lignocelulósica, y el

- (i) catalizador adicional,
- (ii) catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno en la materia orgánica; y/o
- (iii) catalizador adicional que mejora la eliminación de oxígeno de la materia orgánica,

45

se añade a la materia orgánica cuando dicha temperatura es mayor de aproximadamente 310 °C y dicha presión es mayor de aproximadamente 180 bar.

50 En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el método comprende las etapas de:

- (i) enfriar la materia orgánica a una temperatura de entre aproximadamente 160 °C y aproximadamente 200 °C en un periodo de tiempo de menos de aproximadamente 30 segundos después de dicho tratamiento; y
- (ii) despresurización y enfriamiento de la materia orgánica a temperatura ambiente por liberación a través de un dispositivo de reducción de presión.

55

En otra realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el dispositivo de reducción de presión está envuelto en agua a temperatura ambiente.

En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el biocombustible comprende un componente de aceite que tiene un valor calorífico bruto de más de 35 MJ/kg.

5 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el biocombustible comprende un componente de aceite que tiene más de aproximadamente el 8 % en peso db de hidrógeno y menos de aproximadamente el 10 % en peso db de oxígeno.

10 En una realización del primer y segundo aspecto de la presente divulgación, el biocombustible comprende un componente carbonoso que tiene un valor calorífico bruto de más de 30 MJ/kg.

En un tercer aspecto, la divulgación proporciona un biocombustible producido por el método del primer o segundo aspecto.

15 En una realización del tercer aspecto de la presente divulgación, el biocombustible es un producto de aceite.

En una realización del tercer aspecto de la presente divulgación, el biocombustible es un bio-aceite.

20 En una realización del tercer aspecto de la presente divulgación, el bio-aceite se deriva de procesamiento de material orgánico fosilizado (por ejemplo, carbones tales como lignita).

En una realización del tercer aspecto de la presente divulgación, el bio-aceite se deriva de material orgánico no fosilizado (por ejemplo, materia lignocelulósica).

25 Breve descripción de los dibujos

Ahora se describirán realizaciones preferidas de la presente divulgación, por medio de un ejemplo solamente, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

30 La figura 1 es un gráfico que muestra el porcentaje en peso de oxígeno en aceite derivado de biomasa lignocelulósica frente a la concentración de sodio (moles por litro) (condiciones de reacción: 25 minutos de tiempo de residencia, 320-350 °C, 240 bar).

La **figura 2** es una gráfica que muestra la destilación simulada de Aceite de Carbón derivado de Lignita típica en la Norma ASTM D7169.

35 Las **figuras 3a - 3I** proporcionan espectros de ¹³C RMN cuantitativa y RMN de protón para las fracciones A-F como se muestra en la **Tabla 6** (primera RMN de protón). Código de muestra A (Figuras 3A-3B); Código de muestra B (Figuras 3C-3D); Código de muestra C (Figuras 3E-3F); Código de muestra D (Figuras 3G-3H); Código de muestra E (Figuras 3I-3J); Código de muestra F (Figuras 3K-3L).

La **figura 4** muestra un espectro de ¹H RMN de bio-aceite típico derivado de Pino Radiata de la Muestra de Materia prima 4 en la **Tabla 2B**.

40 La **figura 5** muestra la intensidad normalizada (GPC) frente al peso molecular para productos de bio-aceite típicos de pino radiata.

La **figura 6** muestra un análisis de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GCMS) parcial de bio-aceite llevado por el agua derivado de material lignocelulósico, que muestra la identificación de la mayoría de componentes abundantes.

45 La **figura 7** muestra un análisis de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GCMS) parcial de aceite recogido de una fase acuosa asociada con el procesamiento de suspensión de lignita. El compuesto más abundante es catecol (1,2-bencenodiol).

50 Definiciones

Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "una", y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa. Por ejemplo, el término "un catalizador" también incluye una pluralidad de catalizadores.

55 Como se usa en el presente documento, la expresión "que comprende" significa "que incluye". Las variaciones de la expresión "que comprende", tales como "comprenden" y "comprende", tienen significados correspondientemente variados. Por lo tanto, por ejemplo, un material "que comprende" lignina y celulosa puede consistir exclusivamente en lignina y celulosa o puede incluir otras sustancias adicionales.

Como se usa en el presente documento, la expresión "catalizador intrínseco" se entenderá que es un catalizador que está de forma innata presente en un componente de reacción dado tal como, por ejemplo, uno cualquiera o más de materias primas de materia orgánica, un disolvente acuoso, y/o paredes del recipiente de un aparato reactor.

- 5 Como se usa en el presente documento, la expresión "catalizador adicional" se entenderá que se refiere a un catalizador que es suministrado complementariamente a uno o más catalizadores los cuales están intrínsecamente presentes en otros componentes de una reacción dada (por ejemplo, catalizadores intrínsecos presentes en materia orgánica, disolvente acuoso y/o paredes de un aparato reactor).
- 10 Como se usa en el presente documento, las expresiones "materia orgánica" y "materiales orgánicos" tienen el mismo significado e incluyen cualquier material que comprende carbono que incluye tanto materiales fosilizados como no fosilizados. Ejemplos no limitantes de materia orgánica incluyen biomasa, materia lignocelulósica, y materiales que contienen hidrocarburo (por ejemplo, lignita, esquisto bituminoso y turba).
- 15 Como se usa en el presente documento, el término "biocombustible" se refiere a un material que contiene energía derivado del procesamiento de materia orgánica. Los ejemplos no limitantes de biocombustibles incluyen productos de aceite (es decir, bio-aceites), productos carbonosos (de otro modo conocidos como productos equivalentes de inyección de carbón pulverizado refinado (PCI)), productos gaseosos, biodiesel, y alcoholes (por ejemplo, etanol y butanol).
- 20 Como se usa en el presente documento, el término "bio-aceite" se entenderá que incluye productos de aceite derivados del procesamiento de material orgánico fosilizado (por ejemplo, carbones tal como lignita), material orgánico no fosilizado (por ejemplo, materia lignocelulósica), o mezclas de los mismos.
- 25 Como se usa en el presente documento, las expresiones "materia lignocelulósica" y "biomasa lignocelulósica" se usan de forma intercambiable y tienen el mismo significado. Los términos incluyen cualquier sustancia que comprende lignina, celulosa, y hemicelulosa.
- 30 Como se usa en el presente documento, la expresión "disolvente acuoso" se refiere a un disolvente que comprende al menos un porcentaje en peso de agua en base al peso total del disolvente. Por lo tanto, un "disolvente acuoso" puede comprender entre un porcentaje en peso de agua y el cien por ciento de agua en base al peso total del disolvente.
- 35 Como se usa en el presente documento, la expresión "alcohol acuoso" se refiere a un disolvente que comprende al menos un porcentaje en peso de alcohol en base al peso total del disolvente.
- 40 Como se usa en el presente documento, la expresión "etanol acuoso" se refiere a un disolvente que comprende al menos un porcentaje en peso de etanol en base al peso total del disolvente.
- 45 Como se usa en el presente documento, una sustancia "supercrítica" (por ejemplo, un disolvente supercrítico) se refiere a una sustancia que se calienta por encima de su temperatura crítica y presurizada por encima de su presión crítica (es decir, una sustancia a una temperatura y presión por encima de su punto crítico).
- 50 Se entenderá que el uso del término "aproximadamente" en el presente documento con referencia a un valor numérico mencionado (por ejemplo, una temperatura o presión) incluye el valor numérico mencionado y valores numéricos dentro de más o menos el diez por ciento del valor mencionado.
- 55 Se entenderá que el uso del término "entre" en el presente documento cuando se refiere a un rango de valores numéricos incluye los valores numéricos en cada punto final del rango. Por ejemplo, un intervalo de temperatura de entre 10 °C y 15°C es inclusivo de las temperaturas 10 °C y 15°C.
- 55 Cualquier descripción de un documento de la técnica anterior en el presente documento, o una declaración en el presente documento derivada de o en base a tal documento, no es una admisión de que el documento o declaración derivada es parte del conocimiento general común de la técnica relevante.

Descripción detallada

La presente invención es como se define en las reivindicaciones.

Las técnicas actuales para la producción de biocombustibles tienen una serie de deficiencias. La mayoría implica una serie de fases de reacción complejas que a menudo requieren la adición de reactivos caros (por ejemplo, enzimas hidrolíticas). Además, muchos no logran utilizar/convertir eficientemente una proporción significativa de materia prima de entrada. Más significativamente, los biocombustibles generados por las técnicas actuales generalmente tienen un contenido de oxígeno significativamente mayor en comparación con los combustibles convencionales, lo que reduce su valor energético y su estabilidad. Por lo tanto, estos biocombustibles son difíciles de almacenar y/o procesar para aplicaciones aguas abajo (por ejemplo, mezcla con combustibles convencionales, refinado). A la luz de estas y otras limitaciones, pocas técnicas de producción de biocombustibles actualmente disponibles proporcionan una alternativa comercialmente viable al uso de combustibles convencionales.

Ciertos aspectos de la presente divulgación proporcionan métodos para la producción de biocombustibles a partir de materia orgánica. A diferencia de las técnicas existentes, los métodos de producción de biocombustibles descritos en el presente documento comprenden una única fase en la que el material de sustrato orgánico se convierte en un biocombustible. No se requiere separación del material de sustrato en diferentes componentes antes de realizar los métodos de la divulgación. Además, los métodos no requieren el uso de enzimas hidrolíticas o microorganismos para fermentar azúcares. En su lugar, el material de sustrato mezclado con disolvente acuoso se somete a una única etapa de tratamiento en condiciones de aumento de temperatura y presión y opcionalmente en presencia de catalizadores específicos para producir un producto de biocombustible. Si quedar limitado a un modo particular de acción, se postula que la inclusión de los catalizadores ayuda a mantener un entorno reductor que conduce una serie de reacciones en las que el material de sustrato se descompone y se altera mediante la reducción de oxígeno y la incorporación de hidrógeno.

Ciertos aspectos de la divulgación se refieren a biocombustibles producidos por los métodos de la presente divulgación. Los biocombustibles se caracterizan por un bajo contenido de oxígeno, alta densidad de energía y/o mayor estabilidad en comparación con los producidos por los métodos actualmente disponibles. Por consiguiente, los biocombustibles de la divulgación son más adecuados para el almacenamiento y/o la mezcla con combustibles convencionales (por ejemplo, diesel), y más fácilmente mejorados en productos de combustible de mayor calidad (si se requiere).

Materia orgánica

La presente divulgación proporciona métodos para la conversión de materia orgánica en biocombustible. Como se usa en el presente documento, "materia orgánica" (también denominada en el presente documento como "material orgánico") incluye cualquier materia que comprende carbono, incluyendo formas tanto fosilizadas como no fosilizadas de materia que comprende carbono.

No existe limitación con respecto al tipo particular de materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación, aunque se contempla que ciertas formas de materia orgánica pueden ser más adecuadas que otras.

La materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación puede ser materiales orgánicos de origen natural (por ejemplo, biomasa lignocelulósica o materiales de combustible fósil incluyendo lignita, esquisto bituminoso, turba y similares) o materiales orgánicos sintéticos (por ejemplo, cauchos sintéticos, plásticos, nylon y similares).

La materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación puede ser material orgánico fosilizado (por ejemplo, lignita), material orgánico no fosilizado (por ejemplo, materia lignocelulósica), o una mezcla de los mismos.

Se entenderá que el material orgánico puede comprender mezclas de dos o más tipos diferentes de materiales orgánicos que se originan naturalmente, dos o más tipos diferentes de materiales orgánicos sintéticos, o una mezcla de materiales orgánicos sintéticos y de origen natural. No existe limitación con respecto a la proporción particular de diferentes componentes dentro de la mezcla.

En algunas realizaciones preferidas de la presente divulgación, la materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación comprende materia orgánica fosilizada. "Materia orgánica fosilizada" como se contempla en el presente documento incluye cualquier material orgánico que ha sido sometido a temperatura y presión geotérmica durante un periodo de tiempo suficiente para eliminar el agua y carbono concentrado a niveles significantes. Por ejemplo, el material orgánico fosilizado puede comprender más de aproximadamente el 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % o 100 % de materia orgánica fosilizada.

70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % o el 95 % en peso de carbono. Preferiblemente, el material orgánico fosilizado puede comprender más de aproximadamente el 50 % en peso de carbono, más de aproximadamente el 60 % en peso de carbono, o más de aproximadamente el 70 % en peso de carbono. Los ejemplos no limitantes de tales materiales incluyen carbones (por ejemplo, carbones antracíticos tales como meta-antracita, antracita y semiantracita; carbones bituminosos; carbones sub-bituminosos; lignita (es decir, lignito), carbón de coque, alquitrán de hulla, derivados de alquitrán de hulla, carbón vegetal), coques (por ejemplo, coque de alta temperatura, coque de fundición, coque de temperatura baja y media, coque de brea, coque de petróleo, coque del horno de coque, cisco de coque, coque de gas, coque de lignito, semi coque), turba (por ejemplo, turba molida, turba de césped), kerógeno, arenas bituminosas, esquisto bituminoso, alquitrán de esquisto, asfaltos, asfaltinas, bitumen natural, arenas bituminosas, o cualquier combinación de los mismos.

En otras realizaciones preferidas de la presente divulgación, la materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación comprende materia lignocelulósica. Como se usa en el presente documento, "materia lignocelulósica" se refiere a cualquier sustancia que comprende lignina, celulosa y hemicelulosa.

Por ejemplo, la materia lignocelulósica puede ser una planta leñosa o componente de la misma. Los ejemplos de plantas leñosas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, pino (por ejemplo, *Pinus radiata*), abedul, eucalipto, bambú, haya, picea, abeto, cedro, álamo, sauce y álamo. Las plantas leñosas pueden ser plantas leñosas descopadas (por ejemplo, sauce descopado, álamo descopado).

Adicionalmente o como alternativa, la materia lignocelulósica puede ser una planta fibrosa o un componente de la misma. Los ejemplos no limitantes de plantas fibrosas (o componentes de las mismas) incluyen pastos (por ejemplo, mijo), recortes de hierbas, lino, mazorcas de maíz, rastrojo de maíz, caña, bambú, bagazo, cáñamo, sisal, yute, cannabis, paja, paja de trigo, abacá, algodónero, kenaf, cáscaras de arroz, y pelo de coco.

Adicionalmente o como alternativa, la materia lignocelulósica puede ser derivada de una fuente agrícola. Los ejemplos no limitantes de materia lignocelulósica a partir de fuentes agrícolas incluyen cultivos agrícolas, residuos de cultivos agrícolas y desechos de instalaciones de procesamiento de granos (por ejemplo, cáscaras de trigo/avena, finos de maíz, etc.) En general, la materia lignocelulósica de fuentes agrícolas puede incluir maderas duras, maderas blandas, troncos de madera dura, troncos de madera blanda, cáscaras de frutos secos, ramas, arbustos, cañas, maíz, rastrojo de maíz, hojas de maíz, cultivos energéticos, forestales, frutas, flores, granos, pastos, cultivos herbáceos, paja de trigo, mijo, sauce, bagazo de caña de azúcar, pelos de semilla de algodón, hojas, corteza, acículas o espinas, troncos, raíces, árboles jóvenes, cultivos leñosos de rotación corta, arbustillos, mijo, árboles, vides, estiércol de ganado vacuno, y residuos de cerdos.

Adicionalmente o como alternativa, la materia lignocelulósica se puede derivar de forestales vírgenes o comerciales (por ejemplo, árboles, árboles jóvenes, residuos de procesamiento madera o forestal, madera en trozos tales como ramas, hojas, corteza, troncos, raíces, hojas y productos derivados del procesamiento de tales materiales, corrientes de residuos o derivados de productos de madera, desechos y recortes de aserraderos y papeleras, aserrín y partículas de tablas).

Adicionalmente o como alternativa, pueden usarse productos y derivados industriales como una fuente de materia lignocelulósica. Los ejemplos no limitantes incluyen materiales relacionados con la madera y residuos leñosos y productos industriales (por ejemplo, pulpa, papel (por ejemplo, periódico), lodos de fabricación de papel, cartón, textiles y telas, dextrano y rayón).

Se entenderá que el material orgánico usado en los métodos de la divulgación puede comprender una mezcla de dos o más tipos diferentes de materia lignocelulósica, incluyendo cualquier combinación de los ejemplos específicos proporcionados anteriormente.

La proporción relativa de lignina, hemicelulosa y celulosa en una muestra dada dependerá de la naturaleza de la materia lignocelulósica.

A modo de ejemplo solamente, la proporción de hemicelulosa en una planta fibrosa o leñosa usada en los métodos de la divulgación puede ser entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 40 %, la proporción de celulosa puede ser entre aproximadamente el 30 % y aproximadamente el 60 %, y la proporción de lignina puede ser entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 40 %. Preferiblemente, la proporción de hemicelulosa en la planta fibrosa o leñosa puede ser entre aproximadamente el 23 % y aproximadamente el 32 %, la proporción de celulosa puede ser entre aproximadamente el 38 % y aproximadamente el 50 %, y la proporción de lignina puede ser entre

aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 25 %.

En algunas realizaciones, la materia lignocelulósica usada en los métodos de la divulgación puede comprender entre aproximadamente el 2 % y aproximadamente el 35 % de lignina, entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 45 % de celulosa, y entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 35 % de hemicelulosa.

En otras realizaciones, la materia lignocelulósica usada en los métodos de la divulgación puede comprender entre aproximadamente el 20 % y aproximadamente el 35 % de lignina, entre aproximadamente el 20 % y aproximadamente el 45 % de celulosa, y entre aproximadamente el 20 % y aproximadamente el 35 % de hemicelulosa.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la materia lignocelulósica puede comprender más de aproximadamente el 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, o el 50 % de lignina.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la materia lignocelulósica puede comprender más de aproximadamente el 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, o el 50 % de celulosa.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la materia lignocelulósica puede comprender más de aproximadamente el 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, o el 50 % de hemicelulosa.

El destinatario experto reconocerá que los métodos descritos en el presente documento están restringidos por las proporciones relativas de lignina, hemicelulosa y celulosa en una fuente dada de materia lignocelulósica.

La materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación puede comprender una mezcla de una materia orgánica fosilizada y materia orgánica no fosilizada (por ejemplo, materia lignocelulósica). Los ejemplos no limitantes de materia orgánica fosilizada y no fosilizada adecuada que pueden incluirse en la mezcla se proporcionan en los párrafos anteriores. Se entenderá que no existe limitación con respecto a la proporción relativa de la materia orgánica fosilizada y no fosilizada en la mezcla.

En ciertas realizaciones de la divulgación, la mezcla comprende lignita (lignito) y materia lignocelulósica. La materia lignocelulósica de la mezcla puede, por ejemplo, comprender material de planta leñosa y/o material de planta fibrosa. La proporción de lignita en la mezcla puede ser mayor de aproximadamente el 20 %, 40 %, 60 % o el 80 %. Como alternativa, la proporción de materia lignocelulósica en la mezcla puede ser mayor de aproximadamente el 20 %, 40 %, 60 % o el 80 %.

En algunas realizaciones preferidas de la presente divulgación, la materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación comprende materiales poliméricos que contienen carbono, cuyos ejemplos no limitantes incluyen cauchos (por ejemplo, neumáticos), plásticos y poliamidas (por ejemplo, nylon).

Los ejemplos no limitantes de cauchos adecuados incluyen cauchos naturales y sintéticos tales como poliuretanos, cauchos de estireno, neoprenos, polibutadieno, fluorocauchos, cauchos de butilo, cauchos de silicona, caucho de plantación, cauchos de acrilato, tiocolos, y cauchos de nitrilo.

Los ejemplos no limitantes de plásticos adecuados incluyen PVC, polietileno, poliestireno, tereftalato, polietileno y polipropileno.

La materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación puede comprender desechos que contienen carbono tales como aguas residuales, estiércol, o materiales de desechos industriales o domésticos.

Pretratamiento de la materia orgánica

La materia orgánica utilizada en los métodos de la divulgación puede opcionalmente pretratarse antes de la realización de la conversión de la materia en biocombustible.

Se reconocerá que no existe requisito estricto para realizar una etapa de pretratamiento cuando se usan los métodos de la divulgación. Por ejemplo, el pretratamiento de la materia orgánica puede no ser requerido si se obtiene en la forma de un líquido o en una forma particulada. Sin embargo, se contempla que en muchos casos, el pretratamiento de la materia orgánica puede ser ventajoso en la mejora del resultado de los métodos de producción de

biocombustible descritos en el presente documento.

En general, el pretratamiento puede usarse para romper la estructura física y/o química de la materia orgánica haciéndola más accesible a diversos reactivos utilizados en los métodos de la divulgación (por ejemplo, disolvente acuoso, catalizador) y/u otros parámetros de reacción (por ejemplo, calor y presión). En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el pretratamiento de la materia orgánica puede realizarse con el fin de aumentar la solubilidad, aumentar la porosidad y/o reducir la cristalinidad de los componentes de azúcar (por ejemplo, celulosa). El pretratamiento de la materia orgánica puede realizarse usando un aparato tal como, por ejemplo, una extrusora, un recipiente presurizado, o reactor discontinuo.

El pretratamiento de la materia orgánica puede comprender métodos físicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen trituración, troceado, rallado, molienda (por ejemplo, molino de bolas vibratorio), compresión/expansión, agitación, y/o tratamiento de campo de pulso eléctrico (PEF).

Adicionalmente o como alternativa, el pretratamiento de la materia orgánica puede comprender métodos físico-químicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen pirólisis, explosión de vapor, explosión de fibra de amoníaco (AFEX), percolación de reciclaje de amoníaco (ARP), y/o explosión de dióxido de carbono. Por ejemplo, la explosión de vapor implica la exposición de la materia orgánica a vapor de alta presión en un ambiente contenido antes de que el producto resultante sea explosivamente desechado a una presión atmosférica. El pretratamiento con explosión de vapor puede implicar adicionalmente agitación de la materia orgánica.

Adicionalmente o como alternativa, el pretratamiento de la materia orgánica puede comprender métodos químicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen ozonólisis, hidrólisis de ácido (por ejemplo, hidrólisis de ácido diluido usando H_2SO_4 y/o HCl), hidrólisis alcalina (por ejemplo, hidrólisis alcalina diluida usando hidróxidos de sodio, potasio, calcio y/o amonio), deslignificación oxidativa (es decir, biodegradación de lignina catalizada por la enzima peroxidasa en la presencia de H_2O_2), y el método de organosolvatación (es decir, uso de una mezcla de disolvente orgánico con catalizadores de ácido inorgánico tales como H_2SO_4 y/o HCl para romper los enlaces lignina-hemicelulosa).

Adicionalmente o como alternativa, el pretratamiento de la materia orgánica puede comprender métodos biológicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen la adición de microorganismos (por ejemplo, hongos de pudrición) capaces de degradar/descomponer diversos componentes de la materia orgánica.

En realizaciones preferidas de la presente divulgación, la materia orgánica usada en los métodos de la divulgación se proporciona en la forma de una suspensión. La suspensión puede generarse, por ejemplo, mediante la generación de una forma particulada de la materia orgánica (por ejemplo, por métodos físicos tales como aquellos a los que se ha hecho referencia anteriormente y/o por otros medios) y mezcla con un líquido apropiado (por ejemplo, un disolvente acuoso).

El tamaño de partícula óptimo de componentes sólidos y la concentración óptima de sólidos en la suspensión puede depender de factores tales como, por ejemplo, la capacidad de transferencia de calor de la materia orgánica utilizada (es decir, la relación a la que el calor puede transferirse a y a través de partículas individuales), las propiedades reológicas deseadas de la suspensión y/o la compatibilidad de la suspensión con uno o más componentes de un aparato dado dentro del cual los métodos de la divulgación pueden realizarse (por ejemplo, tubería de reactor). El tamaño de partícula óptimo y/o concentración de componentes sólidos en una suspensión usada para los métodos de la divulgación puede determinarse fácilmente por un experto en la técnica usando técnicas estándar. Por ejemplo, puede generarse una serie de suspensiones, comprendiendo cada muestra en la serie diferentes tamaños de partícula y/o diferentes concentraciones de componentes sólidos en comparación con las demás muestras. Cada suspensión puede tratarse entonces de acuerdo con los métodos de la divulgación bajo un conjunto conservado de condiciones de reacción. El tamaño de partícula óptimo y/o concentración de componentes sólidos puede entonces determinarse después del análisis y la comparación de los productos generados de cada suspensión usando técnicas estándar en la técnica.

En ciertas realizaciones de la divulgación, el tamaño de partícula de los componentes sólidos en la suspensión puede ser entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 10.000 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partícula puede ser más de aproximadamente 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 o 9000 micrómetros. Como alternativa, el tamaño de partícula puede ser menos de aproximadamente 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 o 9000 micrómetros. En algunas realizaciones de la presente divulgación, el tamaño de partícula es entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 50 micrómetros, entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 100 micrómetros, entre aproximadamente

10 micrómetros y aproximadamente 200 micrómetros, entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 500 micrómetros, entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 750 micrómetros, y entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 1000 micrómetros. En otras realizaciones de la presente divulgación, el tamaño de partícula es entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 1000 micrómetros, entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 750 micrómetros, entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 500 micrómetros, o entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 250 micrómetros.

En ciertas realizaciones de la divulgación, la concentración de la materia sólida en la suspensión puede estar por encima de aproximadamente el 50 % p/v. Como alternativa, la concentración de materia sólida puede ser menos de aproximadamente el 50 %, menos de aproximadamente el 40 %, menos de aproximadamente el 30 %, menos de aproximadamente el 20 %, menos de aproximadamente el 10 %, o menos de aproximadamente el 5 % p/v. En algunas realizaciones de la presente divulgación, la concentración de materia sólida es entre aproximadamente el 2 % y aproximadamente el 30 %, entre aproximadamente el 2 % y aproximadamente el 20 %, entre aproximadamente el 2 % y aproximadamente el 10 %, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 10 %, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 20 %, o entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 10 % p/v.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la materia orgánica usada en los métodos de la divulgación es materia lignocelulósica sometida a una etapa de pretratamiento opcional en la cual la hemicelulosa es extraída. Por consiguiente, la mayoría de la hemicelulosa (o incluso toda la hemicelulosa) puede ser extraída de la materia lignocelulósica y el material restante (que contiene predominantemente celulosa y lignina) usado para producir un biocombustible por los métodos de la divulgación. Sin embargo, se entenderá que este pretratamiento es opcional y no existen requisitos para separar la hemicelulosa de la materia lignocelulósica cuando se realizan los métodos de la divulgación. Los métodos adecuados para la separación de hemicelulosa de la materia lignocelulósica se describen, por ejemplo, en la publicación PCT número WO/2010/034055.

Por ejemplo, la hemicelulosa puede ser extraída de la materia lignocelulósica sometiendo una suspensión que comprende la materia lignocelulósica (por ejemplo, el 5 %-15 % p/v de concentración de sólido) a tratamiento con un ácido acuoso moderado (por ejemplo, pH 6,5-6,9) a una temperatura de entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 250 °C, una presión de reacción de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 50 atmósferas, durante entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20 minutos. El componente de hemicelulosa solubilizada puede separarse de la materia sólida restante (que contiene predominantemente celulosa y lignina) usando cualquier medio adecuado (por ejemplo, por el uso de un filtro apropiadamente dimensionado). La materia sólida restante puede usarse directamente en los métodos de la divulgación, o como alternativa, mezclada con una o más de otras formas de materia orgánica (por ejemplo, lignita) para su uso en los métodos de la divulgación.

Producción de biocombustible

Los métodos de la divulgación proporcionan un medio para generar un biocombustible a partir de materia orgánica. En general, los métodos requieren tratamiento de la materia orgánica con un disolvente acuoso en condiciones de temperatura y presión aumentadas y opcionalmente en presencia de catalizador que mantiene un ambiente de reducción.

45 Mecanismos de reacción putativos

Sin limitación a la descripción mecánica particular, se cree que la materia orgánica usada en los métodos de la divulgación se descompone (es decir, transformación sólido a líquido) principalmente por hidrólisis catalizada por ácido y/o base. Las reacciones de hidrólisis pueden estar mediadas por cationes acuosos (hidronio) y aniones (hidróxido) disociados de moléculas de agua bajo temperatura y presión aumentada. La hidrólisis del sustrato orgánico puede también mejorarse por la inclusión de catalizador de ácido y/o base adicional a la mezcla de materia orgánica y disolvente acuoso. Las reacciones ejemplares que pueden estar implicadas en la hidrólisis del material incluyen la conversión de enlaces glicosídicos y/o éter de la materia orgánica en alcoholes, y la conversión de ésteres de la materia orgánica en ácidos carboxílicos y alcoholes.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, los disolventes acuosos usados en los métodos de la divulgación son alcoholes acuosos. Se supone que bajo temperatura y presión aumentadas los alcoholes presentes en el disolvente pueden descomponer la materia orgánica sólida por alcoholólisis. Los papeles adicionales de los alcoholes (si están presentes) en el disolvente acuoso pueden incluir hinchamiento de la materia orgánica para inducir mayor

reactividad y/o la eliminación de las especies hidrolizadas de la superficie de la materia para exponer superficie fresca que puede hidrolizarse adicionalmente (aumentando de este modo el rendimiento total). Los alcoholes en el disolvente acuoso también pueden actuar como modificadores de radicales reduciendo la aparición y/o gravedad de reacciones secundarias de radicales indeseables (por ejemplo, polimerizaciones).

5 También se supone que la conversión de materia orgánica en biocombustible por los métodos de la divulgación implica la eliminación de oxígeno de la materia. De nuevo, sin quedar ligado a rutas mecánicas particulares, se cree que la inclusión de catalizadores específicos en la mezcla de disolvente acuoso y materia orgánica bajo tratamiento y/o catálisis térmica de la materia facilita las reacciones de eliminación (deshidratación) (es decir, eliminación del agua para dar enlaces dobles), reacciones de descarboxilación (es decir, eliminación del uno o más grupos carboxilo a partir de compuestos de la materia orgánica como dióxido de carbono), y/o reacciones de descarbonilación (es decir, eliminación de monóxido de carbono a partir de aldehídos), cada uno de los cuales puede facilitar la eliminación de oxígeno de compuestos presentes en la materia orgánica bajo tratamiento.

15 Adicionalmente, la hidrogenación de compuestos en la materia orgánica es también un supuesto mecanismo que contribuye a la conversión de la materia orgánica en biocombustible. La hidrogenación puede facilitarse por catalizadores específicos añadidos a la mezcla de disolvente acuoso y la materia orgánica bajo tratamiento. Sin limitación a mecanismos particulares, los catalizadores son propuestos para mejorar:

- 20 (i) la transferencia de hidrogenación de aldehídos, cetonas y/o sistemas aromáticos o no saturados en compuestos de la materia orgánica para producir alcoholes (de los cuales el oxígeno puede entonces eliminarse por deshidratación, es decir, la eliminación de agua) y restos saturados; y/o
(ii) la hidrogenación directa de aldehídos, cetonas y/o sistemas aromáticos o no saturados para producir alcoholes (los cuales pueden eliminarse entonces por eliminación de oxígeno) y restos saturados.

25 La hidrogenación y posterior deshidratación puede producirse en un sistema de reacción en cascada (denominado como una hidro-desoxigenación).

Se cree que el hidrógeno en el sistema puede hacerse disponible por gasificación de la materia orgánica (y alcoholes en el disolvente acuoso si está presente), produciendo una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y agua, estos dos últimos pueden entonces someterse a la reacción de desplazamiento de vapor de agua para formar hidrógeno molecular y dióxido de carbono. Además, el monóxido de carbono que se origina a partir de la gasificación se piensa que interactúa con los catalizadores específicos (por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio) que pueden añadirse a la mezcla de disolvente acuoso y la materia orgánica bajo tratamiento para formar un formiato (por ejemplo, formiato de sodio o formiato de potasio). El formiato así formado puede actuar como un agente de transferencia de hidrógeno para facilitar la hidrogenación de compuestos en el material orgánico. Otros agentes de transferencia de hidrógeno que podrían generarse a través de la descomposición de materia orgánica son ácidos de bajo peso molecular, especialmente ácido fórmico, acético y oxálico.

40 En general y de nuevo sin limitación a modos particulares de acción, se cree que la gasificación parcial de especies reactivas en presencia de los catalizadores descritos en el presente documento conduce a una cascada de reacciones interrelacionadas que culminan en la generación de biocombustible con alta energía y estabilidad.

En general, se cree que la estabilidad (y alto contenido de energía) de biocombustibles producidos por los métodos de la divulgación se originan, al menos en parte, a partir del contenido de hidrógeno alto y oxígeno relativamente bajo que reduce el grado de insaturación (un punto de partida para la polimerización indeseada que conduce a "engomado" del material). Además, se considera que los enlaces no saturados o aromáticos presentes en el producto puede ser menos probable que sean activados por grupos de oxígeno vecinos además de reducir el potencial de repolimerización.

50 **Solventes acuosos**

Los disolventes usados de acuerdo con los métodos de la divulgación pueden ser disolventes acuosos. La naturaleza específica del disolvente acuoso empleado dependerá de la forma de la materia orgánica utilizada.

55 En ciertas realizaciones, el disolvente puede ser agua. Por ejemplo, puede ser adecuado o preferible usar agua como el disolvente cuando la materia orgánica usada en los métodos consiste en o comprende una cantidad significativa de materia orgánica fosilizada (por ejemplo, lignita, turba y similares).

Se reconocerá que el agua también puede usarse como el disolvente cuando otros tipos de materia orgánica son tratados usando los métodos de la divulgación, aunque en el caso de algunos materiales orgánicos (por ejemplo, materia lignocelulósica), los resultados pueden ser sub-óptimos.

5 En otras realizaciones de la presente divulgación, el disolvente acuoso es un alcohol acuoso. Por ejemplo, puede ser adecuado o preferible usar un alcohol acuoso como el disolvente cuando la materia orgánica usada en los métodos consiste en o comprende una cantidad significativa de material lignocelulósico y/u otros materiales tales como caucho y plásticos debido a los enlaces químicos más fuertes en estos tipos de materia orgánica.

10 Los alcoholes adecuados pueden comprender entre uno y aproximadamente diez átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico, alcohol pentílico, hexanol e iso-hexanol.

En ciertas realizaciones, el disolvente comprende una mezcla de dos o más alcoholes acuosos.

15

Preferiblemente, el alcohol es etanol, metanol o una mezcla de los mismos.

El alcohol acuoso en general comprenderá al menos un porcentaje de alcohol basado en el peso total del disolvente.

20 En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el alcohol acuoso comprende más de aproximadamente el 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 % o el 50 % de alcohol en peso. En otras realizaciones de la presente divulgación, el alcohol acuoso comprende menos de aproximadamente el 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 % o el 50 % de alcohol en peso.

25 Preferiblemente, el alcohol acuoso comprende entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 50 % de alcohol en peso, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 50 % de alcohol en peso, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 40 % de alcohol en peso, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 30 % de alcohol en peso, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 20 % de alcohol en peso, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 10 % de alcohol en peso, entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 50 % de alcohol en peso, entre aproximadamente el 20 % y aproximadamente el 50 %

30

de alcohol en peso, entre aproximadamente el 25 % y aproximadamente el 50 % de alcohol en peso, o entre aproximadamente el 30 % y aproximadamente el 50 % de alcohol en peso.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el alcohol acuoso puede actuar como un agente de alquilación.

35 Sin limitación a uno o más mecanismos particulares, la transferencia de un grupo alquilo a partir del alcohol acuoso a uno o más componentes de la materia orgánica se cree que facilita la solvatación y/o estabilización química de la materia orgánica.

En realizaciones preferidas de la presente divulgación, un disolvente acuoso usado en los métodos de la divulgación es metanol acuoso o etanol acuoso.

40

En realizaciones particularmente preferidas, el etanol es etanol acuoso. Preferiblemente, el etanol acuoso comprende entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 30 % de etanol en peso, más preferiblemente entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 25 % de etanol en peso, y aún más preferiblemente entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 25 % de etanol en peso.

45

Temperatura y presión

De acuerdo con los métodos de la divulgación, la materia orgánica puede ser tratada con un disolvente acuoso en condiciones de temperatura y presión aumentadas para producir biocombustible.

50

55 Las condiciones específicas de temperatura y presión usadas cuando se practican los métodos de la divulgación pueden depender de varios factores diferentes que incluyen, por ejemplo, el tipo de disolvente acuoso usado, el porcentaje de alcohol (si está presente) en el disolvente acuoso, el tipo de materia orgánica bajo tratamiento, la forma física de la materia orgánica bajo tratamiento, los tipos de catalizadores utilizados (si están presentes) y sus diversas concentraciones, el tiempo de retención, y/o el tipo de aparato en el cual los métodos son realizados. Estos y otros factores pueden variarse para optimizar un conjunto dado de condiciones para maximizar el rendimiento y/o reducir el tiempo de procesamiento. En realizaciones preferidas de la presente divulgación, todo o sustancialmente todo el material orgánico usado como una materia prima es convertido en biocombustible.

Se pueden lograr condiciones de reacción deseadas, por ejemplo, conduciendo la reacción en un aparato adecuado (por ejemplo, un aparato o reactor sub/supercrítico) capaz de mantener la temperatura aumentada y presión aumentada.

- 5 En ciertas realizaciones de la presente divulgación, un disolvente acuoso usado en los métodos de la divulgación puede ser calentado y presurizado más allá de su temperatura crítica y/o más allá de su presión crítica (es decir, más allá del "punto crítico" del disolvente). Por consiguiente, el disolvente acuoso puede ser un disolvente acuoso "supercrítico" si se calienta y se presuriza más allá del "punto crítico" del disolvente.
- 10 En ciertas realizaciones de la presente divulgación, un disolvente acuoso usado en los métodos de la divulgación puede calentarse y presurizarse a un nivel o niveles por debajo de su temperatura y presión crítica (es decir, por debajo del "punto crítico" del disolvente). Por consiguiente, el disolvente acuoso puede ser un disolvente acuoso "subcrítico" si su temperatura máxima y/o presión máxima está por debajo de la de su "punto crítico". Preferiblemente, el disolvente acuoso "subcrítico" se calienta y/o se presuriza a un nivel o niveles que se aproximan al "punto crítico" del disolvente (por ejemplo, entre aproximadamente 10 °C a aproximadamente 50 °C por debajo de la temperatura crítica y/o entre aproximadamente 10 atmósferas a aproximadamente 50 atmósferas debajo de su presión crítica).

20 En algunas realizaciones de la presente divulgación, un disolvente acuoso usado en los métodos de la divulgación puede calentarse y presurizarse a niveles tanto por debajo como por encima de su temperatura y presión crítica (es decir, calentado y/o presurizado tanto por encima como por debajo del "punto crítico" del disolvente a diferentes tiempos). Por consiguiente, el disolvente acuoso puede oscilar entre estados "subcríticos" y "supercríticos" cuando se realizan los métodos.

25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, un disolvente acuoso usado en los métodos de la divulgación puede ser calentado a un nivel por encima de su temperatura crítica pero presurizado a un nivel por debajo de su presión crítica. En otras realizaciones de la presente divulgación, un disolvente acuoso usado en los métodos de la divulgación puede ser calentado a un nivel por encima de su temperatura crítica pero presurizado a un nivel por debajo de su presión crítica.

30 Los expertos en la técnica entenderán que la temperatura crítica y la presión crítica de un disolvente acuoso dado dependerán, al menos en parte, del porcentaje de agua en el disolvente. Por ejemplo, si un disolvente acuoso comprende un porcentaje dado de agua junto con un porcentaje dado de un segundo componente que tiene un punto crítico inferior que el agua (por ejemplo, un alcohol), el punto crítico del disolvente en general será inferior que el del agua pura. Por el contrario, si un disolvente acuoso comprende un porcentaje dado de agua junto con un porcentaje dado de un segundo componente que tiene un punto crítico superior que el agua, el punto crítico del disolvente en general será superior que el del agua pura.

40 En casos en los que un disolvente acuoso comprende dos componentes de núcleo (por ejemplo, agua y un alcohol), puede existir una relación aproximadamente lineal entre el porcentaje del alcohol presente en el disolvente y la temperatura y presión crítica del disolvente, siendo definidos los puntos finales en un extremo por el punto crítico del agua pura y en el otro extremo por el punto crítico del alcohol puro. Por ejemplo, si el punto crítico del agua es definido como 374 °C y 221 atm y el punto crítico del etanol es definido como 240 °C y 60 atm, el punto crítico de una solución acuosa de etanol al 25 % puede ser aproximadamente 340 °C/180 atm, el punto crítico de una solución acuosa de etanol al 50 % puede ser aproximadamente 307 °C/140 atm, y el punto crítico de una solución acuosa de etanol al 75 % puede ser aproximadamente 273 °C/100 atm.

50 En casos en los que un disolvente acuoso comprende más de dos componentes de núcleo (por ejemplo, agua y dos tipos diferentes de alcohol), pueden usarse cálculos de una naturaleza similar para determinar el punto crítico del disolvente cuando las proporciones de los diversos alcoholes en el disolvente son variadas.

Por consiguiente, se entenderá que cuando una temperatura y/o presión (o un rango de temperaturas y/o presiones) se proporciona en el presente documento con relación a un disolvente acuoso dado que comprende dos o más componentes de núcleo en proporciones especificadas (por ejemplo, un 10 % p/v de alcohol acuoso), valores/rangos de temperatura y/o presión correspondientes serán fácilmente obtenidos cuando las proporciones relativas de los componentes de núcleo son variadas.

Se entenderá también que el punto crítico de un disolvente acuoso dado será influenciado por factores adicionales tales como el estado químico del material orgánico bajo tratamiento. Por ejemplo, es probable que el punto crítico de

un disolvente acuoso dado cambie durante el curso de una reacción dada a medida que el material de la materia prima llega a solvarse.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el tratamiento de la materia orgánica para producir biocombustible usando los métodos de la divulgación puede realizarse a temperatura o temperaturas de entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 450 °C y presión o presiones de entre aproximadamente 50 bar y aproximadamente 350 bar. En otras realizaciones de la presente divulgación, el tratamiento puede ser realizarse a temperatura o temperaturas de entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 400 °C y presión o presiones de entre aproximadamente 100 bar y aproximadamente 300 bar. En realizaciones adicionales de la presente divulgación, el tratamiento puede ser realizarse a temperatura o temperaturas de entre aproximadamente 275 °C y aproximadamente 375 °C y presión o presiones de entre aproximadamente 150 bar y aproximadamente 275 bar. En algunas realizaciones preferidas de la presente divulgación, el tratamiento puede ser realizarse a temperatura o temperaturas de entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 375 °C y presión o presiones de entre aproximadamente 175 bar y aproximadamente 275 bar. En otras realizaciones preferidas de la presente divulgación, el tratamiento puede ser realizarse a temperatura o temperaturas de entre aproximadamente 330 °C y aproximadamente 360 °C y presión o presiones de entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 250 bar. En aún otras realizaciones preferidas de la presente divulgación, el tratamiento puede ser realizarse a temperatura o temperaturas de entre aproximadamente 340 °C y aproximadamente 360 °C y presión o presiones de entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 250 bar.

Los destinatarios expertos entenderán que puede existir una relación en general inversa entre la temperatura y/o presión requeridas para realizar la conversión de material orgánico en biocombustible usando los métodos de la divulgación, y la proporción de uno o más componentes adicionales (por ejemplo, alcohol) combinados con agua en el disolvente acuoso. Por ejemplo, el uso de un disolvente acuoso que comprende sustancialmente agua (es decir, en ausencia de uno o más componentes adicionales tal como alcohol) puede requerir temperatura y/o presión aumentadas para conducir la conversión de la materia orgánica en biocombustible en comparación con un disolvente acuoso que comprende una proporción más sustancial de alcohol (que puede requerir comparativamente menos temperatura y/o presión para realizar la conversión). Por consiguiente, podría ser fácilmente evidente para los expertos que aumentar la proporción de, por ejemplo, alcohol (por ejemplo, etanol y/o metanol) en un disolvente acuoso puede permitir una reducción correspondiente en la temperatura y/o presión requerida para lograr la conversión eficiente de materia orgánica a biocombustible usando los métodos de la divulgación. Por el contrario, podrá ser fácilmente evidente que reducir la proporción de, por ejemplo, alcohol (por ejemplo, etanol y/o metanol) en un disolvente acuoso puede requerir un aumento correspondiente en la temperatura y/o presión requerida para lograr conversión eficiente de materia orgánica a biocombustible usando los métodos de la divulgación.

También se reconocerá que diversos catalizadores como se describen en el presente documento (véase la subsección más adelante titulada "Catalizadores") pueden usarse para aumentar la eficiencia del tratamiento que, a su vez, puede reducir la temperatura y/o presión requeridas para realizar la conversión de la materia orgánica en biocombustible usando un disolvente acuoso dado.

Tiempo de retención

El periodo de tiempo específico sobre el cual la conversión de materia orgánica se puede lograr después de alcanzar una temperatura y presión objetivo (es decir, el "tiempo de retención") puede depender de varios factores diferentes que incluyen, por ejemplo, el tipo de disolvente acuoso usado, el porcentaje de alcohol (si está presente) en el disolvente acuoso, el tipo de materia orgánica bajo tratamiento, la forma física de la materia orgánica bajo tratamiento, los tipos de catalizador o catalizadores (si están presentes) en la mezcla y sus diversas concentraciones, y/o el tipo de aparato en el que se realizan los métodos. Estos y otros factores pueden variarse para optimizar un método dado o para maximizar el rendimiento y/o reducir el tiempo de procesamiento. Preferiblemente, el tiempo de retención es suficiente para cubrir todo o sustancialmente todo el material orgánico usado como una materia prima en biocombustible.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el tiempo de retención es menos de aproximadamente 60 minutos, 45 minutos, 30 minutos, 25 minutos, 20 minutos, 15 minutos, 10 minutos o 5 minutos. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el tiempo de retención es más de aproximadamente 60 minutos, 45 minutos, 30 minutos, 25 minutos, 20 minutos, 15 minutos, 10 minutos o 5 minutos. En otras realizaciones de la presente divulgación, el tiempo de retención es entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 60 minutos. En realizaciones adicionales de la presente divulgación, el tiempo de retención es entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 45 minutos, entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente

35 minutos, entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 35 minutos, o entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 30 minutos. En realizaciones adicionales de la presente divulgación, el tiempo de retención es entre aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 30 minutos.

5 Los expertos en la técnica reconocerán que pueden usarse diversos catalizadores como se describen en el presente documento (véase la sub-sección más adelante titulada "*Catalizadores*") para aumentar la eficiencia del tratamiento que, a su vez, puede reducir el tiempo de retención requerido para convertir la materia orgánica en biocombustible. De manera similar, el tiempo de retención requerido puede en algunos casos, ser menor donde la temperatura y/o la presión se aumenta, y/o la proporción de uno o más componentes adicionales (por ejemplo, alcohol) en el disolvente acuoso se aumenta.

El tiempo de retención óptimo para un conjunto dado de condiciones de reacción como se describe en el presente documento puede determinarse fácilmente por el experto preparando y realizando una serie de reacciones que difieren solamente por el tiempo de retención, y analizando el rendimiento y/o calidad del biocombustible producido.

15

Calentamiento/enfriamiento, presurización/despresurización

Una mezcla de reacción (por ejemplo, en la forma de una suspensión) que comprende materia orgánica, disolvente acuoso y opcionalmente uno o más catalizadores como se definen en el presente documento pueden ser llevados a una temperatura y presión objetivo (es decir, la temperatura/presión mantenida por el "tiempo de retención") en un periodo de tiempo de entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 30 minutos. En algunas realizaciones de la presente divulgación, la mezcla de reacción puede ser llevada a una temperatura y presión objetivo en menos de aproximadamente 5 minutos o menos de aproximadamente 2 minutos. Preferiblemente, la mezcla de reacción es llevada a una temperatura y presión objetivo en menos de aproximadamente 2 minutos.

25

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la mezcla de reacción puede ser llevada a una presión objetivo sustancialmente de manera instantánea y llevada a una temperatura objetivo en menos de 5 minutos. En otras realizaciones de la presente divulgación, la mezcla de reacción puede llevarse a una presión objetivo sustancialmente de manera instantánea y llevarse a una temperatura objetivo en menos de aproximadamente dos minutos. En otras realizaciones, la mezcla de reacción puede ser llevada a una presión objetivo sustancialmente de manera instantánea y llevada a una temperatura objetivo de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 minutos.

30

Adicionalmente o como alternativa, después de la terminación del periodo de tiempo de retención, la mezcla de reacción puede enfriarse de entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 200 °C, entre aproximadamente 160 °C y aproximadamente 200 °C, preferiblemente entre aproximadamente 170 °C y aproximadamente 190 °C, y más preferiblemente aproximadamente 180 °C, en un periodo de tiempo de menos de aproximadamente 10 minutos, preferiblemente menos de aproximadamente 7 minutos, más preferiblemente menos de aproximadamente 6 minutos, preferiblemente entre aproximadamente 4 y aproximadamente 6 minutos, y más preferiblemente aproximadamente 5 minutos. Después del periodo de enfriamiento inicial, la temperatura puede además ser reducida a temperatura ambiental con despresurización concurrente por liberación rápida en un medio acuoso frío (por ejemplo, agua enfriada).

35

40

Los procesos de calentamiento/presurización y enfriamiento/despresurización pueden facilitarse realizando los métodos de la divulgación en un sistema de flujo continuo (véase la sección más abajo titulada "Flujo continuo").

45

Catalizadores

De acuerdo con los métodos de la divulgación, la materia orgánica puede ser tratada con un disolvente acuoso en condiciones de temperatura y presión aumentadas para producir biocombustible. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la materia orgánica puede tratarse con un disolvente acuoso supercrítico. En otras realizaciones de la presente divulgación, la materia orgánica puede ser tratada con disolvente acuoso subcrítico. En cualquier caso, el tratamiento puede ser mejorado por el uso de uno o más catalizadores adicionales. Aunque algunos catalizadores pueden ser un componente intrínseco de la materia orgánica (por ejemplo, minerales), disolvente acuoso (por ejemplo, iones de hidronio/hidróxido de agua en condiciones sub/supercríticas), y/o paredes del recipiente de un aparato reactor en el que la materia orgánica puede tratarse (por ejemplo, metales de transición/nobles), la invención contempla el uso de uno o más catalizadores adicionales para mejorar la producción de biocombustible a partir de material orgánico.

50

55

(i) catalizadores "adicionales"

Ciertas realizaciones de la divulgación se refieren a la producción de biocombustible a partir de materia orgánica por tratamiento con un disolvente acuoso en condiciones de temperatura y presión aumentadas en presencia de al menos un catalizador "adicional". Por "catalizador adicional" se entenderá que el catalizador es complementario (es decir, está separado) a compuestos catalíticos intrínsecamente presente en otros componentes de reacción tal es como la materia orgánica, disolvente acuoso y/o paredes de un aparato reactor. En otras palabras, un catalizador "adicional" como se contempla en el presente documento puede considerarse por ser un catalizador "extrínseco" en el sentido de que se proporciona a la reacción como un componente de reacción individual.

10 Por ejemplo, una realización de la divulgación en la que la materia prima de lignina es tratada con agua acuosa (solamente) bajo condiciones de temperatura y presión aumentadas en un aparato reactor podría no ser considerada para utilizar un "catalizador adicional".

15 Por el contrario, una realización de la divulgación en la cual la materia prima de lignina es tratada con agua acuosa en la presencia de un catalizador de base complementario (por ejemplo, hidróxido de sodio) bajo condiciones de temperatura y presión aumentadas en un aparato reactor podría ser considerada para utilizar un "catalizador adicional".

20 Un catalizador adicional como se contempla en el presente documento, puede ser cualquier catalizador que mejore la formación de biocombustible a partir de materia orgánica usando los métodos de la divulgación, cuyo ejemplos no limitantes incluyen catalizador de base, catalizadores de ácido, catalizador de hidróxido de metal alcali, catalizador de hidróxido de metales de transición, catalizadores de formiato de metal alcali, catalizadores de formiato de metales de transición, catalizadores de ácido carboxílico reactivo, catalizadores de metales de transición, catalizadores de sulfuro, catalizadores de metales nobles, catalizadores de desplazamiento de vapor de agua, y combinaciones de los mismos.

Los métodos de la divulgación pueden realizarse usando uno o más catalizadores "adicionales" junto con uno o más catalizadores "intrínsecos".

30 La cantidad óptima de un catalizador adicional usado en los métodos de la divulgación puede depender de una diversidad de factores diferentes que incluyen, por ejemplo, el tipo de materia orgánica bajo tratamiento, el volumen de materia orgánica bajo tratamiento, el disolvente acuoso utilizado, la temperatura y presión específicos empleados durante la reacción, el tipo de catalizador y las propiedades deseadas del producto de biocombustible. Siguiendo los métodos de la divulgación, la cantidad óptima de un catalizador adicional a usar puede ser determinada por un experto en la técnica sin esfuerzo inventivo.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, un catalizador adicional o combinación de catalizadores adicionales puede usarse en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 10 % p/v de catalizador, entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 7,5 % p/v de catalizador, entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 5 % p/v de catalizador, entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 2,5 % p/v de catalizador, entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 1 % p/v de catalizador, o entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 0,5 % p/v de catalizador (con relación al disolvente acuoso).

45 En ciertas realizaciones de la presente divulgación, un catalizador "adicional" usado en el proceso de reacción puede ser una sal de metal alcali y/o alcalinotérreo (por ejemplo, sales de potasio, calcio y/o sodio). Por ejemplo, se ha demostrado en el presente documento que los hidróxidos y carbonatos de metal alcali pueden ser eficaces en la reducción del contenido de oxígeno del producto de bio-aceite donde todas las condiciones excepto la concentración de catalizador adicional son constantes. En una realización de la presente divulgación, la concentración de catalizador óptimo (en la propia reacción) de un catalizador de carbonato de metal alcali y/o hidróxido de metal alcali bajo un conjunto dado de sustancialmente de otro modo condiciones de reacción constantes puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 Molar hasta aproximadamente 1 Molar. En realizaciones preferidas, la concentración puede ser de aproximadamente 0,1 Molar a aproximadamente 0,3 Molar. Preferiblemente, la concentración de catalizador de carbonato de metal alcali y/o hidróxido de metal alcali usada proporciona un producto con un bajo contenido de oxígeno (por ejemplo, menos de aproximadamente el 11 % p/p; entre aproximadamente el 6 % y aproximadamente el 11 % en p/p).

En general, el catalizador puede usarse para crear o facilitar la formación y/o mantenimiento de un ambiente de

reducción que favorece la conversión de materia orgánica en biocombustible. El ambiente de reducción puede favorecer la hidrólisis de la materia orgánica, conduciendo al reemplazo de oxígeno con hidrógeno, y/o estabilizar el biocombustible formado.

- 5 El tratamiento con disolvente acuoso subcrítico (como contrario a disolvente acuoso supercrítico) puede ser ventajoso ya que se requiere menos energía para realizar los métodos y el disolvente puede ser mejor preservado durante el tratamiento. Cuando se usa un disolvente acuoso subcrítico, se contempla que el uso adicional de uno o más catalizadores puede ser particularmente benéfico en el aumento del rendimiento y/o la calidad del biocombustible. Además, los beneficios de coste de la energía de entrada se reducen (es decir, para mantener las
- 10 condiciones subcríticas en lugar de supercríticas) y la conservación del disolvente puede ponderar significativamente el coste adicional incurrido incluyendo adicionalmente uno o más de los catalizadores descritos en el presente documento.

Se contempla que bajo condiciones de temperatura y presión aumentadas, las moléculas de agua en el disolvente acuoso pueden disociarse en iones ácidos (hidronio) y básicos (hidróxido) facilitando la hidrólisis de la materia sólida bajo tratamiento (es decir, transformación de sólido en líquido). En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la temperatura y presión a la que se realiza la reacción puede ser suficientemente alta para que se produzcan niveles deseados de hidrólisis sin el uso de catalizadores adicionales. Adicionalmente o como alternativa, el material orgánico específico usado puede ser relativamente fácil de hidrolizar (y por lo tanto, no se requieren catalizadores

15 adicionales). Por ejemplo, la hidrólisis suficiente de materia orgánica fosilizada tal como lignita, se puede lograr usando agua subcrítica sin más adición del catalizador descrito en el presente documento. Sin embargo, la inclusión de dichos catalizadores puede usarse como un medio para aumentar el rendimiento y/o la calidad del biocombustible producido.

25 En otros casos, la temperatura y presión a la que se realiza la reacción no pueden ser suficientemente altas para que se produzcan niveles deseados de hidrólisis sin la adición además de catalizadores. Adicionalmente o como alternativa, el material orgánico específico usado puede ser difícil de hidrolizar debido a su estructura química específica (por ejemplo, materia lignocelulósica).

30 Por consiguiente, pueden añadirse catalizadores de hidrólisis para mejorar (es decir, aumentar y/o acelerar) la hidrólisis de la materia sólida bajo tratamiento (es decir, catalizadores de hidrólisis).

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, los catalizadores de hidrólisis pueden ser catalizadores de base. Puede usarse cualquier catalizador de base.

35 Los ejemplos no limitantes de catalizadores de base adecuados para hidrólisis incluyen sales de metal alcali, sales de metales de transición, bases orgánicas, y mezclas de los mismos.

Las sales de metal alcali o sales de metales de transición pueden comprender cualesquiera anión o aniones inorgánicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen sulfato, sulfito, sulfuro, disulfuro, fosfato, aluminato, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido, metóxido, etóxido, alcóxido, carbonato y óxido. Las sales de metales de transición o metal alcali preferidas son sales de sodio, potasio, hierro, calcio y bario, y pueden comprender uno o más aniones seleccionados de fosfato, aluminato, silicato, hidróxido, metóxido, etóxido, carbonato, sulfato, sulfuro, disulfuro y óxido.

45 Los ejemplos no limitantes de bases orgánicas adecuadas incluyen amoníaco, aminoácidos básicos y polares (por ejemplo, lisina, histidina, arginina), benzatrina, bencimidazol, betaína, cinconidina, cinconina, dietamina, diisopropiletamina, etanolamina, etilendiamina, imidazol, metilamina, N-metilguanidina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, bases de fosfaceno, picolina, piperazina, procaína, piridina, quinidina, quinolina, trietilamina, tributilamina, trietilamina, trimetilamina y mezclas de los mismos.

50 En ciertas realizaciones, los catalizadores de hidrólisis pueden ser catalizadores de ácido, aunque se reconocerá que los catalizadores de ácido pueden en general ser más lentos en la hidrólisis de catalización de la materia orgánica que los catalizadores de base. Puede usarse cualquier catalizador de ácido.

55 Los ejemplos no limitantes de catalizadores de ácido adecuados para hidrólisis incluyen ácidos minerales líquidos, ácidos orgánicos, y mezclas de los mismos. Los ácidos minerales líquidos y ácidos orgánicos pueden comprender cualesquiera anión(es) inorgánicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido y alcóxido (bajo condiciones supercríticas o casi supercríticas), carbonato y aniones del grupo carboxi.

Los ejemplos no limitantes de ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido acético, ácido butírico, ácido caproico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido propiónico, ácido succínico, ácido úrico, y mezclas de los mismos.

5

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, los catalizadores de ácidos para hidrólisis pueden estar presentes en minerales de la materia orgánica y/o derivarse de la formación *in situ* de ácidos carboxílicos y/o fenólicos durante el proceso de tratamiento.

10 En ciertas realizaciones de la divulgación, una mezcla de los catalizadores de hidrólisis de ácido y uno o más catalizadores de hidrólisis de base pueden ser usados para mejorar la hidrólisis de la materia sólida bajo tratamiento.

Los métodos de la divulgación pueden emplear catalizadores para hidrólisis de la materia orgánica (como se analiza en los párrafos anteriores). Adicionalmente o como alternativa, los métodos pueden utilizar catalizadores que

15 aumentan y/o aceleran la eliminación de oxígeno (ya sea directa o indirectamente) a partir de compuestos en la materia orgánica bajo tratamiento. La eliminación de oxígeno puede proporcionar un número de efectos ventajosos tales como, por ejemplo, aumentar el contenido de energía y estabilidad del biocombustible producido.

Puede usarse un catalizador de ácido para mejorar la eliminación de oxígeno, por ejemplo, por deshidratación (eliminación) de agua. Por consiguiente, en ciertas realizaciones de la presente divulgación, un catalizador de ácido puede ser usado para mejorar la hidrólisis, y para mejorar la eliminación de oxígeno a partir de la materia orgánica bajo tratamiento.

Cualquier catalizador de ácido adecuado puede ser usado para mejorar la eliminación de oxígeno. Los ejemplos no limitantes de catalizadores de ácido adecuados para la eliminación de oxígeno incluyen ácidos minerales líquidos, ácidos orgánicos, y mezclas de los mismos. Los ácidos minerales líquidos y ácidos orgánicos pueden comprender cualesquiera anión(es) inorgánicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido y alcóxido (bajo condiciones supercríticas o casi supercríticas), carbonato y aniones del grupo carboxi.

30

Los ejemplos no limitantes de ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido acético, ácido butírico, ácido caproico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido propiónico, ácido succínico, ácido úrico, y mezclas de los mismos.

35 En ciertas realizaciones de la presente divulgación, los aluminosilicatos que incluyen formas hidratadas (por ejemplo, zeolitas) pueden usarse durante el tratamiento de la materia orgánica para facilitar la deshidratación (eliminación) de agua.

Adicionalmente o como alternativa, la eliminación de oxígeno puede mejorarse por medios térmicos que implican descarbonilación de, por ejemplo, aldehídos (proporcionando R_3C-H y gas CO) y descarboxilación de ácidos carboxílicos en el material bajo tratamiento (proporcionando R_3C-H y gas CO_2). La velocidad de estas reacciones puede mejorarse por la adición de catalizadores de metales de transición (nobles) y/o de ácidos. Puede usarse cualquier metal noble o de transición adecuado incluyendo aquellos soportados en ácidos sólidos. Los ejemplos no limitantes incluyen $Pt/Al_2O_3/SiO_2$, $Pd/Al_2O_3/SiO_2$, $Ni/Al_2O_3/SiO_2$, y mezclas de los mismos.

45

Adicionalmente o como alternativa, puede usarse un catalizador de hidrogenación y ácido combinado para mejorar la eliminación de oxígeno, por ejemplo, por hidredesoxigenación (es decir, eliminación de agua (a través de componente de ácido) y saturación de enlaces dobles (a través de componente de metal)). Puede usarse cualquier catalizador de hidrogenación y ácido combinado adecuado que incluye aquellos soportados en ácidos sólidos. Los ejemplos no limitantes incluyen $Pt/Al_2O_3/SiO_2$, $Pd/Al_2O_3/SiO_2$, $Ni/Al_2O_3/SiO_2$, NiO/MoO_3 , CoO/MoO_3 , NiO/WO_2 , zeolitas cargadas con metales nobles (por ejemplo, ZSM-5, Beta, ITQ-2), y mezclas de los mismos.

50

Los métodos de la divulgación pueden emplear catalizadores que mejoran la hidrólisis de la materia orgánica bajo tratamiento, y/o catalizadores que mejoran la eliminación de oxígeno a partir de compuestos en la materia orgánica (como se analiza en los párrafos anteriores). Adicionalmente o como alternativa, los métodos pueden utilizar catalizadores que mejoran la concentración de hidrógeno (ya sea directa o indirectamente) en compuestos de la materia orgánica bajo tratamiento. La concentración de hidrógeno puede proporcionar un número de efectos ventajosos tales como, por ejemplo, aumentar el contenido de energía y estabilidad del biocombustible producido.

55

Puede usarse un catalizador de transferencia de hidrogenación para mejorar la concentración de hidrógeno en compuestos de la materia orgánica bajo tratamiento, por ejemplo, por transferencia de hidrogenación o generación de hidrógeno *in situ*.

5 Puede usarse cualquier catalizador de transferencia de hidrogenación adecuado a la concentración de hidrógeno. Los ejemplos no limitantes de catalizadores de transferencia de hidrogenación adecuados incluyen hidróxidos de metal alcali (por ejemplo, hidróxido de sodio), hidróxidos de metales de transición, formiatos de metales alcalis (por ejemplo, formiato de sodio), formiatos de metales de transición, ácidos carboxílicos reactivos, metales nobles o de transición, y mezclas de los mismos.

10

El formiato o hidróxido de metal alcali puede comprender cualquier metal alcali adecuado. Los metales alcalis preferidos incluyen sodio, potasio, y mezclas de los mismos. El formiato o hidróxido de metal de transición puede comprender cualquier metal de transición adecuado, incluyendo los ejemplos preferidos Fe y Ru. El ácido carboxílico reactivo puede ser cualquier ácido carboxílico adecuado, incluyendo los ejemplos preferidos ácido fórmico, ácido acético, y mezclas de los mismos.

15

El metal noble o de transición puede ser cualquier metal noble o de transición adecuado, incluyendo los ejemplos preferidos platino, paladio, níquel, rutenio, rodio, y mezclas de los mismos.

Adicionalmente o como alternativa, un catalizador de metal de transición puede usarse para mejorar la concentración de hidrógeno en la materia orgánica bajo tratamiento, por ejemplo, por hidrogenación con H₂. Los ejemplos no limitantes de catalizadores de metales de transición adecuados para hidrogenación con H₂ incluyen metales de valencia cero (por ejemplo, platino, paladio, y níquel), sulfuros de metales de transición (por ejemplo, sulfuro de hierro (FeS, Fe_xS_y), y mezclas de los mismos.

20

Adicionalmente o como alternativa, un catalizador de desplazamiento de vapor de agua puede usarse para mejorar la concentración de hidrógeno en la materia orgánica bajo tratamiento (es decir, a través de una reacción de desplazamiento de vapor de agua). Puede usarse cualquier catalizador de desplazamiento de vapor de agua (WGS) adecuado incluyendo, por ejemplo, metales de transición, óxidos de metales de transición, y mezclas de los mismos (por ejemplo, magnetita, catalizador de WGS a base de platino, cobre y níquel finamente dividido).

25

Adicionalmente o como alternativa, la concentración de hidrógeno en la materia orgánica bajo tratamiento puede ser facilitada por gasificación *in situ* (es decir, catálisis térmica). La gasificación *in situ* puede ser mejorada por la adición de metales de transición. Puede usarse cualquier metal de transición adecuado incluyendo, por ejemplo, los soportados en ácidos sólidos (por ejemplo, Pt/Al₂O₃/SiO₂, Pd/Al₂O₃/SiO₂, Ni/Al₂O₃/SiO₂, y mezclas de los mismos), y sulfuros de metales de transición (por ejemplo, Fe_xS_y, FeS/Al₂O₃, FeS/SiO₂, FeS/Al₂O₃/SiO₂, y mezclas de los mismos). La **Tabla 1** a continuación proporciona un resumen de diversos catalizadores ejemplares que pueden emplearse en los métodos de la divulgación y las reacciones correspondientes que pueden catalizar.

30

35

Tabla 1: resumen de catalizadores y reacciones correspondientes

Tipo de reacción	Familia de catalizador	Miembro de la familia del catalizador	Ejemplo(s) específico(s)	Catalizadores preferidos/comentarios
Hidrólisis	Catalizadores de base	Agua sub/supercrítica	ión hidróxido en agua sub/supercrítica M = cualquier metal alcali o de transición A = aniones, incluyendo: aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito	M = Na, K, Fe, Ca, Ba A = aluminato, fosfato, silicato, hidróxido, metóxido, carbonato, sulfato, sulfuro
		Cualquier base orgánica	silicato, hidróxido, alcóxido, carbonato, óxido	óxido de disulfuro (FeS ₂)
Hidrólisis	Catalizadores	Agua	amoníaco, piridina, etc. ión hidronio en	

	de ácido (más lentos)	sub/supercrítica	agua sub/supercrítica	
			HA, donde A = aniones, incluyendo: grupo aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido, alcóxido, carbonato, carboxi	
Deshidratación (eliminación)	Catalizadores de ácido	Agua sub/supercrítica	ión hidronio en agua sub/supercrítica	
			HA, donde	
				pueden añadirse en general zeolitas o aluminosilicatos
Hidrogenación de transferencia o generación de H₂ <i>in situ</i>	Catalizadores de hidrogenación de transferencia	Todos los hidróxidos de metales alcalinos y de transición y formiatos	M = cualquier metal alcali o de transición	M = Na, K
			A = hidróxido, formiato	A = hidróxido, formiato fórmico, acético
				M = Pd, Pd, Ni Ru Rh Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
Descarbonilación	Ampliamente térmico	Según la descarboxilación	Según la descarboxilación	Según la descarboxilación
			metales de transición soportados	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
			sulfuros	Fe _x S _y FeS/Al ₂ O ₃ FeS/SiO ₂ FeS/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
Desplazamiento de vapor de agua	Catalizadores	Catalizadores WGS estándar	Según la bibliografía	Según la bibliografía
	Metales de transición	Metales de valencia cero		Pt, P, Ni como cerovalentes

Sulfuros	FeS, Fe _x S _y
	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ NiO/MoO ₃ CoO/MoO ₃ NiO/WO ₂
A = sólido ácido	zeolitas cargadas con metales nobles, por ejemplo, ZSM-5, Beta, ITQ-2

Pueden producirse catalizadores para su uso en los métodos de la divulgación usando métodos químicos conocidos en la técnica y/o adquiridos a partir de fuentes comerciales.

- 5 Se entenderá que no existe limitación particular con respecto a la sincronización en la que el uno o más catalizadores adicionales pueden aplicarse cuando se realizan los métodos de la divulgación. Por ejemplo, el uno o más catalizadores pueden añadirse a la materia orgánica, disolvente acuoso, o una mezcla de los mismos (por ejemplo, una suspensión) antes del calentamiento/presurización a temperatura y presión de reacción objetivo, durante el calentamiento/presurización a temperatura y presión de reacción objetivo, y/o después que la temperatura y presión de la reacción se alcanzan. La sincronización de la adición del catalizador puede depender de la reactividad de la materia prima utilizada. Por ejemplo, las materias primas altamente reactivas pueden beneficiarse de la adición del catalizador cercana a, o a la temperatura y presión de la reacción objetivo, mientras que las materias primas menos reactivas pueden tener una ventana de proceso más amplia para la adición del catalizador (es decir, el catalizador puede ser agregado previo a alcanzar la temperatura y presión de la reacción objetivo).

15 **(ii) catalizadores "intrínsecos"**

Ciertas realizaciones de la divulgación se refieren a la producción de biocombustible a partir de materia orgánica por tratamiento con un disolvente acuoso en condiciones de temperatura y presión aumentadas en presencia de al menos un catalizador "adicional". Como se ha indicado anteriormente, se entenderá un catalizador "adicional" para indicar que el catalizador es suministrado complementario al catalizador intrínsecamente presente en otro componente o componentes de la reacción.

Adicionalmente o como alternativa, la producción de biocombustible a partir de materia orgánica de acuerdo con los métodos de la divulgación puede mejorarse por la presencia de uno o más catalizadores "intrínsecos" que están presentes de forma innata en un componente de reacción dado tal como, por ejemplo, cualquiera uno o más de materia prima de la materia orgánica, disolvente acuoso, y/o paredes del recipiente de un aparato reactor en el cual la materia orgánica puede ser tratada.

Por consiguiente, los métodos de la divulgación pueden realizarse usando uno o más catalizadores "adicionales" junto con uno o más catalizadores "intrínsecos", o, uno o más catalizadores "intrínsecos" en solitario.

La cantidad óptima de un catalizador intrínseco usado en los métodos de la divulgación puede depender de una diversidad de factores diferentes que incluyen, por ejemplo, el tipo de materia orgánica bajo tratamiento, el volumen de materia orgánica bajo tratamiento, el disolvente acuoso utilizado, la temperatura y presión específicos empleados durante la reacción, el tipo de catalizador y las propiedades deseadas del producto de biocombustible.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, un catalizador intrínseco o combinación de catalizador intrínseco y adicional puede usarse en una cantidad de entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 10 % p/v de catalizador, entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 7,5 % p/v de catalizador, entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 5 % p/v de catalizador, entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 2,5 % p/v de catalizador, entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 1 % p/v de catalizador, o entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 0,5 % p/v de catalizador (con relación al disolvente acuoso).

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, un catalizador "intrínseco" usado en el proceso de reacción puede ser una sal de metal alcali y/o alcalinotérreo (por ejemplo, sales de potasio, calcio y/o sodio). Por ejemplo, los

- hidróxidos y carbonatos de metal alcali pueden ser eficaces en la reducción del contenido de oxígeno del producto de bio-aceite. En una realización de la presente divulgación, la concentración de catalizador óptimo (en la propia reacción) de un catalizador de carbonato de metal alcali y/o hidróxido de metal alcali bajo un conjunto dado de sustancialmente de otro modo condiciones de reacción constantes puede estar en el intervalo de aproximadamente 5 0,1 Molar hasta aproximadamente 1 Molar. En realizaciones preferidas, la concentración puede ser de aproximadamente 0,1 Molar a aproximadamente 0,3 Molar. Preferiblemente, la concentración de catalizador de carbonato de metal alcali y/o hidróxido de metal alcali usada proporciona un producto con un bajo contenido de oxígeno (por ejemplo, menos de aproximadamente el 11 % p/p; entre aproximadamente el 6 % y aproximadamente el 11 % en p/p).
- 10 Uno o más tipos diferentes de catalizadores pueden estar presentes en la materia orgánica usada como materia prima para la reacción. Los ejemplos no limitantes de estos catalizadores incluyen minerales y/o sales de metales alcalis y/o alcalinotérreos. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la sal de potasio y/o calcio presentes en la materia prima de la materia orgánica pueden proporcionar actividad catalítica en la reacción.
- 15 Por ejemplo, la biomasa lignocelulósica puede comprender cantidades variables de cenizas (por ejemplo, entre el 0,1 % a aproximadamente el 50 % de ceniza), y la ceniza a su vez puede comprender varias cantidades de sales alcalis (por ejemplo, sales de potasio y/o sales de calcio) (véase, por ejemplo, Stanislav et al., "An Overview of the Chemical Composition of Bio mass", Fuel 89 (2010), 913-933). Por ejemplo, la ceniza puede comprender entre 20 aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 64 % de potasio (como óxido de potasio) y/o entre aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 83 % de calcio (como óxido de calcio). Las sales alcalis presentes en la materia prima tales como, por ejemplo, sales de potasio y calcio pueden ser catalizadores por un rango de reacciones bajo las condiciones de reacción de la presente divulgación, incluyendo las reacciones descritas en la Tabla 1 anterior.
- 25 Adicionalmente o como alternativa, un disolvente acuoso usado en los métodos de la divulgación puede proporcionar catalizadores intrínsecos a la reacción. Los ejemplos no limitantes de estos catalizadores incluyen iones hidronio y/o hidróxido de agua.
- 30 Adicionalmente o como alternativa, los catalizadores "intrínsecos" pueden proporcionarse por las paredes del recipiente de un aparato reactor en el que la materia orgánica puede tratarse. Los ejemplos no limitantes de materiales comúnmente usados para construcción de reactor (es decir, que incluyen paredes del recipiente del reactor) son aleaciones de hierro con otros metales incluyendo cromo, níquel, manganeso, vanadio, molibdeno, titanio y silicio. Los ejemplos no limitantes de grados de acero adecuado son 310, 316 y aleación 625.
- 35 En ciertas realizaciones, los catalizadores "intrínsecos" que pueden proporcionarse por las paredes del recipiente de un aparato reactor son metales nobles/transición.
- Los ejemplos no limitantes de catalizadores "intrínsecos" pueden proporcionarse por las paredes del recipiente de un 40 aparato reactor e incluyen metal de hierro, hidróxidos de hierro, óxidos de hierro, carbonatos de hierro, hidrogenocarbonatos de hierro, acetatos de hierro; metal de níquel, hidróxidos de níquel, óxidos de níquel, carbonatos de níquel, hidrogenocarbonatos de níquel; metal de cromo, hidróxidos de cromo, óxidos de cromo, carbonatos de cromo, hidrogenocarbonatos de cromo; metal de manganeso, hidróxidos de metal de manganeso, óxidos de metal de manganeso, carbonatos de metal de manganeso, y/o hidrogenocarbonatos de metal de 45 manganeso. Los hidróxidos pueden estar presentes en virtud de la reacción de los metales con agua y catalizador alcalino "adicional". Los óxidos pueden estar presentes en virtud de la reacción de metales con compuestos que contienen oxígeno y como capas de pasivación. Los carbonatos e hidrogenocarbonatos pueden estar presentes en virtud de las reacciones de metales, óxidos de metal y/o hidróxidos de metal con dióxido de carbono generado *in situ* por reacciones de descarboxilación. Los acetatos de metales pueden estar presentes en virtud de las reacciones de 50 metales, óxidos de metal, hidróxidos de metal, hidrogenocarbonatos de metal y carbonatos de metal con ácido acético generado *in situ* por hidrólisis de la materia orgánica.
- Los metales y compuestos asociados con superficies elaboradas de acero y materiales similares pueden catalizar diversas reacciones incluyendo, pero sin limitación, una o más de las reacciones descritas en la **Tabla 1** anterior. Por 55 ejemplo, los catalizadores pueden catalizar reacciones hidrotérmicas tales como, por ejemplo, reacciones de descarboxilación (véase, por ejemplo, Maiella y Brill, "Spectroscopy of Hydrothermal Reactions. 10. Evidence of Wall Effects in Decarboxylation Kinetics of 1.00 m HCO₂X (X = H, Na) at 280-330 °C and 275 bar", J. Phys. Chem. A (1998), 102, 5886-5891) y reacciones de transferencia de hidrógeno (véase, por ejemplo, Onwudili and Williams, "Hydrothermal reactions of sodium formate and sodium acetate as model intermediate products of the sodium

hydroxide-promoted hydrothermal gasification of biomass", Green Chem., (2010), 12, 2214-2224).

(iii) reciclaje de catalizadores

5 Los catalizadores de acuerdo con la divulgación puede reciclarse para su uso en reacciones posteriores para la conversión de materia prima de la materia orgánica en biocombustible. Los catalizadores reciclados pueden ser catalizadores "adicionales" y/o catalizadores "intrínsecos" como se describe en el presente documento.

10 A modo de ejemplo no limitante, los catalizadores intrínsecos (por ejemplo, sales alcalis tales como sales de potasio y calcio) pueden transferirse a la fase líquida acuosa durante la reacción. Debido a que pueden estar presentes concentraciones significativas de dichos catalizadores (por ejemplo, sales alcalis de potasio y calcio) en las materias primas de la materia orgánica procesadas de acuerdo con los métodos de la divulgación, en ciertas realizaciones de la presente divulgación las fases acuosas que contiene catalizadores disueltos (por ejemplo, sales de potasio y/o calcio) pueden reciclarse.

15 Por consiguiente, en ciertas realizaciones de la presente divulgación, los catalizadores intrínsecos de diversos componentes de reacción (por ejemplo, de una cualquiera o más de la materia prima de la materia orgánica, el disolvente acuoso, y/o paredes del recipiente de un aparato reactor) pueden renovarse *in situ* aliviando o reduciendo la necesidad de proporcionar catalizadores "adicionales" en rondas posteriores de conversión de materia prima. Esto puede ser particularmente ventajoso en realizaciones de la divulgación que se refieren a la operación extendida a escalas o a una escala más grande que la escala de planta piloto. En general, se contempla que el reciclaje de los catalizadores intrínsecos presentes en los componentes de la reacción tales como materia prima de la materia orgánica (por ejemplo, sales alcalis) puede permitir una situación en la que se requieren catalizadores "adicionales" durante la operación de arranque solamente.

20 En realizaciones preferidas de la presente divulgación, un catalizador "intrínseco" reciclado en el proceso de la reacción es una sal de metal alcali y/o metal alcalinotérreo (por ejemplo, sales de potasio, calcio y/o sodio).

Condiciones de reacción ejemplares

30 En ciertas realizaciones, la materia orgánica tratada usando los métodos de la divulgación es (o comprende) una materia orgánica fosilizada (véase la sección anterior titulada "Materia orgánica"). Por ejemplo, la materia orgánica tratada puede ser lignita.

35 La conversión de la materia orgánica fosilizada en biocombustible puede realizarse, por ejemplo, usando un disolvente acuoso a temperaturas de entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 400 °C y presiones de entre aproximadamente 150 bar y aproximadamente 350 bar; preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 375 °C y presiones de entre aproximadamente 175 bar y aproximadamente 300 bar; más preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 375 °C y presiones de entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 250 bar; más preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 320 °C y aproximadamente 360 °C y presiones de entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 250 bar; y aún más preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 340 °C y aproximadamente 360 °C y presiones de entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 240 bar.

45 Preferiblemente, el disolvente acuoso es agua, o un alcohol acuoso (por ejemplo, etanol o metanol acuoso) que comprende entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 5 % p/v de alcohol, un alcohol acuoso (por ejemplo, etanol o metanol acuoso) que comprende entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 10 % p/v de alcohol, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 15 % p/v de alcohol, o entre aproximadamente el 50 % y aproximadamente el 20 % p/v de alcohol.

50 Preferiblemente, el tiempo de retención es entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 45 minutos, más preferiblemente entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 40 minutos, y todavía más preferiblemente entre aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 30 minutos.

55 La conversión de la materia orgánica fosilizada en biocombustible puede mejorarse por la adición de uno o más catalizadores (véase la subsección anterior titulada "Catalizadores"). Por ejemplo, la conversión puede mejorarse por la adición de un catalizador de transferencia de hidrogenación (por ejemplo, ácido fórmico, formiato de sodio, y/o hidróxido de sodio (en una atmósfera reductora)) o un catalizador de hidrogenación directa (por ejemplo, Ni, Pt, Pd

sobre sílice o carbono (en una atmósfera reductora)).

Por consiguiente, en algunas realizaciones de la presente divulgación, puede producirse un biocombustible a partir de materia orgánica que comprende materia orgánica fosilizada (por ejemplo, lignita) usando agua como un disolvente a temperaturas de entre 300 °C y 375 °C y presiones de entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 250 bar, y un tiempo de retención de más de aproximadamente 15 minutos. Opcionalmente, la conversión puede mejorarse por la adición de uno o más catalizadores como se describe en el presente documento. El catalizador puede comprender uno o más catalizadores de transferencia de hidrogenación (por ejemplo, formiato de sodio, hidróxido de sodio (en una atmósfera reductora), ácido fórmico y/o formiato).

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la reacción comprende un catalizador de carbonato de metal alcali y/o hidróxido de metal alcali (por ejemplo, hidróxido de sodio, y/o carbonato de sodio) en el intervalo de aproximadamente 0,1 Molar a aproximadamente 1 Molar (en la reacción). En realizaciones preferidas, la concentración puede ser de aproximadamente 0,1 Molar a aproximadamente 0,3 Molar. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la materia orgánica tratada usando los métodos de la divulgación es (o comprende) materia lignocelulósica (véase la sección anterior titulada "Materia orgánica"). Por ejemplo, la materia orgánica tratada puede ser pino radiata.

La conversión de la materia lignocelulósica en biocombustible puede realizarse, por ejemplo, usando un disolvente acuoso a temperaturas de entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 400 °C y presiones de entre aproximadamente 150 bar y aproximadamente 350 bar; preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 375 °C y presiones de entre aproximadamente 150 bar y aproximadamente 250 bar; más preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 270 °C y aproximadamente 360 °C y presiones de entre aproximadamente 170 bar y aproximadamente 250 bar; y más preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 340 °C y presiones de entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 240 bar.

Preferiblemente, el disolvente acuoso se selecciona de un alcohol acuoso (por ejemplo, etanol acuoso o metanol acuoso) que comprende entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 50 % p/v de alcohol, entre aproximadamente el 1 % y aproximadamente el 40 % p/v de alcohol, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 50 % p/v de alcohol, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 35 % p/v de alcohol, entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 30 % p/v de alcohol, entre aproximadamente el 10 % y aproximadamente el 30 % p/v de alcohol, entre aproximadamente el 15 % y aproximadamente el 25 % p/v de alcohol, o entre aproximadamente el 18 % y aproximadamente el 22 % p/v de alcohol.

La conversión de la materia lignocelulósica en biocombustible puede mejorarse por la adición de uno o más catalizadores (véase la subsección anterior titulada "Catalizadores"). Por ejemplo, la conversión puede mejorarse por la adición de un catalizador de transferencia de hidrogenación (por ejemplo, ácido fórmico, formiato de sodio y/o hidróxido de sodio).

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la reacción comprende un catalizador de carbonato de metal alcali y/o hidróxido de metal alcali (por ejemplo, hidróxido de sodio, y/o carbonato de sodio) en el intervalo de aproximadamente 0,1 Molar a aproximadamente 1 Molar (en la reacción). En realizaciones preferidas, la concentración puede ser de aproximadamente 0,1 Molar a aproximadamente 0,3 Molar.

Por consiguiente, en algunas realizaciones de la presente divulgación, puede producirse un biocombustible a partir de materia orgánica que comprende materia lignocelulósica usando entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 50 % p/v de alcohol acuoso (por ejemplo, etanol acuoso de metanol) a temperaturas de entre 250 °C y 400 °C y presiones de entre aproximadamente 150 bar y aproximadamente 250 bar, y un tiempo de retención de más de aproximadamente 15 minutos. Opcionalmente, la conversión puede mejorarse por la adición de uno o más catalizadores como se describe en el presente documento. El catalizador puede comprender uno o más catalizadores de transferencia de hidrogenación (por ejemplo, ácido fórmico, formiato y/o hidróxido de sodio).

55 Flujo continuo

La producción de biocombustible a partir de la materia orgánica usando los métodos de la divulgación puede ser asistida realizando los métodos bajo condiciones de flujo continuo.

- Aunque los métodos de la divulgación no necesitan ser realizados bajo condiciones de flujo continuo, hacerlo así puede proporcionar varios efectos ventajosos. Por ejemplo, el flujo continuo puede facilitar la implementación acelerada y/o eliminación de calor y/o presión aplicados a la suspensión. Eso puede ayudar a lograr las velocidades deseadas de masa y transferencia de calor, calentamiento/enfriamiento y/o presurización/despresurización. El flujo continuo también puede permitir que el tiempo de retención sea estrechamente controlado. Sin limitación a un modo particular de acción, se supone que la velocidad aumentada de calentamiento/enfriamiento y/o presurización/despresurización facilitada por las condiciones de flujo continuo junto con la capacidad para regular estrechamente el tiempo de retención ayuda a prevenir la incidencia de reacciones secundarias indeseables (por ejemplo, polimerización) conforme la suspensión se calienta/presuriza y/o enfría/despresuriza. También se cree que el flujo continuo mejora las reacciones responsables de la conversión de materia orgánica a biocombustible en virtud de la generación de mezclado y se cree que las fuerzas de corte ayudan en la emulsificación que puede ser un mecanismo importante implicado en el transporte y "almacenaje" de los aceites generados lejos de las superficies reactivas de la materia prima.
- 15 Por consiguiente, en realizaciones preferidas los métodos de la divulgación se realizan bajo condiciones de flujo continuo. Como se usa en el presente documento, el término "flujo continuo" se refiere a un proceso en el que la materia orgánica mezclada con disolvente acuoso en la forma de una suspensión (con o sin catalizadores adicionales) es sometida a:
- 20 (d) calentamiento y presurización a una temperatura y presión objetivo,
(e) tratamiento a temperaturas y presiones objetivo durante un período de tiempo definido (es decir, el "tiempo de retención"), y
(f) enfriamiento y despresurización,
- 25 mientras la suspensión se mantiene en una corriente de movimiento continuo a lo largo de la longitud (o longitud parcial) de una superficie dada. Se entenderá que las condiciones "flujo continuo" como se contemplan en el presente documento se definen por un punto de partida de calentamiento y presurización (es decir, (a) anterior) y por un punto final de enfriamiento y despresurización (es decir, (c) anterior).
- 30 Las condiciones de flujo continuo como se contempla en el presente documento no implican una limitación particular con respecto a la velocidad de flujo de la suspensión siempre que se mantenga en una corriente de movimiento continuo.
- Preferiblemente, la velocidad de flujo mínima (independiente del volumen) de la suspensión junto con una superficie dada excede la velocidad de sedimentación de la materia sólida dentro de la suspensión (es decir, la velocidad terminal en la cual una partícula suspendida que tiene una densidad mayor de la solución acuosa circundante se mueve (por gravedad) hacia el fondo de la corriente de la suspensión).
- 35 Por ejemplo, la velocidad de flujo mínima de la suspensión puede estar por encima de aproximadamente 0,01 cm/s, por encima de aproximadamente 0,05 cm/s, preferiblemente por encima de aproximadamente 0,5 cm/s y más preferiblemente por encima de aproximadamente 1,5 cm/s. La velocidad de flujo superior puede ser influenciada por factores tales como la velocidad de flujo volumétrico y/o el tiempo de retención. Esto a su vez, puede ser influenciado por los componentes de un aparato reactor particular utilizado para mantener las condiciones de flujo continuo.
- 45 Las condiciones de flujo continuo pueden facilitarse, por ejemplo, realizando los métodos de la divulgación en un aparato reactor adecuado. Un aparato reactor adecuado en general comprenderá calentamiento/enfriamiento, presurización/despresurización y componentes de reacción en los que se mantiene una corriente continua de suspensión.
- 50 El uso de una velocidad de flujo adecuada (en condiciones de flujo continuo) puede ser ventajoso para prevenir la formación de incrustaciones a lo largo de la longitud de una superficie particular ya que la suspensión se mueve a lo largo (por ejemplo, paredes del recipiente de un aparato reactor) y/o generar un régimen de mezclado eficaz para transferencia de calor eficiente en y dentro de la suspensión.
- 55

Productos de biocombustible

Los métodos de la divulgación se pueden usar para producir biocombustible a partir de materia orgánica. La naturaleza del producto biocombustible puede depender de una variedad de diferentes factores que incluyen, por

ejemplo, la materia prima de material orgánico, y/o las condiciones de reacción/reactivos utilizados en los métodos.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el producto de biocombustible puede comprender uno o más de bio-aceite, aceite carbonoso (por ejemplo, residuos carbonosos de carbono con aceites consolidados), aceite ligero soluble, producto gaseoso (por ejemplo, metano, hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono), alcohol (por ejemplo, etanol, metanol y similares) y biodiesel.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, un biocombustible se puede producir a partir de materia orgánica fosilizada tal como, por ejemplo, lignita (carbón marrón), turba o esquistos de aceite. El biocombustible puede comprender fases sólida, líquida o gaseosa. La fase sólida puede comprender un residuo carbonoso de alto carbono (carbón equivalente a PCI mejorado). La fase líquida puede comprender bio-aceites. El producto gaseoso puede comprender metano, hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono.

En otras realizaciones de la presente divulgación, un biocombustible se puede producir a partir de materia orgánica que comprende materia lignocelulósica. El biocombustible puede comprender una fase líquida que comprende bio-aceite.

Los biocombustibles producidos de acuerdo con los métodos de la divulgación pueden comprender varias características ventajosas, cuyos ejemplos no limitantes incluyen contenido de oxígeno reducido, contenido de hidrógeno aumentado, contenido de energía aumentada y estabilidad aumentada.

Un producto de bio-aceite (también denominado en el presente documento como un producto "aceitoso") producido de acuerdo con los métodos de la divulgación puede comprender un contenido de energía de más de aproximadamente 25 MJ/kg, preferiblemente más de aproximadamente 30 MJ/kg, más preferiblemente más de aproximadamente 32 MJ/kg, aún más preferiblemente más de aproximadamente 35 MJ/kg, e incluso más preferiblemente más de aproximadamente 37 MJ/kg, 38 MJ/kg o 39 MJ/kg. El producto de bio-aceite puede comprender menos de aproximadamente el 15 % en peso db de oxígeno, preferiblemente menos de aproximadamente el 10 % en peso db de oxígeno, más preferiblemente menos de aproximadamente el 8 % en peso db de oxígeno y aún más preferiblemente menos de aproximadamente el 7 % en peso db de oxígeno. El producto de bio-aceite puede comprender más de aproximadamente el 6 % en peso db de hidrógeno, preferiblemente más de aproximadamente el 7 % en peso db de hidrógeno, más preferiblemente más de aproximadamente el 8 % en peso db de hidrógeno, y aún más preferiblemente más de aproximadamente el 9 % en peso db de hidrógeno. La relación molar hidrógeno:carbono de un bio-aceite de la divulgación puede ser menos de aproximadamente 1,5, menos de 1,4, menos de aproximadamente 1,3, o menos de aproximadamente 1,2.

Un bio-aceite producido de acuerdo con los métodos de la divulgación puede comprender, por ejemplo, una cualquiera o más de las siguientes clases de compuestos: fenoles, ácidos aromáticos y alifáticos, cetonas, aldehídos, hidroxicarburos, alcoholes, ésteres, éteres, furanos, furfuralos, terpenos, policíclicos, oligo y polímeros de cada una de las clases mencionadas anteriormente, esteroides vegetales, esteroides vegetales modificados, asfaltenos, pre-asfaltenos y ceras.

Un producto carbonoso o producto de residuo carbonoso de aceite producido de acuerdo con los métodos de la divulgación puede comprender un contenido de energía de más de aproximadamente 20 MJ/kg, preferiblemente más de aproximadamente 25 MJ/kg, más preferiblemente más de aproximadamente 30 MJ/kg, y aún más preferiblemente más de aproximadamente 31 MJ/kg, o 32 MJ/kg. El producto carbonoso o producto carbonoso de aceite puede comprender menos de aproximadamente el 20 % en peso db de oxígeno, preferiblemente menos de aproximadamente el 15 % en peso db de oxígeno, más preferiblemente menos de aproximadamente el 10 % en peso db de oxígeno y aún más preferiblemente menos de aproximadamente el 9 % en peso db de oxígeno. El producto carbonoso o el producto carbonoso de aceite puede comprender más de aproximadamente el 2 % en peso db de hidrógeno, preferiblemente más de aproximadamente el 3 % en peso db de hidrógeno, más preferiblemente más de aproximadamente el 4 % en peso db de hidrógeno, y aún más preferiblemente más de aproximadamente el 5 % en peso db de hidrógeno. La relación molar hidrógeno:carbono de un producto carbonoso o un producto carbonoso de aceite de la divulgación puede ser menos de aproximadamente 1,0, menos de aproximadamente 0,9, menos de aproximadamente 0,8, menos de aproximadamente 0,7, o menos de aproximadamente 0,6.

Un producto carbonoso de aceite producido de acuerdo con los métodos de la divulgación puede comprender, por ejemplo, una cualquiera o más de las siguientes clases de compuestos: fenoles, ácidos aromáticos y alifáticos, cetonas, aldehídos, hidroxicarburos, alcoholes, ésteres, éteres, furanos, furfuralos, terpenos, policíclicos, oligo y polímeros de cada una de las clases mencionadas anteriormente, asfaltenos, pre-asfaltenos y ceras.

Un producto carbonoso (carbón equivalente a PCI mejorado) producido de acuerdo con los métodos de la divulgación puede comprender, por ejemplo, una mezcla de carbono amorfo y grafiticos con grupos terminales parcialmente oxigenados, dando lugar a grupos carboxi y alcoxi de superficie, así como carbonilo y ésteres.

5

Los biocombustibles producidos de acuerdo con los métodos de la divulgación pueden ser limpiados y/o separados en componentes individuales usando técnicas estándar conocidas en la técnica.

Por ejemplo, las fases sólida y líquida del producto de biocombustible (por ejemplo, a partir de la conversión de carbón) se puede filtrar a través de una prensa con filtro de presión, o un filtro de tambor a vacío rotatorio en una primera etapa de la separación sólida y líquida. El producto sólido obtenido puede incluir un residuo carbonoso de carbono ligero con aceites enlazados. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, el aceite se puede separar del residuo carbonoso, por ejemplo, por destilación térmica o por extracción de disolvente. El producto líquido obtenido puede contener un bajo porcentaje de aceites ligeros, los cuales pueden concentrarse y recuperarse a través de un evaporador.

15

Un producto de bio-aceite (por ejemplo, a partir de la conversión de materia lignocelulósica) puede recuperarse por decantación o por separación de densidad. Los aceites ligeros solubles en agua pueden concentrarse y recuperarse a través de un evaporador. Los bio-aceites producidos de acuerdo con los métodos de la divulgación pueden pulirse o destilarse para eliminar cualquier resto de agua o en preparación para procesamiento adicional.

20

El biocombustible producido de acuerdo con los métodos de la divulgación se puede usar en cualquier número de aplicaciones. Por ejemplo, los biocombustibles se pueden mezclar con otros combustibles, incluyendo por ejemplo, etanol, diesel y similares. Adicionalmente o como alternativa, los biocombustibles pueden actualizarse a productos de combustible superior. Adicionalmente o como alternativa, los biocombustibles se pueden usar directamente, por ejemplo, como productos de petróleo y similares.

25

Ejemplos

La divulgación se describirá ahora con referencia a ejemplos específicos.

30

Ejemplo 1: Conversión de materia orgánica en biocombustible

(i) Aparatos

35

El aparato consistía en parte de un conjunto de reactor alargado de flujo continuo con mayor área de superficie, construido de acero inoxidable 310. Debido al mayor grado de interacción de los materiales reactivos con la pared del reactor en condiciones de flujo continuo, es decir, turbulento con radio pequeño (2,14 mm máximo y 4,25 mm mínimo) y una longitud significativa (total 84 metros), los siguientes catalizadores "intrínsecos" están presentes en cada una de las diferentes reacciones descritas (es decir, independientemente de si se incluyen los catalizadores "adicionales"): metal de hierro, hidróxidos de hierro, óxidos de hierro, carbonatos de hierro, hidrogenocarbonatos de hierro, acetatos de hierro; metal de níquel, hidróxidos de níquel, óxidos de níquel, carbonatos de níquel, hidrogenocarbonatos de níquel; metal de cromo, hidróxidos de cromo, óxidos de cromo, carbonatos de cromo, hidrogenocarbonatos de cromo; metal de manganeso, hidróxido de metal de manganeso, óxidos de metal de manganeso, carbonatos de metal de manganeso, hidrogenocarbonatos de metal de manganeso. Los hidróxidos están presentes en virtud de la reacción de los metales con agua y catalizadores adicionales alcalinos. Los óxidos estaban presentes en virtud de la reacción de metales con compuestos que contienen oxígeno y como capas de pasivación. Los carbonatos e hidrogenocarbonatos estaban presentes en virtud de las reacciones de metales, óxidos de metal e hidróxidos de metal con dióxido de carbono generado *in situ* por reacciones de descarboxilación. Los acetatos de metales estaban presentes en virtud de las reacciones de metales, óxidos de metal, hidróxidos de metal, hidrogenocarbonatos de metal y carbonatos de metal con ácido acético generado *in situ* por hidrólisis de la materia orgánica.

40

45

50

(ii) Preparación de suspensión

55

Se molió la materia prima a un nivel de micrómetro adecuado para bombeo. El proceso de molienda fue húmedo o seco dependiendo de la naturaleza de la materia prima (es decir, lignita o biomasa lignocelulósica). La materia prima molida se pasó a través de un sistema de tamizado para eliminar cualquier partícula de tamaño grande restante u objetos extraños. La materia prima se suspendió entonces con agua en tanques de alimentación y se mantuvo lista

para su procesamiento. En ciertos casos se añadió etanol (20 % en peso) a la suspensión (números de muestra de materia prima de biomasa celulósica 1-4: véase la **Tabla 2B**).

Las fases (ii)-(iv) a continuación se realizaron en condiciones de flujo continuo.

5

(iii) Calentamiento y presurización

La suspensión de materia prima se elaboró a partir de los tanques de alimentación y se llevó a la presión de reacción objetivo (véanse las **Tablas 2A y 2B**) usando sistema de bombeo de dos fases. La primera fase utilizó una bomba de baja presión para suministrar la suspensión a una bomba de alta presión de la segunda fase. Se usó la bomba de alta presión para conducir la suspensión a la presión de reacción requerida (subsegundo intervalo). La suspensión se pasó entonces a través de un sistema de calentamiento de tubería concéntrica de cinco etapas. Cada fase de calentamiento tiene un control individual para ajustar las temperaturas del proceso y velocidades de calentamiento. La suspensión se llevó a la temperatura de reacción durante un periodo de 1-2 minutos (aproximadamente 6-7 °C/segundo), entonces se añadieron catalizadores cuando fue aplicable (números de muestra de materia prima de lignita 4, 6, 7, 8, 9 y 10 - véase la **Tabla 2A**; números de muestra de materia prima lignocelulósica 2, 3 y 4 - véase la **Tabla 2B**), y la mezcla se impulsó en el reactor.

Se proporciona un resumen de las materias primas usadas y los parámetros con los que se trataron se proporcionan en las **Tablas 2A y 2B** a continuación. Las fracciones de lignina/celulosa de pino radiata (números de muestra de materia prima 1 y 2 de la **Tabla 2B**) se generaron por extracción de hemicelulosa del material de partida lignocelulósico (pino Radiata) usando métodos los descritos en la publicación PCT número WO/2010/034055.

Tabla 2A: Materia prima de lignina y condiciones de realización

Muestra de materia prima número	Tipo de materia prima	Sólidos en suspensión (% en peso)	Temp. (°C)	Presión (bar)	Retención (min)	Aditivos
1.	Lignita	22,00	350	240	20	Ninguno
2.	Lignita	11,50	350	240	20	Ninguno
3.	Lignita	8,00	250	220	25	Ninguno
4.	Lignita	9,10	350	220	25	1,3 % en peso de HCOONa
5.	Lignita	11,50	350	240	25	Ninguno
6.	Lignita	12,73	350	240	25	NaOH 0,2 M
7.	Lignita	12,00	350	220	25	1,5 % en peso de HCOONa
8.	Lignita/biomasa lignocelulósica (pasto Banna)	11,00	350	220	25	4 g/l de NaOH; pasto Banna al 10 %
9.	Lignita	10	340	230	25	0,35 l/h de NaOH, CO, 23,8 g/min
10.	Lignita	16,00	330	240	5	NaOH 0,1 M
11.	Lignita	5	260	240	20	Ninguno
12.	Lignita	15,0	350	240	25	Ninguno
13.	Lignita	20,0	340	240	25	Ninguno
14.	Lignita	22,0	350	240	25	1 % en peso de óxido de hierro sólido, NaOH 0,03 M
15.	Lignita y sacarosa	16,0	350	240	25	Fe ₂ O ₃ al 1 %/NaOH 0,33 M/sacarosa al 10 %
16.	Lignita y biomasa lignocelulósica	26,5	340	240	25	óxido de hierro al 0,5 %, pasto Banna al 6 %, lignita al 20 %
17.	Lignita	25,0	350	240	25	Ninguno

18	Lignita	25,0	350	240	25	NaOH 0,07 M
19	Lignita	25,0	350	240	25	NaOH 0,03 M
20	Lignita	25,0	350	240	13	Ninguno
21	Lignita	25,0	350	240	13	NaOH 0,015 M
22	Lignita	25,0	280	240	13	Ninguno
23	Lignita	22,0	350	240	25	Pirritas de hierro al 2 % en peso

Tabla 2B: Materia prima de biomasa lignocelulósica y condiciones de realización

Muestra de materia prima número	Tipo de materia prima	Sólidos en suspensión (% en peso)	Temp. (°C)	Presión (bar)	Residencia (min)	Aditivos
1.	Fracción de lignina/celulosa (pino Radiata) hemi extraída	8,00	330	180	10	Etanol al 20 % en peso
2.	Fracción de lignina/celulosa (pino Radiata) hemi extraída	8,00	320	180	30	Etanol al 20 % en peso; hidróxido sódico 1 M
3.	Materia lignocelulósica (pasto Banna)/Lignita	12,00	350	220	25	Etanol al 20 % en peso, 4 g/l de hidróxido sódico; pasto banna al 10 % en peso (base seca)
4.	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	320	190	30	Etanol al 20 % en peso; hidróxido sódico 0,2 M
5	Angiosperma (lenteja de agua)	10,00	320	200	3,0	Etanol al 20 % en peso
6	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	320	240	25,0	Etanol al 20 %, hidróxido sódico 0,07 M
7	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	320	240	25,0	Etanol al 20 %, hidróxido sódico 0,13 M
8	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	25,0	Etanol al 20 %, hidróxido sódico 0,13 M
9	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	25,0	Metanol al 16,6 %, hidróxido sódico 0,13 M
10	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	25,0	Etanol al 20 %, hidróxido sódico 0,13 M
11	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	25,0	Etanol al 20 %, hidróxido sódico 0,13 M
12	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	12,5	Etanol al 20 %
13	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	12,5	Ninguno
14	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	12,5	NaOH 0,03 M

15	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	12,5	Etanol al 20 %, hidróxido sódico 0,03 M
16	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	12,5	Etanol al 20 %, carbonato de sodio 0,02 M
17	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	25,0	Ninguno
18	Materia lignocelulósica (Pino Radiata)	10,00	350	240	25,0	Ninguno
19	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	25,0	NaOH 0,13 M
20	Materia lignocelulósica (pino Radiata)	10,00	350	240	25,0	NaOH 0,13 M

(iv) Reacción de conversión

El reactor utilizado está diseñado para mantener la suspensión en un régimen de flujo laminar para un tiempo de residencia específico (es decir, "tiempo de retención"). El reactor está compuesto por una serie de múltiples recipientes de reacción tubulares que pueden acoplarse o desacoplarse para ajustar el tiempo de residencia total. El tiempo de residencia utilizado depende del tiempo que se requirió para que tenga lugar la conversión suficiente de la materia prima, y en algunos casos varió dependiendo de la naturaleza de la materia prima, la naturaleza del disolvente acuoso utilizado, y/o la presencia o ausencia de los catalizadores adicionales en la suspensión (véanse las **Tablas 2A** y **2B**). El reactor utilizado tiene calentamiento por conductos externo de manera que se puede lograr un control seguro del perfil de temperatura.

Enfriamiento y reducción de presión

Una vez que reaccionó suficientemente, la suspensión salió del reactor y se pasó a través de un módulo de enfriamiento de tubería concéntrica. Se usó el módulo de enfriamiento como un intercambiador de calor para reducir la temperatura de proceso a niveles adecuados para el sistema de reducción de presión, y para ofrecer una oportunidad de recuperar calor para mejorar la eficiencia térmica total.

La suspensión se enfrió a aproximadamente 180 °C durante un periodo de aproximadamente 5 a 30 segundos (preferiblemente 25 segundos), la velocidad de enfriamiento se ha optimizado para minimizar la formación de sólido y la precipitación. La suspensión se pasó a través de un sistema de reducción de presión que redujo la presión a niveles atmosféricos y se dirigió el producto a un tanque de recolección. El sistema de reducción de presión está compuesto por una combinación de trayectorias paralelas, de orificio fijo, seleccionables, y también de una válvula de control de orificio variable. El depósito de recolección usa una camisa de agua para enfriar la suspensión de nuevo a temperatura ambiente. Por consiguiente, el sistema de reducción de presión y la camisa de agua del depósito de recolección facilitaron una despresurización casi instantánea a temperatura ambiente y una disminución rápida de la temperatura de aproximadamente 180 °C a temperatura ambiente.

(vi) Procesamiento de biocombustible

El producto de biocombustible se procesó entonces para su separación y refinación. Para la materia prima de lignita, el producto de biocombustible se filtró a través de una prensa de filtro a presión, o un filtro de tambor a vacío rotatorio para facilitar la primera fase de separación sólida y líquida. El producto sólido incluye un residuo carbonoso de alto carbono con aceites consolidados. El aceite se separó del residuo carbonoso ya sea por destilación térmica o por extracción de disolvente. El producto líquido contiene un bajo porcentaje de aceites ligeros, que se concentraron y se recuperaron a través de un evaporador.

Para la materia prima de biomasa celulósica (o materia prima de fracción de celulosa/lignina), el producto puede ser todo aceite (es decir, sin sólido presente), dependiendo de las condiciones de procesamiento y la naturaleza de la materia prima (contenido de ceniza, etc.). La mayoría se recuperó por decantación o por separación de densidad.

Existe también un pequeño porcentaje de aceites ligeros solubles en agua que se concentraron y se recuperaron a través de un evaporador. Los aceites del producto pueden además pulirse o destilarse para eliminar cualquier agua restante o en preparación para su procesamiento adicional.

5 Ejemplo 2: Análisis de producto de biocombustible

Se realizó el análisis del producto de biocombustible usando técnicas estándar según lo escrito en las descripciones a continuación:

10 *Análisis de carbón/residuo carbonoso*

Se realizó un análisis proximal que incluía el porcentaje de humedad, rendimiento de ceniza, materia volátil y carbono fijado de acuerdo con los Métodos Estándar Australianos AS2434.1, 2 y 8.

15 Se realizó el análisis final que incluía Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno y Azufre Total de acuerdo con los Métodos Estándar Australianos AS1038.6.4 y AS1038.6.3.2.

El valor calorífico se realizó de acuerdo con el Método Estándar Australiano AS1038.5.

20 El análisis de la ceniza se realizó de acuerdo con el Método Estándar Australiano AS1038.14.

La determinación de temperatura de fusión de la ceniza en una atmósfera oxidante se realizó de acuerdo con el Método Estándar Australiano AS1038.15

25 *Análisis de aceite:*

Se realizó el análisis final que incluía Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno de acuerdo con el Método Estándar Australiano AS1038.6.4.

30 El análisis de azufre total se realizó de acuerdo con la United States Environmental Protection Agency (USEPA) 5050 seguido de espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICPAES).

El valor calorífico se realizó de acuerdo con el Método Estándar Australiano AS1038.5.

35 La determinación de la humedad total de los aceites se realizó de acuerdo con la Norma Activa ATSM D6304.

La **Tabla 3** a continuación proporciona detalles con respecto a las propiedades de los materiales de materia prima utilizados en el proceso de generación de biocombustible. Las **Tablas 4a, 4b y 5** a continuación proporcionan detalles con respecto a las propiedades de los biocombustibles producidos de acuerdo con el proceso.

Tabla 3: Análisis de características de materia prima

Materia Prima	GCV (MJ/kg db)	Carbono (% en peso p db)	Hidrógeno (% en peso p db)	Nitrógeno (% en peso p db)	Azufre (% en peso p db)	Ceniza (% en peso p db)	Oxígeno (% en peso p db)	Relación Molar H/C
N.º de muestra de materia prima de lignita								
1 y 2	25,6	66,3	4,4	0,6	0,2	3,1	25,4	0,8
3 y 4	25,4	67,1	4,2	0,7	0,2	2,4	25,4	0,7
11	24,1	62,2	5,4	0,6	3,8	12,9	15,1	1,0
5, 6, 7 y 8	25,5	65,5	4,6	0,7	0,3	2,2	26,8	0,8
9 y 10	24,7	63,4	4,4	0,5	0,3	3,6	27,8	0,8
N.º de muestra de materia prima de materia lignocelulósica								
1, 2, 3 y 4	17,8	48,0	5,6	0,1	0,0	0,5	45,7	1,4

Tabla 3 (continuación): Análisis de características de materia prima

Materia Prima	GCV (MJ/kg db)	Carbono (% en peso p db)	Hidrógeno (% en peso p db)	Nitrógeno (% en peso p db)	Azufre (% en peso p db)	Oxígeno (% en peso p db)	Relación Molar H/C
N.º de muestra de materia prima de lignita							
12	25,64	66,30	4,35	0,63	0,23	25,39	0,78
13 a 17 y 23	24,70	63,40	4,40	0,48	0,33	27,79	0,83
18 a 22	26,00	64,30	4,90	0,79	0,70	23,31	0,91
N.º de muestra de materia prima lignocelulósica							
5	19,40	46,40	6,20	3,48	0,30	37,52	1,59
6 a 20	17,81	48,00	5,61	0,13	0,02	45,74	1,39

Tabla 4a: Análisis del producto de aceite de carbón derivado de lignita

N.º de materia prima de lignita	Producto analizado	Indicación del rendimiento del aceite por medición <i>in situ</i>	Destilado de Aceite						
			GCV (MJ/kg at)	Carbono (% en peso p db)	Hidrógeno (% en peso p db)	Nitrógeno (% en peso p db)	Azufre (% en peso p db)	Ceniza (% en peso p db)	Oxígeno (% en peso p db)
1	Aceite de carbón	Nota: análisis húmedo		56,43	9,50	0,65	0,20	0,08	
2	Aceite de carbón	-	37,2	78,64	8,16	-	-	1,00	12,2
	Destilado Medio	Destilado	39,1	-	-	-	0,3	-	-
3	Aceite de carbón	-	30,3	82,7	8,4	0,4	0,2	0,3	7,9
4	Aceite de carbón	43 %	38,4	84,3	9,1	0,4	0,2	0,1	6,0
5	Aceite de carbón	23 %	39,3	83,2	9,1	0,2	0,1	0,1	7,4
	Aceite de carbón	23 %	-	82,8	9,6	-	-	-	7,6
6	Aceite de carbón	28 %	37,0	80,4	8,8	0,3	0,1	0,1	10,2
	Aceite de carbón	28 %	-	83,9	9,4	-	-	-	6,7
7	Aceite de carbón	32 %	38,7	82,5	9,0	0,3	0,1	0,1	8,0
	Aceite de carbón	32 %	-	82,8	9,2	-	-	-	8,0
8	Aceite de carbón	23 %	38,7	83,5	9,7	0,3	0,2	-	6,4
9	Aceite de carbón	23 %	37,5	79,8	8,1	0,4	0,2	-	8,5
10	Aceite de carbón	16 %	38,5	82,2	8,8	0,3	0,2	-	8,6

11	Aceite de carbón	19 %	39,2	79,9	8,8	0,2	0,2	0,2	-	7,1
----	------------------	------	------	------	-----	-----	-----	-----	---	-----

Tabla 4a (continuación): Análisis del producto de aceite de carbón derivado de lignita

N.º de muestra	Muestra	Indicación de rendimiento	GCV (MJ/kg db)	Carbono (% en peso p db)	Hidrógeno (% en peso p db)	Nitrógeno (% en peso p db)	Azufre (% en peso p db)	Ceniza (% en peso p db)	Oxígeno (% en peso p db)	Relación molar H/C
12	Aceite de carbón	14-30 %								
13	Aceite de carbón	14-30 %	39,23	83,06	9,20	0,21	0,16	-	7,37	1,32
14	Aceite de carbón	14-30 %	38,63	82,67	9,20	0,23	0,16	-	7,75	1,33
15	Aceite de carbón	14-30 %	39,32	82,75	9,10	0,27	0,17	-	7,71	1,31
16	Aceite de carbón	14-30 %	36,63	81,77	9,00	0,19	0,18	0,01	8,86	1,31
17	Aceite de carbón	14-30 %	38,33	83,47	8,90	0,28	0,17	0,02	7,16	1,27
18	Aceite de carbón	14-30 %	39,42	82,95	9,29	0,26	0,33	0,10	7,06	1,34
19	Aceite de carbón	14-30 %	39,64	84,73	9,08	0,30	0,33	0,10	5,45	1,28
20	Aceite de carbón	14-30 %	39,34	83,28	9,20	0,24	0,38	0,10	6,80	1,32
21	Aceite de carbón	14-30 %	39,36	84,14	9,29	0,29	0,35	0,10	5,83	1,32
22	Aceite de carbón	14-30 %	39,33	82,77	9,00	0,37	0,39	0,10	7,37	1,30
23	Aceite de carbón	14-30 %								

Tabla 4b: Análisis del producto (residuo carbonoso) equivalente por inyección de carbón pulverizado (PCI) actualizado derivado de lignita

N.º materia prima de lignita	Producto analizado	Análisis aproximado					Análisis Final y CV						
		Humedad (% en peso ar)	Ceniza (% en peso p db)	Volátiles (% en peso p db)	C. fijo (% en peso p db)	GCV (MJ/kg db)	Carbono (% en peso p db)	Hidrógeno (% en peso p db)	Nitrógeno (% en peso p db)	Azufre (% en peso p db)	Oxígeno (% en peso p db)	Relación molar H/C	
2	PCI	4,60	2,70	26,2	71,1	30,62	78,9	3,57	0,89	0,31	13,6	0,54	
3	PCI	2,20	3,30	27,6	66,9	31,12	78,1	4,18	0,90	0,18	13,3	0,64	
4	PCI	1,60	2,60	20,5	76,9	33,30	84,5	3,80	0,89	0,10	8,1	0,54	
5	PCI	2,60	3,70	29,3	67,1	30,20	77,8	3,70	0,75	0,18	13,9	0,57	
6	PCI	1,80	6,30	22,1	71,6	31,80	80,1	3,80	0,75	0,23	8,8	0,57	
7	PCI	1,40	5,00	25,1	69,9	32,30	81,0	4,10	0,74	0,18	9,0	0,60	
8	PCI	0,80	3,80	26,6	69,5	31,40	79,9	4,10	0,75	0,20	11,3	0,61	
9	PCI	1,00	4,20	26,9	68,9	31,6	79,1	4,40	0,88	0,22	16,7	0,71	
10	PCI	3,80	5,20	32,8	62,0	28,90	73,4	4,10	0,83	0,28	16,2	0,67	
11	PCI	6,00	14,3	30,1	55,6	27,52	69,9	3,47	0,79	2,59	8,9	0,59	

Tabla 4b (continuación): Análisis del producto (residuo carbonoso) equivalente por inyección de carbón pulverizado (PCI) actualizado derivado de lignita

N.º muestra	Producto analizado	Constituyentes de Ceniza														
		SiO2 (% en peso db)	Al2O3 (% en peso db)	Fe2O3 (% en peso db)	TiO2 (% en peso db)	K2O (% en peso db)	MgO (% en peso p db)	Na2O (% en peso db)	CaO (% en peso db)	SO3 (% en peso db)	P2O5 (% en peso db)	Mn3O4 (% en peso db)	SrO (% en peso db)	BaO (% en peso db)	ZnO (% en peso db)	V2O5 (% en peso db)
2	PCI	17,70	7,70	12,80	0,64	0,66	15,60	0,90	22,60	20,50	1,00	0,12	0,23	0,14	<0,01	0,07
3	PCI	16,80	5,80	13,60	20,00	0,68	0,44	0,55	25,60	17,30	0,40	0,19	0,56	0,17	0,01	0,06
4	PCI	11,10	4,80	18,50	0,39	0,77	18,40	13,00	16,90	18,40						
5	PCI	6,60	4,30	52,00	0,30	0,40	13,80	1,70	5,40	10,90						
6	PCI	4,90	3,10	34,30	0,21	0,21	11,60	28,10	3,50	10,20						
7	PCI															
8	PCI	6,80	2,50	42,10	0,26	0,55	15,40	12,10	6,50	13,70	0,48					
9	PCI	6,40	3,60	45,40	0,32	0,23	15,60	6,60	7,20	12,90	0,10					
10	PCI	13,40	7,20	31,90	0,53	11,70	10,20	12,50	11,70	0,68						
11	PCI	9,50	10,30	18,50	0,25	0,08	2,20	0,39	23,30	33,30	0,11	0,09	0,11	0,05		0,03

Tabla 4b (continuación): Análisis del producto (residuo carbonoso) equivalente por inyección de carbón pulverizado (PCI) actualizado derivado de lignita

N.º materia prima de lignita	Producto analizado	Temperatura de fusión de ceniza			
		AFT-Ox DT (C)	AFT-Ox ST (C)	AFT-Ox HT (C)	AFT-Ox FT (C)
2	PCI				
3	PCI				
4	PCI				
5	PCI				
6	PCI				
7	PCI				
8	PCI				
9	PCI				
10	PCI	>1550	>1550	>1550	<1550
11	PCI				

Tabla 4b (continuación): Análisis del producto (residuo carbonoso) equivalente por inyección de carbón pulverizado (PCI) actualizado derivado de lignita

N.º materia prima de lignita	Producto analizado	Análisis aproximado					Análisis Final y CV						
		Humedad (% en peso ar)	Ceniza (% en peso p db)	Volátiles (% en peso p db)	C. fijo (% en peso p db)	GCV (MJ/kg db)	Carbono (% en peso p db)	Hidrógeno (% en peso p db)	Nitrógeno (% en peso p db)	Azufre (% en peso p db)	Oxígeno (% en peso p db)	Relación molar H/C	
12	PCI	2,00	4,90	28,1	67,0	29,9	76,3	3,90	0,80	0,28	13,8	0,61	
13	PCI	1,40	5,10	27,1	67,9	30,1	76,4	4,10	0,87	0,27	13,3	0,64	
14	PCI	0,70	6,80	27,4	65,9	29,8	75,8	4,20	0,87	0,27	12,1	0,66	
15	PCI	7,00	5,50	40,3	54,2	30,2	74,6	5,00	0,74	0,26	13,9	0,80	
16	PCI	1,20	7,20	26,9	65,8	29,6	74,5	3,90	0,85	0,26	13,3	0,62	
17	PCI	0,40	7,80	26,8	65,4	30,2	76,5	4,10	0,95	0,49	10,2	0,64	
18	PCI	0,60	7,30	24,6	37,8	30,8	77,8	4,00	0,90	0,50	9,5	0,61	
19	PCI	0,90	7,30	29,0	63,7	30,2	76,2	4,20	0,89	0,34	11,1	0,66	
20	PCI	0,90	6,50	30,5	63,0	29,7	75,9	4,40	1,03		12,2	0,69	
21	PCI	1,20	7,20	29,7	63,1	30,0	75,8	4,30	1,03	0,46	11,2	0,68	
22	PCI	36,40	6,90	43,6	49,6	28,0	69,9	5,10	0,91	0,69	16,5	0,87	
23	PCI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Tabla 4b (continuación): Análisis del producto (residuo carbonoso) equivalente por inyección de carbón pulverizado (PCI) actualizado derivado de lignita

N.º muestra	Constituyentes de Ceniza														
	SiO2 (% en peso db)	Al2O3 (% en peso db)	Fe2O3 (% en peso db)	TiO2 (% en peso db)	K2O (% en peso db)	MgO (% en peso db)	Na2O (% en peso db)	CaO (% en peso db)	SO3 (% en peso db)	P2O5 (% en peso db)	Mn3O4 (% en peso db)	SrO (% en peso db)	BaO (% en peso db)	ZnO (% en peso db)	V2O5 (% en peso db)
12	18,70	9,40	37,90	0,68	0,58	12,10	2,20	8,90	8,20	0,23					
13	18,50	9,40	38,70	0,78	0,57	10,90	1,70	7,80	8,40	0,24					
14	11,9	6,6	47,2	0,50	0,66	10	4,4	7,7	9,5	0,16					
15	19,00	8,30	45,50	0,79	0,49	8,60	2,30	6,80	6,30	0,17					
16	26,10	- 8,60	46,90	0,63	0,90	6,60	1,80	5,60	3,90	0,77					
17	23,00	7,30	29,90	0,44	0,38	7,10	0,60	18,50	14,20	0,05					
18	24,80	8,20	29,00	0,56	0,41	9,10	1,60	16,30	12,40	0,10					
19	28,80	9,00	28,00	0,66	0,40	9,80	1,60	14,80	8,00	0,11					
20	17,00	6,90	24,50	0,43	0,30	8,20	0,50	25,90	18,00	0,10					
21	23,00	7,30	24,00	0,46	0,24	8,00	1,20	24,40	13,30	0,05					
22															
23															

Tabla 4b (continuación): Análisis del producto (residuo carbonoso) equivalente por inyección de carbón pulverizado (PCI) actualizado derivado de lignita

N.º materia prima de lignita	Temperatura de fusión de ceniza			
	AFT-Ox DT (C)	AFT-Ox ST (C)	AFT-Ox HT (C)	AFT-Ox FT (C)
12				
13				
14				
15	1.410	1.430	1.460	1.480
16				
17				
18	1.180	1.190	1.190	1.200
19	1.030	1.050	1.060	1.170
20	1.290	1.300	1.310	1.320
21	1.160	1.200	1.210	1.210
22				
23				

Tabla 5: Análisis del Producto Bio-aceite derivado de Materia Lignocelulósica

N.º de materia prima lignocelulósica	Producto analizado	Indicación del rendimiento del aceite por medición <i>in situ</i>	Destilado de Aceite								
			GCV (MJ/kg ar)	Carbono (% en peso p db)	Hidrógeno (% en peso p db)	Nitrógeno (% en peso p db)	Azufre (% en peso p db)	Ceniza (% en peso p db)	Oxígeno (% en peso p db)	Relación molar H/C	
1	Bio-aceite	+98 %		74,71	6,39					18,04	1,0
2	Bio-aceite	+98 %	37,5	82,2	8,6	0,4	0,1	0,4	8,3		1,3
3	Bio-aceite		36,6	82,6	6,7	0,9	0,6	-	9,1		1,0
4	Bio-aceite	+98 %	34,9	81,0	9,5	0,5	0,1	-	8,7		1,4

Tabla 5 (continuación): Análisis del Producto Bio-aceite derivado de Materia Lignocelulósica

N.º de muestra	Producto analizado	Indicación de rendimiento de aceite	GCV (MJ/kg)	Carbono (% en peso ar)	Hidrógeno (% en peso p db)	Nitrógeno (% en peso p db)	Azufre (% en peso p db)	Ceniza (% en peso p db)	Oxígeno (% en peso p db)	Relación molar H/C
5	Bio-aceite	25-40 %	31,87	69,25	7,43	3,70	0,42	10,39	8,82	1,28
6	Bio-aceite	25-40 %	38,86	78,98	6,77	0,18	0,07	-	14,00	1,02
7	Bio-aceite	25-40 %	35,93	78,64	6,86	0,17	0,03	-	14,30	1,04
8	Bio-aceite	25-40 %	34,93	78,87	7,20	0,20	0,04	1,70	11,99	1,09
9	Bio-aceite	25-40 %	34,86	79,09	7,02	0,16	0,03	1,02	12,67	1,06
10	Bio-aceite	25-40 %	34,16	77,95	7,19	0,18	0,03	0,70	13,95	1,10
11	Bio-aceite	25-40 %	34,74	78,91	7,39	0,11	0,04	1,10	12,45	1,12
12	Bio-aceite	25-40 %	31,56	71,84	6,99	0,14	0,07	0,30	20,65	1,16
13	Bio-aceite	25-40 %	30,49	69,90	6,69	0,09	0,03	0,10	23,19	1,14
14	Bio-aceite	25-40 %	31,97	73,50	6,88	0,08	0,03	0,10	19,42	1,11
15	Bio-aceite	25-40 %	30,37	69,37	6,69	0,10	0,02	0,10	23,72	1,15
16	Bio-aceite	25-40 %	31,78	73,08	6,79	0,11	0,02	0,20	19,80	1,11
17	Bio-aceite	25-40 %	32,20	74,94	6,79	0,14	-	-	18,13	1,08
18	Bio-aceite	25-40 %	33,14	74,92	6,58	0,11	-	-	18,39	1,05
19	Bio-aceite	25-40 %	35,15	81,22	7,19	0,06	0,02	1,20	10,30	1,06
20	Bio-aceite	25-40 %	35,50	82,33	7,19	0,08	0,01	0,30	10,09	1,04

Tabla 5 (continuación): Análisis del Producto Bio-aceite derivado de Materia Lignocelulósica

N.º muestra	Constituyentes de Ceniza															
	SiO2 (% en peso db)	Al2O3 (% en peso db)	Fe2O3 (% en peso db)	TiO2 (% en peso db)	K2O (% en peso db)	MgO (% en peso p db)	Na2O (% en peso db)	CaO (% en peso db)	SO3 (% en peso db)	P2O5 (% en peso db)	Mn3O4 (% en peso db)	SrO (<% en peso db)	BaO (% en peso db)	ZnO (% en peso db)	V2O5 (% en peso db)	
5	6,20	1,70	=7,40	0,36	0,36	5,00	0,60	40,60	4,30	34,60						
6																
7																
8	9,60	8,40	7,80	0,21	0,56	5,30	34,50	20,80	3,50	8,10						
9	15,30	12,10	14,50	0,49	0,40	9,90	2,20	28,00	6,10	13,10						
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
20																

Efecto de hidróxidos de metal alcali y carbonatos en el contenido de oxígeno:

La **figura 1** demuestra la eficacia de hidróxidos de metal alcali y carbonatos en la reducción del contenido de oxígeno del producto de bio-aceite donde todas las condiciones son constantes, excepto la concentración del catalizador adicional. La concentración de catalizador óptima de hidróxido de sodio o carbonato de sodio en las condiciones dadas se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,1 Molar a 1 Molar, ya que esto proporciona un producto con un bajo contenido de oxígeno (8-10 % p/p) sin usar concentraciones de catalizador innecesariamente altas.

10 Caracterización adicional de aceite de carbón derivado de lignita:

Como se muestra en la **Tabla 6** a continuación y la **figura 2**, la destilación simulada de aceite de carbón derivado de lignita típico (**Tabla 2a** - muestra de materia prima n.º 20) ilustra la similitud del producto con el aceite en bruto. El 99 % del aceite se recupera de la columna GC usada para la destilación simulada a 620 °C, lo que indica que el producto no tiene una cantidad significativa de residuo de baja volatilidad.

Tabla 6: Porcentaje de recuperación de masa a diferentes temperaturas

Número de informe/Números COQ			322196
Método	Propiedades	Unidades	
D7169	Punto de ebullición inicial	°C	123,0
	1 % de masa recuperada a	°C	157,5
	5 % de masa recuperada a	°C	218,5
	10 % de masa recuperada a	°C	252,5
	20 % de masa recuperada a	°C	294,0
	30 % de masa recuperada a	°C	332,5
	40 % de masa recuperada a	°C	387,0
	50 % de masa recuperada a	°C	428,0
	60 % de masa recuperada a	°C	459,5
	70 % de masa recuperada a	°C	484,5
	80 % de masa recuperada a	°C	508,0
	90 % de masa recuperada a	°C	537,5
	95 % de masa recuperada a	°C	560,5
	99 % de masa recuperada a	°C	620,5
	Punto de ebullición final	°C	676,5
	% de Rec. a 360 °C	% de masa	35,2
D7169	% de Rec. a 370 °C	% de masa	37,0
	% de Rec. a 555 °C	% de masa	94,0

También se investigaron las características del aceite de carbón de lignita por espectroscopia de RMN 1H y 13C cuantitativa. El aceite de producto se destiló en diferentes intervalos de ebullición para este ensayo, y se registraron los espectros de RMN de las fracciones. Las fracciones en este ejemplo se designan como se indica a continuación:

Tabla 7: Designación de fracciones para RMN

Código de muestra	Intervalo de ebullición aprox./C	% en peso de abundancia aprox.
A	60-300, principalmente 250-300	17
B	300-340 °C	17
C	160-200 a aprox. 1-10 mbar	9
D	200-250 a aprox. 1-10 mbar	24
E	250-300 a aprox. 1-10 mbar	15
F	Hasta 620	18

25 Se muestran los espectros de RMN de protón y RMN 13C cuantitativa para cada fracción referida en la Tabla 7 como Figuras **3A-3L** (primera RMN de protón). Código de muestra A (**Figuras 3A-3B**); Código de muestra B

(Figuras 3C-3D); Código de muestra C (Figuras 3E-3F); Código de muestra D (Figuras 3G-3H); Código de muestra E (Figuras 3I-3J); Código de muestra F (Figuras 3K-3L).

Los espectros de ^1H RMN se integraron en tres regiones de desplazamiento químico que se han designado libremente como se indica a continuación:

"Aromático"	de 9,5 a aproximadamente 6,2 ppm
"Olefínico"	de 6,2 a aproximadamente 3,5 ppm
"Alifático"	Por debajo de 3,5 ppm

En la práctica, los protones olefínicos se han desplazado hasta 7,1 ppm o más, dependiendo de los patrones de sustitución, por lo que es probable que haya solapamiento entre los protones "olefínicos" y "aromáticos". Para la ^1H RMN, la integración es aproximadamente proporcional al número de protones presentes en una región de desplazamiento químico particular. Las integraciones se han usado para asignar la proporción de protones "Aromáticos", "Olefínicos" y "Alifáticos" presentes en las fracciones.

Tabla 8: Características de aceite derivado de lignita

ID de fracción	Intervalo de p.e. aprox. / °C	Aspecto	Abundancia del tipo de protón/%		
			"Aromático"	"Olefínico"	"Alifático"
A	150-300	Aceite móvil	14	6	81
B	300-340	Aceite móvil	12	4	84
C	160-200 a O(mbar)	Aceite ceroso	13	3	84
D	200-250 a O(mbar)	Ceroso	12	3	85
E	250-300 a O(mbar)	Ceroso	10	2	87
F	>300 a O(mbar)	De tipo bituminoso	13	2	85

15

Los espectros de ^1H RMN muestran una amplia diversidad de ambientes químicos para los protones en las fracciones, como se espera. Con mucho, el ambiente más abundante en todas las fracciones es casi 1,4 ppm, típicamente de un protón de metileno ($-\text{CH}_2-$) en una cadena alquilo lineal. Esto sugiere una abundancia de cadenas de hidrocarburo lineales, lo cual es una indicación de un bio-aceite de alta calidad, relativamente fácil de mejorar a un combustible de "sustitución directa" como diesel o gasolina.

20

Los espectros ^{13}C sugiere que la relación de ambientes (aromáticos y olefínicos):carbono alifático es aproximadamente 1:1 en la mayoría de las fracciones, con la excepción de la fracción E, donde es más como 2:3. La fracción A contenía una abundancia significativa de ambientes de carbonilo.

25

El total de la combinación de datos de ^1H y ^{13}C sugiere que el total de aceite de carbón puede ser una mezcla de mono-, di- y tri-aromáticos sustituidos e hidrocarburos de cadena lineal, estando la mayoría del oxígeno restante asociado con los compuestos aromáticos. De nuevo, esto sugiere un bio-aceite de alta calidad, relativamente fácil de mejorar por hidrotatamiento/hidrocraqueo a un combustible de "sustitución directa" tal como diesel, combustible para avión o gasolina. La abundancia de carbonos unidos a un heteroátomo, tal como oxígeno, disminuye con el aumento del punto de ebullición, y esto se confirma por análisis elemental (Tabla 9, a continuación). Esto sugiere que la mayoría del oxígeno puede estar presente en las estructuras aromáticas de anillo sencillo, por ejemplo, fenoles, y esto sugiere que las condiciones de hidrotatamiento relativamente moderadas pueden ser eficaces en la eliminación del oxígeno restante del aceite de carbón.

35

Tabla 9: Análisis elemental de fracciones de aceite derivado de lignita

Fracción	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	% de azufre	O por diferencia
	% p como se reg.	% p como se reg.	% p como se reg.	% p como se reg.	% p como se reg.
A	80,7	9,1	0,29	0,30	9,61
B	83,3	9,1	0,32	0,30	6,98
C	84,6	9,0	0,27	0,34	5,79
D	84,7	9,2	0,39	0,29	5,42
E	86,1	9,4	0,36	0,22	3,92
F	92	8,0	0,26	0,27	0,00

Caracterización adicional de bio-aceite derivado de material lignocelulósico (Pino Radiata):

El espectro de ^1H RMN de una muestra de Bio-aceite típica se muestra en la **figura 4**. El espectro se muestra con picos amplios, la relación de protones (aromáticos más olefínicos):alifáticos es aproximadamente 1:4, que es similar a las relaciones encontradas en las fracciones de aceite de carbón. Existen algunos ambientes de protón casi de 4 ppm, sugestivo de protones metoxi(-OCH₃). Existen generalmente menos prominentes en las fracciones de aceite de carbón.

Con mucho, la mayoría del ambiente abundante en todas las fracciones es casi 1,4 ppm, típico de un protón de metileno (-CH₂-) en una cadena alquilo lineal. Esto sugiere una abundancia de cadenas de hidrocarburo lineales, lo cual es una indicación de un bio-aceite de alta calidad, relativamente fácil de mejorar a un combustible de "sustitución directa" como diesel o gasolina.

La **figura 5** muestra un intervalo de distribuciones de peso molecular determinadas por cromatografía de penetración en gel para bio-aceites típicos preparados de pino radiata. La distribución de peso molecular varía de acuerdo con las condiciones de procesamiento; los tiempos de permanencia más largos tienden a producir distribuciones de peso molecular más amplias.

Los picos en distribuciones de peso molecular son a aproximadamente 200-300 Daltons, lo que sugiere una cantidad sustancial de material en el intervalo de peso molecular de tipo diesel (El cetano tiene un peso molecular de 226 Daltons). De nuevo, esto sugiere un bio-combustible de alta calidad.

Caracterización de materiales orgánicos solubles en agua

A pesar de la abundancia relativamente baja, las moléculas orgánicas contenidas en la fase acuosa asociada con la producción de bio-aceite son de interés como materias primas químicas. Los compuestos solubles en agua pueden ser recogidos, por ejemplo, por extracción líquido-líquido (LLE) con disolventes adecuados (por ejemplo, éteres, cetonas, acetatos, tolueno) o por evaporación del agua, o una combinación de estas etapas.

La **Tabla 10** muestra análisis elementales típicos de bio-aceites recogidos de la fase acuosa por materias primas (pino radiata) de lignita y material lignocelulósico.

Tabla 10: Valor calorífico y composición elemental de bio-aceites recogidos de las fases acuosas.

Tipo de materia prima	GCV (MJ/kg db)	Carbono (% en peso db)	Hidrógeno (% en peso db)	Nitrógeno (% en peso db)	Azufre (% en peso db)	Ceniza (% en peso db)	Oxígeno (% en peso db)	Relación molar H/C
Pino Radiata	31,27	65,87	7,66	0,04	0,01	-	26,42	1,38
Pino Radiata	32,09	67,05	7,80	0,48	0,10	-	24,58	1,39
Pino Radiata	31,67	69,80	7,61	0,07	0,03	-	22,49	1,30
Lignita	28,48	67,88	6,76	0,01	0,09	-	25,26	1,19

El análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masa (GCMS) muestra que los aceites recogidos de las fases acuosas de material lignocelulósico procesado tales como suspensiones de pino radiata, contienen materias primas e intermedios químicos valiosos, incluyendo los utilizados en las industrias alimentarias y de fragancias. Los ejemplos no limitantes de dichos son Fenol; Fenol, 2-metoxi- (Guayacol); Fenol, 4-etil-2-metoxi-(4-etilguayacol); Fenol, 2-metoxi-4-propil-(dihidro-eugenol); Vanilina; Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-(isoeugenol); Eugenol.

La **figura 6** muestra un análisis parcial por GCMS de una muestra típica. La información de picos correspondiente a la **figura 6** se muestra a continuación.

Pico n.º	Tiempo de R.	Tiempo de I.	Tiempo de F.	Área	% de área	Altura	Informe de picos TIC
							Nombre
1	4,110	4,083	4,158	1892961	1,10	1048103	2-Hepteno, (E)-
2	5,551	5,525	5,600	4845322	2,82	3361465	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-
3	6,176	6,150	6,208	1836161	1,07	1328869	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-

4	6,925	6,900	6,958	5118173	2,98	4399064	Fenol
5	7,174	7,117	7,217	2212872	1,29	1363247	2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-
6	7,999	7,975	8,042	4111643	2,39	3678258	Fenol, 3-metil-
7	8,264	8,208	8,308	5505584	3,20	2978128	Fenol, 3-metil-
8	8,472	8,442	8,517	24317667	14,15	20429867	Fenol, 2-metoxi-
9	9,167	9,142	9,200	2169182	1,26	1291213	Fenol, 2,5-dimetil-
10	9,367	9,342	9,417	2291667	1,33	1407891	Fenol, 3-etil-
11	9,699	9,667	9,750	26143596	15,22	23765767	2,3-Dimetilhidroquinona
12	10,367	10,325	10,408	6205053	3,61	5239459	1,2-Bencenodiol, 4-metil-
13	10,603	10,492	10,625	11674941	6,80	9207746	Fenol, 4-etil-2-metoxi-
14	10,649	10,625	10,692	9139019	5,32	8685435	1,2-Bencenodiol, 4-metil-
15	11,158	11,133	11,175	5024156	2,92	4774011	1,4-Bencenodiol, 2-metil-
16	11,270	11,175	11,292	2962108	1,72	1531083	2,5-Dimetilhidroquinona
17	11,457	11,342	11,492	6551464	3,81	4601891	Fenol, 2-metoxi-4-propil-
18	11,547	11,492	11,600	8491644	4,94	5946841	4-Etilcatecol
19	11,757	11,742	11,817	2958977	1,72	1869419	Vanilina
20	11,915	11,873	11,950	2381124	1,39	1213818	1,3-Bencenodiol, 4-etil-
21	12,108	12,000	12,133	2438145	1,42	719577	Fenol, 4-etil-2-metoxi-
22	12,200	12,133	12,225	1762113	1,03	706135	Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-, (Z
23	12,281	12,233	12,300	1752692	1,02	1284926	Fenol, 2-metoxi-4-propil-
24	12,366	12,300	12,383	6740063	3,92	5519653	1,3-Bencenodiol, 4-propil-
23	12,403	12,383	12,442	2804791	1,63	2064444	Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-, (E
26	12,525	12,442	12,542	1818747	1,06	1125844	Etanona, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil
27	12,710	12,667	12,742	2391608	1,39	1887661	1,2-Dimetoxi-4-n-propilbenceno
28	12,902	12,875	12,933	2804803	1,63	2228508	5-Metoxicarbonilpiridin-2-carboxi
29	13,154	13,125	13,183	10441687	6,08	8068955	Ácido benzoico, 2,3-dimetil-
30	13,832	13,808	13,858	3020188	1,76	2467624	Eugenol

Los bio-aceites se recogieron de la fase acuosa generada cuando se procesan suspensiones de lignita, son generalmente más ricos en catecoles y fenoles y contienen menos compuestos sustituidos con metoxi. Estos materiales son materias primas valiosas para la industria química. La **figura 7** muestra un análisis por GCMS parcial de tal aceite. La información de picos correspondiente a la **figura 7** se muestra a continuación.

Informe de picos TIC							
Pico n.º	Tiempo de R.	Tiempo de I.	Tiempo de F.	Área	% de área	Altura	Nombre
1	3,599	3,583	3,658	1470437	4,16	1189230	2-Hexamol, 2-metil-
2	4,749	4,733	4,817	2767299	7,83	3347650	Fenol
3	5,159	5,142	5,183	516144	1,46	713147	Fenol, 3-metil-
4	5,259	5,183	5,308	1600549	4,53	1552532	Fenol, 3-metil-
5	5,325	5,308	5,375	1642620	4,65	2096663	Fenol, 2-metoxi-
6	5,644	5,617	5,683	858510	2,43	614175	Fenol, 2,3-dimetil-
7	5,748	5,683	5,892	9552121	27,04	9352902	1,2-Bencenodiol
8	5,974	5,392	6,025	2548485	7,21	1635189	1,2-Bencenodiol, 4-metil-
9	6,067	6,025	6,133	4619295	13,07	3752632	1,2-Bencenodiol, 4-metil-
10	6,268	6,208	6,292	2364042	6,69	891727	2-Metoxi-6-metilfenol
11	6,323	6,292	6,383	2903853	8,22	536646	1,4-Bencenodiol, 2-metil-
12	6,477	6,458	6,517	891055	2,52	481187	1,4-Bencenodiol, 2,6-dimetil-
13	6,533	6,517	6,575	1382085	3,91	874823	Metanol, (4-carboximetoxi)benzoílo

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un biocombustible, comprendiendo el método el tratamiento de materia orgánica con un disolvente acuoso y al menos un catalizador de base que mejora la formación de biocombustible a partir de dicha materia orgánica, en el que la materia orgánica y el disolvente acuoso se proporcionan en forma de una suspensión, y dicho tratamiento se realiza bajo condiciones de flujo continuo con una velocidad de flujo independiente del volumen mínima de la suspensión mayor que la velocidad de sedimentación de la materia sólida dentro de la suspensión; en el que dicho tratamiento comprende:
- 5 10 calentamiento y presurización a una temperatura objetivo de entre 250 °C y 400 °C y a una presión de entre 100 bar y 300 bar para producir el biocombustible, tratamiento a la temperatura y presión objetivo durante un período de tiempo definido, y enfriamiento y despresurización de la suspensión;
- 15 y en el que:
- el al menos un catalizador de base se añade a la materia orgánica después del calentamiento a dicha temperatura y después de la presurización a dicha presión,
- 20 el biocombustible es un bio-aceite, y la materia orgánica es carbón o materia lignocelulósica.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de base se selecciona de entre un catalizador de sal de metal de transición y un catalizador de sal de metal alcalino.
- 25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento comprende el uso de al menos un catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno en dicha materia orgánica, seleccionado del grupo que consiste en catalizadores de hidróxido de metal alcalino tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, catalizadores de hidróxido de metal de transición, catalizadores de formiato de metal alcalino, tales como formiato de sodio, catalizadores de formiato de metal de transición, catalizadores de metales nobles y combinaciones de los mismos.
- 30 4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el catalizador de sal de metal de transición comprende uno o más aniones seleccionados de entre fosfato, aluminato, silicato, hidróxido, metóxido, etóxido, carbonato, sulfato, sulfuro, disulfuro y óxido.
- 35 5. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el catalizador de sal de metal alcalino es un carbonato o un sulfuro.
- 40 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha materia orgánica es materia orgánica fosilizada que tiene un contenido de carbono de al menos el 50 %, tal como al menos el 60 %, y dicho disolvente acuoso es agua.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que:
- 45 (i) dicha temperatura está entre 320 °C y 360 °C, y dicha presión está entre 200 bar y 250 bar; o
(ii) dicha temperatura está entre 340 °C y 360 °C, y dicha presión está entre 200 bar y 240 bar.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 6 o 7, en el que dicho biocombustible comprende uno o más de un componente de aceite, un componente carbonoso y un componente gaseoso que comprende metano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.
- 50 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha materia orgánica es materia lignocelulósica, y dicho disolvente acuoso comprende alcohol, y en el que dicha temperatura está entre 300 °C y 340 °C, dicha presión está entre 200 bar y 240 bar, y dicho disolvente comprende entre el 10 % y el 30 % de alcohol en peso.
- 55 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 6 a 9, en el que dicho método comprende las etapas de:

- (i) enfriar la materia orgánica a una temperatura de entre 160 °C y 200 °C en un periodo de tiempo de menos de 30 segundos después de dicho tratamiento; y
(ii) despresurización y enfriamiento de la materia orgánica a temperatura ambiente por liberación a través de un dispositivo de reducción de presión.

5

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o 6 a 10, en el que dicho biocombustible comprende un componente de aceite que tiene más del 8 % en peso db de hidrógeno y menos del 10 % en peso db de oxígeno.

10

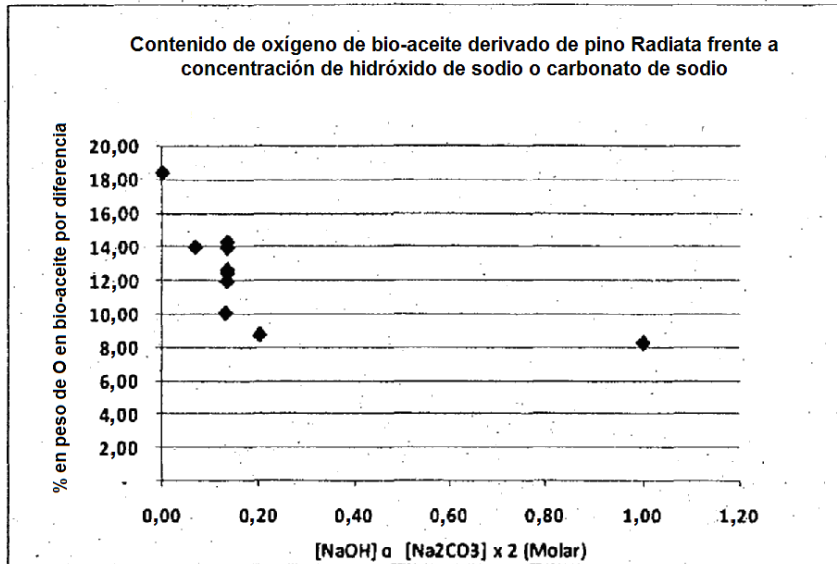


FIGURA 1

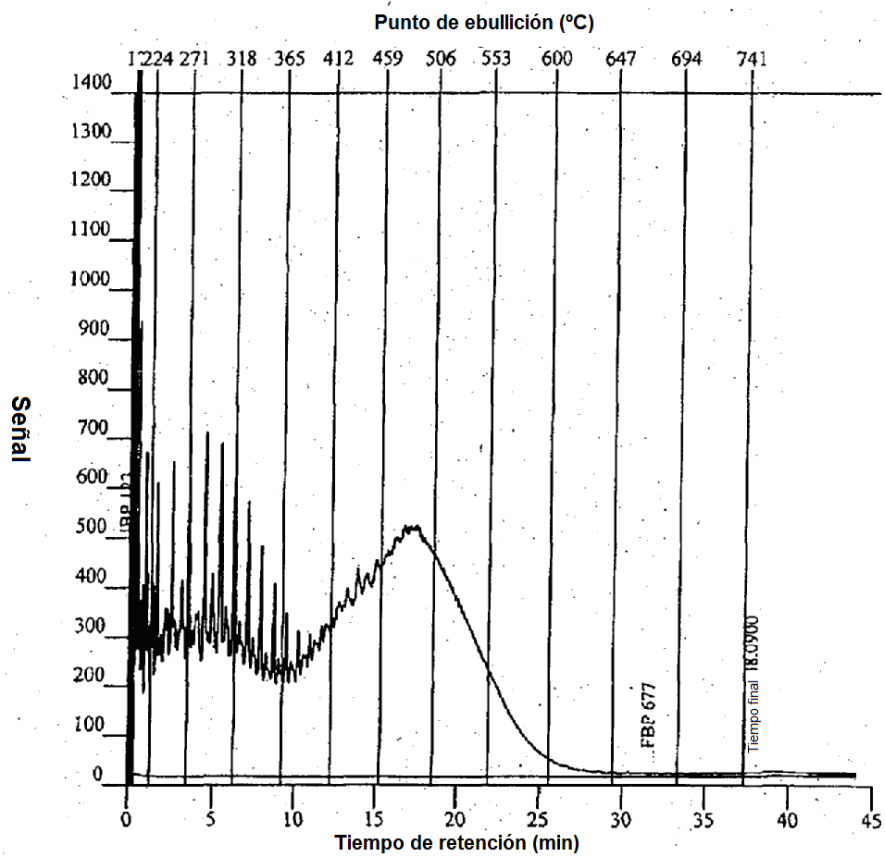


FIGURA 2

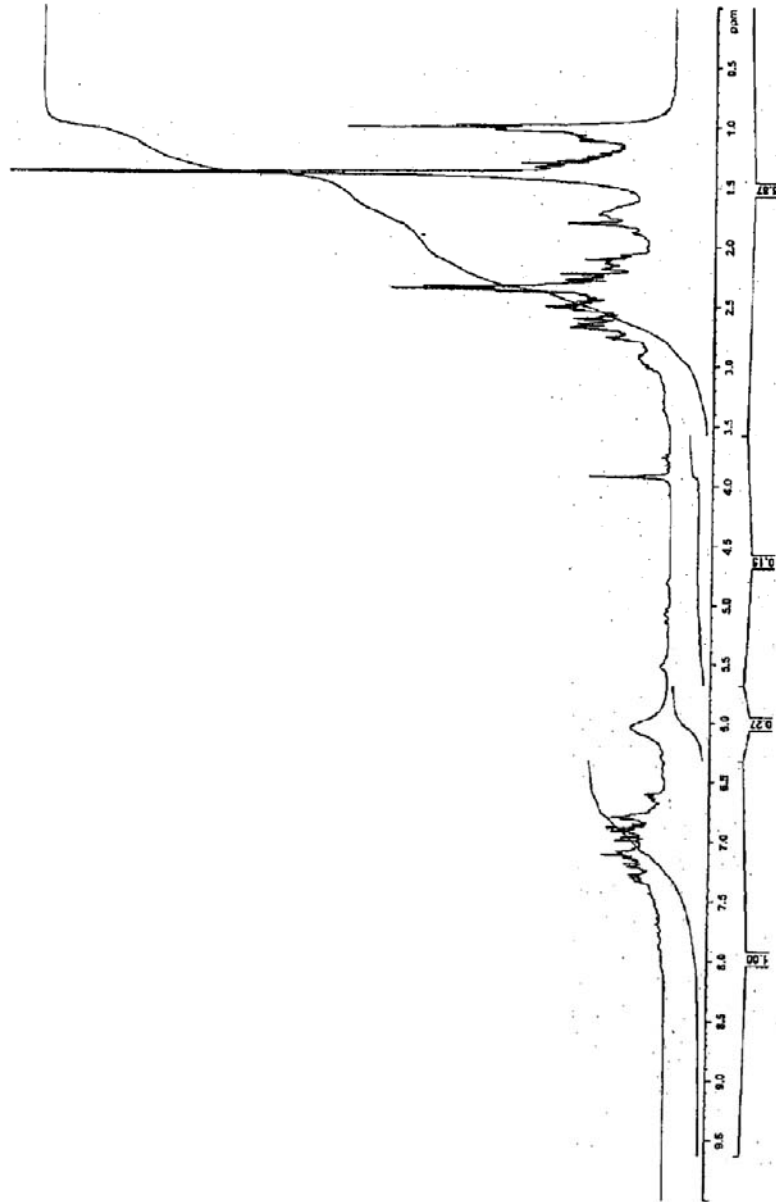


FIGURA 3A

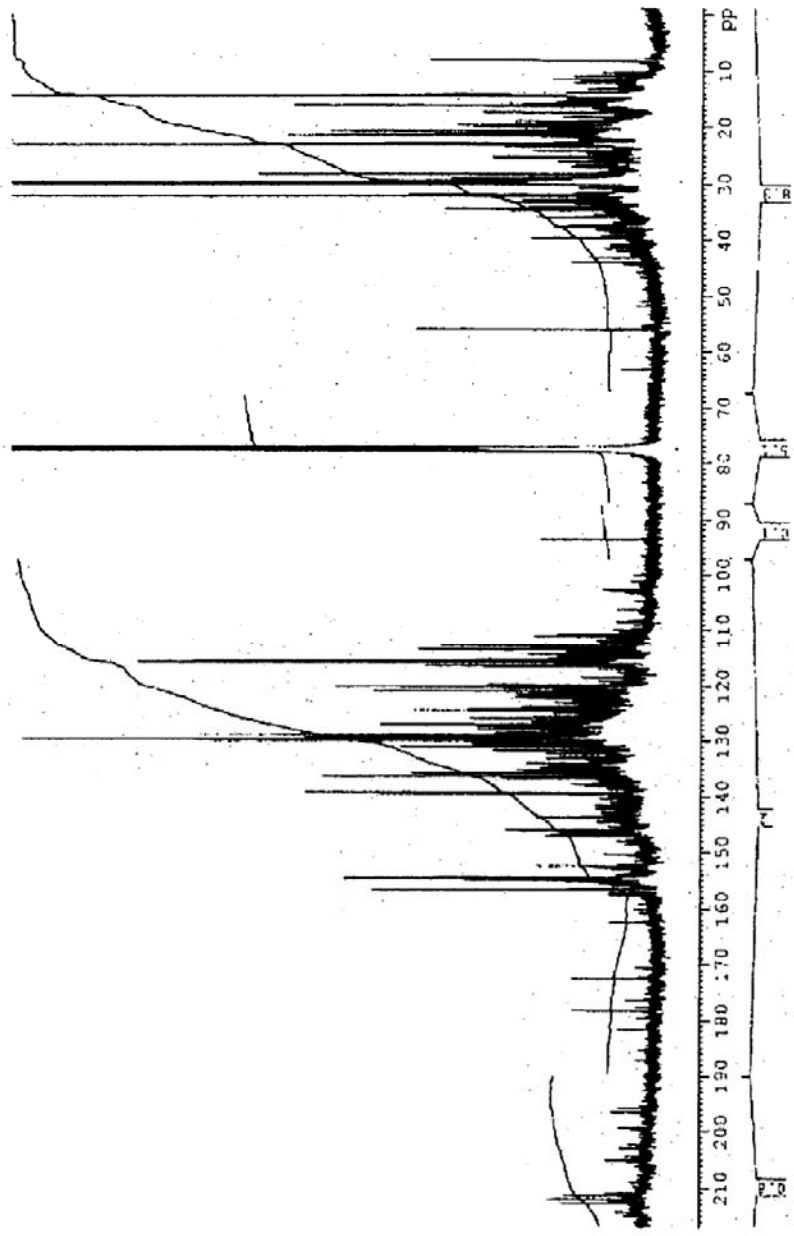


FIGURA 3B

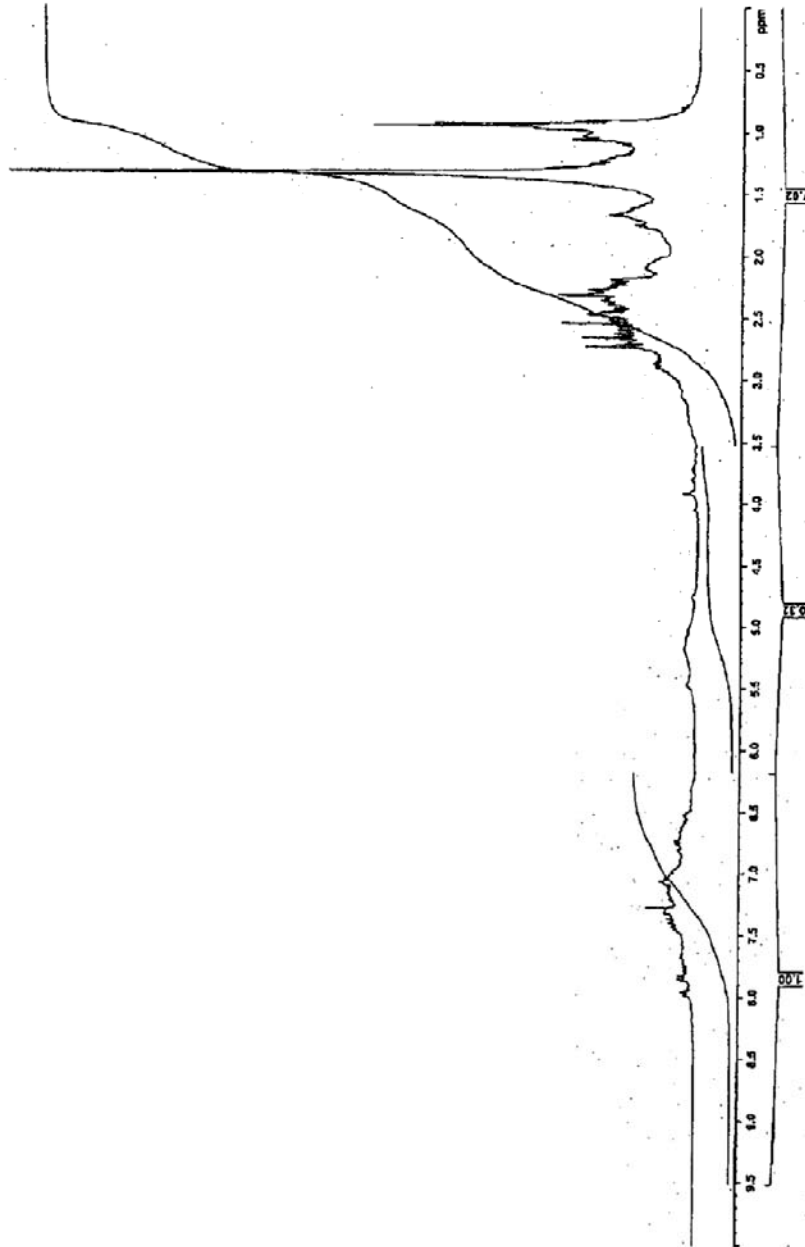


FIGURA 3C

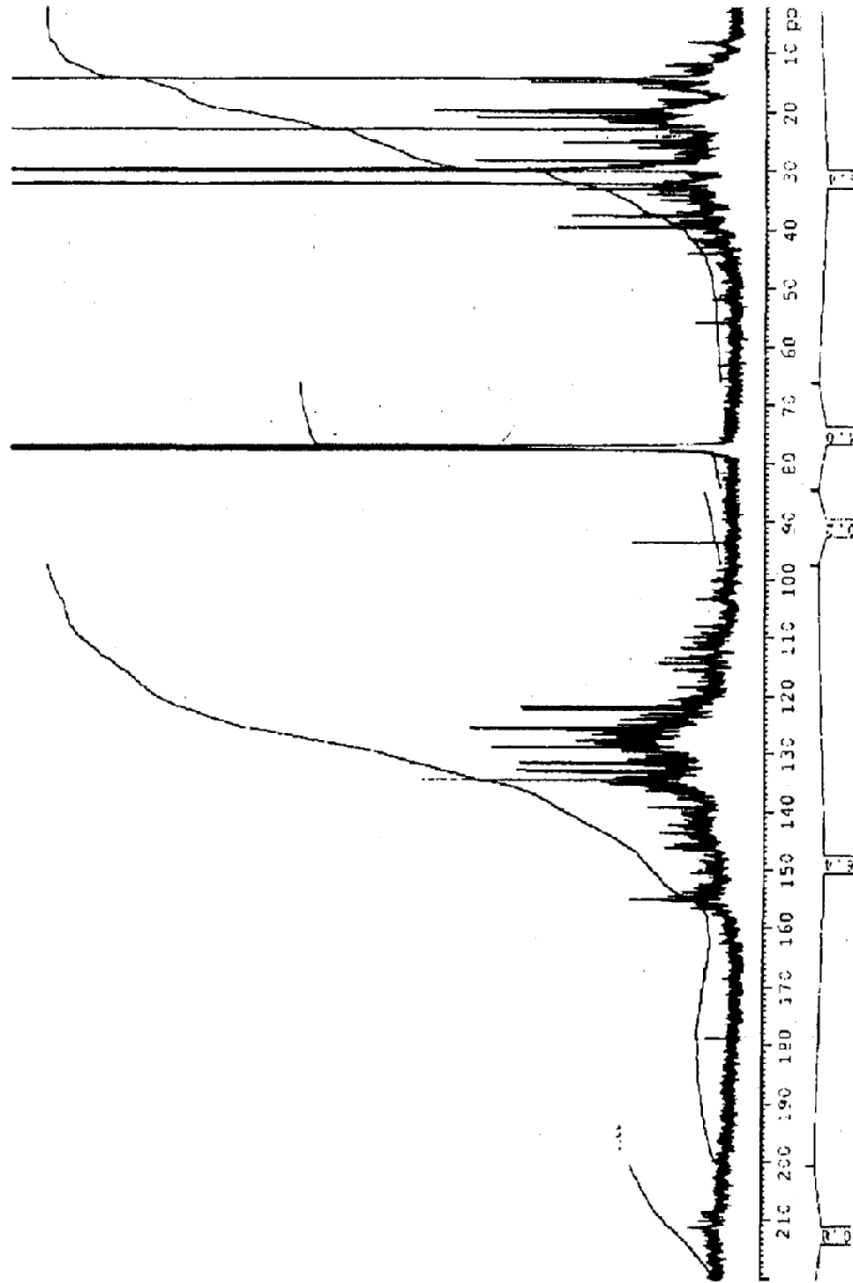


FIGURA 3D

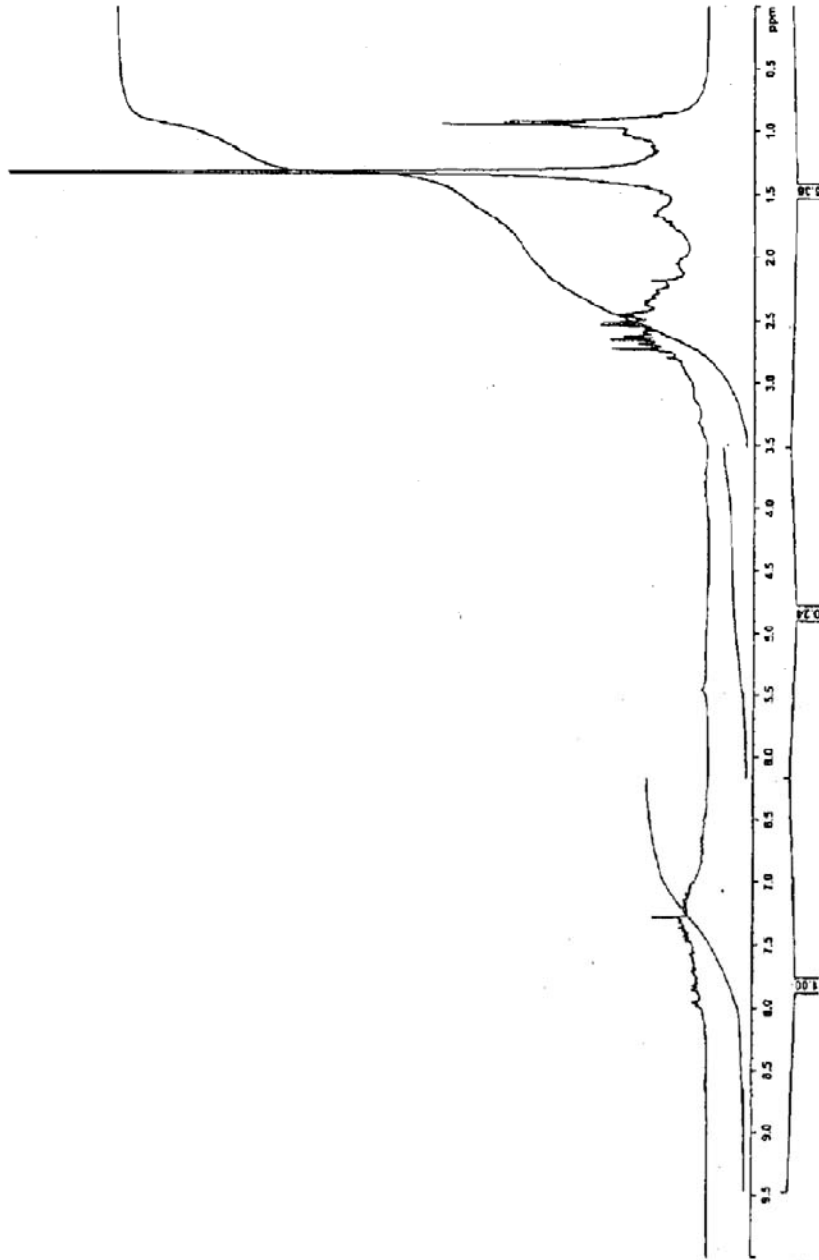


FIGURA 3E

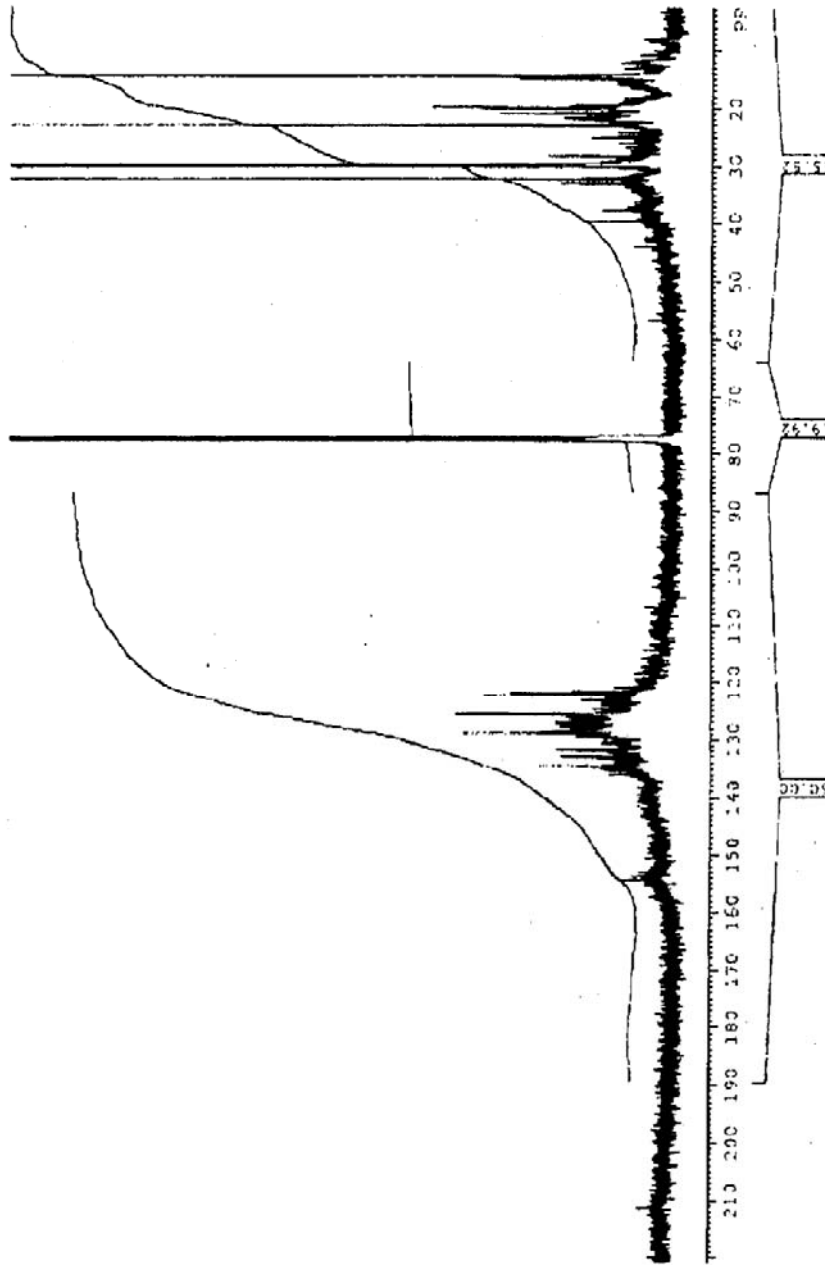


FIGURA 3F

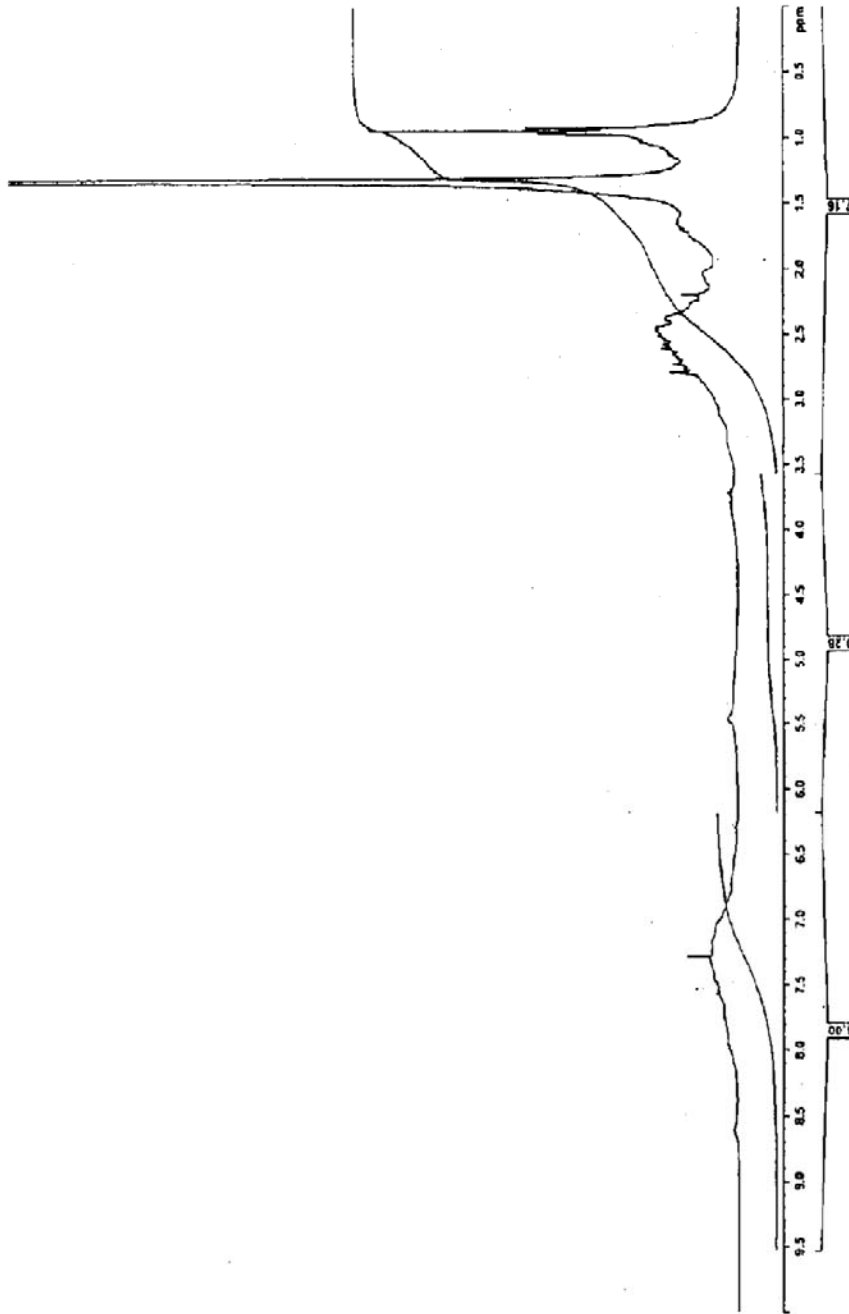


FIGURA 3G

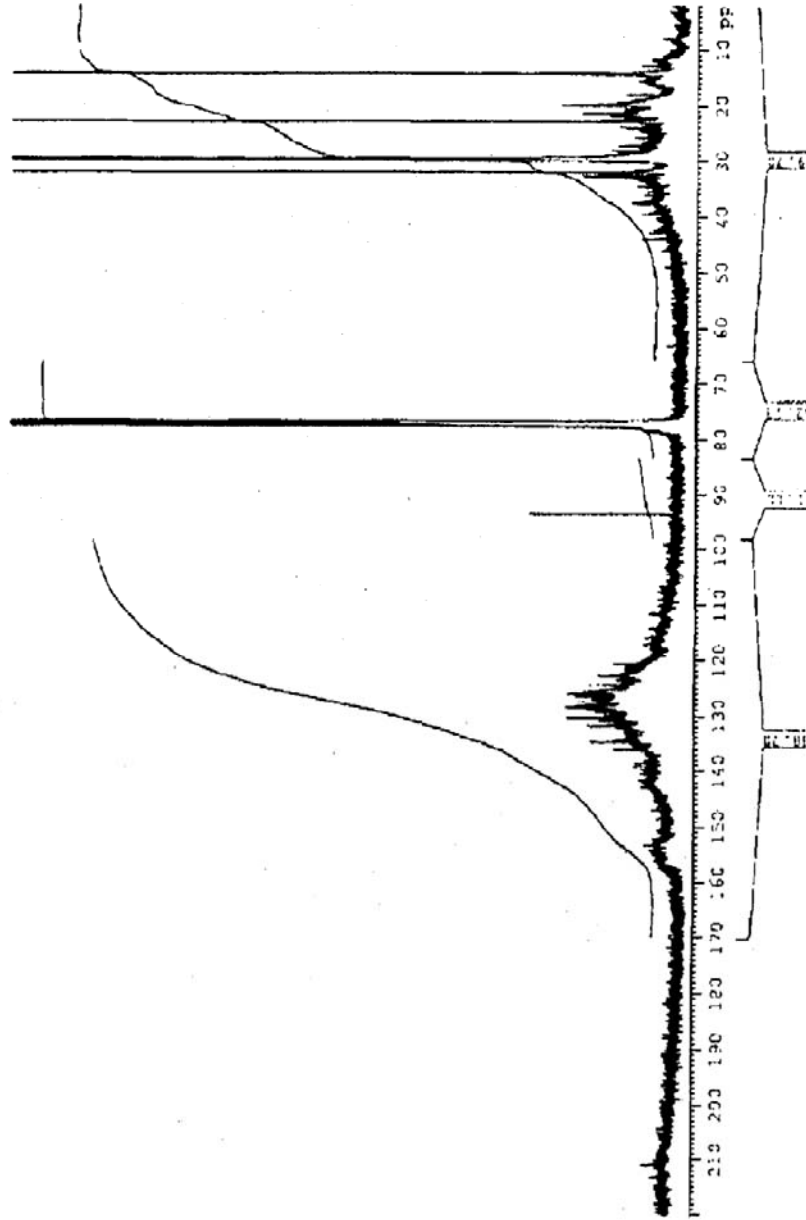


FIGURA 3H

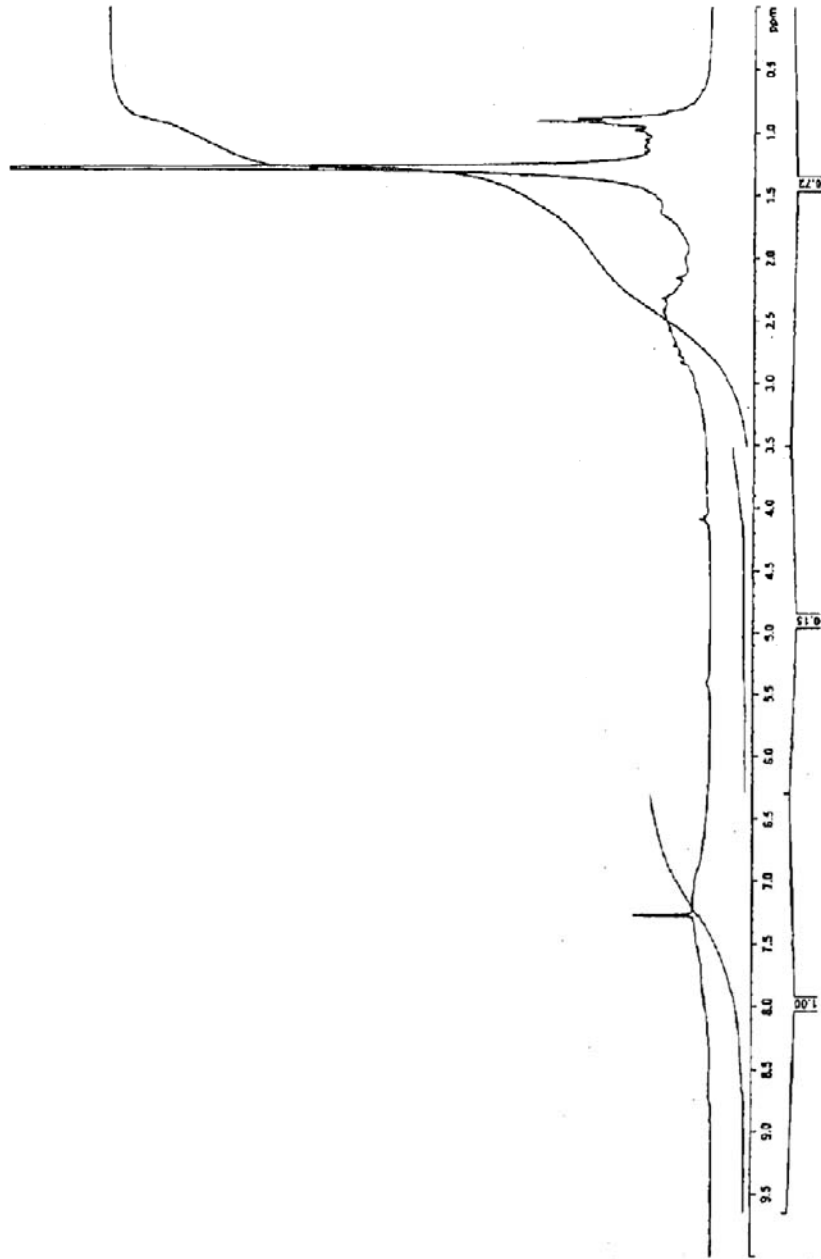


FIGURA 3I

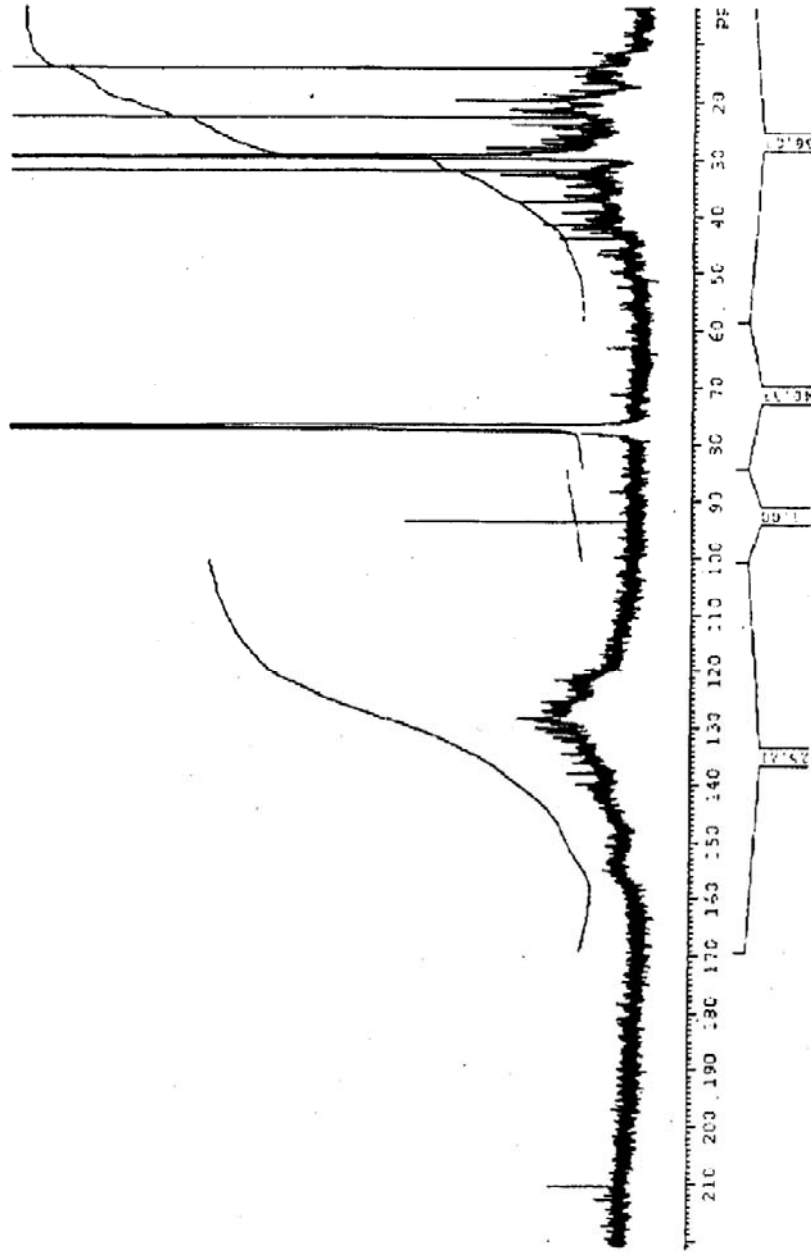


FIGURA 3J

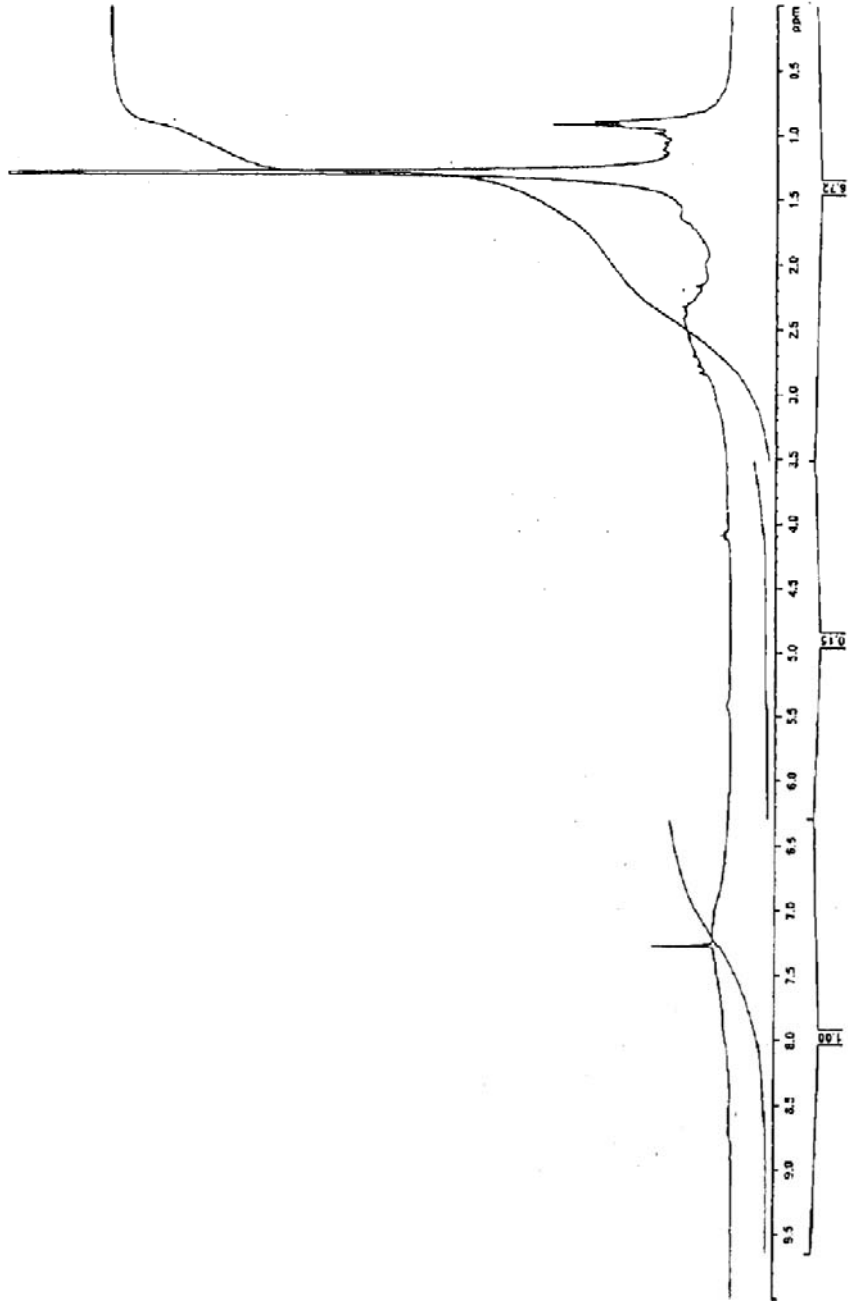


FIGURA 3K

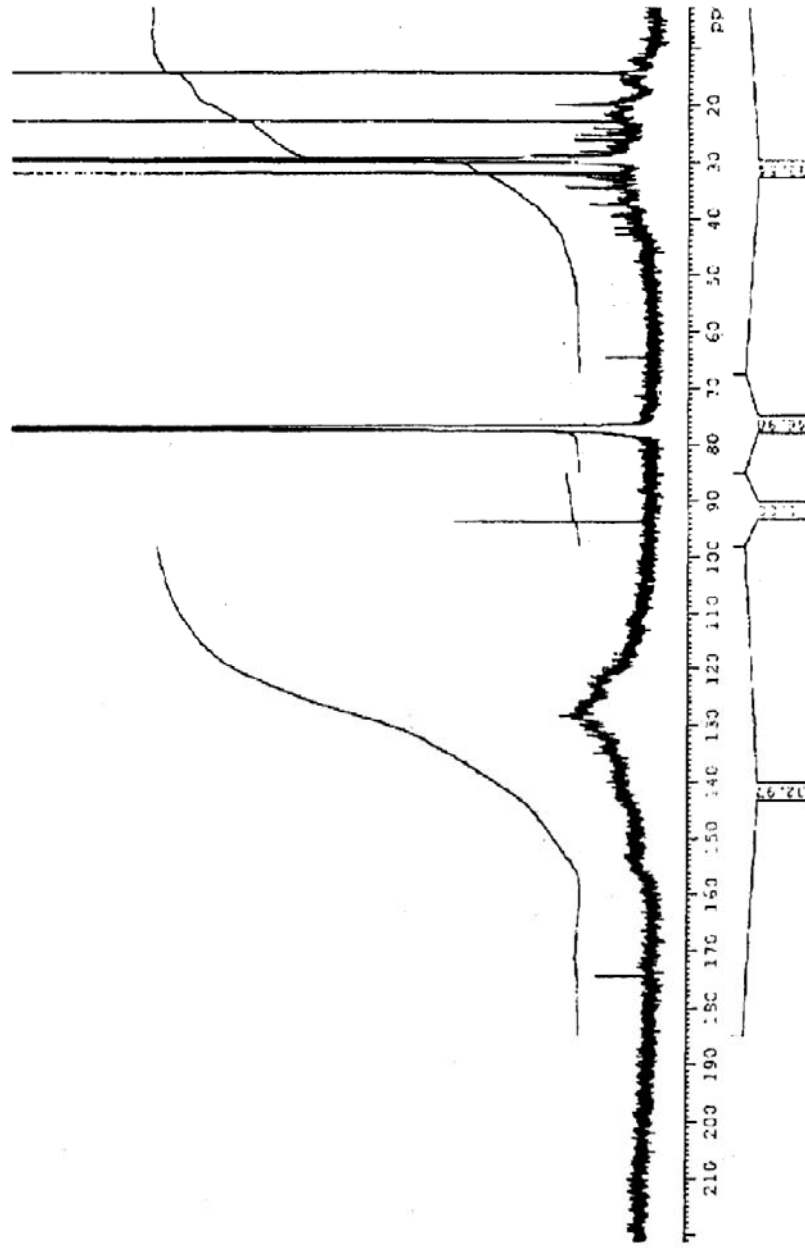


FIGURA 3L

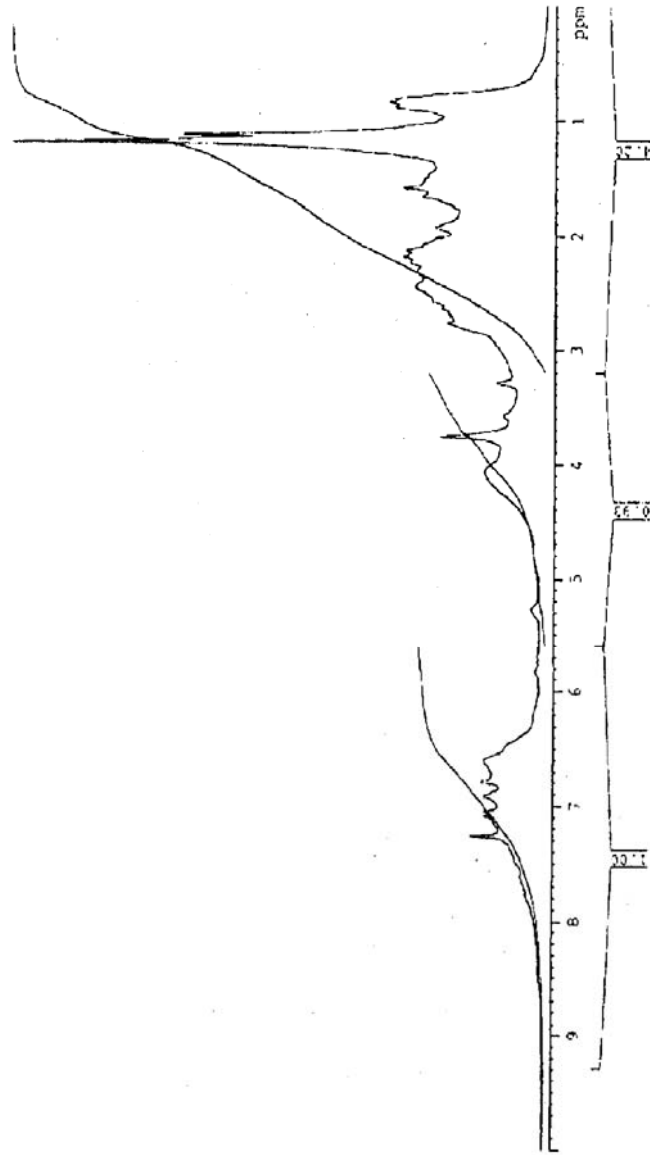


FIGURA 4

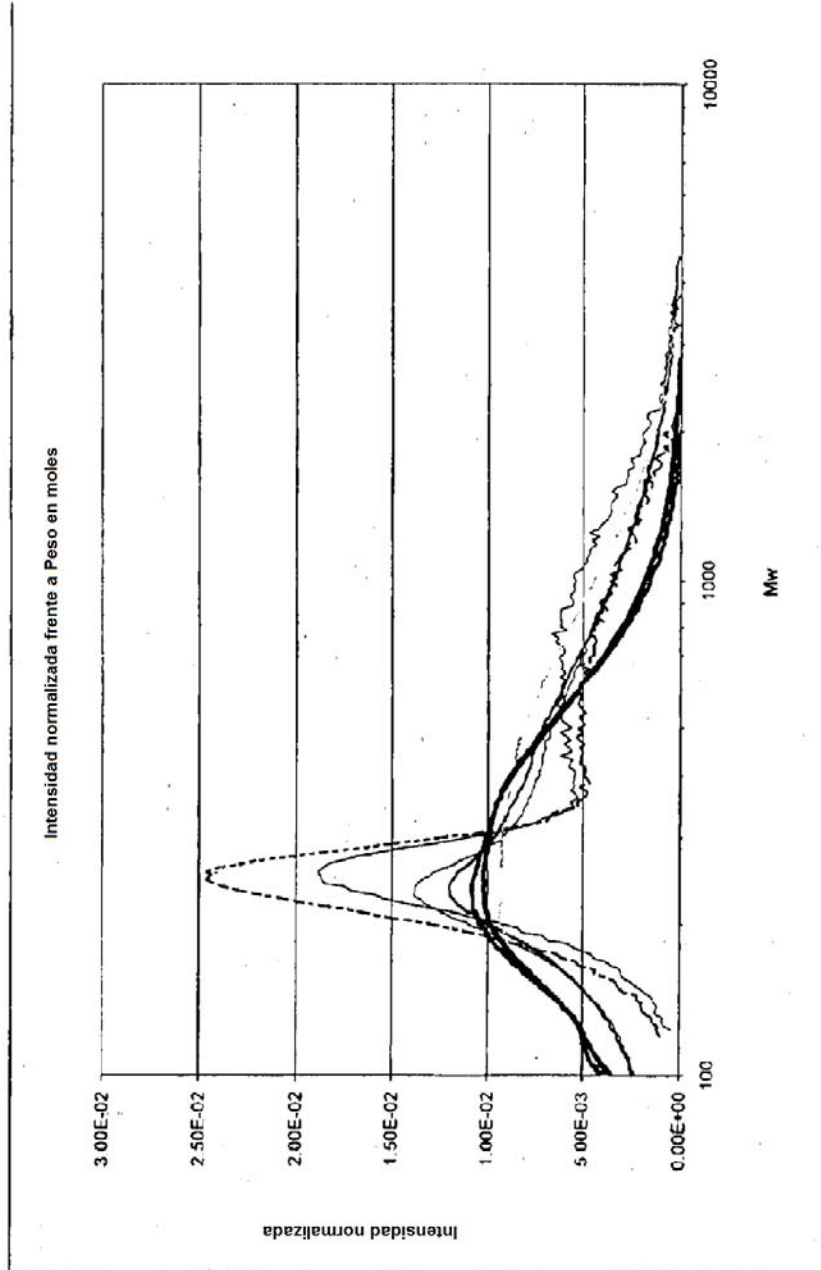


FIGURA 5

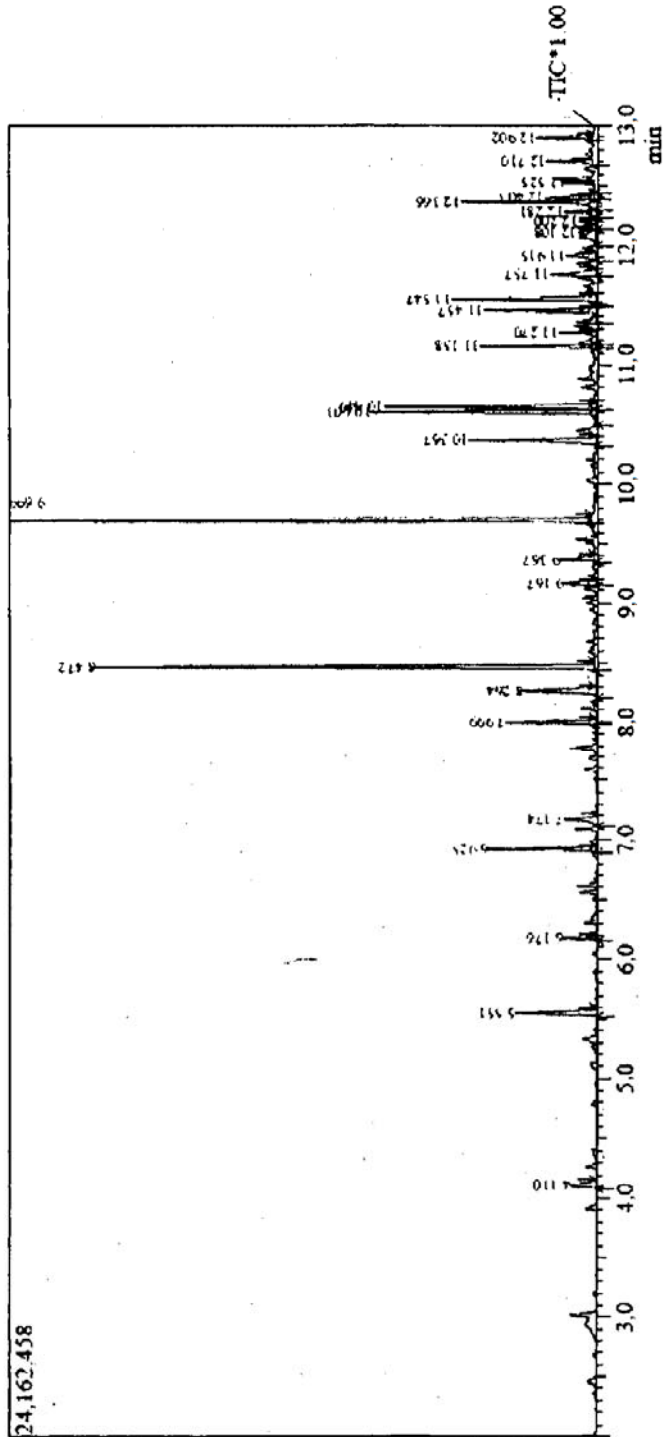


FIGURA 6

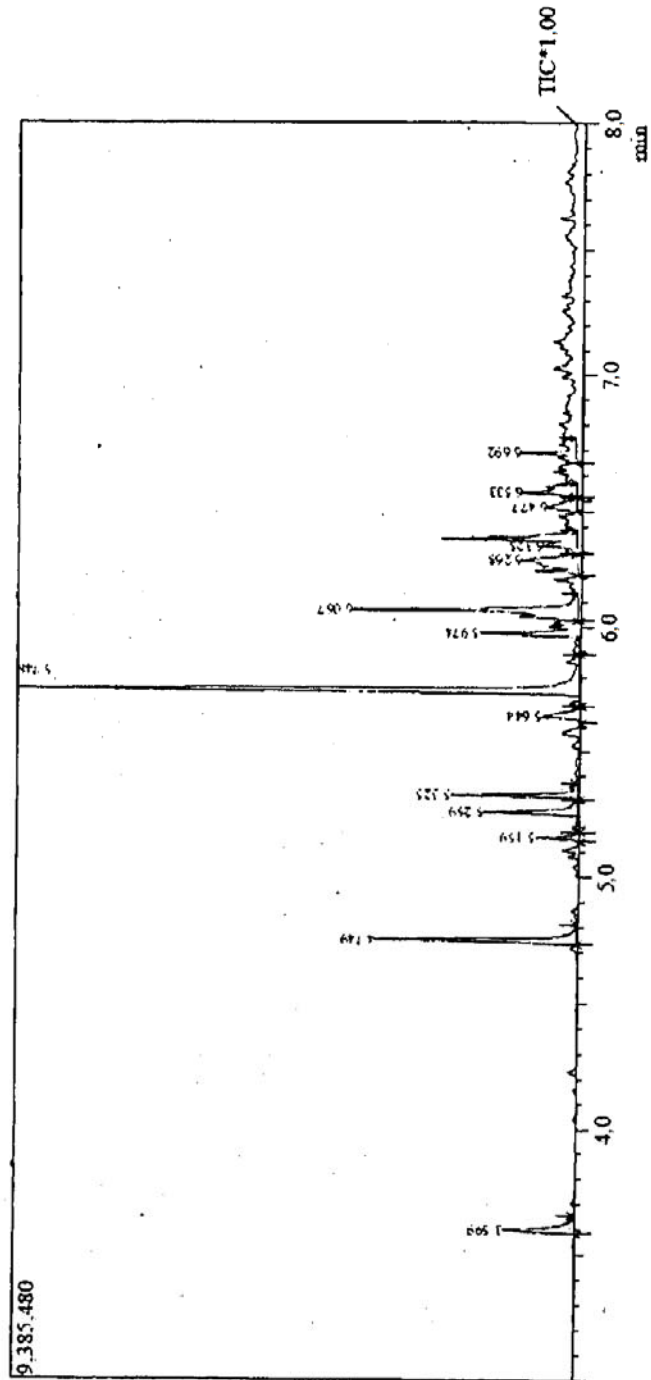


FIGURA 7