

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 905**

51 Int. Cl.:

C10G 1/00 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C10G 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2011 PCT/AU2011/001624**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012 WO12092644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2011 E 11855036 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2661477**

54 Título: **Procesamiento de materia orgánica**

30 Prioridad:

05.01.2011 AU 2011900020

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2020

73 Titular/es:

**LICELLA PTY LIMITED (33.3%)
Level 7, 140 Arthur Street
North Sydney, New South Wales 2060, AU;
IGNITE RESOURCES PTY LTD (33.3%) y
LICELLA FIBRE FUELS PTY LTD (33.3%)**

72 Inventor/es:

MASCHMEYER, THOMAS

74 Agente/Representante:

PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén

ES 2 738 905 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

Procesamiento de materia orgánica

5 **Campo técnico**

La invención se refiere en general al campo de la producción de combustible. Más específicamente, la invención se refiere a la producción de bioaceite a partir del procesamiento basado en aceite a alta temperatura de materia orgánica.

10

Antecedentes

15 La conversión de biomasa lignocelulósica sólida de baja densidad de energía en bioaceites líquidos de alta densidad de energía que sean estables, almacenables, bombeables y que se puedan coprocesar en refinerías casi convencionales en productos convencionales de refinería (es decir, productos combustibles sustitutivos ("drop-in")) es un objetivo principal que sustenta la producción de biocombustibles sostenibles.

20 Los enfoques existentes para la producción del biocombustible denominado de "primera generación" usan habitualmente semillas de plantas dejando el resto de la planta sin utilizar. Además de ser un desperdicio, los biocombustibles generados mediante estos procesos son los denominados oxigenados (por ejemplo, etanol, ésteres de metilo de ácidos grasos) que tienen una densidad de energía claramente inferior a la gasolina o el diésel fósiles.

25 La pirólisis (calentamiento de biomasa a temperaturas muy elevadas en un entorno atmosférico a bajo contenido de oxígeno) es un enfoque alternativo usado para convertir biomasa en bioaceites. Sin embargo, los bioaceites líquidos producidos mediante pirólisis tienen generalmente un contenido muy alto en oxígeno, dando como resultado una baja densidad de energía y un aumento de inestabilidad ("adherencia"), haciendo que sean difíciles de procesar comercialmente. Aunque la pirólisis se puede llevar a la gasificación y los gases utilizarse en la síntesis de diesel de Fischer-Tropsch para procesar los aceites de pirólisis en combustibles líquidos sustitutivos, los costes de capital implicados al hacerlo de ese modo serían significativos, lo que ha impedido una implementación generalizada hasta la fecha.

35 Se ha realizado un progreso significativo en la mejora hidrotérmica de los aceites de pirólisis (con y sin catalizadores) para producir productos de aceite más estables con un contenido de oxígeno reducido. Sin embargo, estos procesos aún adolecen de dificultades que tienen un impacto significativo en la ampliación/operación comercial incluyendo, por ejemplo, restricciones en la proporción de materia prima en las suspensiones de reacción, transferencia de calor subóptima, y separación del producto.

40 El documento de Patente US 2009/064566 desvela un método para convertir una mezcla que comprende materia prima de materia orgánica, agua y aceite en un combustible de hidrocarburo.

Sumario de la invención

45 En vista de las desventajas asociadas a las metodologías actuales, incluyendo las que se han descrito anteriormente, existe la necesidad de un proceso mejorado de producción de biocombustible.

50 Una diversidad de métodos existentes utilizan disolventes acuosos (por ejemplo, agua y/o alcoholes acuosos) a alta temperatura y presión para producir bioaceites a partir de materia orgánica. Se ha determinado inesperadamente que la adición de aceite a estos disolventes (por ejemplo, la combinación de aceite y/o agua y/o alcohol acuoso) proporciona un medio para aumentar la eficacia de producción de bioaceite.

La invención es un método para producir bioaceite, comprendiendo el método:

55 producir una suspensión que comprende materia prima de materia orgánica, agua y aceite;
tratar la suspensión en un aparato reactor a una temperatura entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 450 °C y una presión entre aproximadamente 180 bar y aproximadamente 350 bar; y
enfriar la suspensión y liberar dicha presión para proporcionar de ese modo un producto que comprende dicho bioaceite, en el que la suspensión comprende entre aproximadamente un 20 % y aproximadamente un 60 % en peso de dicho aceite.

60 En una realización de un primer aspecto, la suspensión comprende entre aproximadamente un 20 % y aproximadamente un 40 % en peso de dicha materia orgánica.

En una realización del primer aspecto, la suspensión comprende además un alcohol acuoso.

65 En una realización del primer aspecto, el alcohol acuoso es etanol o metanol.

- 5 En una realización del primer aspecto, la suspensión comprende un porcentaje en peso de dicho alcohol de: entre aproximadamente un 5 % en peso y aproximadamente un 40 % en peso, entre aproximadamente un 5 % en peso y aproximadamente un 30 % en peso, entre aproximadamente un 5 % en peso y aproximadamente un 25 % en peso, entre aproximadamente un 5 % en peso y aproximadamente un 20 % en peso, entre aproximadamente un 5 % en peso y aproximadamente un 15 % en peso, o entre aproximadamente un 5 % en peso y aproximadamente un 10 % en peso.
- 10 En una realización del primer aspecto, la materia orgánica es materia lignocelulósica.
- 15 En una realización del primer aspecto, dicho tratamiento comprende calentar y presurizar la suspensión en al menos un recipiente o cámara de dicho aparato reactor.
- 20 En una realización del primer aspecto, dicho tratamiento comprende generar vapor subcrítico o supercrítico independientemente de la suspensión y poner en contacto la suspensión con el vapor subcrítico o supercrítico en al menos un recipiente o cámara de dicho aparato reactor.
- 25 En una realización del primer aspecto, la suspensión está a temperatura y presión ambiente o casi ambiente antes de dicho contacto con el vapor subcrítico o supercrítico.
- 30 En una realización del primer aspecto, dicho tratamiento comprende: calentar la suspensión a una temperatura seleccionada entre el grupo que consiste en al menos aproximadamente 100 °C, al menos aproximadamente 150 °C, al menos aproximadamente 200 °C, al menos aproximadamente 250 °C, al menos aproximadamente 300 °C, al menos aproximadamente 350 °C, entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 250 °C, entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 400 °C, entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 400 °C, entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 350 °C, y entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 350 °C; generar vapor subcrítico o supercrítico independientemente de la suspensión; y poner en contacto la suspensión con el vapor subcrítico o supercrítico en al menos un recipiente o cámara de dicho aparato reactor. La suspensión puede presurizarse antes y/o después de dicho contacto.
- 35 En un segundo aspecto, se describe un método para producir un biocombustible, comprendiendo el método tratar materia orgánica con un disolvente basado en aceite que comprende menos de aproximadamente un 50 % en peso de agua a una temperatura entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 450 °C, y una presión entre aproximadamente 180 bar y aproximadamente 350 bar.
- 40 En un tercer aspecto, se describe un método para producir un biocombustible, comprendiendo el método tratar materia orgánica con un disolvente basado en aceite que comprende menos de aproximadamente un 50 % en peso de agua a una temperatura entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 400 °C, y una presión entre aproximadamente 100 bar y aproximadamente 300 bar.
- 45 En un cuarto aspecto, se describe un método para producir un biocombustible, comprendiendo el método tratar materia orgánica con un disolvente basado en aceite que comprende menos de aproximadamente un 50 % en peso de agua a una temperatura entre aproximadamente 200 °C y 400 °C, y dicha presión está entre aproximadamente 50 bar y aproximadamente 300 bar.
- 50 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, dicho tratamiento comprende calentar y presurizar una suspensión que comprende dicha materia orgánica en al menos un recipiente o cámara de un aparato reactor.
- 55 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, dicho tratamiento comprende poner en contacto una suspensión que comprende dicha materia orgánica con vapor subcrítico o supercrítico.
- 60 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, la suspensión está a temperatura y presión ambiente o casi ambiente antes de dicho contacto con el vapor subcrítico o supercrítico.
- 65 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, dicho tratamiento comprende: calentar una suspensión que comprende dicha materia orgánica a una temperatura seleccionada entre el grupo que consiste en al menos aproximadamente 100 °C, al menos aproximadamente 150 °C, al menos aproximadamente 200 °C, al menos aproximadamente 250 °C, al menos aproximadamente 300 °C, al menos aproximadamente 350 °C, entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 250 °C, entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 400 °C, entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 400 °C, entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 350 °C, y entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 350 °C; generar vapor subcrítico o supercrítico independientemente de la suspensión; y poner en contacto la suspensión con el vapor subcrítico o supercrítico en al menos un recipiente o cámara de dicho aparato reactor. La suspensión se puede presurizar antes y/o después de dicho contacto.

ES 2 738 905 T3

- En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, la temperatura está entre aproximadamente 300 °C y aproximadamente 380 °C, y la presión está entre aproximadamente 200 bar y aproximadamente 300 bar.
- 5 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento comprende el uso de al menos un catalizador adicional.
- En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el al menos un catalizador opcional es un catalizador básico opcional
- 10 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el catalizador básico opcional es un catalizador de hidróxido de metal alcalino o un catalizador de hidróxido de metal de transición.
- En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el catalizador básico adicional es hidróxido sódico o hidróxido potásico.
- 15 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento se lleva a cabo en condiciones de flujo continuo.
- 20 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento comprende el uso de al menos un catalizador adicional que mejora la incorporación de hidrógeno a dicha materia orgánica.
- En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el catalizador que mejora la incorporación de hidrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en catalizadores de formiato de metal alcalino, catalizadores de formiato de metal de transición, catalizadores de ácido carboxílico reactivo, catalizadores de metal de transición incluyendo sus hidruros, catalizadores de sulfuro, catalizadores de metal noble incluyendo sus hidruros, catalizadores de desplazamiento de gas de agua, y las combinaciones de los mismos.
- 25 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el catalizadores formiato sódico.
- 30 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el catalizador es una especie de hierro con valencia cero incluyendo sus hidruros, especies homogéneas de hierro con valencia cero, y especies heterogéneas de hierro con valencia cero.
- 35 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento comprende el uso de al menos un catalizador adicional que mejora la retirada de oxígeno de dicha materia orgánica.
- En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el catalizador que mejora la retirada de oxígeno de dicha materia orgánica se selecciona entre el grupo que consiste en catalizadores de formiato de metal alcalino, catalizadores de formiato de metal de transición, catalizadores de ácido carboxílico reactivo, catalizadores de metal de transición, incluyendo sus hidruros, catalizadores de sulfuro, catalizadores de metal noble, incluyendo sus hidruros, catalizadores de desplazamiento de gas de agua, y las combinaciones de los mismos.
- 40 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, la materia orgánica es materia orgánica fosilizada que tiene un contenido de carbono de al menos un 50 %, y dicho disolvente es un aceite que comprende menos de un 50 % en peso de agua.
- 45 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, la materia orgánica es materia orgánica fosilizada que tiene un contenido de carbono de al menos un 60 %, y dicho disolvente es un aceite que comprende menos de un 50 % en peso de agua.
- 50 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, la materia orgánica es lignito, la temperatura está entre aproximadamente 330 °C y aproximadamente 350 °C, y la presión está entre aproximadamente 160 bar y aproximadamente 250 bar.
- 55 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, la materia orgánica es biomasa lignocelulósica, la temperatura está entre aproximadamente 330 °C y aproximadamente 350 °C, y la presión está entre aproximadamente 160 bar y aproximadamente 250 bar.
- 60 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento es durante un período de tiempo de al menos aproximadamente 5 minutos.
- En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento es durante un período de tiempo entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 25 minutos.
- 65 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento es durante un período de tiempo entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 60 minutos.

En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento es durante un período de tiempo entre aproximadamente 10 minutos y aproximadamente 20 minutos.

5 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el tratamiento es durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos.

En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el biocombustible comprende un componente de aceite que tiene un poder calorífico bruto de más de 35 MJ/kg.

10 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el biocombustible comprende un componente de aceite que tiene un poder calorífico bruto de más de 37 MJ/kg.

15 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el biocombustible comprende un componente de aceite que tiene un poder calorífico bruto de más de 40 MJ/kg.

En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, la materia orgánica está en forma de una suspensión que comprende al menos un 30 % en peso de dicha materia orgánica.

20 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, la materia orgánica es materia orgánica que está en forma de una suspensión que comprende al menos un 40 % en peso de dicha materia orgánica.

En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, el disolvente comprende al menos aproximadamente un 30 % en peso de aceite.

25 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, el disolvente comprende al menos aproximadamente un 40 % en peso de aceite.

30 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, el disolvente comprende al menos aproximadamente un 50 % en peso de aceite.

En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, el disolvente comprende al menos aproximadamente un 60 % en peso de aceite.

35 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, el disolvente comprende al menos aproximadamente un 70 % en peso de aceite.

40 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el aceite se selecciona entre el grupo que consiste en aceite parafínico, gasóleo, petróleo crudo, aceite sintético, aceite de alquitrán, bioaceite, petróleo de esquisto, petróleo de querógeno, aceite mineral, aceite mineral blanco, y aceite aromático.

En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, el aceite se recicla del biocombustible.

45 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, dicho tratamiento proporciona un producto de biocombustible que comprende una primera fase oleosa que comprende: aceite de dicho disolvente basado en aceite y bioaceite obtenido a partir de dicha materia orgánica; una fase acuosa que comprende compuestos orgánicos disueltos; y una fase sólida que comprende un producto de carbonización calorífico.

50 En una realización del segundo, tercer y cuarto aspectos, dicho tratamiento proporciona además una fase gaseosa.

55 En una realización del cuarto aspecto, dicha refrigeración y liberación proporciona un producto de biocombustible que comprende una primera fase oleosa que comprende: aceite de dicho disolvente basado en aceite y bioaceite obtenido a partir de dicha materia orgánica; una fase acuosa que comprende compuestos orgánicos disueltos; y una fase sólida que comprende un producto de carbonización calorífico.

En una realización del primer aspecto, dicha liberación proporciona además una fase gaseosa.

60 En una realización del primero, segundo, tercer y cuarto aspectos, dicho producto de biocombustible comprende además una segunda fase oleosa que comprende aceite que es más polar que el aceite de la primera fase oleosa. En un quinto aspecto, se describe un biocombustible producido mediante el método del primer, segundo o tercer aspectos.

De acuerdo con la invención, el biocombustible es un bioaceite.

65 **Breve descripción de los dibujos**

A continuación se describirá una realización preferente, únicamente a modo de ejemplo, por referencia a los dibujos acompañantes en los que:

la **Figura 1** es un diagrama de flujo esquemático que muestra un aparato para convertir materia orgánica en bioaceite de acuerdo con una realización. Los números 1-12 **encuadrados** corresponden a las corrientes con números 1-12 mostradas en la siguiente **Tabla 1** (columna de la izquierda) que proporcionan las características de la composición de corriente a modo de ejemplo.

Tabla 1: características de composición de corriente a modo de ejemplo usando una materia prima de biomasa particular

Composición como % en peso								
corriente n.º	agua	compuestos orgánicos basados en agua	biomasa (base seca)	aceite (base seca)	aditivos	gases de reacción	cantidad (toneladas/h)	temp. (°C)
1	20	0	79	0	1	0	31,6	25
2	15	0	39,5	45	0,5	0	63,1	90,6
3	15	0	39,5	45	0,5	0	63,1	90,6
4	15	0	39,5	45	0,5	0	63,1	350
5	15	2,4	0	62,4	0,5	20	63,1	350
6	15	2,4	0	62,4	0,5	20	63,1	150
7	10	0	0	0	0	90	13,7	25
8	70,3	24,5	0	0	5,2	0	6,1	150
9	10	0	0	90	0	0	43,3	150
10	70,3	24,5	0	0	5,2	0	6,1	25
11	10	0	0	90	0	0	11,8	25
12	10	0	0	90	0	0	31,6	150
13	10	0	0	90	0	0	31,6	150

Las proporciones de reciclado de aceite se pueden ajustar, como se muestra aquí

Aceite en suspensión: biomasa 1

Selectividades de conversión (todas en base seca):

Basados en agua (Húmicos, etc.)	6 % en peso
Rendimiento de aceite (incluida fracción basada en agua utilizable) (base seca)	44 % en peso
Rendimiento de gas	50 % en peso

Para una planta con un 20 % en peso de humedad en la alimentación de biomasa:

200.000 toneladas por año totalmente secas (0 % de humedad), equivalen a

250.000 toneladas húmedas por año

Tiempo de residencia:	8 min
Producción/hora:	31,6 toneladas/h

Supuestas todas las densidades iguales a 1

Volumen del reactor:	8,4 m ³
Bioaceite (base seca) por hora:	11 toneladas/h
d. i. de la tubería	24 pulgadas
Longitud del reactor:	28,8 m

Definiciones

Como se usa en la presente solicitud, las formas en singular "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen las referencias en plural a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo. Por ejemplo, la expresión "un catalizador" también incluye una pluralidad de catalizadores.

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "que comprende" significa "que incluye". Las variaciones de la expresión "que comprende", tales como "comprender" y "comprende" tienen los significados variados de forma correspondiente. De ese modo, por ejemplo, un material "que comprende" aceite puede consistir exclusivamente en aceite o puede incluir otras sustancias adicionales.

10 Como se usa en el presente documento, las expresiones "materia orgánica" y "materiales orgánicos" tienen el mismo significado e incluyen cualquier material que comprenda carbono incluyendo materiales tanto fosilizados como no fosilizados. Algunos ejemplos no limitantes de materia orgánica incluyen biomasa, materia lignocelulósica, y materiales que contienen hidrocarburos (por ejemplo, lignito, esquisto bituminoso y turba).

15 Como se usa en el presente documento, el término "biocombustible" se refiere a un material que contiene energía obtenido a partir del procesamiento de materia orgánica. Algunos ejemplos no limitantes de biocombustibles incluyen aceites, bioaceites, productos de carbonización (conocidos de otro modo como productos equivalentes mejorados de inyección de carbón pulverizado (PCI)), productos gaseosos, biodiesel, y alcoholes (por ejemplo, etanol y butanol).

20 Como se usa en el presente documento, el término "bioaceite" se entenderá que incluye productos de aceite obtenidos a partir del procesamiento de material orgánico fosilizado (por ejemplo, carbones tales como lignito), material orgánico no fosilizado (por ejemplo, materia lignocelulósica), o mezclas de las mismas.

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 comprenda lignito, 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 uno por ciento de agua basado en el peso total del disolvente. Por lo tanto, un "disolvente acuoso" puede comprender entre un uno por ciento de agua y un cien por ciento de agua basado en el 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 uno por ciento de alcohol basado en el peso total del disolvente.

Como se usa en el presente documento, la expresión "etanol acuoso" se refiere a un disolvente que comprende al menos un uno por ciento de etanol basado en el peso total del disolvente.

40 Como se usa en el presente documento, la expresión "metanol acuoso" se refiere a un disolvente que comprende al menos un uno por ciento de metanol basado en el peso total del disolvente.

45 Como se usa en el presente documento, la expresión "disolvente basado en aceite" se refiere a un disolvente que comprende cualquier aceite adecuado, cuyos ejemplos no limitantes incluyen aceite parafínico, gasóleo, petróleo crudo, aceite sintético, aceite de alquitrán, bioaceite, petróleo de esquisto/petróleo de querógeno, aceites aromáticos (es decir, componentes de un solo anillo o múltiples anillos o las mezclas de los mismos), sustancias extraíbles de éter, sustancias extraíbles de hexano y cualquier mezcla de cualquiera de los componentes previos.

50 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 se presuriza por encima de su presión crítica (es decir, una sustancia a una temperatura y una presión por encima de su punto crítico).

55 Como se usa en el presente documento, una sustancia "subcrítica" (por ejemplo, un disolvente subcrítico) se refiere a una sustancia a una temperatura y/o una presión por debajo del punto crítico de la sustancia. Por lo tanto, una sustancia puede ser "subcrítica" a una temperatura por debajo de su punto crítico y una presión por encima de su punto crítico, a una temperatura por encima de su punto crítico y una presión por debajo de su punto crítico, o a una temperatura y una presión por debajo de su punto crítico.

60 Como se usa en el presente documento, un "catalizador adicional" es un catalizador que es suplementario a los compuestos catalíticos presentes intrínsecamente en la materia orgánica tratada de acuerdo con los métodos de la invención, los compuestos catalíticos presentes intrínsecamente en un disolvente basado en aceite usado de acuerdo con los métodos de la invención, y/o los compuestos catalíticos presentes intrínsecamente en las paredes de un aparato reactor usado para llevar a cabo los métodos de la invención.

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

Se ha de entender que el uso del término "aproximadamente" en el presente documento por referencia a un valor numérico enumerado (por ejemplo, una temperatura o presión) incluye el valor numérico enumerado y valores numéricos dentro de más o menos un diez por ciento del valor enumerado.

Se ha de entender que el uso del término "entre" en el presente documento cuando se refiere a un intervalo de valores numéricos incluye los valores numéricos en cada extremo del intervalo. Por ejemplo, un intervalo de temperatura entre 10 °C y 15 °C incluye las temperaturas 10 °C y 15 °C.

Cualquier descripción de un documento de la técnica anterior en el presente documento, o una declaración en el presente documento obtenida de o basada en ese documento, no es ninguna admisión de que el documento o la declaración obtenida sea parte del conocimiento general común de la técnica pertinente.

Descripción detallada de la invención

Los métodos actuales para la producción de bioaceite a partir de materia orgánica adolecen de una diversidad de desventajas. Generalmente, aparte del contenido alto de oxígeno y la mala estabilidad de la mayoría de los bioaceites, la necesidad de llevar a cabo reacciones de despolimerización a temperatura y presión elevadas requiere un aparato reactor (por ejemplo, reactores de flujo continuo, reactores discontinuos y similares) que introduce dificultades adicionales.

Por ejemplo, generalmente se usa agua como agente de despolimerización primario en los procesos de licuefacción hidrotérmica (por ejemplo, mejora hidrotérmica (HTU) y tecnología de reactor catalítico hidrotérmico (Cat-HTR)). El uso de agua restringe la concentración de materia orgánica (por ejemplo, biomasa lignocelulósica) que se puede usar en la materia prima en suspensión en un reactor debido al hinchamiento. Además, se requieren altos niveles de energía para calentar el agua hasta la temperatura de reacción (y mantenerla allí), dando como resultado una carbonización en el interior de las paredes del recipiente del reactor. Aunque el uso de un codisolvente adecuado tal como etanol ofrece un medio potencial para reducir la carbonización, también aumenta significativamente el coste total del proceso. El calentamiento balístico es otro método que se puede usar para minimizar la carbonización. Este proceso implica la convergencia rápida de dos corrientes separadas (una corriente de suspensión y una corriente de agua sub/supercrítica) en una cámara de calentamiento balístico. Sin embargo, el coste de la caldera supercrítica usada en el calentamiento balístico y la etapa de desionización de agua asociada tienen un efecto adverso significativo en la rentabilidad.

Una desventaja adicional de la producción de biocombustible mediante licuefacción hidrotérmica de materia orgánica es que el producto comprende por lo general múltiples capas de aceite que tienen diferentes propiedades químicas. La separación de las diferentes capas puede ser difícil y requiere recursos adicionales.

La presente invención se refiere al descubrimiento inesperado de que al menos una de las ventajas mencionadas anteriormente se puede aliviar incorporando aceite a los disolventes utilizados en los procesos de licuefacción hidrotérmica. Sin limitación a un mecanismo de acción particular, se postula que el agente de despolimerización reactiva (agua) en estos procesos despolimeriza la materia prima de materia orgánica (por ejemplo, biomasa lignocelulósica, turba, lignito y materia parda similar) por reacción con sus enlaces que contienen oxígeno en una reacción denominada habitualmente hidrólisis. El agua es también el líquido de procesamiento que transporta la materia prima a través del montaje de reactor. Usando los métodos descritos, al menos parte de este líquido de procesamiento se cambia a un aceite tal como, por ejemplo, un aceite no reactivo o un aceite reactivo (por ejemplo, compuestos aromáticos de múltiples anillos que se pueden hidrogenar reversiblemente) que puede efectuar la transferencia de hidrógeno, o una mezcla de ambos. Aunque se contempla que el líquido de procesamiento inicial ("puesta en marcha") puede contener un aceite o aceites (por ejemplo, aceite parafínico) y/o agua de fuentes externas, en operación en estado estacionario es posible hacer funcionar el proceso usando aceite producto y/o agua de proceso reciclados como medio de procesamiento (como se muestra a modo de ejemplo en la Figura 1).

Por lo tanto, se describen ciertos aspectos que se refieren a métodos para producir biocombustible por tratamiento de materia orgánica con disolventes basados en aceite a temperatura y presión aumentadas. Se describen aspectos adicionales que se refieren a productos de biocombustible generados mediante los métodos descritos en el presente documento.

Se demuestra que los métodos descritos proporcionan varias ventajas importantes. Por ejemplo, la proporción de materia prima en la suspensión usada puede ser mucho mayor dado que se previene el hinchamiento de la materia prima en la zona de baja temperatura donde se sube la presión. A su vez, esto permite un aumento de la producción y una disminución significativa del tamaño del reactor. En segundo lugar, la transferencia de calor al aceite es más sencilla reduciendo la energía requerida por la suspensión. Esto a su vez reduce la carbonización y facilita el uso de intercambiadores de calor más pequeños.

Además, el producto de la licuefacción está situado en la capa de aceite y se puede separar fácilmente mediante centrifugación, eliminando la necesidad de evaporar grandes cantidades de agua. La capa de aceite también puede

retirar especies intermedias de la fase acuosa, influyendo en el equilibrio, haciendo posible de ese modo ajustar la reacción hacia la producción de más bioaceite/más bioaceites desoxigenados.

- 5 En general, los métodos descritos facilitan el uso de una planta mucho más pequeña en términos de intercambiadores de calor, tamaño del reactor y/o tren de separación de producto (proporcionando de ese modo ahorros considerables en gastos de capitalización y/o gastos de operación).

Materia orgánica

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

- 15 No existe ninguna limitación en lo que respecta al tipo particular de materia orgánica utilizada en los métodos de la invención, aunque se contempla que ciertas formas de materia orgánica (por ejemplo, materia orgánica fosilizada) pueden ser más adecuadas que otras.

- 20 La materia orgánica utilizada en los métodos de la invención puede comprender materia orgánica de origen natural (por ejemplo, biomasa lignocelulósica o materiales combustibles fósiles que incluyen lignito, esquisto bituminoso, turba y similar) y/o materiales orgánicos sintéticos (por ejemplo, cauchos sintéticos, plásticos, náilon y similares). La materia orgánica utilizada en los métodos de la invención puede comprender materia orgánica fosilizada (por ejemplo, lignito) y/o materia orgánica no fosilizada (por ejemplo, materia lignocelulósica). En el caso de que se utilice en más de un tipo (es decir, una mezcla) de materia orgánica, no existe ninguna limitación en lo que respecta a la proporción particular de los diferentes componentes de la materia orgánica.

- 25 En algunas realizaciones preferentes, la materia orgánica utilizada en los métodos de la invención comprende materia orgánica fosilizada. "Materia orgánica fosilizada", como se contempla en el presente documento, incluye cualquier material orgánico que se haya sometido a presión y temperatura geotérmicas durante un período de tiempo suficiente para retirar el agua y concentrar el carbono a niveles significativos.

- 30 Por ejemplo, la materia orgánica fosilizada puede comprender más de aproximadamente un 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % o 95 % en peso de carbono. Preferentemente, la materia orgánica fosilizada puede comprender más de aproximadamente un 50 % en peso de carbono, más de aproximadamente un 60 % en peso de carbono, o más de aproximadamente un 70 % en peso de carbono. Algunos ejemplos no limitantes de tales materiales incluyen carbones (por ejemplo, carbones subbituminosos; lignito (es decir, carbón pardo), carbón de coque, alquitrán de hulla, derivados del alquitrán de hulla, carbón de hulla), coques (por ejemplo, coque de alta temperatura, coque de fundición, coque de temperatura media y baja, coque de brea, coque de petróleo, coque de horno de coque, polvo de coque, coque de gas, coque de lignito, semicoque), turba (por ejemplo, turba molida, turba de pradera), querógeno, arenas de alquitrán, esquisto bituminoso, alquitrán bituminoso, asfalto, asfaltenos, betún natural, arenas bituminosas, o cualquier combinación de los mismos.

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

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

- 45 Además, o alternativamente, la materia lignocelulósica puede ser una planta fibrosa o un componente de la misma. Algunos ejemplos no limitantes de plantas fibrosas (o componentes de las mismas) incluyen gramíneas (por ejemplo, pasto), recortes de pasto, lino, mazorcas de maíz, rastrojos de maíz, caña, bambú, bagazo, cáñamo, sisal, yute, cannibas, cáñamo, paja, paja de trigo, abacá, planta de algodón, kenaf, cascarillas de arroz, y pelo de coco.

- 50 Además, o alternativamente, la materia lignocelulósica se puede obtener de una fuente agrícola. Algunos ejemplos no limitantes de materia lignocelulósica de fuentes agrícolas incluyen cultivos agrícolas, residuos de cultivos agrícolas, y desechos de instalaciones de procesamiento de grano (por ejemplo, cascarillas de trigo/avena, restos de maíz, etc.). En general, la materia lignocelulósica de fuentes agrícolas puede incluir maderas duras, maderas blandas, tallos de maderas duras, tallos de maderas blandas, cáscaras de nueces, ramas, arbustos, cañas, maíz, rastrojos de maíz, hojuelas de maíz, cultivos energéticos, bosques, frutas, flores, granos, hierbas, cultivos herbáceos, paja de trigo, césped, sauces, bagazo de caña de azúcar, pelos de semilla de algodón, hojas, corteza, agujas, troncos, raíces, brotes, cultivos leñosos de rotación corta, arbustos, pastos varilla, árboles, viñas, estiércol de ganado, y residuos de cerdos.

Además, o alternativamente, la materia lignocelulósica se puede obtener de bosques comerciales o vírgenes (por ejemplo, árboles, árboles jóvenes, residuos forestales o de procesamiento de la madera, desechos de madera tales como ramas, hojas, cortezas, troncos, raíces, hojas y productos obtenidos del procesamiento de tales materiales, corrientes de residuos o productos secundarios de productos de madera, descartes y recortes de aserraderos y fábricas de papel, serrín, y tableros de partículas).

Además, o alternativamente, la materia lignocelulósica se puede obtener de productos y subproductos industriales. Algunos ejemplos no limitantes incluyen materiales relacionados con la madera y desechos de madera y productos industriales (por ejemplo, pulpa, papel (por ejemplo, papel de periódico), lodos de fabricación de papel, cartón, productos textiles y telas, dextrano, y rayón).

Se ha de entender que el material orgánico usado en los métodos de la invención 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 específica de la materia lignocelulósica.

Únicamente a modo de ejemplo, la proporción de hemicelulosa en una planta leñosa o fibrosa usada en los métodos de la invención puede estar entre aproximadamente un 15 % y aproximadamente un 40 %, la proporción de celulosa puede estar entre aproximadamente un 30 % y aproximadamente un 60 %, y la proporción de lignina puede estar entre aproximadamente un 5 % y aproximadamente un 40 %. Preferentemente, la proporción de hemicelulosa en la planta leñosa o fibrosa puede estar entre aproximadamente un 23 % y aproximadamente un 32 %, la proporción de celulosa puede estar entre aproximadamente un 38 % y aproximadamente un 50 %, y la proporción de lignina puede estar entre aproximadamente un 15 % y aproximadamente un 25 %.

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

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

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

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

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

El destinatario experto reconocerá que los métodos descritos en el presente documento no están limitados por las proporciones relativas de lignina, hemicelulosa y celulosa en una fuente dada de materia lignocelulósica.

En ciertas realizaciones de la invención, se puede utilizar una mezcla de material orgánico que comprende lignito (carbón pardo) y materia lignocelulósica en los métodos de la invención. La materia lignocelulósica de la mezcla puede comprender, por ejemplo, material de planta leñosa y/o material de planta fibrosa. La proporción de lignito en la mezcla puede ser mayor de aproximadamente un 20 %, 40 %, 60 % o 80 %. Alternativamente, la proporción de materia lignocelulósica en la mezcla puede ser mayor de aproximadamente un 20 %, 40 %, 60 % o 80 %.

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

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

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

La materia orgánica utilizada en los métodos de la invención puede comprender residuos que contienen carbono tales como lodos, estiércol, o materiales residuales del hogar o industriales.

Pretratamiento de la materia orgánica

5 La materia orgánica utilizada en los métodos de la invención se puede pretratar opcionalmente antes de llevar a cabo la conversión de la materia en biocombustible.

10 Se reconocerá que no existen requisitos estrictos para llevar a cabo una etapa de pretratamiento cuando se usan los métodos de la invención. Por ejemplo, puede no requerirse el pretratamiento de la materia orgánica si esta se obtiene en forma de líquido o en forma de material particulado. Sin embargo, se contempla que en numerosos 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.

15 En general, el pretratamiento se puede usar para descomponer la estructura física y/o química de la materia orgánica haciéndola más accesible a diversos reactivos utilizados en los métodos de la invención (por ejemplo, disolvente basado en aceite, catalizadores y similares) y/o otros parámetros de reacción (calor y presión). En ciertas realizaciones, el pretratamiento de la materia orgánica se puede llevar a cabo 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 se puede llevar a cabo usando un aparato tal como, por ejemplo, una extrusora, un recipiente presurizado, o un reactor discontinuo.

20 El pretratamiento de la materia orgánica puede comprender métodos físicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen tratamiento de machacado, astillado, despedazado, molienda (por ejemplo, molienda vibratoria con bolas), compresión/expansión, agitación, y/o tratamiento de campo eléctrico pulsante (PEF).

25 Además, o alternativamente, el pretratamiento de la materia orgánica puede comprender métodos fisicoquímicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen pirólisis, explosión de vapor, explosión de fibra de amoníaco (AFEX), percolación de reciclado de amoníaco (ARP), y/o explosión de dióxido de carbono. El pretratamiento con explosión de vapor puede implicar además la agitación de la materia orgánica.

30 Además, o alternativamente, el pretratamiento de la materia orgánica puede comprender métodos químicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen ozonólisis, hidrólisis ácida (por ejemplo hidrólisis ácida diluida 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, la biodegradación de la lignina catalizada por la enzima peroxidasa en presencia de H_2O_2), y/o el método de organosolvatación (es decir, el uso de una mezcla de disolventes orgánicos con catalizador de ácido inorgánico tal como H_2SO_4 y/o HCl para romper los enlaces lignina-hemicelulosa).

35 Además, o alternativamente, el pretratamiento de la materia orgánica puede comprender métodos biológicos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen la adición de microorganismos (por ejemplo, hongos de putrefacción) capaces de degradar/descomponer diversos componentes de la materia orgánica.

40 En algunas realizaciones, la materia orgánica usada en los métodos de la invención es materia lignocelulósica sometida a una etapa de pretratamiento opcional en la que se extrae la hemicelulosa. Por lo tanto, la mayoría de la hemicelulosa (o, de hecho, la totalidad de la hemicelulosa) se puede extraer de la materia lignocelulósica y el material restante (que contiene principalmente celulosa y lignina) usar para producir un biocombustible mediante los métodos de la invención. Sin embargo, se ha de entender que este pretratamiento es opcional y no existen requisitos para separar la hemicelulosa de la materia lignocelulósica cuando se llevan a cabo los métodos de la invención. Los métodos adecuados para la separación de hemicelulosa de la materia lignocelulósica se describen, por ejemplo, en la publicación PCT número WO/2010/034055.

45 Por ejemplo, la hemicelulosa se puede extraer de la materia lignocelulósica sometiendo una suspensión que comprende la materia lignocelulósica (por ejemplo, con un 5 %-15 % p/v de concentración de sólidos) a tratamiento con un ácido acuoso suave (por ejemplo, pH 6,5-6,9) a una temperatura entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 250 °C, una presión de reacción entre aproximadamente 2 y aproximadamente 50 atmósferas, durante entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20 minutos. El componente de hemicelulosa solubilizado se puede separar de la materia sólida remanente (que contiene principalmente celulosa y lignina) usando cualquier medio adecuado (por ejemplo, mediante el uso de un filtro dimensionado de forma apropiada). La materia sólida remanente se puede usar directamente en los métodos de la invención o mezclar alternativamente con una o más de otras formas de materia orgánica (por ejemplo, lignito) para su uso en los métodos de la invención.

Características de la suspensión

50 La materia orgánica utilizada de acuerdo con los métodos de la presente invención se trata preferentemente en forma de una suspensión. La suspensión se puede generar, por ejemplo, generando una forma particulada de la materia orgánica (por ejemplo mediante métodos físicos tales como a los que se hecho referencia anteriormente y/o

mediante otros medios) y mezclar con un líquido apropiado (por ejemplo, un disolvente acuoso y/o un aceite).

Componente de aceite

5 La suspensión comprende materia orgánica mezclada con un disolvente basado en aceite. El aceite puede ser cualquier aceite adecuado, cuyos ejemplos no limitantes incluyen aceite parafínico, gasóleo, petróleo crudo, aceite sintético, queroseno, bioaceite, petróleo de esquisto/petróleo de querógeno, aceites aromáticos (es decir, componentes de anillo individual o múltiples anillos o mezclas de los mismos), extraíbles de éter, extraíbles de hexano y cualquier mezcla de cualquiera de los componentes previos. El aceite se puede incorporar a la mezcla de suspensión en cualquier punto antes de que se alcance la temperatura y/o presión de reacción objetivo. Por ejemplo, el aceite se puede añadir a la suspensión en un tanque de mezcla de suspensión como se muestra en la **Figura 1**. Además, o alternativamente, el aceite se puede añadir a una suspensión en ruta a un reactor y/o durante el calentamiento/presurización de la suspensión.

15 En realizaciones particularmente preferentes, el aceite es un bioaceite reciclado del producto del proceso. Por ejemplo, una parte del bioaceite producido se puede retirar como una corriente lateral y reciclarse a la suspensión.

20 La suspensión comprende entre un 20 % y un 60 % en peso de aceite. Por ejemplo, la suspensión puede comprender más de aproximadamente un 20, 30, 40 o 50 % en peso de aceite. Alternativamente, la suspensión puede comprender menos de aproximadamente un 60, 50, 40 o 30 % en peso de aceite.

25 En algunas realizaciones preferentes, la suspensión comprende entre aproximadamente un 40 % en peso y aproximadamente un 50 % en peso de aceite. En otras realizaciones preferentes, la suspensión comprende aproximadamente un 45 % en peso de aceite.

En otras realizaciones preferentes, la suspensión comprende una proporción de materia prima con respecto a aceite de 0,5-1,2:1. El aceite puede ser aceite parafínico.

Componente de materia orgánica

30 En ciertas realizaciones, la concentración de materia sólida en la suspensión puede ser menos de aproximadamente un 85 % en peso, menos de aproximadamente un 75 % en peso, o menos de aproximadamente un 50 % en peso. Alternativamente, la concentración de materia sólida puede ser más de aproximadamente un 10 % en peso, más de aproximadamente un 20 % en peso, más de aproximadamente un 30 % en peso, más de aproximadamente un 40 % en peso, más de aproximadamente un 50 % en peso, o más de aproximadamente un 60 % en peso. En algunas realizaciones preferentes, la suspensión comprende entre aproximadamente un 35 % en peso y aproximadamente un 45 % en peso de aceite. En otras realizaciones preferentes, la suspensión comprende aproximadamente un 40 % en peso de aceite o un 39,5 % en peso de aceite.

40 El tamaño de partícula óptimo de los componentes sólidos y la concentración óptima de sólidos en la suspensión pueden depender de factores tales como, por ejemplo, la capacidad de transferencia de calor de la materia orgánica utilizada (es decir, la velocidad a la que se puede transferir calor en y a través de las partículas individuales), las propiedades reológicas deseadas de la suspensión y/o la compatibilidad de la suspensión con el componente o componentes de un aparato dado con el que se pueden llevar a cabo los métodos de la invención (por ejemplo, tubería de reactor). El tamaño de partícula óptimo y la concentración de componentes sólidos en una suspensión usada para los métodos de la invención se pueden determinar fácilmente por la persona experta en la materia usando técnicas convencionales. Por ejemplo, se puede generar una serie de suspensiones, comprendiendo cada muestra de la serie diferentes tamaños de partícula y/o diferentes concentraciones de componentes sólidos comparadas entre sí. A continuación, cada suspensión se puede tratar de acuerdo con los métodos de la invención con un conjunto conservado de condiciones de reacción. El tamaño de partícula óptimo y/o la concentración de componentes sólidos se pueden determinar a continuación tras análisis y comparación de los productos generados para cada suspensión usando técnicas convencionales en la técnica.

55 En ciertas realizaciones, el tamaño de partícula de los componentes sólidos en la suspensión puede estar 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. Alternativamente, 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, el tamaño de partícula está 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, o entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 1000 micrómetros. En otras realizaciones, el tamaño de partícula está 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.

Componente de agua

5 En ciertas realizaciones, la concentración de agua en la suspensión puede ser superior a aproximadamente un 80 % en peso, superior a aproximadamente un 85 % en peso, o superior a aproximadamente un 90 % en peso. Por lo tanto, la concentración de agua puede ser superior a aproximadamente un 75 % en peso, superior a aproximadamente un 70 % en peso, superior a aproximadamente un 60 % en peso, superior a aproximadamente un 50 % en peso, superior a aproximadamente un 40 % en peso, o superior a aproximadamente un 30 % en peso. En algunas realizaciones, la concentración de agua está entre aproximadamente un 90 % en peso y aproximadamente un 95 % en peso.

15 En algunas realizaciones preferentes, la suspensión comprende entre aproximadamente un 10 % en peso y aproximadamente un 30 % en peso de agua. En otras realizaciones preferentes, la suspensión comprende aproximadamente un 20 % en peso de aceite o aproximadamente un 15 % en peso de agua.

En realizaciones particularmente preferentes, el agua se recicla del producto del proceso. Por ejemplo, se puede retirar una parte del agua presente después de la finalización de la reacción como una corriente lateral y reciclarse a la suspensión.

20 *Componente de alcohol acuoso*

25 En ciertas realizaciones, la suspensión puede contener uno o más alcoholes acuosos diferentes. Sin embargo, se enfatiza que la inclusión de alcohol es opcional en lugar de un requisito. Por ejemplo, puede ser adecuado o preferente usar un alcohol acuoso como disolvente cuando la materia orgánica usada en el método consiste en o comprende una cantidad significativa de material lignocelulósico y/o otros materiales tales como caucho y plásticos debido a los enlaces químicos más fuertes en estos tipos de materia orgánica.

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

35 La suspensión puede comprender más de aproximadamente un 5 % en peso, un 10 % en peso, un 15 % en peso, un 20 % en peso, un 25 % en peso, un 30 % en peso, un 35 % en peso, un 40 % en peso, un 45 % en peso o un 50 % en peso de alcohol del alcohol acuoso.

En ciertas realizaciones, el disolvente comprende una mezcla de dos o más alcoholes acuosos. Preferentemente, el alcohol es etanol, metanol o una mezcla de los mismos.

40 *Catalizadores*

45 De acuerdo con los métodos descritos, se puede tratar materia orgánica con un disolvente que contiene aceite en condiciones de temperatura y presión aumentadas para producir un producto de biocombustible. El tratamiento se puede mejorar con el uso de uno o más catalizadores adicionales. Aunque algunos catalizadores pueden ser un componente intrínseco de la materia orgánica (por ejemplo, minerales), el disolvente (por ejemplo, iones hidronio-hidróxido del agua, un compuesto o compuestos en el aceite), y/o las paredes del recipiente de un aparato reactor en el que se puede tratar la materia orgánica (por ejemplo, metales de transición/nobles), la invención puede contemplar el uso de un catalizador o catalizadores adicionales para mejorar la producción del biocombustible a partir del material orgánico.

50 Por lo tanto, ciertas realizaciones se refieren a la producción de biocombustible a partir de materia orgánica mediante el tratamiento con un disolvente que contiene aceite en condiciones de temperatura y presión aumentadas en presencia de al menos un catalizador adicional. Por "catalizador adicional" se ha de entender que el catalizador es suplementario a los compuestos catalíticos presentes intrínsecamente en la materia orgánica, el disolvente que contiene aceite y/o las paredes de un aparato reactor.

55 Por ejemplo, una realización en la que se trata una materia prima (únicamente) con un disolvente basado en aceite en condiciones de temperatura y presión aumentadas en un aparato reactor no se consideraría que utiliza un "catalizador adicional".

60 Por el contrario, una realización en la que se trata una materia prima con un disolvente basado en aceite en presencia de un catalizador básico suplementario (por ejemplo, hidróxido sódico) en condiciones de temperatura y presión aumentadas en un aparato reactor se consideraría que utiliza un "catalizador adicional".

65 Aunque el uso de un catalizador o catalizadores adicionales puede ser ventajoso en ciertas circunstancias, el destinatario experto reconocerá que los métodos descritos se pueden llevar a cabo sin usarlos.

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 descritos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen catalizadores básicos, catalizadores ácidos, catalizadores de hidróxido de metal alcalino, catalizadores de hidróxido de metal de transición, catalizadores de formiato de metal alcalino, catalizadores de formiato de metal de transición, catalizadores de ácido carboxílico reactivo, catalizadores de metal de transición, catalizadores de sulfuro, catalizadores de metal noble, catalizadores de desplazamiento de gas de agua, y las combinaciones de los mismos. Se describen catalizadores adecuados, por ejemplo, en el documento de solicitud de patente provisional Australiana con número 2010901473 titulado "Methods for biofuel production".

La cantidad óptima de un catalizador adicional usado en los métodos descritos 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, en disolvente utilizado, la temperatura y presión específicas empleadas durante la reacción, el tipo de catalizador y las propiedades deseadas del producto de biocombustible. Siguiendo los métodos descritos, el experto en la materia puede determinar la cantidad óptima de un catalizador adicional usado sin esfuerzo inventivo.

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

En general, el catalizador se puede usar para crear o ayudar en la formación y/o el mantenimiento de un entorno reductor que favorece la conversión de materia orgánica en biocombustible. El entorno reductor puede favorecer la hidrólisis de la materia orgánica, conducir al reemplazo de oxígeno con hidrógeno, y/o estabilizar el biocombustible formado.

El tratamiento en condiciones subcríticas (en oposición a las condiciones supercríticas) puede ser ventajoso en que se requiere menos energía para llevar a cabo los métodos y los componentes de reacción se pueden conservar mejor durante el tratamiento. Cuando se utilizan condiciones subcríticas, se contempla que el uso adicional de uno o más catalizadores pueda ser particularmente beneficioso en el aumento del rendimiento y/o la calidad del biocombustible. Además, los beneficios del coste de la energía de entrada reducida (es decir, para mantener condiciones subcríticas en lugar de supercríticas) y la conservación del disolvente puede tener considerablemente más peso que el coste extraordinario incurrido por la inclusión adicional de uno o más de los catalizadores descritos en el presente documento.

Se contempla que en las condiciones de temperatura y presión aumentadas, las moléculas de agua del disolvente puedan disociarse en iones ácidos (hidronio) y básicos (hidróxido) que facilitan la hidrólisis de la materia sólida bajo tratamiento (es decir, transformación de sólido a líquido). En ciertas realizaciones, la temperatura y presión a las que se lleva a cabo la reacción pueden ser suficientemente altas para que se produzcan niveles deseados de hidrólisis sin el uso de catalizadores adicionales. En otros casos, la temperatura y presión a las que se lleva a cabo la reacción pueden no ser suficientemente altas para que se produzcan los niveles deseados de hidrólisis sin la adición adicional de catalizadores.

Los catalizadores adicionales pueden ser catalizadores de hidrólisis. En ciertas realizaciones, los catalizadores de hidrólisis pueden ser catalizadores básicos. Se puede usar cualquier catalizador básico adecuado.

Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores básicos adecuados para hidrólisis incluyen sales de metal alcalino, sales de metal de transición, bases orgánicas, y las mezclas de las mismas.

Las sales de metal alcalino o las sales de metal de transición pueden comprender cualquier anión inorgánico, cuyos ejemplos no limitantes incluyen sulfato, sulfito, sulfuro, disulfuro, fosfato, aluminato, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido, metóxido, etóxido, alcóxido, carbonato y óxido.

Las sales de metal alcalino o de metal de transición preferentes son sales de sodio, potasio, hierro, calcio y bario, y pueden comprender uno o más aniones seleccionados entre fosfato, aluminato, silicato, hidróxido, metóxido, etóxido, carbonato, sulfato, sulfuro, disulfuro y óxido.

Algunos ejemplos no limitantes de bases orgánicas adecuadas incluyen amoníaco, aminoácidos básicos y polares (por ejemplo, lisina, histidina, arginina), benzatina, benzoimidazol, betaína, cinchonidina, cinchonina, dietilamina, diisopropiltilamina, etanolamina, etilendiamina, imidazol, metil amina, N-metilguanidina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, bases de fosfazeno, picolina, piperazina, procaína, piridina, quinidina, quinolina, trialquilamina, tributilamina, trietilamina, trimetilamina y las mezclas de las mismas.

En ciertas realizaciones, los catalizadores de hidrólisis pueden ser catalizadores ácidos, aunque se reconocerá que

los catalizadores ácidos pueden ser generalmente más lentos en la catálisis de la hidrólisis de la materia orgánica que los catalizadores básicos. Se puede usar cualquier catalizador ácido adecuado.

5 Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores ácidos adecuados para hidrólisis incluyen ácidos minerales, ácidos orgánicos, y las mezclas de los mismos. Los ácidos minerales y ácidos orgánicos líquidos pueden comprender cualquier anión inorgánico, cuyos ejemplos no limitantes incluyen los aniones aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido y alcóxido (en condiciones supercríticas o casi supercríticas), carbonato y grupo carboxi.

10 Algunos 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 las mezclas de los mismos.

15 En ciertas realizaciones, el catalizador o catalizadores ácidos para hidrólisis pueden estar presentes en minerales de la materia orgánica y/o obtenerse a partir de la formación *in situ* de ácidos carboxílicos y/o compuestos fenólicos durante el proceso de tratamiento.

20 En ciertas realizaciones, se puede usar una mezcla de uno o más catalizadores ácidos de hidrólisis y uno o más catalizadores básicos de hidrólisis para mejorar la hidrólisis de la materia sólida bajo tratamiento.

25 Los métodos descritos pueden emplear catalizadores para hidrólisis de la materia orgánica (como se ha discutido en los párrafos precedentes). Además, o alternativamente, los métodos pueden utilizar catalizadores para aumentar y/o acelerar la retirada de oxígeno (ya sea directa o indirectamente) de los compuestos en la materia orgánica bajo tratamiento. La retirada de oxígeno puede proporcionar una diversidad de efectos ventajosos tales como, por ejemplo, aumentar el contenido de energía y la estabilidad del biocombustible producido.

30 Se puede usar un catalizador ácido para mejorar la retirada de oxígeno, por ejemplo, por deshidratación (eliminación) de agua. Por lo tanto, en ciertas realizaciones se puede usar un catalizador ácido para mejorar la hidrólisis, y para mejorar la retirada de oxígeno de la materia orgánica bajo tratamiento.

35 Se puede usar cualquier catalizador ácido adecuado para mejorar la retirada de oxígeno. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores ácidos adecuados para la retirada de oxígeno incluyen ácidos minerales, ácidos orgánicos, y las mezclas de los mismos. Los ácidos minerales y ácidos orgánicos líquidos pueden comprender cualquier anión inorgánico, cuyos ejemplos no limitantes incluyen los aniones aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido y alcóxido (en condiciones supercríticas o casi supercríticas), carbonato y grupo carboxi.

40 Algunos 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 las mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, se pueden usar aluminosilicatos incluyendo formas hidratadas (por ejemplo, zeolitas) durante el tratamiento de la materia orgánica para ayudar a la deshidratación (eliminación) de agua.

45 Además, o alternativamente, la retirada de oxígeno se puede mejorar por medios térmicos que implican descarboxilación, por ejemplo, de aldehídos (para dar R_3C-H y gas CO) y descarboxilación de ácidos carboxílicos en el material bajo tratamiento (para dar R_3C-H y gas CO_2). La velocidad de estas reacciones se puede mejorar mediante la adición de catalizadores ácidos y/o de metal de transición (noble). Se puede usar cualquier metal de transición o noble adecuado incluyendo los soportados sobre ácidos sólidos. Algunos ejemplos no limitantes incluyen Pt/ Al_2O_3/SiO_2 , Pd/ Al_2O_3/SiO_2 , Ni/ Al_2O_3/SiO_2 , y las mezclas de los mismos.

50 Además, o alternativamente, se puede usar un catalizador ácido y de hidrogenación combinado para mejorar la retirada de oxígeno, por ejemplo, mediante hidrodesoxigenación (es decir, eliminación de agua (mediante el componente ácido) y saturación de dobles enlaces (mediante el componente metálico)). Se puede usar cualquier catalizador ácido y de hidrogenación combinado adecuado incluyendo los soportados sobre ácidos sólidos. Algunos 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 las mezclas de los mismos.

55 Los métodos descritos pueden emplear catalizadores que mejoren la hidrólisis de la materia orgánica bajo tratamiento, y/o catalizadores que mejoren la retirada de oxígeno de los compuestos en la materia orgánica (como se ha discutido en los párrafos precedentes). Además, o alternativamente, los métodos pueden utilizar catalizadores para mejorar la concentración de hidrógeno (ya sea directa o indirectamente) en los compuestos de la materia orgánica bajo tratamiento. La concentración de hidrógeno puede proporcionar una diversidad de efectos ventajosos tales como, por ejemplo, aumentar el contenido de energía y la estabilidad del biocombustible producido.

60 Se puede usar un catalizador de hidrogenación de transferencia para mejorar la concentración de hidrógeno en los

65

compuestos de la materia orgánica bajo tratamiento, por ejemplo, mediante hidrogenación por transferencia o generación de hidrógeno *in situ*.

5 Se puede usar cualquier catalizador de hidrogenación de transferencia adecuado para aumentar la concentración de hidrógeno. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de hidrogenación de transferencia incluyen hidróxidos de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico), hidróxidos de metal de transición, formiatos de metal alcalino (por ejemplo, formiato sódico), formiatos de metal de transición, ácidos carboxílicos reactivos, metales de transición o nobles, y las mezclas de los mismos.

10 En ciertas realizaciones, se utiliza un catalizador de hidróxido sódico adicional en la mezcla de reacción a una concentración entre aproximadamente 0,1 M y aproximadamente 0,5 M.

En otras realizaciones se utilizan catalizadores de especies de hierro con valencia cero (incluyendo sus hidróxidos) en la mezcla de reacción, incluyendo especies homogéneas y heterogéneas de hierro con valencia cero.

15 El hidróxido o formiato de metal alcalino puede comprender cualquier metal alcalino adecuado. Los metales alcalinos preferentes incluyen sodio, potasio, y las mezclas de los mismos. El hidróxido o formiato de metal de transición puede comprender cualquier metal de transición adecuado, incluyendo los ejemplos preferentes Fe y Ru. El ácido carboxílico reactivo puede ser cualquier ácido carboxílico adecuado, incluyendo los ejemplos preferentes ácido fórmico, ácido acético, y las mezclas de los mismos. El metal de transición o noble puede ser cualquier metal de transición o noble adecuado, incluyendo los ejemplos preferentes platino, paladio, níquel, rutenio, rodio, y las mezclas de los mismos.

25 Además, o alternativamente, se puede usar un catalizador de metal de transición para mejorar la concentración de hidrógeno en la materia orgánica bajo tratamiento, por ejemplo, mediante hidrogenación con H₂. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de metal de transición adecuados para hidrogenación con H₂ incluyen metales con valencia cero (por ejemplo, hierro, platino, paladio, y níquel), sulfuros de metal transición (por ejemplo, sulfuro de hierro (FeS, Fe_xS_y)), y las mezclas de los mismos.

30 Además, o alternativamente, se puede usar un catalizador de desplazamiento de gas de agua para mejorar la concentración de hidrógeno en la materia orgánica bajo tratamiento (es decir, mediante una reacción de desplazamiento de gas de agua). Se puede usar cualquier catalizador de desplazamiento de gas de agua (WGS) adecuado incluyendo, por ejemplo, metales de transición, óxidos de metal transición, y las mezclas de los mismos (por ejemplo, magnetita, catalizadores de WGS basados en platino, cobre y níquel finamente divididos).

35 Además, o alternativamente, la concentración de hidrógeno en la materia orgánica bajo tratamiento se puede facilitar mediante gasificación *in situ* (es decir, catálisis térmica). La gasificación *in situ* puede mejorarse mediante la adición de metales de transición. Se puede usar cualquier metal de transición adecuado incluyendo, por ejemplo, los soportados sobre ácidos sólidos (por ejemplo, Pt/Al₂O₃/SiO₂, Pd/Al₂O₃/SiO₂, Ni/Al₂O₃/SiO₂, y las mezclas de los mismos), y sulfuros de metal de transición (por ejemplo, Fe_xS_y, FeS/Al₂O₃, FeS/SiO₂, FeS/Al₂O₃/SiO₂, y las mezclas de los mismos). La siguiente Tabla 2 proporciona un resumen de diversos catalizadores a modo de ejemplo que se pueden emplear en los métodos descritos y las correspondientes reacciones que pueden catalizar.

Tabla 2: resumen de catalizadores y reacciones correspondientes

Tipo de reacción	Familia de catalizadores	Miembro de la familia de catalizadores	Ejemplos específicos	Catalizadores preferentes/comentarios
Hidrólisis	Catalizadores básicos	Agua sub/supercrítica	Hidróxido de hierro en agua sub/supercrítica	
		Pueden contribuir todas las sales de metal alcalino y de transición, tanto cationes como aniones. Incluyen todos los aniones inorgánicos comunes	M = cualquier metal alcalino o de transición A = aniones, incluyendo: aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido, alcóxido, carbonato, óxido, amoniaco, piridina, etc.	M = Na, K, Fe, Ca, Ba A = aluminato, fosfato, silicato, hidróxido, metóxido, etóxido, carbonato, sulfato, sulfuro, disulfuro (FeS ₂), óxido
Hidrólisis	Catalizadores ácidos (más lentos)	Agua sub/supercrítica	Hidronio en agua sub/supercrítica	

		Cualquier ácido mineral u orgánico líquido	HA, donde A = aniones, incluyendo: aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido, alcóxido, carbonato, grupo carboxi	Los ácidos pueden formarse por formación <i>in situ</i> de ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos y la presencia de minerales.
Deshidratación (eliminación)	Catalizadores ácidos	Agua sub/supercrítica	Hidronio en agua sub/supercrítica	
		Cualquier ácido mineral u orgánico líquido	HA, donde A = aniones, incluyendo: aluminato, sulfato, sulfito, sulfuro, fosfato, fosfito, nitrato, nitrito, silicato, hidróxido, alcóxido, carbonato, grupo carboxi	Los ácidos pueden formarse por formación <i>in situ</i> de ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos y la presencia de minerales. En general, pueden añadirse zeolitas o aluminosilicatos
Hidrogenación de transferencia o generación de H₂ <i>in situ</i>	Catalizadores de hidrogenación de transferencia	Todos los hidróxidos y formiatos de metal alcalino y de transición Todos los ácidos carboxílicos reactivos	M = cualquier metal alcalino o de transición A = hidróxido, formiato	M = Na, K A = hidróxido, formiato, fórmico, acético
		Todos los metales de transición y nobles	Todos los metales de transición y nobles	M = Fe, Pd, Pd, Ni, Ru, Rh
Descarboxilación	En mayor medida térmica	Se ha informado que los catalizadores ácidos y de metal de transición (noble) ayudan en el proceso	Todos los metales de transición y nobles soportados sobre ácidos sólidos	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
Descarbonilación	En mayor medida térmica	Al igual que para la descarboxilación	Al igual que para la descarboxilación	Al igual que para la descarboxilación
Gasificación <i>in situ</i>	En mayor medida térmica	Metales de transición	Metales de transición soportados Sulfuros	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Fe Fe _x S _y , FeS/Al ₂ O ₃ FeS/SiO ₂ FeS/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
Desplazamiento de gas de agua	Catalizadores de WGS	Catalizadores de WGS convencionales	Al igual que en la bibliografía	Al igual que en la bibliografía
Hidrogenación directa con H₂	Metales de transición	Metales de transición con valencia cero Sulfuros		Fe, Pt, P, Ni con valencia cero FeS, Fe _x S _y
Hidrodesoxigenación	Catalizador ácido y de hidrogenación combinado	Metal de transición y ácido sólido	M = metal de transición A = sólido ácido	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 zeolitas cargadas con metales nobles, por ejemplo, ZSM-5, Beta, ITQ-2

Los catalizadores para uso en los métodos descritos se pueden producir usando métodos químicos conocidos en la técnica y/o adquirir en fuentes comerciales.

- 5 Se ha de entender que no existe ninguna limitación particular en lo que respecta al momento en el que se pueden aplicar el catalizador o catalizadores adicionales cuando se llevan a cabo los métodos descritos. Por ejemplo, el catalizador o catalizadores se pueden añadir a la materia orgánica, disolvente, o a una mezcla de los mismos (por ejemplo, una suspensión) antes del calentamiento/presurización a una temperatura y una presión de reacción fijadas como objetivo, durante el calentamiento/presurización a una temperatura y una presión de reacción fijadas como objetivo, y/o después de que se alcance la temperatura y la presión de reacción. El momento de adición de catalizador puede depender de la reactividad de la materia prima utilizada. Por ejemplo, las materias primas altamente reactivas pueden beneficiarse de la adición de catalizador cerca de o a la temperatura y presión de reacción fijadas como objetivo, mientras que las materias primas menos reactivas pueden tener una ventana de proceso más amplia para la adición de catalizador (es decir, los catalizadores se pueden añadir antes de alcanzar la presión y temperatura de reacción fijadas como objetivo).

Condiciones de reacción

- 20 De acuerdo con los métodos descritos, la materia orgánica se puede tratar con un disolvente basado en aceite en condiciones de temperatura y presión aumentadas para producir biocombustible.

- 25 Las condiciones específicas de temperatura y presión usadas cuando se ponen en práctica los métodos descritos pueden depender de una diversidad de factores diferentes que incluyen, por ejemplo, el tipo del disolvente basado en aceite usado, el tipo de materia orgánica bajo tratamiento, la forma física de la materia orgánica bajo tratamiento, las proporciones relativas de componentes en la mezcla de reacción (por ejemplo, la proporción de agua, aceite, materia orgánica y cualquier otro componente adicional tal como, por ejemplo, catalizador o catalizadores y/o alcohol o alcoholes), los tipos de catalizador utilizados (si estuvieran presentes), el tiempo de retención, y/o el tipo de aparato en el que se llevan a cabo los métodos. Estos y otros factores pueden variarse con el fin de optimizar un conjunto dado de condiciones de modo que se maximice el rendimiento y/o se reduzca el tiempo de procesamiento.
- 30 En realizaciones preferentes, la totalidad o básicamente la totalidad de la materia orgánica usada como materia prima se convierte en biocombustible.

- 35 Las condiciones de reacción deseadas se pueden conseguir, por ejemplo, llevando a cabo la reacción en un aparato adecuado (por ejemplo, un aparato de reacción sub/supercrítico) capaz de mantener una temperatura aumentada y una presión aumentada.

Temperatura y presión

- 40 De acuerdo con ciertas realizaciones, se proporciona una mezcla de reacción y se trata a una temperatura y presión fijadas como objetivo durante un período de tiempo fijo ("tiempo de retención") para facilitar la conversión de la materia orgánica en bioaceite. La temperatura y/o la presión requeridas para impulsar la conversión de material orgánico en bioaceite usando los métodos descritos dependerá de una diversidad de factores que incluyen el tipo de materia orgánica bajo tratamiento y las proporciones relativas de componentes en la mezcla de reacción bajo tratamiento (por ejemplo, la proporción de agua, aceite, materia orgánica y cualquier otro componente adicional tal como, por ejemplo, catalizador catalizadores y/o alcohol o alcoholes). Se ha de reconocer que los diversos catalizadores que se han descrito anteriormente (véase la subsección anterior titulada "*Catalizadores*") se pueden usar para aumentar la eficacia de las reacciones, lo que a su vez puede reducir la temperatura y/o presión requeridas para impulsar la conversión de la materia orgánica en biocombustible usando un disolvente basado en aceite dado. Basándose en la descripción de la invención provista en el presente documento, el destinatario experto podría determinar con facilidad la temperatura y presión de reacción apropiadas para una mezcla de reacción dada. Por ejemplo, la temperatura y/o presión de reacción óptimas para una suspensión de materia prima dada se puede determinar con facilidad por parte del destinatario experto preparando y llevando a cabo una serie de reacciones que difieren solo en la temperatura y/o presión utilizadas y analizando el rendimiento y/o calidad del biocombustible producido.

- 55 El destinatario experto también reconocerá que la presión utilizada está en función de los componentes de la suspensión y de la caída de presión, inducida por la suspensión, y dependerán fuertemente de cualquier diseño de reactor particular (por ejemplo, diámetro y/o longitud de tuberías, etc.).

- 60 Se ha de entender que en ciertas realizaciones, el disolvente basado en aceite usado en los métodos descritos se puede calentar y presurizar más allá de sus temperatura crítica y/o más allá de su presión crítica (es decir, más allá del "punto crítico" del disolvente). Por lo tanto, el disolvente puede ser un disolvente "supercrítico" si se calienta y se presuriza más allá del "punto crítico" del disolvente.

- 65 En ciertas realizaciones, el disolvente basado en aceite usado en los métodos descritos se puede calentar y presurizar a unos niveles por debajo de sus temperatura y presión críticas (es decir, por debajo del "punto crítico" del

disolvente). Por lo tanto, el disolvente puede ser un disolvente "subcrítico" si su temperatura máxima y/o presión máxima están por debajo de su "punto crítico". Preferentemente, el disolvente "subcrítico" se calienta y/o se presuriza a unos niveles que se aproximan al "punto crítico" del disolvente (por ejemplo, entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente 50 °C por debajo de la temperatura crítica y/o entre aproximadamente 10 atmósferas y aproximadamente 50 atmósferas por debajo de su presión crítica).

En algunas realizaciones, el disolvente basado en aceite usado en los métodos descritos se puede calentar y presurizar a niveles tanto por encima como por debajo de su temperatura y presión críticas (es decir, calentarse y/o presurizarse tanto por encima como por debajo del "punto crítico" del disolvente en diferentes momentos). Por lo tanto, en disolvente puede oscilar entre los estados "subcrítico" y "supercrítico" cuando se llevan a cabo los métodos.

Tiempo de retención

El período de tiempo específico durante el que se puede conseguir la conversión de la materia orgánica tras alcanzar una temperatura y presión fijadas como objetivo (es decir, el "tiempo de retención") puede depender de una diversidad de factores diferentes que incluyen, por ejemplo, el tipo de disolvente basado en aceite usado, el porcentaje de alcohol (si estuviera presente) en el disolvente, el tipo de materia orgánica bajo tratamiento, la forma física de la materia orgánica bajo tratamiento, los tipos de catalizador (si estuvieran presentes) en la mezcla y sus diversas concentraciones), y/o el tipo de aparato en el que se llevan a cabo los métodos. Estos y otros factores pueden variarse con el fin de optimizar un método dado de modo que se maximice el rendimiento y/o se reduzca el tiempo de procesamiento. Preferentemente, el tiempo de retención es suficiente para convertir la totalidad o básicamente la totalidad del material orgánico usado como materia prima en biocombustible.

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

Los expertos en la materia reconocerán que los diversos catalizadores que se describen en el presente documento (véase la subsección anterior titulada "*Catalizadores*") se pueden usar para aumentar la eficacia del tratamiento, lo que a su vez reduce el tiempo de retención requerido para convertir la materia orgánica en biocombustible. Del mismo modo, el tiempo de retención requerido tendrá influencia en las proporciones de los diversos componentes en la mezcla de reacción (por ejemplo, agua, aceite, alcohol, catalizador o catalizadores, etc.).

El tiempo de retención óptimo para un conjunto dado de condiciones de reacción como se describe en el presente documento se puede determinar con facilidad por parte del destinatario experto preparando y llevando a cabo una serie de reacciones que difieren solo en el tiempo de reacción, y analizando el rendimiento y/o calidad del biocombustible producido.

Calentamiento/refrigeración, presurización/despresurización

Una mezcla reacción (por ejemplo en forma de una suspensión) que comprende materia orgánica, disolvente basado en aceite y opcionalmente uno o más catalizadores, como se define en el presente documento, se puede llevar a una temperatura y una presión fijadas como objetivo (es decir, la temperatura/presión mantenidas para el "tiempo de retención") durante un período de tiempo dado.

Las mezclas de reacción que no contienen una proporción significativa de aceite pueden requerir una conversión inicial muy rápida para generar cierta cantidad de disolvente *in situ*. Sin embargo, la incorporación de aceite a la mezcla de reacción como se describe en el presente documento permite que el aceite actúe como disolvente para aliviar de ese modo el requisito de un calentamiento/presurización rápidos.

En sistemas de flujo continuo, la presión cambiará generalmente de la presión atmosférica a la presión objetivo durante el tiempo que tarda en cruzar la bomba (es decir, casi instantáneo) mientras que en un sistema discontinuo reflejará el tiempo que tarda en calentarse la muestra.

En algunas realizaciones, la mezcla de reacción se puede llevar a una temperatura y/o una presión fijadas como objetivo en un período de tiempo entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 30 minutos.

En algunas realizaciones, la mezcla de reacción se puede llevar a una temperatura y/o una presión fijadas como objetivo en un período de tiempo de menos de aproximadamente 15 minutos, menos de aproximadamente

10 minutos, menos de aproximadamente 5 minutos, o menos de aproximadamente 2 minutos.

En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se puede llevar a una presión objetivo de forma básicamente instantánea y se puede llevar a una temperatura objetivo en menos de aproximadamente 20 minutos, menos de aproximadamente 10 minutos, o menos de aproximadamente 5 minutos. En otras realizaciones, la mezcla de reacción se puede llevar a una presión objetivo de forma básicamente instantánea y se puede llevar a una temperatura objetivo en menos de aproximadamente dos minutos. En otras realizaciones, la mezcla de reacción se puede llevar a una presión objetivo de forma básicamente instantánea y se puede llevar a una temperatura objetivo en entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 minutos.

Además, o alternativamente, después de la finalización del período de tiempo de retención, la mezcla de reacción se puede enfriar a entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 200 °C, entre aproximadamente 160 °C y aproximadamente 200 °C, preferentemente entre aproximadamente 170 °C y aproximadamente 190 °C, y más preferentemente aproximadamente 180 °C, en un período de tiempo de menos de aproximadamente 10 minutos, preferentemente menos de aproximadamente 7 minutos, más preferentemente menos de aproximadamente 6 minutos, preferentemente entre aproximadamente 4 y aproximadamente 6 minutos, y más preferentemente aproximadamente 5 minutos. Después del período de refrigeración inicial, la temperatura se puede reducir aún más a la temperatura ambiente con despresurización simultánea por liberación rápida en un medio acuoso frío (por ejemplo, agua enfriada).

El proceso de calentamiento/presurización y refrigeración/despresurización se puede facilitar llevando a cabo los métodos de la invención en un sistema de flujo continuo (véase la sección posterior titulada "Flujo continuo").

Flujo continuo

La producción de biocombustible a partir de materia orgánica usando los métodos de la invención puede favorecerse llevando a cabo los métodos en condiciones de flujo continuo.

Aunque los métodos de la invención no necesitan llevarse a cabo en condiciones de flujo continuo, al hacerlo de ese modo se puede proporcionar una diversidad de efectos ventajosos. Por ejemplo, el flujo continuo puede facilitar la implementación y/o retirada acelerada de calor y/o presión aplicados a la suspensión. Esto puede ayudar a conseguir las velocidades de transferencia de masa y calor, el calentamiento/refrigeración y/o la presurización/despresurización deseados. El flujo continuo también puede permitir que el tiempo de reacción se controle de forma estricta. Sin limitación a un modo de acción particular, se postula que el aumento de velocidad de calentamiento/refrigeración y/o presurización/despresurización facilitado por las condiciones de flujo continuo junto con la capacidad para regular de forma estricta el tiempo de retención, ayudan a prevenir la aparición de reacciones secundarias indeseables (por ejemplo, polimerización) a medida que la suspensión se calienta/presuriza y/o se enfría/despresuriza. También se cree que el flujo continuo mejora las reacciones responsables de la conversión de la materia orgánica en biocombustible en virtud de la generación de fuerzas de mezcla y cizalladura que se cree que ayudan en la emulsión, que puede ser un mecanismo importante implicado en el transporte y "almacenamiento" de los aceites generados lejos de las superficies activas de la materia prima así como la provisión de un área superficial de interfase para la denominada "catálisis en agua".

Por lo tanto, en realizaciones preferentes, los métodos de la invención se llevan a cabo en condiciones de flujo continuo. Como se usa en el presente documento, la expresión "flujo continuo" se refiere a un proceso en el que la materia orgánica mezclada con un disolvente basado en aceite en forma de una suspensión (con o sin catalizadores adicionales) se somete a:

- (a) calentamiento y presurización a una temperatura y presión fijadas como objetivo,
- (b) tratamiento a la temperatura o temperaturas y la presión o presiones fijadas como objetivo durante un período definido de tiempo (es decir, el "tiempo de retención"), y
- (c) refrigeración y despresurización,

mientras que la suspensión se mantiene en una corriente de movimiento continuo a lo largo de la longitud (o la longitud parcial) de una superficie dada. Se ha de entender que las condiciones de "flujo continuo" que se contemplan en el presente documento se definen mediante un punto de partida de calentamiento y presurización (es decir, el apartado (a) anterior) y mediante un punto final de refrigeración y despresurización (es decir, el apartado (c) anterior).

Las condiciones de flujo continuo que se contemplan en el presente documento no implican ninguna limitación particular en lo que respecta a la velocidad de flujo de la suspensión siempre que se mantenga en una corriente de movimiento continuo.

Preferentemente, la velocidad de flujo mínima (independiente del volumen) de la suspensión a lo largo de una superficie dada excede la velocidad de sedimentación de la materia sólida en la suspensión (es decir, la velocidad terminal a la que una partícula suspendida que tiene una densidad mayor que la solución circundante se mueve (por

gravedad) hacia el fondo de la corriente de la suspensión).

Por ejemplo, la velocidad de flujo mínima de la suspensión puede ser superior a aproximadamente 0,01 cm/s, superior a aproximadamente 0,05 cm/s, preferentemente superior a aproximadamente 0,5 cm/s y más preferentemente superior a aproximadamente 1,5 cm/s. La velocidad de flujo superior se puede ver influida por factores tales como el caudal volumétrico y/o el tiempo de retención. Esto, a su vez, se puede ver influido por los componentes de un aparato reactor particular utilizados para mantener las condiciones de flujo continuo.

Las condiciones de flujo continuo se puede facilitar, por ejemplo, llevando a cabo los métodos de la invención en un aparato reactor adecuado. Un aparato reactor adecuado comprenderá generalmente calentamiento/refrigeración, presurización/despresurización y componentes de reacción en los que se mantiene una corriente continua de la suspensión.

El uso de una velocidad de flujo adecuada (en condiciones de flujo continuo) puede ser ventajoso en la prevención de la formación de incrustaciones a lo largo de la longitud de la superficie particular a lo largo de la que se mueve la suspensión (por ejemplo, paredes del recipiente de un aparato reactor) y/o la generación de un régimen de mezcla eficaz para una transferencia de calor eficaz en y dentro de la suspensión.

Productos de biocombustible

Los métodos descritos se pueden usar para producir biocombustible a partir de materia orgánica. La naturaleza del producto de biocombustible puede depender de una diversidad de factores diferentes que incluyen, por ejemplo, la materia prima del material orgánico, y/o las condiciones/reactivos de reacción utilizados en los métodos. De acuerdo con la invención, el biocombustible comprende bioaceite.

En ciertas realizaciones, el producto de biocombustible puede comprender uno o más de producto de carbonización de aceite (por ejemplo, producto de carbonización carbonáceo con aceites unidos), aceite ligero soluble, productos gaseosos (por ejemplo, metano, hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono), alcohol (por ejemplo, etanol, metanol y similares), y biodiesel.

En ciertas realizaciones, se puede producir un biocombustible a partir de materia orgánica fosilizada tal como, por ejemplo, lignito (carbón pardo), turba, o esquisto bituminoso. El biocombustible puede comprender las fases sólida, líquida y gaseosa. La fase sólida puede comprender un producto de carbonización de alto contenido en carbono (carbón equivalente PCI mejorado). La fase líquida puede comprender bioaceites. El producto gaseoso puede comprender metano, hidrógeno, monóxido de carbono y/o dióxido de carbono.

En otras realizaciones, se puede producir un biocombustible a partir de materia orgánica que comprende materia lignocelulósica. El biocombustible puede comprender una fase líquida que comprende bioaceite.

Los biocombustibles (por ejemplo, bioaceites) producidos de acuerdo con los métodos de la invención pueden comprender una diversidad de características ventajosas, cuyos ejemplos no limitantes incluyen contenido de oxígeno reducido, contenido de hidrógeno aumentado, contenido de energía aumentado y estabilidad aumentada. Además, los bioaceites producidos mediante los métodos de la invención pueden comprender una sola fase de aceite que contiene el producto de licuefacción. El producto se puede separar de la fase de aceite usando, por ejemplo, centrifugación, eliminando la necesidad de evaporar grandes cantidades de agua.

Un producto de bioaceite (también denominado en el presente documento producto de "aceite") producido de acuerdo con los métodos de la invención puede contener un contenido de energía de más de aproximadamente 25 MJ/kg, más de aproximadamente 30 MJ/kg, más preferentemente más de aproximadamente 32 MJ/kg, más preferentemente más de aproximadamente 35 MJ/kg, aún más preferentemente más de aproximadamente 37 MJ/kg, 38 MJ/kg o 39 MJ/kg, y lo más preferentemente superior a aproximadamente 41 MJ/kg. El producto de bioaceite puede comprender menos de aproximadamente un 15 % en peso en base seca de oxígeno, preferentemente menos de un 10 % en peso en base seca de oxígeno, más preferentemente menos de aproximadamente un 8 % en peso en base seca de oxígeno y aún más preferentemente menos de aproximadamente un 7 % en peso en base seca de oxígeno, y preferentemente menos de aproximadamente un 5 % en peso en base seca de oxígeno. El producto de biocombustible puede comprender más de aproximadamente un 6 % en peso en base seca de hidrógeno, preferentemente más de aproximadamente un 7 % en peso en base seca de hidrógeno, más preferentemente más de aproximadamente un 8 % en peso en base seca de hidrógeno, y aún más preferentemente más de aproximadamente un 9 % en peso en base seca de hidrógeno. La proporción molar hidrógeno:carbono de un bioaceite de la invención puede ser menos de aproximadamente 1,5, menos de aproximadamente 1,4, menos de aproximadamente 1,3, o menos de aproximadamente 1,2.

Un bioaceite producido de acuerdo con los métodos de la invención puede comprender, por ejemplo, una cualquiera o más de las siguientes clases de compuestos: fenoles, ácidos aromáticos y alifáticos, cetonas, aldehídos, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres, furanos, furfuralos, terpenos, compuestos policíclicos, oligómeros y polímeros de cada una de las clases mencionadas anteriormente, esteroides de plantas, esteroides de plantas

modificados, asfaltenos, preasfaltenos, y ceras.

Un producto de carbonización de aceite producido de acuerdo con los métodos de la invención puede comprender un contenido de energía mayor de aproximadamente 20 MJ/kg, preferentemente mayor de aproximadamente 25 MJ/kg, más preferentemente mayor de aproximadamente 30 MJ/kg, y aún más preferentemente mayor de aproximadamente 31 MJ/kg, 32 MJ/kg, 33 MJ/kg o 34 MJ/kg. El producto de carbonización de aceite puede comprender menos de aproximadamente un 15 % en peso en base seca de oxígeno, preferentemente menos de aproximadamente un 10 % en peso en base seca de oxígeno y aún más preferentemente menos de aproximadamente un 9 % en peso en base seca de oxígeno. El producto de carbonización de aceite puede comprender más de aproximadamente un 2 % en peso en base seca de hidrógeno, preferentemente más de aproximadamente un 3 % en peso en base seca de hidrógeno, más preferentemente más de aproximadamente un 4 % en peso en base seca de hidrógeno, y aún más preferentemente más de aproximadamente un 5 % en peso en base seca de hidrógeno. La proporción molar hidrógeno:carbono de un producto de carbonización de aceite 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 de carbonización de aceite producido de acuerdo con los métodos de la invención puede comprender, por ejemplo, una cualquiera o más de las siguientes clases de compuestos: fenoles, ácidos aromáticos y alifáticos, cetonas, aldehídos, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres, furanos, furfurales, terpenos, compuestos policíclicos, oligómeros y polímeros de cada una de las clases mencionadas anteriormente, asfaltenos, preasfaltenos, y ceras.

Un producto de carbonización (carbón equivalente PCI mejorado) producido de acuerdo con los métodos descritos puede comprender, por ejemplo, una mezcla de carbón amorfo y grafitico con grupos terminales parcialmente oxigenados, para dar lugar a grupos superficiales carboxi y alcoxi así como carbonilo y ésteres.

Los biocombustibles producidos de acuerdo con los métodos de la invención se pueden limpiar y/o separar en componentes individuales usando técnicas convencionales conocidas en la técnica.

Por ejemplo, las fases sólida y líquida del producto de biocombustible (por ejemplo, de la conversión de carbón) se pueden filtrar a través de una prensa de filtro de presión, o un filtro de tambor de vacío giratorio en una primera etapa de la separación de sólido y líquido. El producto sólido obtenido puede incluir un producto de carbonización de alto contenido en carbono con aceites unidos. En ciertas realizaciones, el aceite se puede separar del producto de carbonización, por ejemplo, mediante destilación térmica o mediante extracción con disolvente. El producto líquido obtenido puede contener un bajo porcentaje de aceites ligeros, que se pueden concentrar y recuperar con un evaporador.

El biocombustible producido de acuerdo con los métodos de la invención se puede usar en cualquier número de aplicaciones. Por ejemplo, los biocombustibles se pueden mezclar con otros combustibles incluyendo, por ejemplo, etanol, diésel y similares. Además, o alternativamente, los biocombustibles se pueden mejorar a productos combustibles superiores. Además, o alternativamente, los biocombustibles se pueden usar directamente, por ejemplo, como productos derivados del petróleo y similares.

Ejemplos

La invención se describirá a continuación por referencia a ejemplos específicos, que no se debían interpretar como limitantes en modo alguno.

Ejemplo 1: conversión a modo de ejemplo de materia orgánica en aceite crudo sintético y/o lignito en un producto de aceite crudo sintético y carbón mejorado (no está de acuerdo con la invención)

(i) Preparación de la suspensión

La materia prima molida previamente (biomasa que contiene un 20 % en peso de agua, lignito que contiene un 45-50 % en peso de agua) se suspendió con aceite parafínico en un tanque de suspensión agitado con una proporción de materia prima con respecto a aceite parafínico de 0,5-1,2:1.

En el presente caso, el aceite parafínico se usó solo en la puesta en marcha y se sustituyó progresivamente por los aceites crudos sintéticos producidos en el sistema que se describe posteriormente.

En el caso de biomasa lignocelulósica, cuando se usó solo agua como fase móvil, las concentraciones de suspensión bombeables preferentes fueron de aproximadamente un 20 % en sólidos, en base seca (debido al hinchamiento de la biomasa en el agua). La sustitución de aceite por al menos una parte del agua en la fase móvil se usó para aumentar la concentración de suspensión bombeable hasta aproximadamente un 40 % de sólidos (en base seca). Esto redujo aproximadamente a la mitad tanto el tamaño del reactor como el calor requerido para conseguir las temperaturas de reacción deseadas debido a la capacidad calorífica aproximadamente un 50 % inferior del

aceite.

En el caso del lignito, cuando se usó agua como fase móvil, la concentración de la suspensión de agua en base seca fue del orden de un 30 %. La sustitución de aceite por al menos una parte del agua en la fase móvil permitió cierto aumento en la concentración de suspensión bombeable y benefició el equilibrio térmico global (al igual que en el caso anterior).

(ii) Calentamiento y presurización

Se utilizó una bomba de alimentación de alta presión desde el tanque de suspensión para suministrar la suspensión a la sección de calentamiento en los intervalos de presión que se muestran en la siguiente **Tabla 3**. El calentamiento de la suspensión se puede llevar a cabo de varias formas, por ejemplo, mediante un sistema de intercambio de calor a corriente o contracorriente y/o por inmersión de la sección de calentamiento en un lecho fluido caliente. Alternativamente, la suspensión se puede calentar de forma balística mediante la intersección de la suspensión en la sección de calentamiento con una corriente de aceite o agua calentada, por ejemplo, en el intervalo de 400-720 grados Celsius (véase, por ejemplo, el documento de solicitud PCT con número PCT/AU2011/000802 titulado "Ballistic heating process"). En todos los casos, la temperatura de la suspensión fijada como objetivo estuvo en el intervalo de 250-350 grados Celsius (centígrados) después de entrar en el reactor. En ciertos casos, se incorporaron uno o más catalizadores a la suspensión antes de la entrada en el reactor.

(iii) Reacción de conversión

La suspensión se alimentó al reactor (que puede tener una orientación vertical u horizontal) en condiciones de flujo continuo manteniéndose la suspensión de aceite/biomasa y/o aceite/lignito a una temperatura y presión constantes dentro de los intervalos que se muestran en la siguiente **Tabla 3**.

El tiempo de residencia a la temperatura de reacción se mantuvo en el intervalo de 10-25 min dependiendo de la materia prima y el catalizador o catalizadores aplicados. Dado que la reacción es suavemente endotérmica (3-5 MJ/kg de producto), solo fue necesaria una pequeña cantidad del calentamiento adecuado.

Esta observación experimental significa que existen pocas restricciones en lo que respecta al diámetro del tubo del reactor dado que no necesita calentarse de forma considerable; la masa y la inercia térmica del reactor bastaron. Otro factor positivo principal se refiere a la formación de incrustaciones en el sistema y el mantenimiento de la longitud del reactor al mínimo.

Tabla 3: ejemplo no limitante de variables de proceso

Tipo de materia prima	Intervalos de sólidos (base seca) en la suspensión (% en peso)	Intervalos de aceite en la suspensión (% en peso)	Intervalos de temperatura de reacción (°C)	Intervalos de presión (bar)	Intervalos de tiempo de retención (min)	Intervalos de concentración de aditivos en la mezcla de reacción
Lignito	20-35	20-60	200-380	100-350	10-25	Hidróxido sódico 0,1-0,5 M
Pino insigne, pasto bana	20-40	20-60	200-380	100-350	5-25	Hidróxido sódico 0,1-0,5 M

(iv) Refrigeración y bajada de presión

Al final del tiempo de residencia establecido, la corriente de producto se hace pasar en primer lugar a través de un intercambiador de calor con una temperatura de salida en el intervalo de 50-180 grados Celsius (etapa en la que las velocidades de reacción se ralentizan considerablemente), siendo esta temperatura final establecida dependiente de la materia prima. Esto fue seguido por una etapa posterior de disminución de presión hasta la presión atmosférica. El sistema de disminución de presión se usó para generar la contrapresión en el reactor y calentar el sistema permitiendo que se consiguiera una reacción de flujo continuo en un estado estacionario de presión y temperatura constantes. Se describe un sistema de disminución de presión adecuado, por ejemplo, en el documento de Solicitud de Patente Internacional (PCT) N.º PCT/AU2010/001175 titulado "An assembly for reducing slurry pressure in a slurry processing system".

(v) Resultados

Se observó que la sustitución de agua con aceite parafínico pesado proporcionó una fase oleosa final que solo fue una fase individual en lugar de las dos fases anticipadas/habituales de aceite (siendo una bioaceite parcialmente oxigenado (de aproximadamente un 10-12 % en peso de oxígeno) y siendo la otra el aceite parafínico inmiscible). Se observó que esto se produjo a una temperatura de reacción de 340 grados Celsius, un tiempo de residencia de

15 minutos y una presión de 240 bar en una suspensión de aceite/biomasa.

El bioaceite parcialmente oxigenado no es muy soluble en el aceite parafínico dado que son de naturaleza químicamente distinta. Por el contrario, el bioaceite producido en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente es miscible con el aceite parafínico por lo que es químicamente un producto mucho más similar (es decir, menos oxigenado y menos polar).

También se observó experimentalmente que, en la suspensión de biomasa de aceite, manteniendo todas las cosas igual, pero disminuyendo la temperatura en 30 grados Celsius, se observaron dos fases de aceite. Además, cuando la temperatura se aumentó en 30 grados Celsius, también se observaron dos fases de aceite con sólidos presentes que se identificaron posteriormente que eran aceites de biomasa poliméricos de alto punto de fusión.

Por estas razones, es evidente que a aproximadamente 340 grados centígrados y un tiempo de residencia de 15 minutos, se alcanzan condiciones casi óptimas para la producción de bioaceite de bajo contenido en oxígeno. La presión usada es función de los componentes de la suspensión y la caída de presión, inducida por la suspensión, depende fuertemente de cualquier diseño particular del reactor. En el ejemplo actual, se descubrió que una presión de 240 bar era óptima. Sin embargo, la propia reacción no es muy sensible a la presión siempre que el agua esté presente principalmente en forma líquida.

Además, dado que estos bioaceites son muy solubles en la fase de aceite, se están alterando los equilibrios químicos en comparación con el caso en el que se usa agua como líquido de procesamiento. También se anticipa que esto conducirá a una conversión más completa y mejorada del lignito en aceite.

Cuando se usó agua como fase móvil, la energía necesaria para calentar el agua hasta una temperatura de reacción en el sistema de calentamiento causó carbonización en el interior de la pared del tubo calentado cuando se procesaron tanto biomasa lignocelulósica como lignito usando calentamiento convencional (en lugar de balístico). La carbonización en la parte interior de la pared del tubo calentado no se observó cuando se usó aceite como fase móvil. Hasta la fecha, la única forma de evitar esta carbonización cuando se procesaba biomasa con agua como fase móvil era añadir un codisolvente tal como etanol (muy caro) o usar calentamiento balístico. El calentamiento balístico necesita que converjan rápidamente dos corrientes en una cámara de calentamiento balístico; siendo una corriente la corriente de suspensión sin calentar de biomasa y agua y siendo la segunda corriente una fase de agua calentada supercríticamente de un modo tal que la temperatura final de las corrientes combinadas sea la temperatura de reacción de entrada en el reactor. El coste de la caldera supercrítica necesaria con su etapa de desionización de agua inherente tenía un impacto negativo principal en los gastos de capitalización, que se supera mediante el enfoque actual.

Ejemplo 2: conversión de lignito en aceite crudo sintético y producto de carbonización calorífico.

Este ejemplo demuestra la conversión de materia orgánica, en este caso lignito, en un aceite crudo sintético y un producto de carbonización calorífico. En este ejemplo se incluyó un alcohol acuoso (etanol) en la reacción. La reacción se llevó a cabo en un paso único a través del reactor, haciendo énfasis en el uso de un aceite mineral como agente de suspensión para estimular la formación de compuestos solubles en aceite en la reacción. Esto se consigue impulsando el equilibrio químico en la dirección de los productos solubles en aceite mediante su captura desde la fase acuosa a la fase de aceite. El alcohol está presente para ayudar en la formación, por ejemplo, de ésteres y éteres que son solubles en aceite. La reacción también muestra a modo de ejemplo los beneficios en la transferencia de calor de usar un medio de suspensión con un componente de aceite considerable y un componente de agua reducido.

La suspensión en agua de lignito (70 % de agua) molida previamente se suspendió además con etanol y aceite mineral blanco en una proporción suspensión de lignito/agua:etanol:aceite mineral 5:1:4 en masa. El catalizador adicional fue hidróxido sódico a una concentración de 0,1 Molar basada en la cantidad total de agua presente. Las condiciones de reacción fueron una presión de 240 bar, 340 °C y un tiempo de residencia de 25 minutos. El calentamiento de la suspensión hasta la temperatura de reacción se consiguió por mezcla con un vapor supercrítico en el "calentamiento balístico" que se ha descrito anteriormente y, por ejemplo, en el documento de solicitud PCT con número PCT/AU2011/000802 titulado "Ballistic heating process". También estuvieron presentes los siguientes catalizadores intrínsecos en virtud del contacto entre la suspensión y la pared metálica del reactor: hierro, cromo, níquel, molibdeno y manganeso metálicos, y los óxidos, hidróxidos, acetatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de estos metales.

Los productos de la reacción después de la disminución de presión y la refrigeración hasta temperatura y presión ambientes fueron una fase de aceite que contenía tanto el aceite mineral original como un nuevo aceite derivado de lignito (aceite crudo sintético), una fase acuosa que contenía compuestos orgánicos disueltos, y una fase sólida que consistió en un producto de carbonización calorífico. También se recogió una fase gaseosa (gas producido) en la etapa de disminución de presión. Los expertos en la materia reconocerán que tras separación repetida y ciclado de una parte de la fase de aceite (aceite mineral + aceite crudo sintético) con materia prima nueva, finalmente la fase de aceite mineral se reemplazaría casi completamente por el aceite crudo sintético, obtenido a partir del lignito.

Ejemplo 3: Conversión de harina de madera de pino insigne en aceite crudo sintético.

5 Este ejemplo demuestra la conversión de materia orgánica, en este caso pino insigne, en un aceite crudo sintético. La reacción se llevó a cabo en un único paso a través del reactor, haciéndose énfasis en el uso de un aceite mineral como agente de suspensión para estimular la formación de compuestos solubles en aceite en la reacción. Esto se consiguió impulsando los equilibrios químicos en la dirección de los productos solubles en aceite y capturándolos desde la fase acuosa a la fase de aceite. La reacción también muestra a modo de ejemplo los beneficios en la transferencia de calor del uso de un medio de suspensión con un componente de aceite considerable y un
10 componente de agua reducido.

Se suspendió agua que contenía harina de madera de pino insigne con aceite mineral blanco en una proporción suspensión de madera:agua:aceite mineral 2:17:17 en masa, donde la masa de madera es en base seca al horno. El catalizador adicional fue hidróxido sódico a una concentración de 0,1 Molar basada en la cantidad total de agua
15 presente. Las condiciones de reacción fueron una presión de 240 bar, 340 °C y un tiempo de residencia de 25 minutos. El calentamiento de la suspensión hasta la temperatura de reacción se consiguió por mezcla con un vapor supercrítico en el "calentamiento balístico" que se ha descrito anteriormente y, por ejemplo, en el documento de solicitud PCT con número PCT/AU2011/000802 titulado "Ballistic heating process". También estuvieron presentes los siguientes catalizadores intrínsecos en virtud del contacto entre la suspensión y la pared metálica del reactor:
20 hierro, cromo, níquel, molibdeno y manganeso metálicos, y los óxidos, hidróxidos, acetatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de estos metales.

Los productos de la reacción después de la disminución de presión y la refrigeración hasta temperatura y presión
25 ambientes fueron una fase de aceite, menos densa que la fase acuosa, que contenía tanto el aceite mineral original como un nuevo aceite derivado de madera (aceite crudo sintético I), una segunda fase de aceite más densa que contenía aceite derivado de madera más polar (aceite crudo sintético II), y una fase acuosa que contenía compuestos orgánicos disueltos. También se recogió una fase gaseosa (gas producido) en la etapa de disminución de presión. Los expertos en la materia reconocerán que tras separación repetida y ciclado de una parte de la fase de aceite más ligera (aceite mineral + aceite crudo sintético I) con materia prima nueva, finalmente la fase de aceite
30 mineral se reemplazaría casi completamente por el aceite crudo sintético I, obtenido a partir de la madera.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir bioaceite, comprendiendo el método:
- 5 producir una suspensión que comprende materia prima de materia orgánica, agua y aceite;
tratar la suspensión en un aparato reactor a una temperatura entre 200 °C y 450 °C y una presión entre 180 bar y
350 bar; y
enfriar la suspensión y liberar dicha presión para proporcionar de ese modo un producto que comprende dicho
bioaceite, en el que la suspensión comprende entre un 20 % y un 60 % en peso de dicho aceite.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento se lleva a cabo en condiciones de flujo
continuo.
- 15 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la suspensión comprende entre un 20 % y un 40 %
en peso de dicha materia orgánica.
- 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la materia prima de materia orgánica es
materia lignocelulósica o lignito.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende reciclar dicho aceite a
partir del bioaceite para su uso en el tratamiento de materia prima adicional mediante dicho método.
- 25 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la suspensión comprende además un alcohol
acuoso.
7. El método de la reivindicación 6, en el que el alcohol acuoso es etanol o metanol, y/o comprende un porcentaje en
peso de dicho alcohol de: entre un 5 % en peso y un 40 % en peso, entre un 5 % en peso y un 30 % en peso, entre
un 5 % en peso y un 25 % en peso, entre un 5 % en peso y un 20 % en peso, entre un 5 % en peso y un 15 % en
peso, o entre un 5 % en peso y un 10 % en peso.
- 30 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho tratamiento comprende poner en
contacto la suspensión con vapor subcrítico o supercrítico en una cámara de dicho aparato reactor.
- 35 9. El método de la reivindicación 8, en el que dicha suspensión está a temperatura y presión ambientes o casi
ambientes antes de dicha puesta en contacto con el vapor subcrítico o supercrítico.
- 40 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho tratamiento comprende el
uso de al menos un catalizador adicional, en el que dicho al menos un catalizador adicional es un catalizador básico
adicional; un catalizador que mejora la incorporación de hidrógeno a dicha materia orgánica; o un catalizador que
mejora la retirada de oxígeno de dicha materia orgánica.
- 45 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que:
- (i) dicho catalizador básico adicional es un catalizador de hidróxido de metal alcalino, un catalizador de hidróxido
de metal de transición, hidróxido sódico o hidróxido potásico;
- (ii) dicho catalizador que mejora la incorporación de hidrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en
catalizadores de formiato de metal alcalino, catalizadores de formiato de metal de transición, catalizadores de
ácido carboxílico reactivo, catalizadores de metal de transición incluyendo sus hidruros, catalizadores de sulfuro,
50 catalizadores de metal noble incluyendo sus hidruros, catalizadores de desplazamiento de gas de agua, formiato
sódico, una especie de hierro de valencia baja, un hidruro de hierro, una especie homogénea de hierro con
valencia cero, una especie heterogénea de hierro con valencia cero, y combinaciones de los mismos;
- (iii) dicho catalizador que mejora la retirada de oxígeno de dicha materia orgánica se selecciona entre el grupo
que consiste en catalizadores de formiato de metal alcalino, catalizadores de formiato de metal de transición,
catalizadores de ácido carboxílico reactivo, catalizadores de metal de transición, incluyendo sus hidruros,
55 catalizadores de sulfuro, catalizadores de metal noble, incluyendo sus hidruros, catalizadores de desplazamiento
de gas de agua, y combinaciones de los mismos.
- 60 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha temperatura está entre
300 °C y 380 °C, y dicha presión está entre 200 bar y 300 bar.
13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho tratamiento es durante
un período de tiempo de al menos 5 minutos, y/o durante un período de tiempo de entre 5 minutos y 25 minutos, y/o
durante un período de tiempo de 15 minutos.
- 65 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicha materia orgánica está
en forma de una suspensión que comprende:

- (i) al menos un 30 % en peso de dicha materia orgánica;
- (ii) al menos un 40 % en peso de dicha materia orgánica;
- (iii) una proporción de materia prima con respecto a aceite de 0,5-1,2:1.

5

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el aceite se selecciona entre el grupo que consiste en aceite parafínico, gasóleo, petróleo crudo, aceite sintético, queroseno, bioaceite, petróleo de esquisto, petróleo de querógeno, aceite mineral, aceite mineral blanco, y aceite aromático.

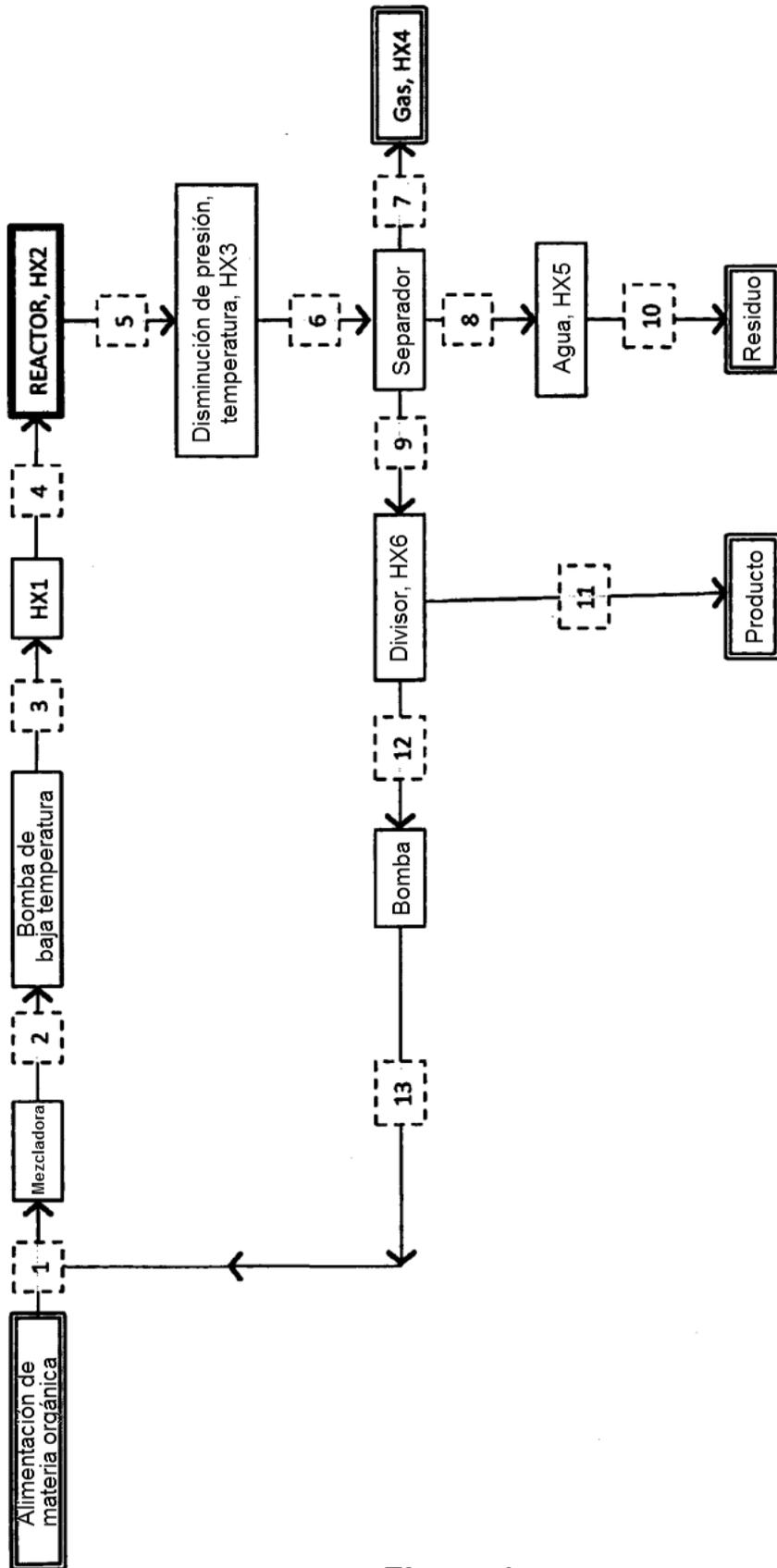


Figura 1