

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 528**

51 Int. Cl.:

<b>C10G 3/00</b>	(2006.01)	<b>C25B 9/08</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/16</b>	(2006.01)		
<b>B09B 3/00</b>	(2006.01)		
<b>C08B 37/00</b>	(2006.01)		
<b>C07C 51/00</b>	(2006.01)		
<b>C07C 51/09</b>	(2006.01)		
<b>C07C 51/41</b>	(2006.01)		
<b>C10L 1/02</b>	(2006.01)		
<b>C25B 3/00</b>	(2006.01)		
<b>C25B 3/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2012 PCT/US2012/022425**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12103135**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2012 E 12739864 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2668250**

54 Título: **Producción de combustible a partir de sustancias químicas derivadas de biomasa**

30 Prioridad:

**25.01.2011 US 201161436088 P**  
**19.12.2011 US 201161577496 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.09.2019**

73 Titular/es:

**ENLIGHTEN INNOVATIONS INC. (100.0%)**  
**Suite 201, 1100 1st St. SE**  
**Calgary, Alberta T2G 1B1, CA**

72 Inventor/es:

**BHAVARAJU, SAI y**  
**KARANJIKAR, MUKUND**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 724 528 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**

Producción de combustible a partir de sustancias químicas derivadas de biomasa

Antecedentes de la invención

5 En la actualidad, en todo el mundo se usan combustibles de hidrocarburos. Un ejemplo específico de un combustible de hidrocarburo es la gasolina (que incluye octano). Otro combustible de hidrocarburo común es el combustible diésel que se usa en motores diésel. Por consiguiente, existe una necesidad de procedimientos para producir hidrocarburos que puedan usarse como combustibles.

10 La biomasa es una materia prima renovable. La biomasa puede comprender lípidos (tales como grasas o aceites) que se encuentran disponibles en las plantas, algas o tienen origen animal. Estas grasas o aceites pueden incluir ácidos grasos. Obviamente, dada su abundancia en la naturaleza, es deseable encontrar una manera de usar esta biomasa como un material de partida para usar un producto que pueda usarse, tal como un combustible de hidrocarburo.

15 Los procedimientos actuales para convertir la biomasa en un combustible de hidrocarburo incluyen el procedimiento conocido como "hidro-reacción" en la cual se adiciona gas de hidrógeno a la biomasa (en presencia de un catalizador) para convertir la biomasa en hidrocarburos. Desafortunadamente, la hidro-reacción es por lo general costosa debido a que el gas de hidrógeno es un reactante costoso. También se involucra un catalizador en este procedimiento y tales catalizadores con frecuencia son incompatibles con Ca, Cl, V, N, As, Hg, Si, P, Cr u otros materiales que pueden encontrarse en la biomasa. Otras impurezas incluyen vitaminas solubles, esteroides, terpenos, alcaloides, etc. Otro procedimiento para convertir biomasa en hidrocarburos es la descarboxilación, en la cual la funcionalidad de ácido carboxílico de un ácido graso es "descarboxilada" lo cual da lugar a un hidrocarburo. (En algunas situaciones, la etapa de descarboxilación puede estar precedida por una etapa de fermentación y/o una etapa de hidrólisis, dependiendo del material de partida). Emplear el procedimiento de descarboxilación para producir el hidrocarburo es por lo general costoso.

20

Por consiguiente, existe una necesidad de un nuevo procedimiento mediante el cual la biomasa pueda convertirse en un hidrocarburo. Un proceso así se divulga en el presente documento.

25 Pande y Shukla (Studies on Kolbe's Electrosynthesis [Estudios sobre electrosíntesis de Kolbe], Electrochimica Acta, 1961, Vol 4, 215-231) divulga la formación de hidrocarburos saturados en el ánodo de una celda electrolítica durante electrólisis de sales de sodio de homólogos de ácido acético, así como también durante la electrólisis de soluciones de ácido propiónico en presencia de ácido sulfúrico bastante diluido.

Breve resumen de la invención

30 En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para formar un compuesto combustible de hidrocarburo, el cual comprende:

i) obtener una cantidad de un azúcar hexosa sugar;

35 ii) hace reaccionar el azúcar hexosa para formar un levulinato de metal alcalino, un valerato de metal alcalino, un 5-hidroxi pentanoato o un 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino, donde a) dicho levulinato de metal alcalino se produce mediante deshidratación catalítica de hexosa, seguida por saponificación; b) dicho valerato de metal alcalino se produce mediante deshidratación catalítica de hexosa, seguida por etapas de reducción catalítica/hidrogenación catalítica, hidrogenación catalítica y saponificación; c) dicho 5-hidroxipentanoato de metal alcalino o 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino se produce mediante deshidratación catalítica de hexosa, seguida por reducción catalítica e hidrólisis básica;

40 iii) preparar un anolito que comprende el levulinato de metal alcalino, el valerato de metal alcalino, el 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o el 6-alcoxi pentanoato de metal alcalino; y

iv) descarboxilar el levulinato de metal alcalino, el valerato de metal alcalino, el 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o el 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino para formar radicales, donde los radicales reaccionan para formar un compuesto combustible de hidrocarburo;

45 donde la descarboxilación ocurre en una celda electrolítica, donde la celda electrolítica comprende un compartimiento de anolito que aloja el anolito, un compartimiento de catolito que aloja un catolito, y una membrana conductora de ion alcalino que separa el compartimiento de anolito del compartimiento de catolito; y donde la membrana de conducción de ion alcalino es una membrana de NaSICON.

En un segundo aspecto, la invención proporciona una celda electrolítica que comprende:

50 i) un compartimiento de anolito;

ii) un compartimiento de catolito;

iii) una membrana de NaSICON que separa el compartimiento de anolito del compartimiento de catolito;

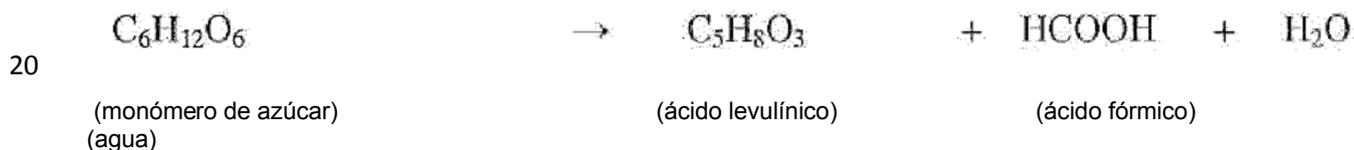
iv) un anolito es alojado dentro del compartimiento de anolito, donde el anolito comprende un disolvente y/o una cantidad de levulinato de sodio, valerato de sodio, 5-hidroxi pentanoato de sodio o 5-alcoxi pentanoato de sodio;

5 v) un catolito es alojado dentro del compartimiento de catolito, donde el catolito incluye un segundo disolvente que es diferente del disolvente en el compartimiento de anolito; y

vi) un proveedor de voltaje que descarboxila el levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio, o el 5-alcoxi pentanoato de sodio, donde la descarboxilación forma radicales que reaccionan para formar un componente combustible de hidrocarburo.

10 En el presente documento se divulga un procedimiento para la preparación de combustibles de hidrocarburo a partir de biomasa. Este procedimiento se refiere a la conversión de los materiales de partida a base de biomasa, tales como carbohidratos de azúcares, en ácidos carboxílicos o sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos (y otros derivados de ácido carboxílico tales como ésteres) que pueden usarse para formar combustibles de hidrocarburo. También se divulgan procedimientos para convertir biomasa en lactonas que también pueden convertirse en combustibles de hidrocarburo. La biomasa puede ser de origen vegetal, de algas o animal.

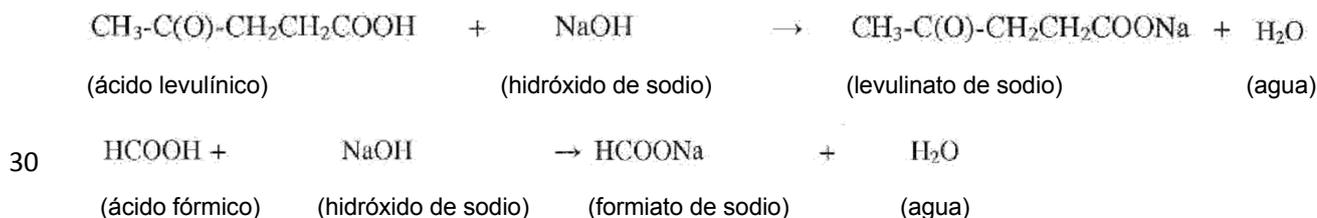
15 En el presente procedimiento, la biomasa se convierte en azúcares (principalmente hexosas que incluyen uno o más anillos). Estos azúcares de hexosa tendrán generalmente 6 átomos de carbono que, a su vez, se convierten químicamente en ácidos carboxílicos. Ejemplos de estos tipos de materiales de azúcar incluyen glucosa, etc. Específicamente, un monómero de azúcar que tiene la fórmula  $C_6H_{12}O_6$  puede hacerse reaccionar tal como sigue para formar ácido levulínico, agua y ácido fórmico:



$C_5H_8O_3$  es la fórmula empírica de ácido levulínico. Sin embargo, éste ácido tiene la siguiente estructura química:



25 Una vez se obtienen estos dos ácidos (ácido levulínico y ácido fórmico), estos dos ácidos pueden saponificar se mediante reacción con una base (tal como NaOH,  $NaOCH_3$ , o cualquier otra base) para formar la sal de metal alcalino correspondiente (por ejemplo, sales de metal alcalino de formiato y levulinato):



Como alternativa, los azúcares se convierten directamente en sales alcalinas de ácidos carboxílicos.

35 Estas sales alcalinas de ácidos carboxílicos se disuelven luego en un disolvente y, opcionalmente, con un segundo carboxilato de metal alcalino para producir una mezcla de reacción. Esta mezcla se convierte luego en combustibles de hidrocarburo mediante descarboxilación electrolítica (anódica) y subsiguiente acoplamiento carbono-carbono. La celda de electrólisis utilizada para esta reacción emplea una tecnología de membrana de electrólito sólida de transporte selectivo de álcali. El producto formado mediante este acoplamiento carbono-carbono es un material combustible de hidrocarburo, por ejemplo, un hidrocarburo que puede usarse como combustible, un aditivo de combustible, etc.

Breve descripción de las varias vistas de los dibujos

40 Para que la manera en la cual se obtienen las características y ventajas de la invención, expuestas antes y otras, se han fácilmente entendidas, se proporcionarán una descripción más particular de la invención que se ha descrito brevemente antes mediante referencia a formas específicas de realización de la misma las cuales se ilustran en los dibujos adjuntos. Entendiendo que estos dibujos representan sólo formas típicas de realización de la invención y, por lo tanto, no han de considerarse limitantes de su alcance, la invención se describirá y explicará con especificidad y

45 detalle adicional mediante el uso de los dibujos acompañantes en los cuales:

La figura 1 es un diagrama de flujo que muestra el procedimiento total mediante el cual la biomasa puede convertirse en combustibles de hidrocarburo;

La figura 2A es un diagrama de flujo que muestra la conversión de fracciones de azúcar en ácido levulínico y ácido fórmico;

La figura 2B es un diagrama de flujo que muestra la conversión de ácido levulínico y ácido fórmico en formiato de sodio y levulinato de sodio;

5 La figura 3 es una vista esquemática de una forma de realización de una celda electrolítica para conversión de levulinato de sodio en un compuesto combustible de hidrocarburo;

La figura 4 es una vista esquemática de una forma de realización de una celda electrolítica para conversión de valerato de sodio en un compuesto combustible de hidrocarburo;

La figura 5 es un diagrama de flujo que muestra la conversión de ácido levulínico en valerato de sodio;

10 La figura 6A es un diagrama de flujo que muestra la conversión de  $\gamma$ -valerolactona into  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$ ;

La figura 6B es un diagrama de flujo que muestra la conversión de  $\gamma$ -valerolactona en  $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$ ;

La figura 7 es una vista esquemática de otra forma de realización de una celda electrolítica para conversión de  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$  o  $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COONa}$  en un diol o producto de diéter que puede usarse como aditivo de combustible;

15 La figura 8 es un diagrama de flujo que muestra un procedimiento ejemplar de las presentes formas de realización;

La figura 9 es otro diagrama de flujo que muestra otro procedimiento ejemplar de las presentes formas de realización;

La figura 10 muestra un gráfico de densidad de corriente y voltaje para un procedimiento de descarboxilación ejemplar, y

La figura 11 muestra un cromatograma de gases de un procedimiento de descarboxilación que se realizó.

20 Descripción detallada de la invención

Las formas de realización de la presente invención que se prefieren ahora se entenderán de la mejor manera mediante referencia a los dibujos en los cuales, en todos ellos, las partes iguales se designan con números iguales. Se entenderá fácilmente que los componentes de la presente invención, tal como se describen e ilustran generalmente en las figuras del presente documento pueden estar dispuestos y designados en una amplia variedad de configuraciones diferentes.

25 Por lo tanto, la siguiente descripción más detallada de las presentes formas de realización, tal como se representa en las figuras, no tiene la intención de limitar el alcance de la invención, como se reivindica, sino es simplemente representativa de formas de realización de la invención preferidas actualmente.

30 En referencia ahora a la figura 1, un diagrama de flujo muestra el procedimiento 10 en el cual la biomasa 14 puede convertirse en un hidrocarburo según el procedimiento descrito en el presente documento. Por ejemplo, se obtiene una cantidad de biomasa 14. La biomasa 14 puede convertirse luego en un carbohidrato 18. Este carbohidrato 18 puede ser un material de almidón, un material de celulosa, un material de polisacárido, etc. Este procedimiento para convertir la biomasa 14 en el carbohidrato 18 es conocido. Después de que se haya obtenido un carbohidrato 18, el carbohidrato 18 puede convertirse en un material de azúcar hexosa 22 (tal como glucosa, etc.). La conversión del material de carbohidrato 18 en un material de azúcar hexosa 22 puede ocurrir mediante hidrólisis química o hidrólisis enzimática. Tales procedimientos son conocidos y se describen, por ejemplo, en el siguiente artículo: Fan et. al., "Cellulose Hydrolysis," Biotechnology Monographs, Vol. 3, Springer NY, 1987.

35 Después de obtener el material de azúcar hexosa 22, Este material 22 se someten a un procedimiento de deshidratación catalítica 24 para convertir las fracciones de azúcar en ácido levulínico 32. El procedimiento para convertir un azúcar hexosa en ácido levulínico se describe, por ejemplo, en el siguiente artículo: Bozell J., Connecting Biomass and Petroleum Processing with a Chemical Bridge [Conexión de biomasa y tratamiento de petróleo con un puente químico], Science, Vol. 239, pp 522-523, (2010). Este procedimiento es una reacción de deshidratación ya que se produce agua. También puede producirse ácido fórmico durante esta reacción. La proporción de ácido levulínico 32 a ácido fórmico que se producen esta reacción puede ser una proporción en peso de aproximadamente 3:1. (Durante este procedimiento también se forma agua). Esta transformación ha sido conocida por décadas. Por 40 consiguiente, aquellos versados en la materia están familiarizados con los procedimientos necesarios para crear ácido levulínico. Mayor información con respecto a la producción de ácido levulínico se encuentra en el siguiente artículo: Bond, Jesse Q., et al., Integrated Catalytic Conversion of  $\gamma$ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels [Conversión catalítica integrada de  $\gamma$ -valerolactona, Science 327, 1110-1114 (2010).

La reacción del azúcar hexosa en ácido levulínico ( $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ) se resume tal como sigue:



(hexosa)

(ácido levulínico)

(ácido fórmico)

5 Tal como se muestra mediante la flecha 36, el ácido levulínico 32 puede someterse a una reacción de saponificación 38 para producir una sal alcalina de ácido carboxílico 44. Más específicamente, esta sal alcalina de un ácido carboxílico puede ser la sal de metal alcalino de ácido levulínico (por ejemplo, un levulinato de metal alcalino). La reacción de saponificación 38 usa una base (tal como un metóxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalino).

De modo adicional o como alternativa, el ácido levulínico 32 puede someterse a un procedimiento de reducción catalítica 46 en gamma-valerolactona 50 (γ-valerolactona). Esta gamma-valerolactona 50 (un éster cíclico) se produce mediante hidrogenación catalítica:



10 (ácido levulínico)

(γ-valerolactona)

A su vez, está γ-valerolactona 50 puede someterse a una reacción de hidrogenación catalítica 54 para producir ácido valérico 62:



(γ-valerolactona)

(ácido valérico)

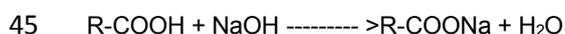
15 Este ácido valérico 62 puede someterse a la reacción de saponificación 38 para formar la sal alcalina de un ácido carboxílico 44. (En este caso, la sal alcalina de un ácido carboxílico sería el valerato de metal alcalino). Como alternativa, la γ-valerolactona 50 puede someterse a un procedimiento de hidrólisis básica 66 para formar la sal alcalina de un ácido carboxílico 44. Esta reacción de hidrólisis del éster cíclico (γ-valerolactona) usa una base (metóxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalino) para formar un éter o un alcohol. Esta reacción se muestra más adelante usando sodio en calidad de catión alcalino:



25 Ahora será descrita la reacción de la sal alcalina de un ácido carboxílico 44. La sal alcalina de un ácido carboxílico 44 se usa en una celda electroquímica. Tal como se describe detalladamente en el presente documento, la celda electroquímica produce una reacción de descarboxilación 70 usando una membrana conductora de sodio. (En esta reacción electroquímica se usa un material de alcohol o de agua 76). Esta reacción electroquímica 70 produce una cantidad de dióxido de carbono 80, así como también una cantidad de base 84. Esta base 84 puede ser hidróxido de sodio, metóxido de sodio, metilato de sodio, etc. (A su vez, esta cantidad de base 84 puede reutilizarse en la reacción de saponificación 38, tal como se muestra mediante la flecha 88). La reacción electroquímica 70 también produce un hidrocarburo 90. Este hidrocarburo puede ser un combustible de hidrocarburo u otro químico similar que puede usarse como aditivo de combustible. (Este procedimiento se describirá más detalladamente en el presente documento).

35 En referencia ahora a la figura 2A, se describen el procedimiento para convertir fracciones de azúcar en ácido levulínico. Específicamente, este procedimiento incluye convertir un azúcar hexosa 118 (tal como glucosa, etc.) en ácido levulínico. Este procedimiento es una reacción de deshidratación ya que se produce agua 140. La deshidratación de un azúcar 118 que se realiza mediante tratamiento con ácido forma finalmente ácido levulínico 120 y ácido fórmico 130.

40 En referencia ahora a la figura 2B, se describe la reacción de saponificación de ácido levulínico. (Aquellos versados en la materia apreciarán que puede ocurrir una reacción de saponificación similar usando ácido valérico). La reacción de saponificación incluye hacer reaccionar ácido levulínico 120 y/o ácido fórmico 130 con una base 160. En la figura 2B, la base 160 es NaOH. Sin embargo, pueden usarse otras bases (tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio, KOH, metóxido de potasio, etc.). Esta reacción de saponificación produce agua 140, formiato de sodio 170 y levulinato de sodio 180. Por supuesto, en lugar de sodio puede usarse otro metal alcalino en calidad del catión correspondiente. Estas reacciones de saponificación pueden resumirse tal como sigue (con sodio en calidad de catión de metal alcalino):



donde R es la sección restante de los ácidos levulínico o valérico.

Ahora se describirán las reacciones químicas que ocurren en la celda electroquímica. De manera específica, la sal de metal alcalino del ácido (tal como, por ejemplo, R-COONa (o el carboxilato con grupo funcional adicional de éter o



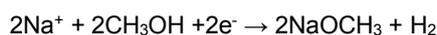


5 significativa, el disolvente 160b en el catolito 224 es diferente del primer disolvente 160a en el anolito 228. La razón de esto es que la membrana 212 aísla los compartimientos 208, 204, uno del otro. Por lo tanto, los disolventes 160a, 160b pueden seleccionarse cada uno por separado para las reacciones en cada compartimiento particular (y/o para ajustar la solubilidad de las sustancias químicas en cada compartimiento particular). Por lo tanto, el diseñador de la celda 200 puede adaptar los disolventes 160a, 160b para la reacción que ocurren el compartimiento específico sin tener que preocuparse porque los disolventes se mezclen y/o las reacciones ocurran en el otro compartimiento. Esta es una ventaja significativa en el diseño de la celda 200. Una reacción típica de Kolbe sólo permite usar un disolvente, tanto en el anolito, como en el catolito. Por consiguiente, el uso de los dos disolventes separados puede ser ventajoso. En otras formas de realización, el primer disolvente 160a, el segundo disolvente 160b y/o el primero y el segundo de solventes 160a, 160b pueden comprender una mezcla de disolventes.

10 El catolito 224 también puede incluir una base 150. En la forma de realización de la figura 1, la base 150 puede ser NaOH o metóxido de sodio, o una mezcla de estas sustancias químicas. La base 150 puede ser la misma base 150 que se usa en la reacción de saponificación de la figura 2B. Como alternativa, la base puede ser una base diferente de aquella que se usó en la reacción de saponificación.

15 Ahora se describirán las reacciones que ocurren en el ánodo 218 y en el cátodo 214. Tal como con todas las celdas electroquímicas, tales reacciones pueden ocurrir cuando se aplica un voltaje a la celda 200 (por medio de la fuente 201).

20 En el cátodo 214 tiene lugar una reacción de reducción. Esta reacción usa iones de sodio del disolvente y el disolvente forma gas de hidrógeno 270, así como también una cantidad adicional de base 150. Usando sodio como metal alcalino, la reacción o las reacciones de reducción pueden escribirse tal como sigue:



25 El gas de hidrógeno 270 y/o la base 150 pueden extraerse a través de las salidas 244. El gas de hidrógeno 270 puede recogerse para tratamiento posterior para usarse en otras reacciones y/o descartarse o venderse. La producción de la base 150 es una ventaja significativa porque la base 150 que se consumió en la reacción de saponificación de la figura 1 se genera en esta porción de la celda 200. Por lo tanto, la base formada en la celda puede recogerse y reutilizarse en futuras reacciones de saponificación (o en otros procedimientos químicos). Puesto que la base puede reusarse, se evitan las dificultades y/o los pagos asociados con desechar la base.

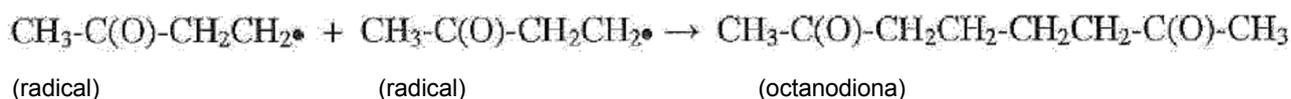
30 Las reacciones que ocurren en el ánodo 218 incluyen descarboxilación. Estas reacciones incluyen una reacción de Kolbe avanzada (que es una reacción de radicales libres) para formar una cantidad de un producto 271 y un dióxido de carbono 272. El disolvente 160/160a también puede recuperarse y reciclarse, si se desea, de vuelta a la entrada 240 para uso futuro.

Usando las sustancias químicas de las figuras 2A y 2B como un ejemplo, las reacciones de oxidación pueden escribirse tal como sigue:

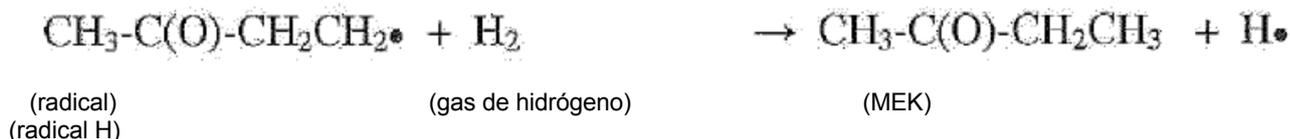
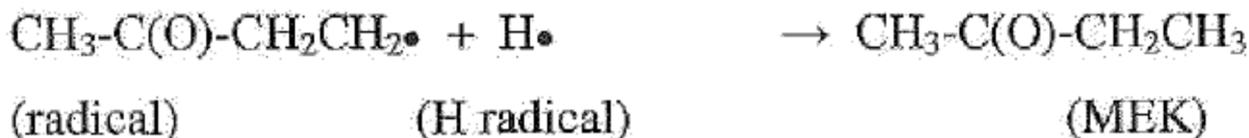


El dióxido de carbono 272 puede desecharse (a través de una o varias salidas 248). Este es una sustancia química segura, que existen la naturaleza, que puede recogerse, desecharse o reutilizarse.

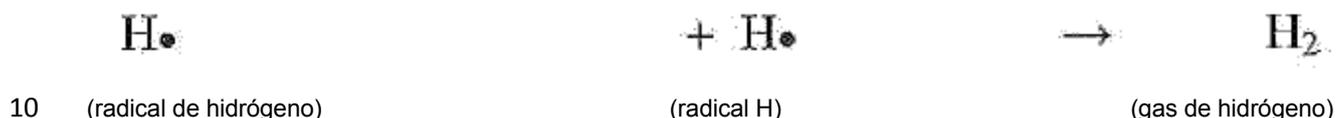
40 La reacción de Kolbe avanzada comprende una reacción por radicales libres. Como tal, la reacción produce (en calidad de producto intermedio) un radical designado como  $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_2\text{CH}_2\bullet$ . Especie radicales son altamente reactivas. Por consiguiente, cuando dos de estos radicales reaccionan conjuntamente, se forma el siguiente producto:



45 Tal como se muestra en la figura 2, esta octanodiona constituye el producto 271. Si se purifica el levulinato de sodio, entonces la octanodiona puede ser el producto predominante. Sin embargo, en otras formas de realización, puede haber otros productos formados además de la octanodiona. Estos productos pueden formarse con base en la presencia de radicales H (que se forman a partir de la descarboxilación de formiato y/o de gas de hidrógeno). Estos radicales H pueden reaccionar con estas especies (en una reacción de radicales o en una reacción de extracción de hidrógeno):



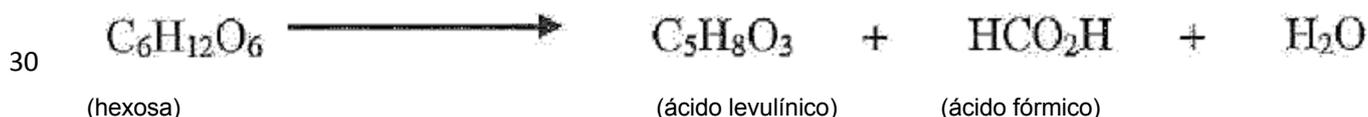
5 Por consiguiente, esta reacción produce MEK (metiletilcetona) la cual puede ser una porción del producto. Adicionalmente, si los radicales H (H•) se encuentran presentes en el sistema, tales como de la descarboxilación de formiato o un procedimiento de extracción de hidrógeno, estos radicales pueden reaccionar conjuntamente para formar gas de hidrógeno:



Debe señalarse que la solicitud de patente provisional estadounidense serie No. 61/577,496 incluye una variedad de diferentes formas de realización que divulgan diversas maneras para crear H• (radicales H) dentro de la celda de reacción. (Estos procedimientos para crear radicales H incluyen fotólisis, el uso de un catalizador de Pd, etc.). Tal como se describe en esta solicitud de patente, estos radicales H pueden reaccionar para formar gas de hidrógeno, MEK u otros productos. Aquellos versados en la materia apreciarán que tales formas de realización que producen radicales H también pueden usarse conjuntamente con las presentes formas de realización. Sin embargo, para propósitos de brevedad, no se repetirá la descripción de estos procedimientos para formar radicales H.

20 Debe señalarse que la octanodiona que se producen la celda de la figura 3 puede usarse como un aditivo de combustible (tal como, por ejemplo, un aditivo para gasolinas) y/o como un combustible de hidrocarburo. Por lo tanto, tal como se muestra en la presente divulgación, la biomasa ha sido convertida, usando la celda de la figura 3, en un combustible de hidrocarburo.

25 Las formas de realización antes expuestas han sido mostradas usando levulinato de sodio en el compartimiento de anólito. Sin embargo, tal como se ha señalado antes, también pueden formarse forma de realización usando diferentes materiales de partida distintos de levulinato de sodio. Por ejemplo, la figura 4 muestra una forma de realización de una celda 300 que es similar a la celda 200 de la figura 3. Sin embargo, en la forma de realización de la figura 4, el anólito comprende valerato de sodio en lugar de levulinato de sodio. (La celda 300 es similar a la celda 200 en otros aspectos y, como tal, para propósitos de prioridad, se omite una descripción repetida de las características de la celda 300 que es similar aquella que fue descrita antes). Este valerato de sodio puede formarse a partir de la biomasa. Específicamente, como se ha señalado antes, el azúcar hexosa puede convertirse en ácido levulínico y ácido fórmico:



Tal como se ha señalado antes, el ácido levulínico puede hacerse reaccionar para formar  $\gamma$ -valerolactona:



35 A su vez, esta  $\gamma$ -valerolactona puede seguir haciéndose reaccionar con hidrógeno para formar ácido valérico (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>), tal como se muestra mediante la figura 5A.

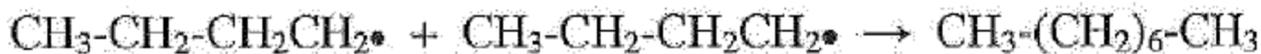


(γ-valerolactona)

(ácido valérico)

A su vez, este ácido valérico se hace reaccionar con una base (tal como NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, etc.) para formar valerato de sodio (u otro valerato de metal alcalino). Estas reacciones se muestran en la figura 5B.

- 5 Este valerato puede hacerse reaccionar luego en la celda de la figura 4 para formar octano. Más específicamente, el valerato 180 (por ejemplo, valerato de sodio 180a) será descarboxilado en la celda 300 de la figura 4 para formar el radical CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>•. Estos dos radicales pueden acoplarse conjuntamente dentro de la celda para formar octano.



(Radical)

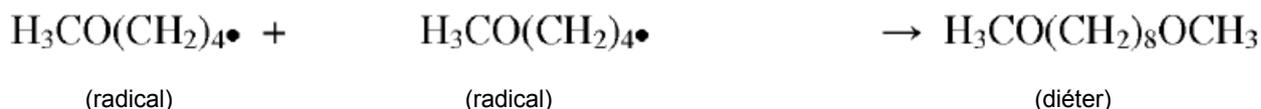
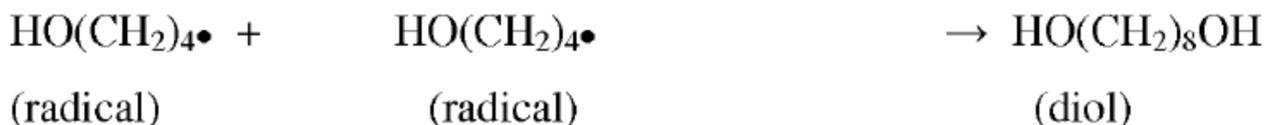
(radical)

(octano)

- 10 El octano es un hidrocarburo valioso ya que se usa en gasolina y otros combustibles. Este producto de octano se muestra como producto 371 en la figura 4. Por consiguiente, usando estas formas de realización, puede formarse octano.

- 15 En referencia ahora a las figuras 6A y 6B, se muestran la reacción de hidrólisis de γ-valerolactona. Específicamente puede hacerse reaccionar la γ-valerolactona con una base. Específicamente, la figura 6A muestra la reacción de γ-valerolactona con NaOH, mientras que la figura 6B muestra la reacción de γ-valerolactona con NaOCH<sub>3</sub>. Aquellos versados en la materia precisarán que también pueden usarse otras bases de una manera similar. Tal como se muestra en la figura 6A, la reacción de γ-valerolactona con NaOH produce HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COONa. De manera similar, tal como se muestra en la figura 6B, la reacción de γ-valerolactona con NaOCH<sub>3</sub> produce CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COONa.

- 20 Tal como se muestra en la figura 7, la especie HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COONa y/o CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COONa pueden usarse en una celda 400 similar a las formas de realización definidas en el presente documento. (Las especies HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COONa y/o CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COONa pueden formarse usando las reacciones de las figuras 6A-6B.) HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COONa y/o CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COONa pueden adicionarse tal como se muestra por medio del número 180/180a. (Más específicamente, el elemento 180a representa una sal de sodio de los aniones particulares, mientras que el elemento 180 representa una "sal de metal alcalino" más genérica de los aniones). A su vez, estas especies descarboxilan y forman los siguientes radicales: HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>• y H<sub>3</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>•. Estos radicales pueden acoplarse tal como sigue:



- 30 Estos productos de diol o diéter se muestran como producto 471 en la figura 7. Tales productos de diol o diéter pueden usarse como aditivos para gasolina u otros combustibles.

Debe señalarse que las celdas 200, 300 y 400, descritas en el presente documento pueden tener ventajas específicas. Por ejemplo, puede haber ventajas específicas asociadas con el uso de sal sódica de ácido carboxílico en las celdas 200, 300 y 400, en lugar del ácido carboxílico mismo. Estas ventajas incluyen:

R-COONa es más polar que R-COOH y, de esta manera, más probable de descarboxilar a voltajes más bajos;

- 35 la conductividad del electrólito puede ser más alta para sales ubicas de ácidos grasos que ácidos grasos mismos; y/o el anolito y catolito pueden ser completamente diferentes, lo que permite que tengan lugar reacciones favorables en cualquier electrodo.

- 40 La membrana de NaSICON transfiere selectivamente iones de sodio (Na<sup>+</sup>) desde el compartimiento de anolito al primer compartimiento de catolito bajo la influencia de un potencial eléctrico mientras se impide el mezclado de anolito y catolito.

En referencia ahora a las figuras 1-7 de manera colectiva, se describirá una forma adicional de realización. Específicamente, las presentes formas de realización han sido diseñadas para dar lugar a un acoplamiento de R• (radical R) con R• (radical R), por lo cual se producen compuestos que son adecuados para usar en combustibles. Aquellos versados en la materia precisarán que podría usarse un segundo carboxilato de metal alcalino conjuntamente

con los compuestos descritos en el presente documento y usarse como parte de la solución de anolito. Esta segunda especie de carboxilato puede tener entre 1 a 7 átomos de carbono. El uso de este segundo carboxilato puede tener algunas ventajas tales como:

5 el segundo carboxilato puede actuar como un electrólito de soporte adecuado que proporciona alta conductividad de electrólito;

el segundo carboxilato se descarboxilará el mismo y producirá radicales alquilo mediante la siguiente reacción:



y/o

10 el segundo radical alquilo puede hacerse reaccionar luego con radicales formados a partir del primer carboxilato de sodio (de levulinato de sodio o valerato de sodio o los productos de hidrólisis básica de  $\gamma$ -valerolactona) para formar hidrocarburos con grupos funcionales adicionales  $CH_3$ - (u otro alquilo):



El producto R-R' puede ser un hidrocarburo que tiene un número de átomos de carbono en la zona de combustibles diésel o aditivo para combustible diésel.

15 En referencia ahora a la figura 8, se muestra un diagrama de flujo de un procedimiento 800 para producir un compuesto combustible de hidrocarburo. El procedimiento 800 comprende obtener 804 cantidad de biomasa. Tal como se ha señalado antes, esta biomasa puede ser de fuentes vegetales, animales, de algas o de otras fuentes. La biomasa puede convertirse entonces 808 en un carbohidrato. El carbohidrato puede convertirse 812 en un azúcar hexosa. Tal como se describe en el presente documento, el azúcar hexosa se hace reaccionar luego para formar un levulinato de metal alcalino, un valerato de metal alcalino, un 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino ( $HO(CH_2)_4COONa$ ), o un 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino ( $RO(CH_2)_4COONa$ , donde "R" es un grupo alquilo tal como metilo, etilo, butilo, propilo, isopropilo o cualquier grupo alquilo deseado). Los procedimientos para formar estos compuestos se han descrito antes. De modo alternativo, el levulinato de metal alcalino, valerato de metal alcalino, 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino ( $HO(CH_2)_4COONa$ ), o 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino pueden comprarse u obtenerse de otra manera.

20 Tal como se ha señalado en el presente documento, este levulinato de metal alcalino, valerato de metal alcalino, 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino se adiciona 820 a un anolito. Una vez preparado, el anolito se colocan en la celda electrolítica. El levulinato de metal alcalino, valerato de metal alcalino, 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino es carboxilado 824 luego en la celda electrolítica. Esta descarboxilación opera para convertir el levulinato de metal alcalino, valerato de metal alcalino, 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino en radicales que reaccionan para formar un producto combustible de hidrocarburo. Por ejemplo, si el material es un levulinato de metal alcalino, los radicales pueden reaccionar (acoplarse) para formar 2,7-octadiona (que puede ser un aditivo para gasolinas). Si el material es un valerato de metal alcalino, los radicales pueden reaccionar (acoplarse) para formar octano. Si el material es 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino, los radicales pueden reaccionar (acoplarse) para formar 1,8- dialcoxi octano. Si el material es un 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino, los radicales pueden reaccionar (acoplarse) para formar 1,8-hidroxi octano.

30 En referencia ahora a la figura 9, se ilustra otro procedimiento ejemplar 900 según las presentes formas de realización. El procedimiento 900 puede usarse para formar un compuesto combustible de hidrocarburo. El procedimiento incluye obtener 904 una cantidad de un azúcar de seis carbonos. Una vez obtenido, este azúcar de seis carbonos se hace reaccionar 908 a un levulinato de metal alcalino, un valerato de metal alcalino, un 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o un 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino.

35 Luego se preparará 912 un anolito. El anolito comprende una cantidad de levulinato de metal alcalino, el valerato de metal alcalino, el 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o el 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino. Una vez preparado, el anolito se coloca 920 en una celda electrolítica tal como aquellas descritas en el presente documento.

Después de colocar el anolito en la celda, el levulinato de metal alcalino, el valerato de metal alcalino, el 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o el 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino es descarboxilado 924. Esta descarboxilación incluye electrólisis. Tal descarboxilación forma uno o más radicales que reaccionan para formar un producto combustible de hidrocarburo tal como, por ejemplo, octano, octadiona, 1,8-hidroxi octano, y/o 1,8-dialcoxi octano.

50 Ejemplos

Se corrieron ensayos para ensayar la descarboxilación de productos. Para llevar a cabo este ensayo se preparó una celda electroquímica. Esta celda consistió en una celda electroquímica de dos compartimientos con un espacio mínima de membrana-ánodo. El espacio mínimo necesario para crear condiciones de transferencia de masa óptimas en el compartimiento de anolito. Se usó un ánodo de platino liso donde ocurría la descarboxilación. Un diámetro de 1" (una

pulgada) (2.5 cm) y una membrana cerámica de NaSICON de 1mm de espesor fue usada entre el compartimiento del ánodo y del cátodo. La membrana de NaSICON fue obtenida de la compañía Ceramtec de Salt Lake City, Utah. Se usó un cátodo de níquel en el compartimiento del cátodo.

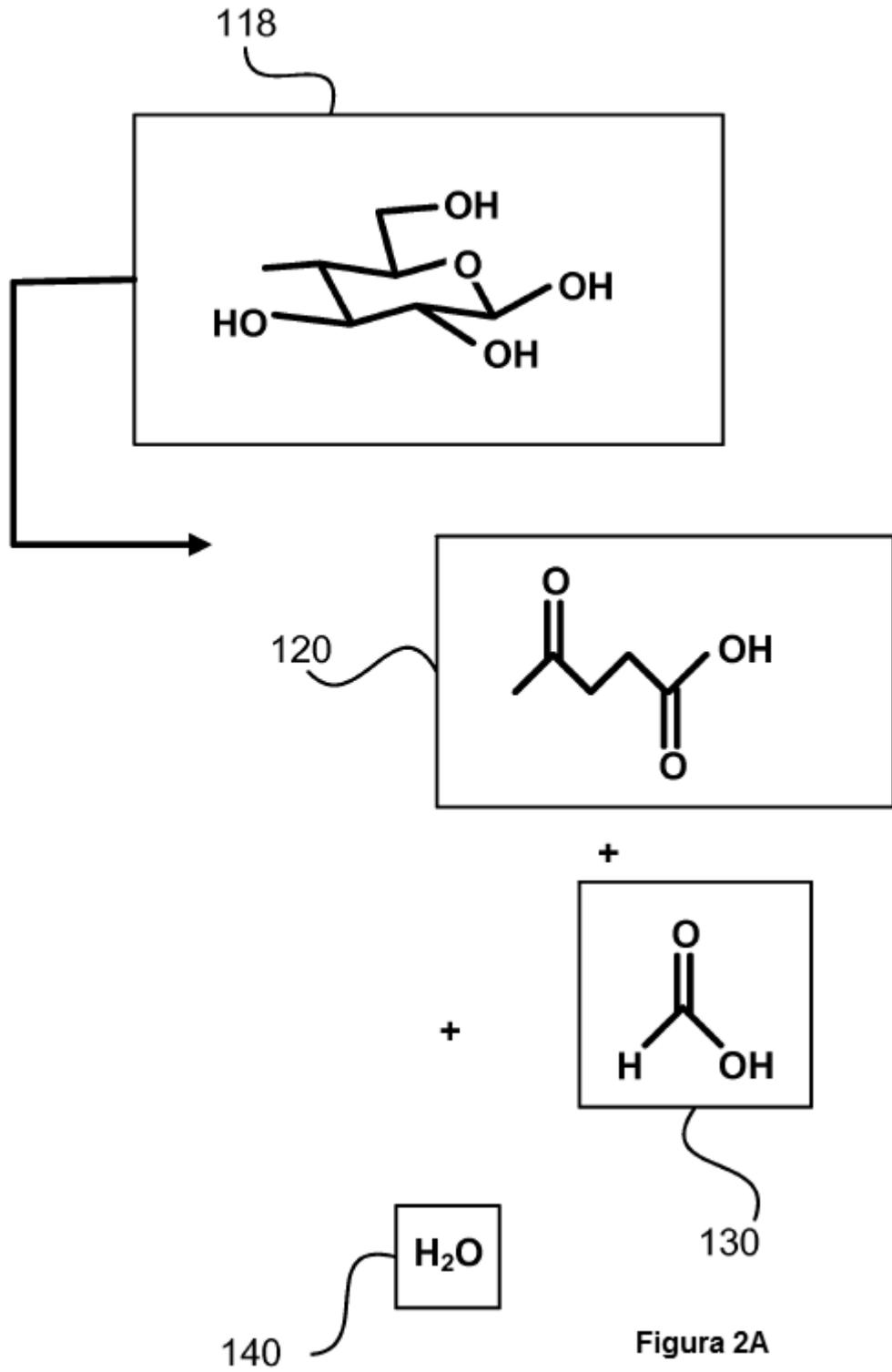
- 5 El montaje del ensayo consistió en matraces de vidrio de 1 litro con 3 tapas de caucho embocadas, en calidad de reservorios de anolito y catolito. Cada reservorio fue colocado sobre una placa caliente y se colocaron termopares en cada uno de los reservorios. Se usaron alrededor de 300 ml de anolito (18.6 % (p/p) de levulinato de sodio en metanol) y catolito (15% en peso de NaOH acuoso). La temperatura fue controlada mediante un controlador de temperatura para mantener la temperatura de las soluciones de alimentación al anolito y catolito a 45 °C. Se usaron bombas para hacer circular la soluciones de anolito y catolito.
- 10 Resumen del ensayo: la descarboxilación electroquímica se llevó a cabo a una densidad de corriente de ~50 mA por cm<sup>2</sup> de área de membrana durante 7 horas. La celda fue operada hasta que se retiró 20 % (p/p) del contenido de sodio disponible inicial. El perfil de voltaje para estos datos de ensayo de corriente constante se muestra en la figura 10. El voltaje permaneció constante durante la remoción del sodio y el procedimiento de descarboxilación.
- 15 Resultados: se analizó la solución de anolito después de la reacción mediante análisis de cromatografía de gases-espectrometría de masas. El producto predominante fue 2,7-octanodiona junto con un subproducto desconocido menor y trazas de levulinato de metilo y ácido levulínico. El cromatograma de CG se muestra en la figura 11.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un compuesto combustible de hidrocarburo que comprende:
  - obtener una cantidad de azúcar hexosa;
  - hacer reaccionar el azúcar hexosa para formar un levulinato de metal alcalino, un valerato de metal alcalino, un 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino, o un 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino, donde a) dicho levulinato de metal alcalino se produce mediante deshidratación catalítica de hexosa, seguida por saponificación, b) dicho valerato de metal alcalino se produce mediante deshidratación catalítica dextrosa, seguida por etapas de reducción catalítica /hidrogenación catalítica, hidrogenación catalítica y saponificación c) dicho 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino o 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino se producen mediante deshidratación catalítica de hexosa, seguida por reducción catalítica e hidrólisis básica;
  - preparar un anolito que comprende el levulinato de metal alcalino, el valerato de metal alcalino, el 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino, o el 6-alcoxi pentanoato de metal alcalino; y
  - descarboxilar el levulinato de metal alcalino, el valerato de metal alcalino, el 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino, o el 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino para formar radicales, donde los radicales reaccionan para formar un compuesto combustible de hidrocarburo; donde la descarboxilación ocurre en una celda electrolítica, donde la celda electrolítica comprende un compartimiento de anolito que aloja el anolito, un compartimiento de catolito que aloja un catolito, y una membrana conductora de ion alcalino que separa el compartimiento de anolito del compartimiento de catolito; y donde la membrana de conducción de ion alcalino es una membrana de NaSICON.
2. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde el compuesto combustible es un aditivo para gasolina.
3. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde el azúcar hexosa se hace reaccionar para formar un valerato de metal alcalino, donde la descarboxilación del valerato de metal alcalino produce radicales que reaccionan para formar octano.
4. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde el azúcar hexosa se hace reaccionar para formar un levulinato de metal alcalino, donde la descarboxilación del levulinato de metal alcalino produce radicales que reaccionan para formar 2,7-octadiona.
5. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde el azúcar hexosa se hace reaccionar para formar un 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino, donde la descarboxilación del 5-hidroxi pentanoato de metal alcalino produce radicales que reaccionan para formar 1,8-hidroxi octano.
6. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde el azúcar hexosa se hace reaccionar para formar un 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino, donde la descarboxilación del 5-alcoxi pentanoato de metal alcalino produce radicales que reaccionan para formar 1,8-dialcoxi octano.
7. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende además las etapas de:
  - obtener una cantidad de biomasa;
  - convertir la biomasa en un carbohidrato; y
  - convertir el carbohidrato en el azúcar hexosa.
8. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde b) comprende producir dicho valerato de metal alcalino mediante deshidratación catalítica de hexosa, seguida por etapas de hidrogenación catalítica y saponificación.
9. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, donde el procedimiento comprende:
  - obtener levulinato de sodio, valerato de sodio, 5-hidroxi pentanoato de sodio, o 5-alcoxi pentanoato de sodio, donde el levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio, o el 5-alcoxi pentanoato de sodio se derivan de un azúcar de seis carbonos, donde a) dicho levulinato de sodio se produce mediante deshidratación catalítica del azúcar de seis carbonos, seguida por saponificación, b) dicho valerato de sodio se produce mediante deshidratación catalítica del azúcar de seis carbonos, seguida por reducción catalítica / hidrogenación catalítica, etapas de hidrogenación catalítica y de saponificación, c) dicho 5-hidroxi pentanoato de sodio o 5-alcoxi pentanoato de sodio se produce mediante deshidratación catalítica del azúcar de seis carbonos, seguida por reducción catalítica e hidrólisis básica;
  - preparar un anolito para usar en una celda electrolítica, y la celda electrolítica comprende un compartimiento de anolito, un compartimiento de catolito y una membrana de NaSICON que separa el compartimiento de anolito del compartimiento de catolito, donde el anolito se aloja dentro del compartimiento de anolito y un catolito se aloja dentro

- del compartimiento de catolito, donde el anolito comprende un disolvente y/o una cantidad del levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio, o el 5-alcoxi pentanoato de sodio; y
- 5 someter a electrólisis el anolito dentro de la celda, donde mediante la electrólisis se descarboxila el levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio, o el 5-alcoxi pentanoato de sodio para formar radicales, y los radicales reaccionan para formar un compuesto combustible de hidrocarburo.
10. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 9, donde el compuesto combustible es un aditivo para gasolina.
11. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 9, donde el levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio o el 5-alcoxi pentanoato de sodio comprende valerato de sodio, donde la 10 descarboxilación del valerato de sodio produce radicales que reaccionan para formar octano.
12. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 9, donde el levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio, o el 5-alcoxi pentanoato de sodio comprende levulinato de sodio, donde la 15 descarboxilación del levulinato de sodio produce radicales que reaccionan para formar 2,7-octadiona.
13. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 9, donde el levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio o el 5-alcoxi pentanoato de sodio comprende 5-hidroxi pentanoato de sodio, donde la 15 descarboxilación del 5-hidroxi pentanoato de sodio produce radicales que reaccionan para formar 1,8-hidroxi octano.
14. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 9, donde el levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio, o el 5-alcoxi pentanoato de sodio comprende 5-alcoxi pentanoato de sodio, donde la 20 descarboxilación del 5-alcoxi pentanoato de sodio produce radicales que reaccionan para formar 1,8-dialcoxi octano.
- 20 15. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 9, donde b) comprende producir dicho valerato de sodio mediante deshidratación catalítica del azúcar de seis carbonos, seguida por etapas de hidrogenación catalítica y saponificación.
16. Una celda electrolítica que comprende:
- un compartimiento de anolito;
- 25 un compartimiento de catolito;
- una membrana de en NaSICON que separa el compartimiento de anolito del compartimiento de catolito;
- un anolito se aloja dentro del compartimiento de anolito, donde el anolito comprende un disolvente y una cantidad de levulinato de sodio, valerato de sodio, 5-hidroxi pentanoato de sodio o 5-alcoxi pentanoato de sodio;
- 30 un catolito se aloja dentro del compartimiento de catolito, donde el catolito incluye un segundo disolvente que es diferente del disolvente en el compartimiento de anolito; y
- un proveedor de voltaje que descarboxila el levulinato de sodio, el valerato de sodio, el 5-hidroxi pentanoato de sodio o el 5-alcoxi pentanoato de sodio, donde la descarboxilación forma radicales que reaccionan para formar un compuesto combustible de hidrocarburo.





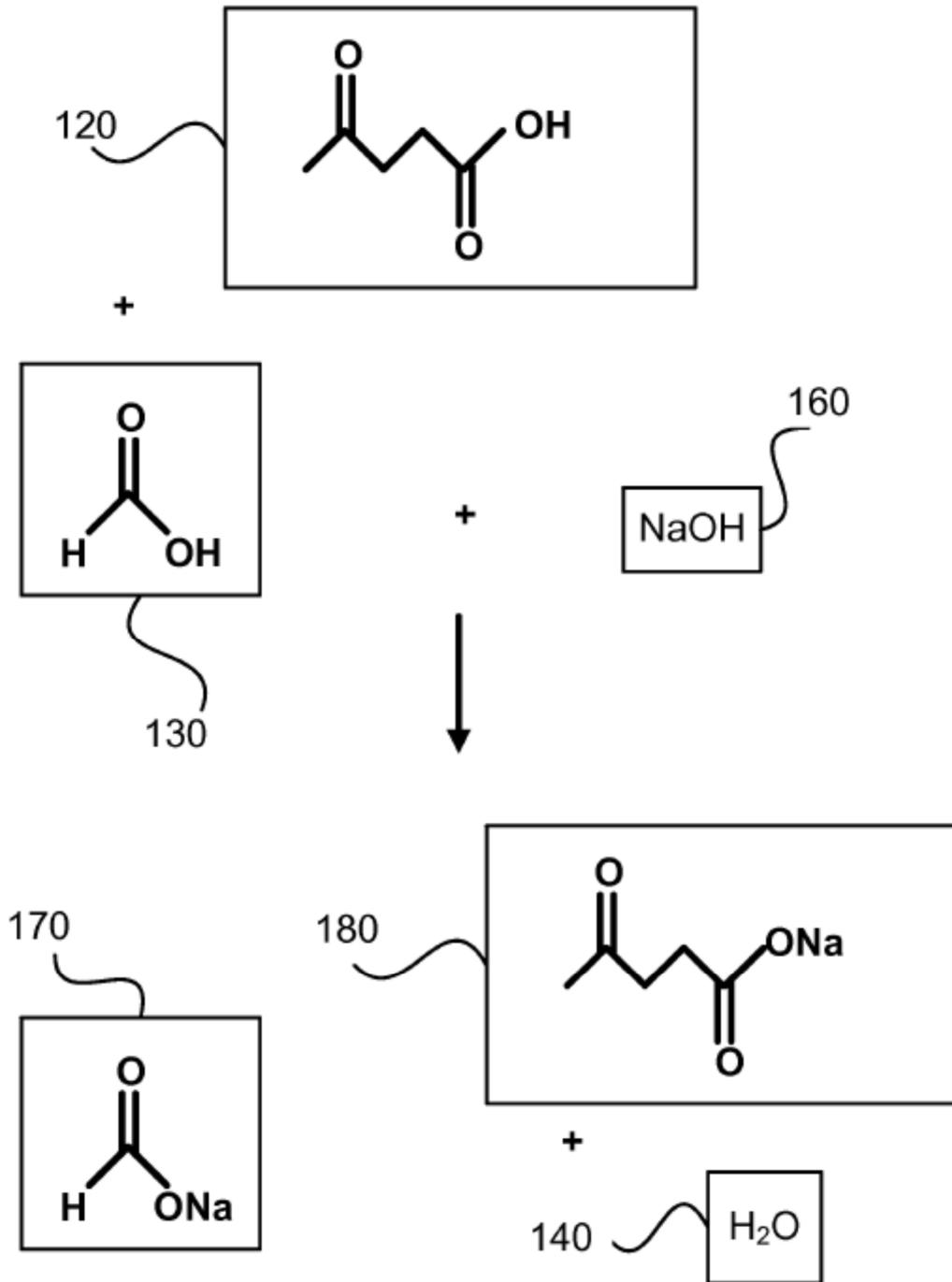


Figura 2B

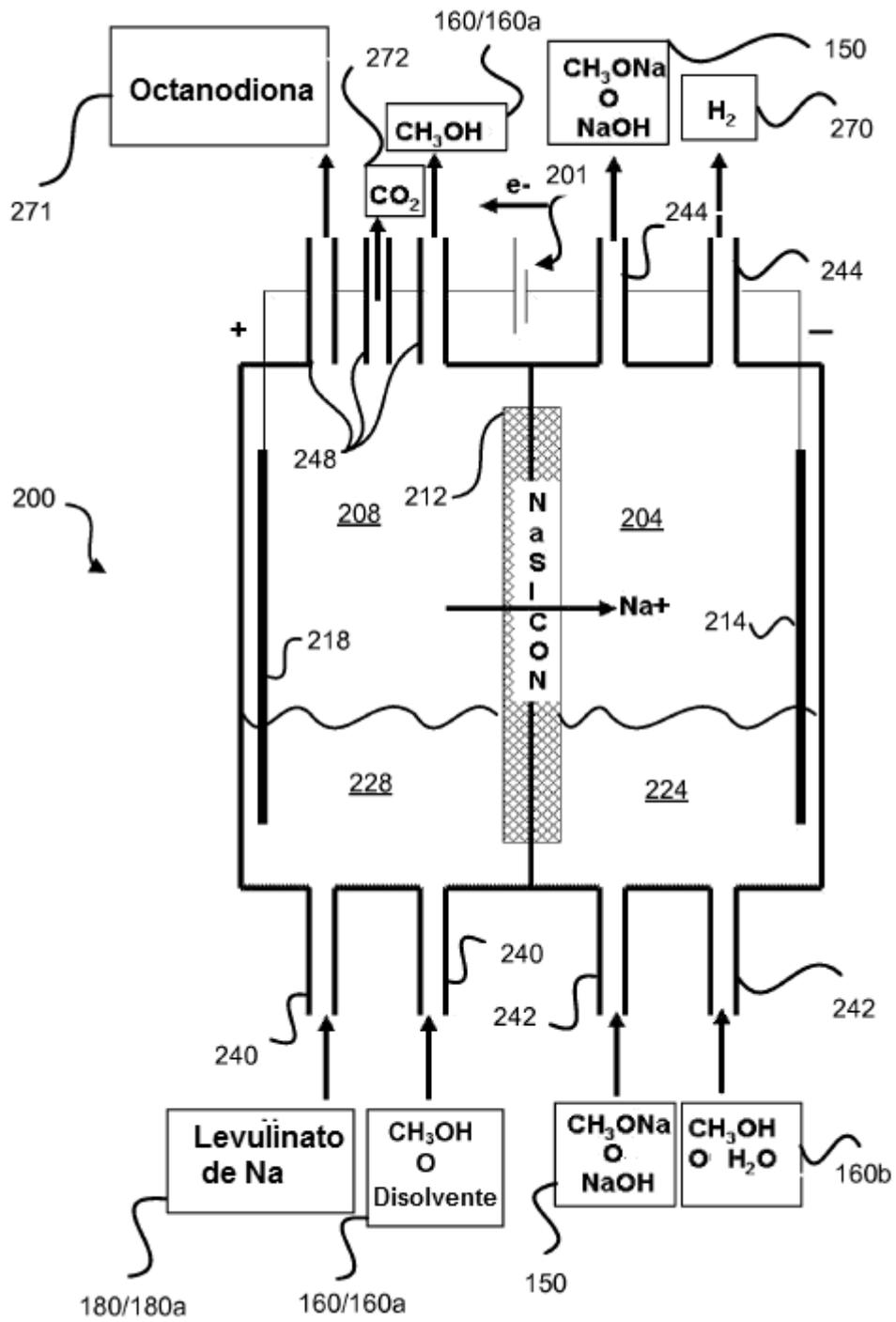


Figura 3

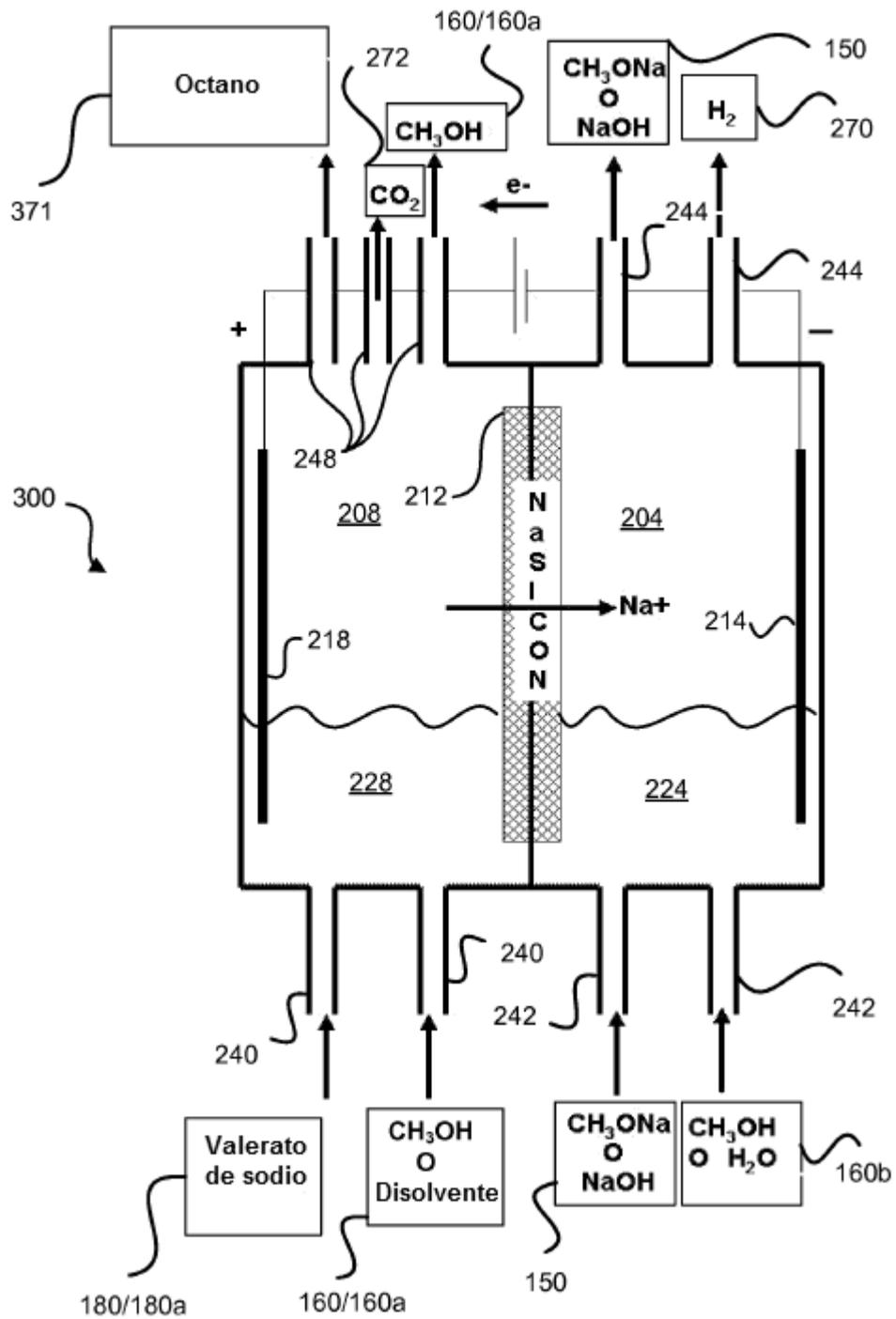


Figura 4

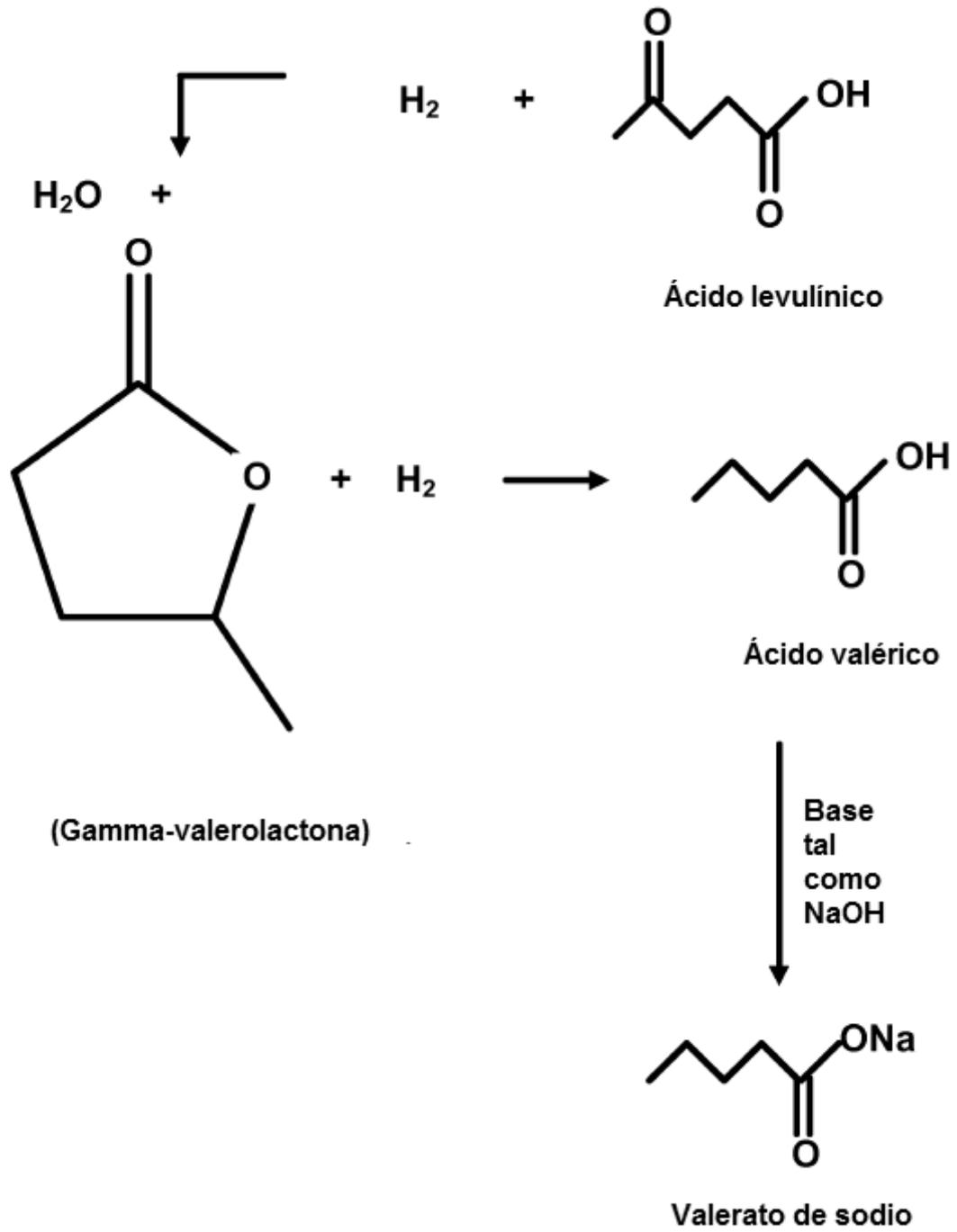


Figura 5

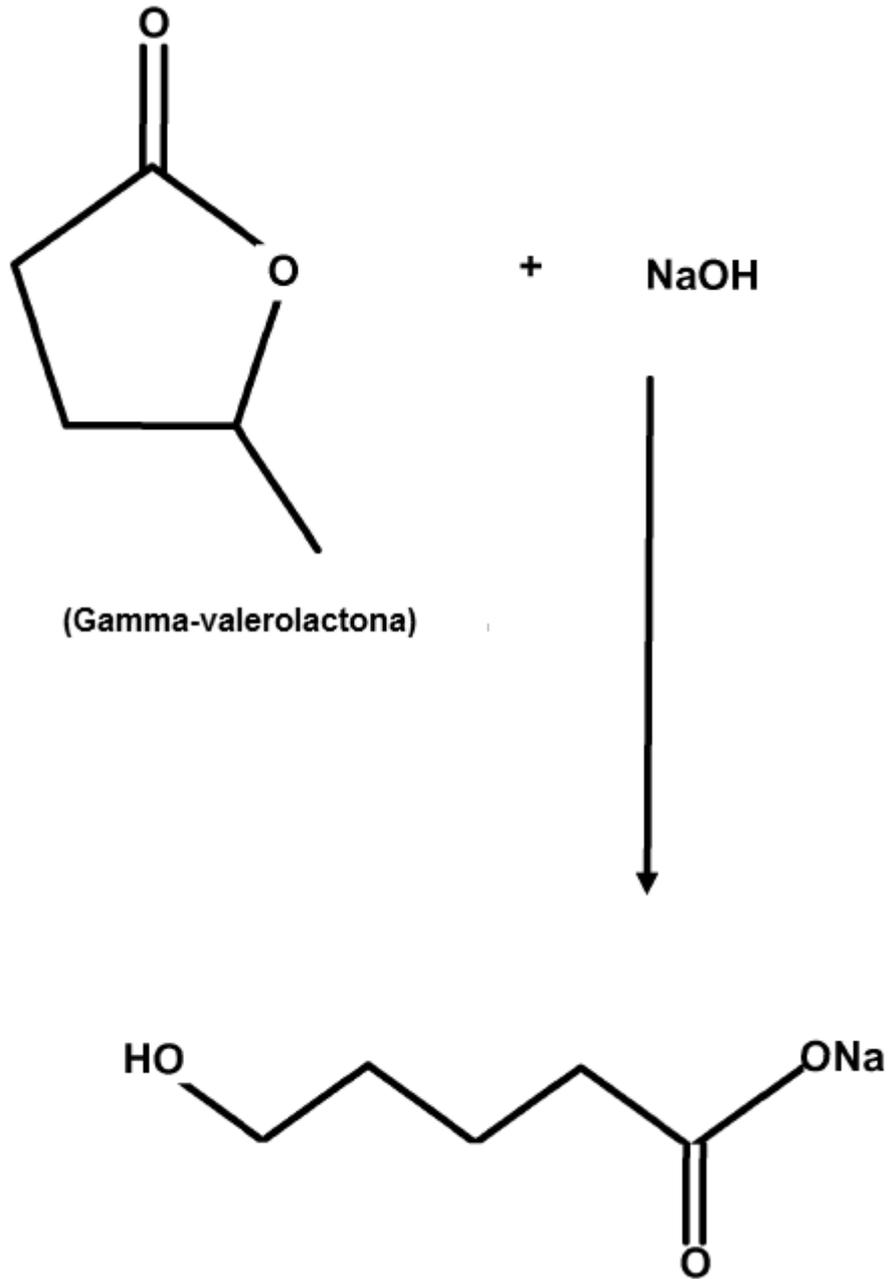


Figura 6A

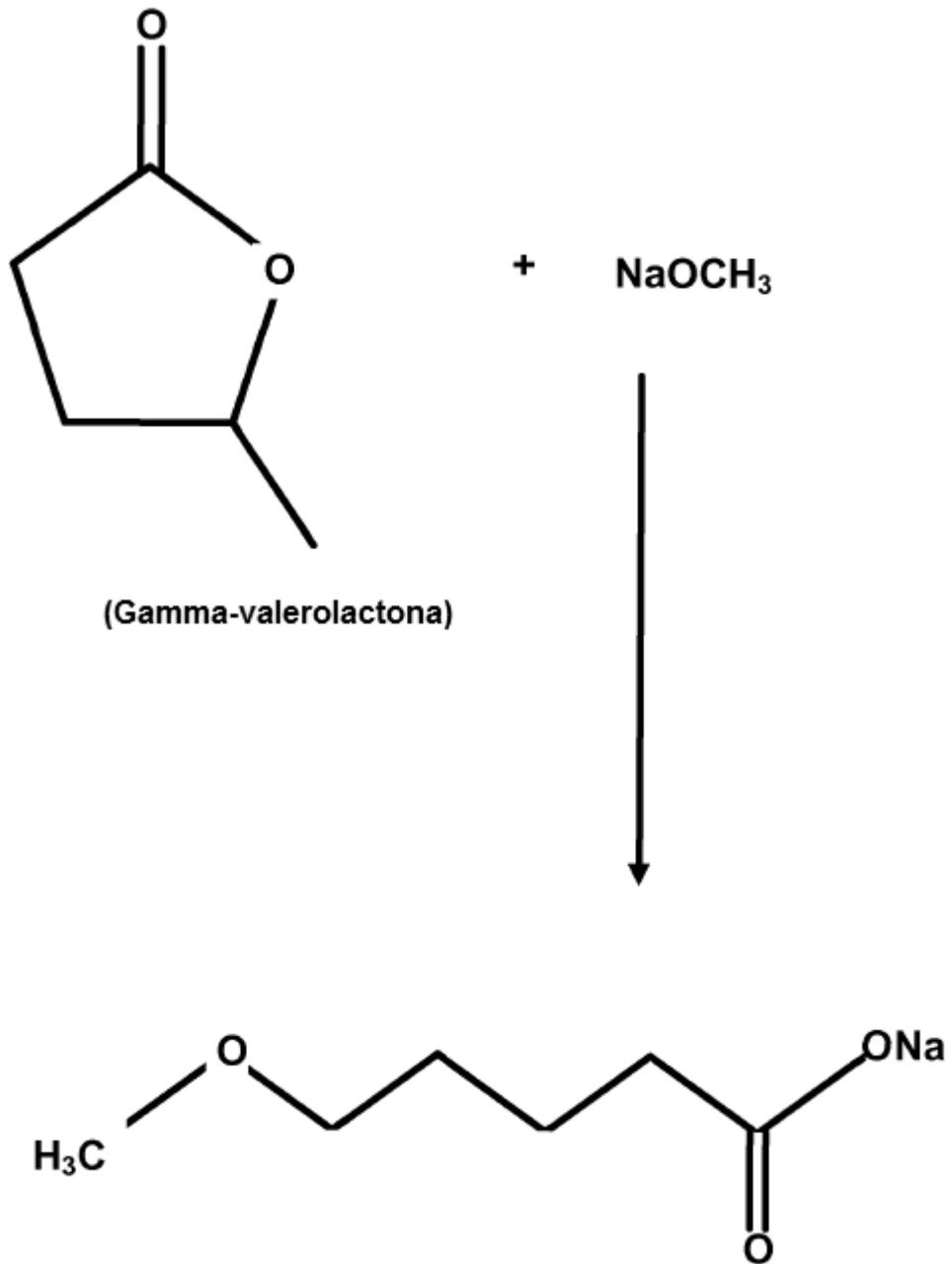
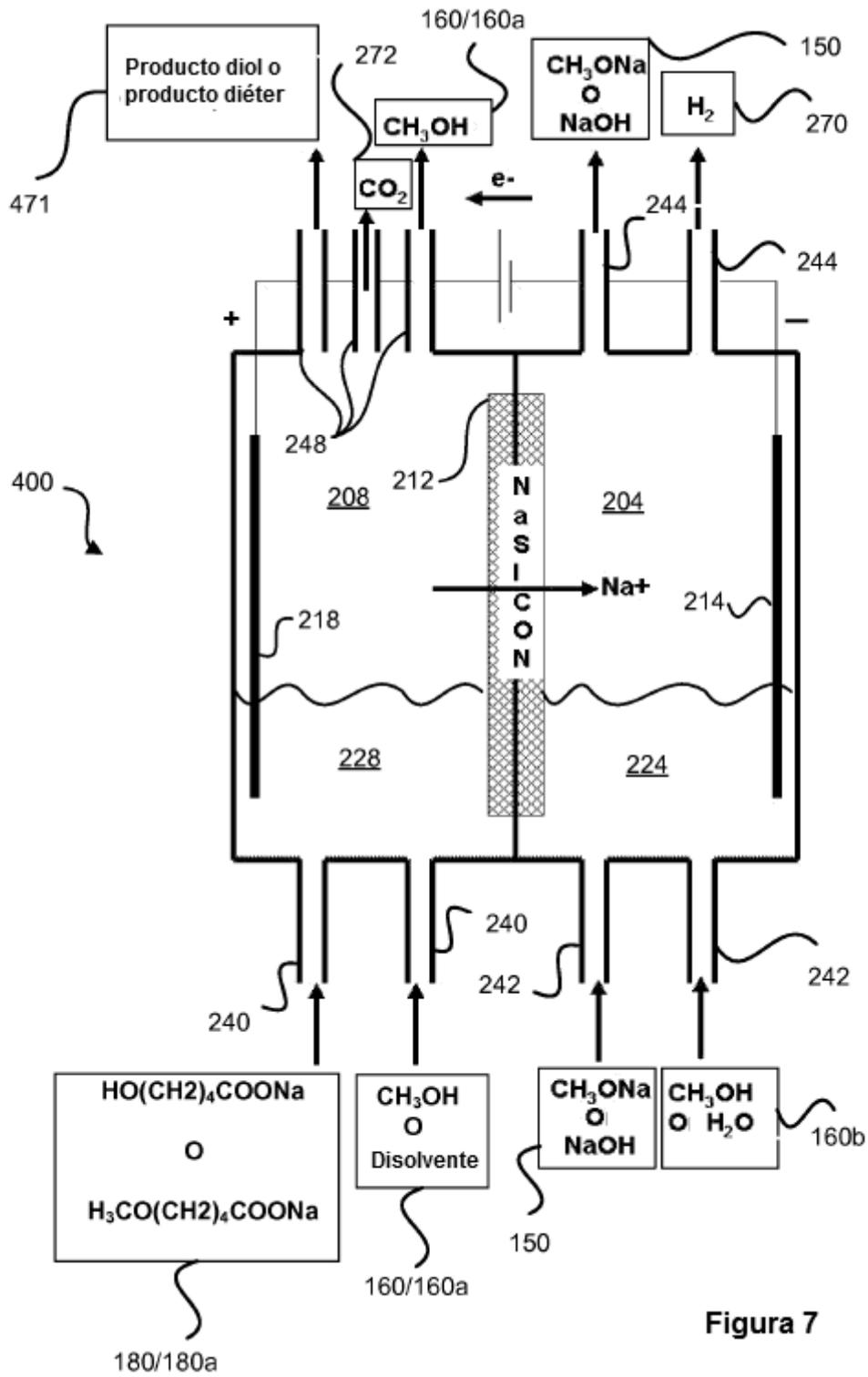


Figura 6B



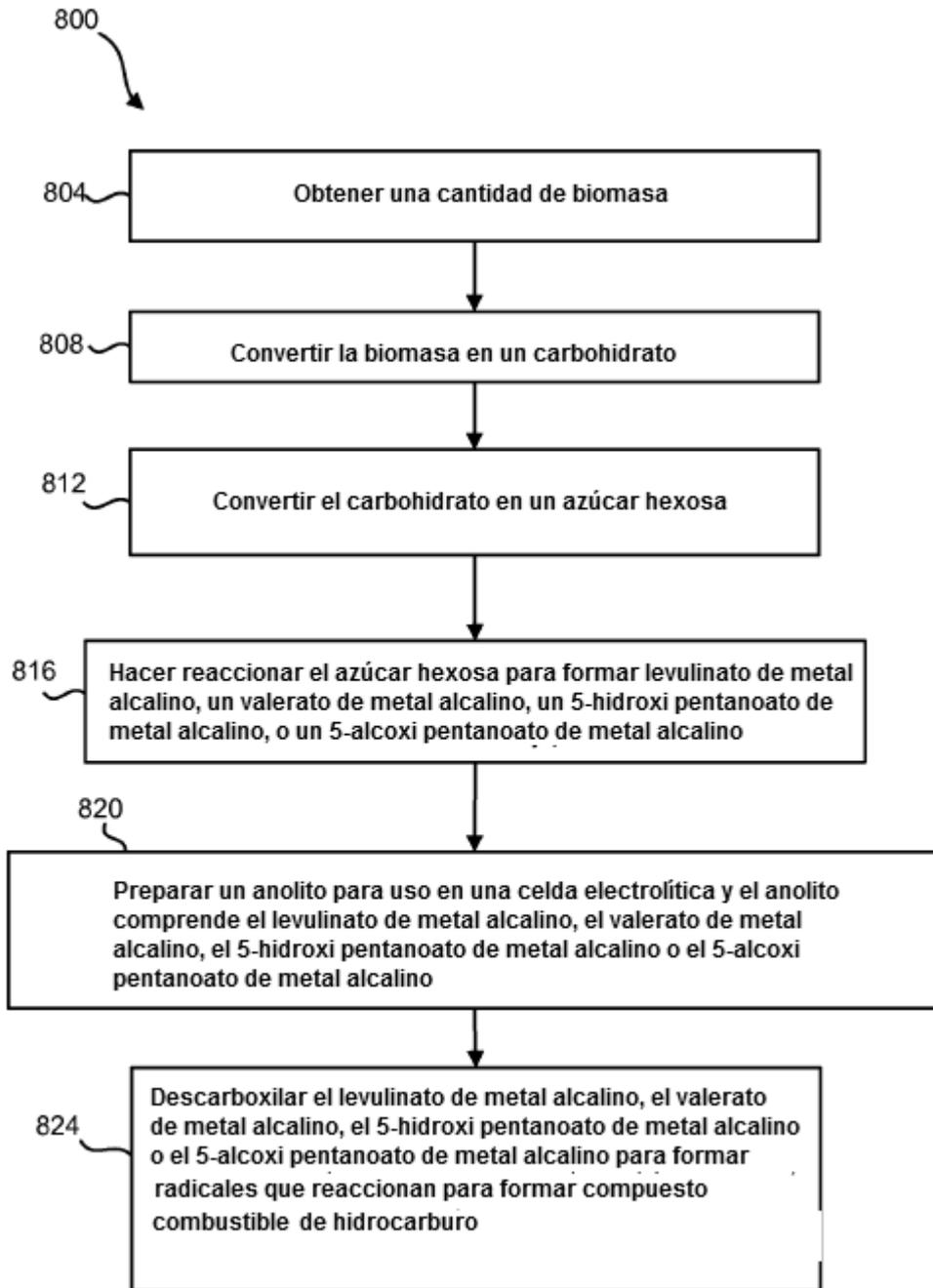


Figura 8

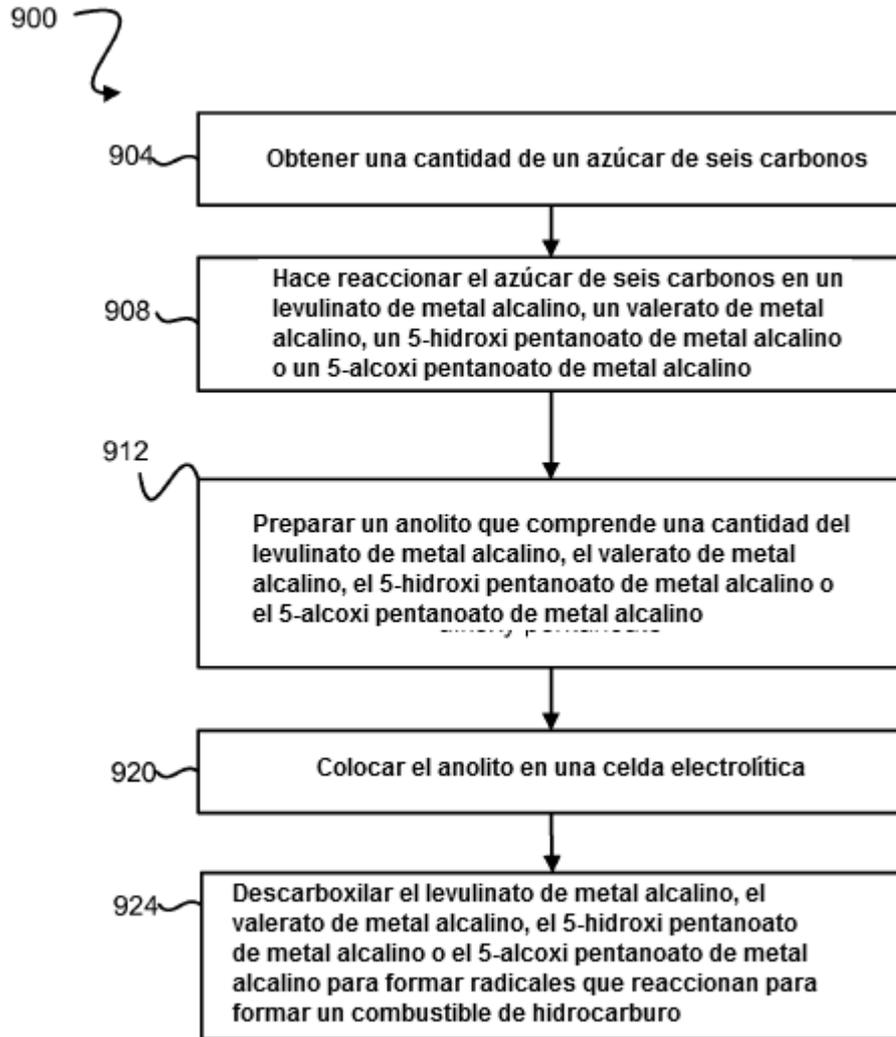


Figura 9

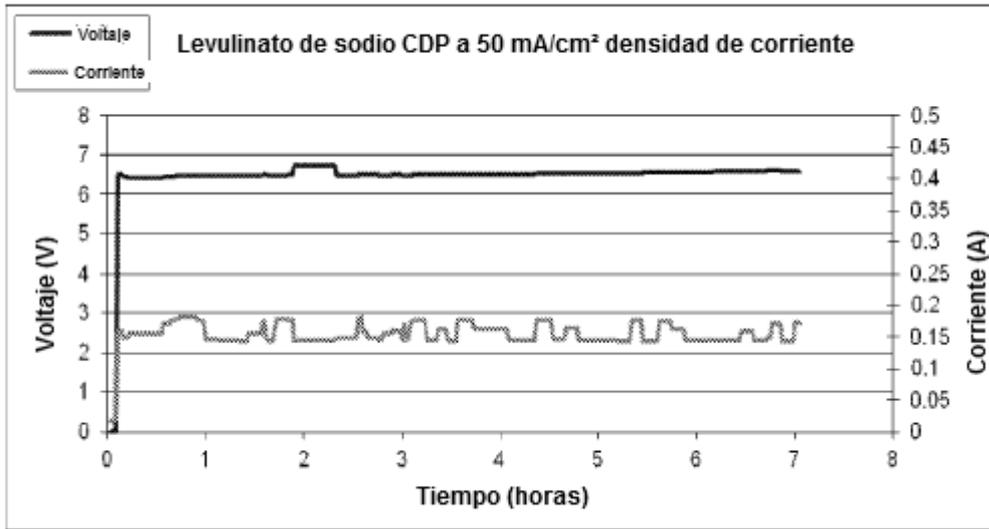


Figura 10

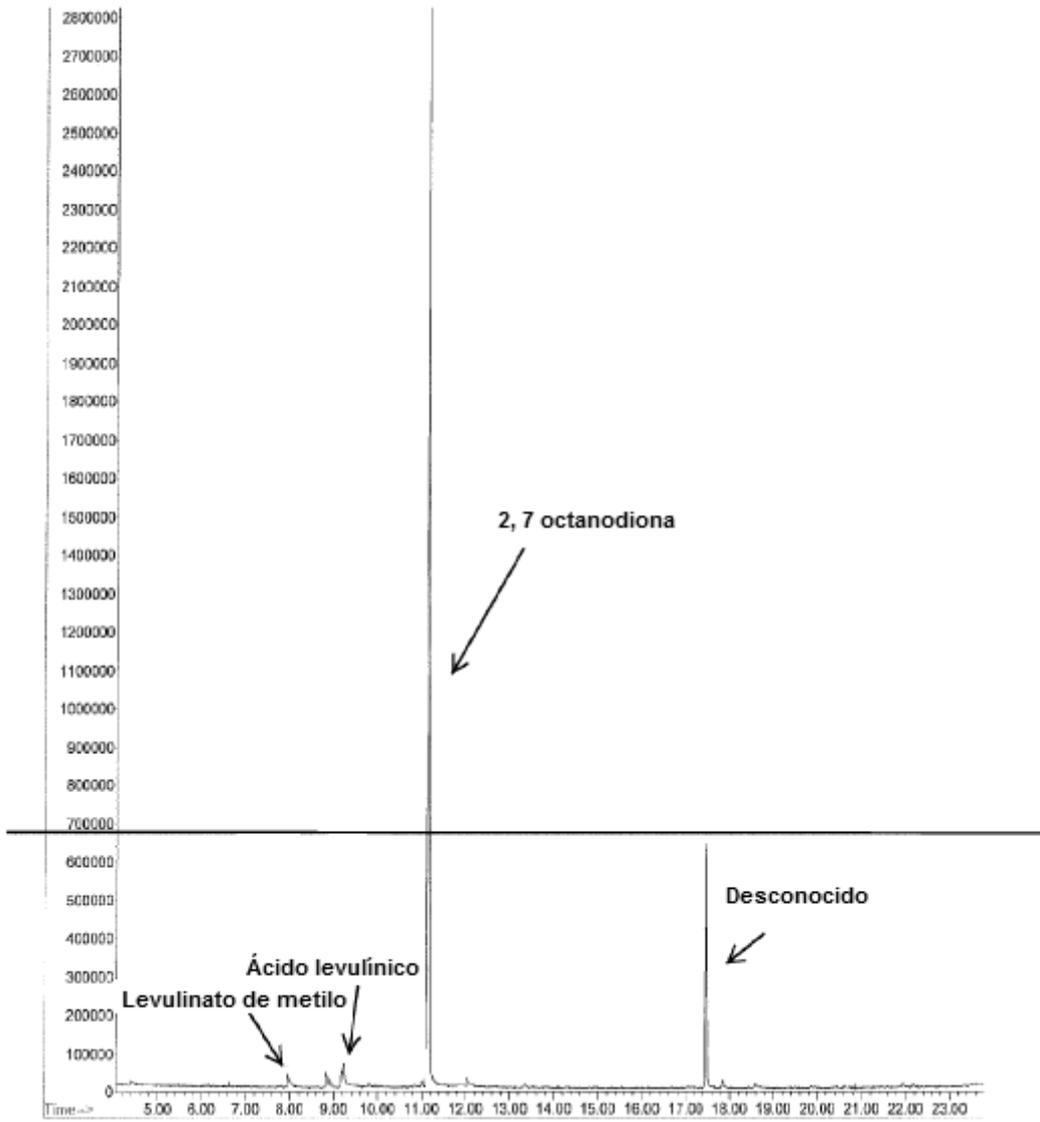


Figura 11