

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 642**

51 Int. Cl.:

**C10G 1/06** (2006.01)

**C10G 27/00** (2006.01)

**C10G 27/10** (2006.01)

**C10G 32/00** (2006.01)

**C10G 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2016 PCT/US2016/017059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16130494**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2016 E 16749677 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3256546**

54 Título: **Procedimiento de despolimerización**

30 Prioridad:

**10.02.2015 US 201562114299 P**

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

**13.04.2020**

73 Titular/es:

**CIRIS ENERGY, INC. (100.0%)  
9155 East Nichols Avenue Suite 200  
Centennial, CO 80112, US**

72 Inventor/es:

**BARTEK, ROBERT y  
REJAI, BAHMAN**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio**

ES 2 753 642 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

Procedimiento de despolimerización

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la conversión de materias primas carbonáceas insolubles en productos solubles en agua. En particular, la presente invención se refiere a la oxidación de materias primas carbonáceas usando un óxido metálico como portador de oxígeno para producir productos químicos solubles en agua y/o sustratos biodegradables.

**Descripción de la tecnología relacionada**

Las materias primas carbonáceas, en especial las que anteriormente se consideraban menos adecuadas para su uso como combustible, han recibido una atención renovada. Estas materias primas carbonáceas se pueden convertir en productos que van desde combustibles limpios hasta materias primas para diversas industrias, tales como gas natural, hidrógeno, alcoholes, ácidos orgánicos e hidrocarburos de cadena corta. Por ejemplo, las materias primas carbonáceas se pueden gasificar a temperatura y presión elevadas para producir una corriente de gas sintético que posteriormente se puede convertir en combustible gaseoso.

La conversión de carbón o materiales lignocelulósicos en combustibles valiosos y productos químicos en bruto se ha estudiado y descrito ampliamente. Por lo general, en tales procedimientos de conversión, el carbón o los materiales lignocelulósicos se despolimerizan en diversos grados a sus constituyentes orgánicos. Estas tecnologías de conversión se dividen en tres categorías principales: hidrolíquificación o licuefacción directa, pirólisis y gasificación. El objetivo en todas estas tecnologías es el beneficio del carbón o de los materiales lignocelulósicos al hacer una mezcla de combustibles de mayor valor, productos químicos en bruto o un precursor de combustibles o productos químicos en bruto deseables. Sin embargo, estos procedimientos tienen lugar por lo general a alta temperatura y/o alta presión y/o usan hidrógeno y disolventes orgánicos caros.

Por ejemplo, el procedimiento indirecto de licuefacción de carbón o materiales lignocelulósicos consiste en una etapa de gasificación a temperaturas superiores a aproximadamente 700 °C en presencia de oxígeno o aire para producir gas de síntesis (una mezcla de CO y H<sub>2</sub>), seguido de al menos una etapa catalítica que convierte el gas de síntesis en hidrocarburos líquidos. La etapa de gasificación de carbón o materiales lignocelulósicos requiere alimentar el carbón o los materiales lignocelulósicos a una cámara calentada (el "gasificador") junto con una cantidad controlada y/o limitada de oxígeno y opcionalmente vapor. A diferencia de la incineración o combustión, que opera con un exceso de oxígeno para producir CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub> (incluyendo productos tales como SO, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, S<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.) y NO<sub>x</sub> (incluyendo productos tales como NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O), la gasificación de carbón o materiales lignocelulósicos produce una composición de gas crudo que comprende CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>. Después de la limpieza, los principales productos de gasificación de interés son H<sub>2</sub> y CO. Véase Demirbas, "Recovery of Energy and Chemicals from Carbonaceous Materials," Energy Sources, Parte A, vol. 28, páginas 1473-1482, 2006. Este procedimiento requiere gran cantidad de capital.

Los procedimientos de licuefacción de carbón o materiales lignocelulósicos directos convierten el carbón o los materiales lignocelulósicos en productos líquidos directamente, sin la etapa intermedia de gasificación, al descomponer las moléculas orgánicas de alto peso molecular en carbón o materiales lignocelulósicos con disolventes y catalizadores en un ambiente de alta presión y alta temperatura en presencia de hidrógeno. Dado que los productos líquidos, tales como hidrocarburos líquidos, tienen por lo general una relación molar de hidrógeno-carbono más alta que el carbón o los materiales lignocelulósicos, en el procedimiento de licuefacción directa de carbón o de materiales lignocelulósicos se emplean procedimientos de hidrogenación o rechazo de oxígeno y carbono. Este procedimiento requiere un importante consumo de energía y, a escala industrial (miles de barriles/día), grandes inversiones de capital.

Otras materias primas carbonáceas también se pueden solubilizar para producir valiosos materiales de partida para diversas aplicaciones industriales. La Patente de los Estados Unidos n.º 4.345.098 desvela un procedimiento para la producción de una sal de ácido benceno carboxílico isomerizada mediante el tratamiento de una mezcla de materia prima carbonácea, agua y un reactivo soluble en agua que comprende un metal del Grupo Ia o IIa con oxígeno en condiciones suficientes para convertir al menos una parte de los compuestos aromáticos en el material carbonáceo en una sal de ácido de benceno carboxílico de metal, e isomerización de la sal de ácido de benceno carboxílico por calentamiento. La sal de ácido benceno carboxílico isomerizada se recupera a continuación de la mezcla de reacción. El procedimiento utiliza una temperatura preferente en el intervalo de 200 °C a 350 °C y una presión de 11,7 MPa (1700 psig).

El documento de Patente US 2012/0064609 divulga un procedimiento para solubilizar carbón o materiales lignocelulósicos por tratamiento del carbón o los materiales lignocelulósicos con una composición que comprende un pirofosfato o un derivado del mismo. La solubilización del carbón o los materiales lignocelulósicos se puede llevar a cabo en una formación subterránea, en una formación terrestre o en un reactor *ex situ*. El procedimiento de

solubilización requiere una temperatura que varía de la temperatura ambiente a 500 °C y una presión en un intervalo de la presión atmosférica a aproximadamente 0,7 MPa (100 psi).

La Patente de los estados unidos n.º 2.193.337 desvela un procedimiento para la producción de sales de ácido oxálico por calentamiento de una materia prima carbonácea, tal como serrín, astillas de madera, turba o carbón, con gases que contienen oxígeno a presiones y temperaturas elevadas en presencia de al menos 10 veces el peso de la materia prima carbonácea de agua y preferentemente un óxido o hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, en una cantidad de 1,5 a 4 veces el peso de la materia prima. El ácido oxálico producido, así como otros ácidos orgánicos tales como ácido melítico, ácido benzoico o ácido acético, pueden aislarse a continuación de los productos de reacción resultantes. Los ejemplos de la patente muestran que la solubilización se opera a una temperatura preferente de 180 °C y una presión preferente de 20 atmósferas con una duración de aproximadamente 2 horas.

La Patente de los Estados Unidos n.º 8.435.920 divulga un procedimiento para la gasificación de un combustible tal como diesel, gasolina, combustible para aviones, alcoholes, glicerol y aceites vegetales. El procedimiento comprende poner en contacto el combustible con un catalizador que transporta oxígeno a una temperatura de hasta 900 °C, y a continuación con un gas oxidante para producir H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub>. El catalizador se reduce alternativamente y luego se regenera a un estado oxigenado en el procedimiento. El catalizador comprende al menos una composición que contiene óxido metálico de las siguientes fórmulas: a) Ce<sub>x</sub>B<sub>y</sub>B'<sub>z</sub>B''O<sub>δ</sub>, en la que B = Ba, Sr, Ca, o Zr; B' = Mn, Co, y/o Fe; B'' = Cu; 0,01 < x < 0,99; 0 < y < 0,6; 0 < z < 0,5; (b) Ce<sub>1-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>2-\*</sub>, en la que B = Zr, Ba, Ca, La, o K; 0,02 < x < 0,1; 0 < y < 0,1; y 0,02 < \* < 0,15; y 1 < δ < 2,2 y (c) cenizas de carbón como material catalizador en sí mismo o como soporte para los óxidos metálicos.

El documento de Patente US 2012/0199054 desvela un procedimiento para la producción de energía a partir de un combustible, que comprende la oxidación del combustible al ponerlo en contacto con al menos un compuesto sólido cargado de oxígeno con la reducción concomitante del compuesto sólido, la recuperación del compuesto sólido reducido, la nueva oxidación exotérmica de al menos una fracción del compuesto sólido recuperado poniendo en contacto el compuesto sólido recuperado con un gas que comprende oxígeno y la recuperación del compuesto sólido reoxidado para que se pueda reutilizar. El gas que comprende oxígeno puede ser aire o un gas que comprende una concentración en volumen de oxígeno de entre un 22 % y un 100 %.

El documento de Patente US 2012/0319051 desvela un procedimiento cíclico para la producción de un gas de síntesis a partir de hidrocarburos, que comprende etapas sucesivas de oxidación de un sólido oxidable que es un portador de oxígeno y un vector térmico, la purga de aire del sólido oxidado, la combustión del sólido oxidado con el hidrocarburo para producir CO<sub>2</sub>, y la producción de gas de síntesis por mezcla de CO<sub>2</sub>, vapor y metano. El sólido oxidable es un sólido portador de oxígeno que contiene un metal seleccionado de Ni, W, Mn, Rh, Co, Sr, Ba, Pt, Fe, Cu, Mo, Pd, Ag y las mezclas de los mismos. La temperatura que se usa en este procedimiento está por lo general entre 700 °C y 1000 °C, y la presión está en el intervalo de 20 a 100 bar.

La Patente de los Estados Unidos n.º 7.922.782 desvela un procedimiento de gasificación para convertir materiales carbonáceos en metano y un aparato para llevar a cabo el procedimiento de gasificación. El procedimiento de gasificación incluye hacer reaccionar vapor y un material carbonáceo en presencia de un catalizador de metal alcalino en un reactor de gasificación para producir gases combustibles y partículas de carbón, el tratamiento de una corriente de tales partículas de carbón en un sistema de recuperación de catalizador de metal alcalino para recuperar los componentes del catalizador en forma de compuestos de metales alcalinos, y el reciclado del catalizador de metal alcalino recuperado. El catalizador de metal alcalino puede ser una sal inorgánica de metal alcalino, una sal orgánica de metal alcalino, un hidróxido metálico alcalino, un óxido metálico alcalino, un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino o un metal puro, o una combinación de dos o más de estos compuestos/metales.

El documento de Patente WO 2014/185957 desvela un procedimiento para el tratamiento de una materia prima carbonácea tal como carbón o licor negro. El procedimiento comprende calentar una mezcla de la materia prima carbonácea, con o sin un agente de solubilización, agua y un agente oxidante para solubilizar y oxidar materiales carbonáceos. En caso de oxidación de licor negro, se puede obtener al menos un compuesto orgánico que comprende de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los productos de reacción se pueden separar química o físicamente, reciclar a la etapa de calentamiento y/o someter a digestión microbiana para generar uno o más productos deseables a partir de la materia prima carbonácea.

El documento de Patente US 2013/079566 desvela un procedimiento para la conversión de biomasa lignocelulósica en hidrocarburos. La biomasa se somete a oxidación parcial en fase acuosa (APPO) en presencia de un catalizador de oxidación heterogéneo para proporcionar de forma selectiva uno o más ácidos carboxílicos con buenos rendimientos. Los ácidos carboxílicos se mejoran además a hidrocarburos en presencia de uno o más catalizadores, que son capaces de catalizar una reacción de cetona, una reacción de condensación aldólica, una reacción de hidrodeshidrogenación o las combinaciones de las mismas, y a continuación separan los hidrocarburos del uno o más catalizadores.

El documento de Patente US 2 461 740 A se refiere a un procedimiento de fabricación de ácidos orgánicos a partir

de material carbonáceo, que comprende la oxidación previa del material carbonáceo por reacción con un agente oxidante seleccionado entre el grupo que consiste en trióxido de azufre y ácido nítrico, la disolución del material oxidado previamente en una solución alcalina acuosa, el tratamiento de la solución alcalina acuosa con oxígeno gaseoso, la recuperación de ácidos orgánicos, la nueva oxidación del primer agente oxidante mencionado con aire y el reciclaje en el procedimiento. El material carbonáceo incluye, por ejemplo, carbón, coque, negro de humo y brea. Entre los ácidos orgánicos que se pueden producir se encuentran los ácidos de tipo aromático o bencenoide, tales como, por ejemplo, ácido melítico, ácido benceno pentacarboxílico y los ácidos benceno tetra, tri y dicarboxílico; y ácidos alifáticos, tales como, por ejemplo, ácido oxálico y ácido acético. Todos los ácidos mencionados son solubles en agua y son sublimables o destilables.

Un inconveniente importante de los procedimientos que se han desvelado en la técnica anterior como se ha descrito en los documentos de patente anteriores es el uso de temperaturas y presiones relativamente altas y/o disolventes costosos tales como hidróxidos de metales alcalinos o agentes oxidantes tales como O<sub>2</sub> puro u otros oxidantes costosos. Estas condiciones severas resultan en costes prohibitivos de materia prima y/o energía, lo que hace que dichos procedimientos no sean económicos a escala industrial. Estos procedimientos también suelen dar como resultado un flujo de productos o productos gaseosos que son incompatibles con una etapa de conversión microbiana posterior.

Se necesita un procedimiento mejorado que utilice condiciones más suaves y, sin embargo, proporcione una despolimerización oxidativa eficaz de las materias primas carbonáceas y mejore la capacidad de biodegradación de los productos resultantes en productos químicos y biogás. Tal procedimiento mejorado puede reducir el coste de producción de combustibles limpios y materias primas industriales a partir de materias primas carbonáceas, mejorando de ese modo la viabilidad económica de tales procedimientos.

## Sumario de la invención

[1] La presente invención proporciona un procedimiento para solubilizar una materia prima carbonácea, que comprende las etapas de a. hacer reaccionar una mezcla de la materia prima carbonácea con un óxido metálico sólido que incluye un metal en un primer estado de oxidación superior para reducir el metal del óxido metálico a un segundo estado de oxidación inferior al liberar al menos un átomo de oxígeno para oxidar al menos un componente de la materia prima carbonácea; b. oxidar al menos una parte del metal u óxido metálico que contiene el metal en el segundo estado de oxidación inferior al primer estado de oxidación superior, y c. reciclar al menos una parte del óxido metálico que contiene el metal en el primer estado de oxidación superior de la etapa (b) a la etapa (a).

[2]. El procedimiento de [1], en el que el óxido metálico comprende un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en lantánidos y actínidos.

[3]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-2], en el que el óxido metálico comprende un metal seleccionado entre Fe, Ti, Cu, Ni, V, Cr, Mn, Co, Mo, La, Ce, Zr, Sr, W, Rh, Ba, Pt, Pd, y Ag.

[4]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-3], en el que en la etapa de reacción, la proporción en peso del óxido metálico con respecto a la materia prima carbonácea está en un intervalo de aproximadamente 0,1:100 a aproximadamente 10:100, o de aproximadamente 0,5:100 a aproximadamente 5:100, o de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 3:100.

[5]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-4], en el que el óxido metálico está sobre un soporte inerte, en el que el soporte inerte comprende un material seleccionado entre carbono, carbón activado, piedra pómez, alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesia, tierra de diatomeas, bauxita, dióxido de titanio, dióxido de circonio, arcilla, silicato de magnesio, carburo de silicio, zeolitas, cerámicas, carborundo, cuarzo, dióxido de torio, cromita, rutilo, ilmenita circón, bauxita y las combinaciones de los mismos.

[7]. El procedimiento de [5], que comprende además la etapa de calentar el soporte inerte antes de la etapa (a) para permitir la transferencia de calor desde el soporte inerte a la mezcla en la etapa (a).

[8]. El procedimiento de uno cualquiera de [5-7], en el que el soporte inerte está en una forma seleccionada de partículas, extrudatos, monolitos, fibras, mallas, y una red.

[9]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-8], en el que la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de al menos un agente oxidante.

[10]. El procedimiento de [9], en el que el al menos un agente oxidante se selecciona entre el grupo que consiste en aire, aire enriquecido con oxígeno, oxígeno, ozono, percloratos, dióxido de carbono, óxido nitroso, óxidos, superóxidos, permanganatos, cloratos, peróxidos, hipocloritos y nitratos.

[11]. El procedimiento de uno cualquiera de [9-10], en el que el al menos un agente oxidante comprende un catión seleccionado entre iones de metal, hidrógeno y amonios.

[12]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-11], en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 270 °C, o de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 220 °C.

[13]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-12], en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una presión en un intervalo de de 1,4 MPa (200 psia) a 6,9 MPa (1000 psia), o de 4,8 MPa (700 psia) a 6,2 (900 psia).

[14]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-13], en el que la mezcla que reacciona en la etapa (a) comprende al menos un agente de solubilización seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos minerales y bases minerales.

[15]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-14], en el que la etapa (a) está configurada como etapas secuenciales múltiples.

[16]. El procedimiento de [15], en el que cada una de las etapas secuenciales múltiples se lleva a cabo con al menos una diferencia en una condición de reacción de temperatura, presión y duración, o la composición de un agente oxidante.

[17]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-16], en el que la etapa (a) se lleva a cabo con una duración de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 1 minutos a aproximadamente 2 horas, o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 30 minutos.

[18]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-17], que comprende además la etapa de digerir la materia prima carbonácea solubilizada de la etapa (a) con al menos un microorganismo.

[19]. El procedimiento de [18], en el que la etapa de digestión es un procedimiento seleccionado entre un procedimiento aerobio, un procedimiento anaerobio y una combinación de un procedimiento aerobio y un procedimiento anaerobio.

[20]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-19], en el que la materia prima carbonácea se selecciona entre el grupo que consiste en carbón, lignito, arenas bituminosas, alquitranes, aceites crudos, turba, brea, resinas, lignina, caucho de látex, ceras, desechos agrícolas, corteza, madera y torta de algas.

[21]. El procedimiento de uno cualquiera de [1-20], en el que la etapa (a) se lleva a cabo en un vaso de reacción seleccionado entre un reactor de columna de burbuja y un reactor de lecho de goteo.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra un procedimiento de acuerdo con una realización de la presente invención.

La Figura 2 es un diagrama que muestra un aparato que se puede usar para llevar a cabo una realización del procedimiento de la presente invención.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el aumento en las cantidades de algunos productos solubles que resultan de un procedimiento que usa portadores de oxígeno de óxido metálico como se describe en el Ejemplo 1.

La Figura 4 es una representación esquemática de un procedimiento de combustión completa conocido como bucle químico que recupera CO<sub>2</sub> concentrado de la combustión completa de un combustible.

La Figura 5 es un diagrama de flujo que muestra una realización alternativa de la presente invención donde la etapa de reacción 100 en la Figura 1 se puede configurar en forma de etapas de reacción secuenciales.

### Descripción detallada de la realización o realizaciones preferentes

Con fines ilustrativos, los principios de la presente invención se describen haciendo referencia a diversas realizaciones a modo de ejemplo. Aunque en el presente documento se describen de forma específica ciertas realizaciones de la invención, el experto en la materia reconocerá fácilmente que los mismos principios son igualmente aplicables, y se pueden emplear en otros sistemas y procedimientos. Antes de explicar las realizaciones que se describen de la presente invención con detalle, se ha de entender que la invención no está limitada en su aplicación a los detalles de ninguna realización particular mostrada. Además, la terminología que se usa en el presente documento tiene el fin de descripción y no de limitación. Además, aunque se describen ciertos procedimientos con referencia a las etapas que se presentan en el presente documento en un cierto orden, en muchos casos, estas etapas se pueden realizar en cualquier orden que pueda entender un experto en la materia; por lo tanto, el nuevo procedimiento no se limita a la disposición particular de las etapas que se describen en el presente documento.

Se ha de tener en cuenta que, como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, 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. Además, los términos y expresiones "un" (o "uno"), "uno o más" y "al menos uno" sea pueden usar de forma intercambiable en el presente documento. Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y "construido a partir de" también se pueden usar de forma intercambiable.

A menos que se indique de otro modo, se ha de entender que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, propiedades tales como peso molecular, porcentaje, relación, condiciones de reacción, etc. que se utilizan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente", tanto si está presente el término "aproximadamente", como si no. Por lo tanto, a menos que se indique de otro modo, los parámetros numéricos que se establecen en la memoria descriptiva y las reivindicaciones son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener mediante la presente divulgación. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se ha de interpretar al menos a la luz del número de cifras significativas informadas y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias. A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la divulgación son aproximaciones, los valores numéricos que se establecen en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

Se ha de entender que cada componente, compuesto, sustituyente o parámetro que se desvela en el presente documento se ha de interpretar que se desvela para su uso solo o en combinación con uno o más de cada uno de los componentes, compuestos, sustituyentes o parámetros que se desvelan en el presente documento.

5 También se ha de entender que cada cantidad/valor o intervalo de cantidades/valores para cada componente, compuesto, sustituyente, o parámetro que se desvela en el presente documento se ha de interpretar que también se desvela en combinación con cada cantidad/valor o intervalo de cantidades/valores que se desvela para cualquier otro componente(s), compuesto(s), sustituyente(s), o parámetro(s) que se divulga en el presente documento y que  
10 cualquier combinación de cantidades/valores o intervalos de cantidades/valores para dos o más componentes, compuestos, sustituyentes, o parámetros que se describen en el presente documento también se describen en combinación entre sí para los fines de la presente descripción.

15 Se entiende además que cada límite inferior de cada intervalo desvelado en el presente documento se ha de interpretar que se desvela en combinación con cada límite superior de cada intervalo desvelado en el presente documento para el mismo componente, compuestos, sustituyente o parámetro. De ese modo, una divulgación de dos intervalos se ha de interpretar como una divulgación de cuatro intervalos obtenidos a partir de la combinación de cada límite inferior de cada intervalo con cada límite superior de cada intervalo. Una divulgación de tres intervalos se ha de interpretar como una divulgación de nueve intervalos obtenidos a partir de la combinación de cada límite  
20 inferior de cada intervalo con cada límite superior de cada intervalo, etc. Además, cualquier valor dentro de un intervalo desvelado, ya se mencione explícitamente o no, así como cantidades/valores específicos de un componente, compuesto, sustituyente, o parámetro que se desvela en la descripción o un ejemplo se ha de interpretar como una descripción de un límite inferior o superior de un intervalo y, de ese modo, se puede combinar con cualquier otro límite inferior o superior de un intervalo o cantidad/valor específico para el mismo componente,  
25 compuesto, sustituyente, o parámetro desvelado en otra parte de la solicitud para formar un intervalo para ese componente, compuesto, sustituyente, o parámetro.

Como se usa en el presente documento, el término "bioconversión" se refiere a la conversión de materias primas carbonáceas solubilizadas por un microorganismo en un producto que puede incluir metano y otros gases y  
30 componentes líquidos útiles. Los productos de bioconversión incluyen materiales orgánicos tales como hidrocarburos, por ejemplo, metano, etano, propano, butano y otros compuestos orgánicos de pequeño tamaño, así como ácidos grasos, ácidos dicarboxílicos, cetonas, aldehídos y alcoholes que son útiles como combustibles o materias primas para procedimientos químicos u otras aplicaciones industriales, y otros materiales, tales como gases, que incluyen hidrógeno y dióxido de carbono.

35 Como se usa en el presente documento, la expresión "materia prima carbonácea" incluye sustancias poliméricas naturales, tales como carbón, lignito, arenas bituminosas, alquitranes, petróleos crudos, turba, leonardita, brea, resinas, lignina, caucho de látex, ceras, productos de desecho agrícolas, corteza, madera, cualquier tipo de biomasa renovable y otros productos de árboles, torta de algas y cualquier otra materia orgánica recalcitrante, y también  
40 pueden incluir productos secundarios de valor menor del refinado de petróleo y las fabricación de productos químicos, tales como fondos atmosféricos de petróleo crudo, residuos de vacío de petróleo crudo, residuos de craqueo catalítico fluido, coque de petróleo, coque y otros gasóleos y fondos de craqueo térmico, refinados, asfaltos, compuestos aromáticos polinucleares, y similares, e incluso pueden incluir desechos de polímeros sintéticos tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, poliésteres, poliacrílicos, y similares.

45 En una realización de la presente invención, la materia prima carbonácea comprende carbón, lignito, arenas bituminosas, alquitranes, aceites crudos, turba, brea, resinas, lignina, caucho de látex, ceras, coque de petróleo, desechos agrícolas, corteza, madera y concentrado de algas.

50 El concentrado de algas, tal como pasta de algas o torta de algas, es un residuo que se obtiene por separación de las algas del medio en el que crecen, que por lo general está basado en agua. Las algas concentradas se pueden procesar en una forma que contenga una pequeña cantidad de agua residual. Las algas se pueden separar del medio en una diversidad de formas, por ejemplo, por filtración.

55 Como se usa en el presente documento, el término "carbón" se refiere a cualquiera de la serie de combustibles carbonáceos que van desde el lignito hasta la antracita. Los miembros de la serie difieren entre sí en las cantidades relativas de humedad, materia volátil y carbono fijo que contienen. El carbón está compuesto principalmente de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno, cenizas y agua atrapada, principalmente en forma de moléculas grandes que tienen numerosos dobles enlaces de carbono. Los depósitos de carbón de baja calidad se componen  
60 principalmente de carbón y agua. El carbón se forma a partir de plantas que se han fosilizado a través de procedimientos sucesivos de desoxidación y condensación.

Como se usa en el presente documento, el término "microorganismos" incluye bacterias, arqueas y hongos. Los microorganismos, por ejemplo, pueden incluir: *Thermotogales*, grupo *Cytophaga*, grupo *Azospirillum*, subgrupo  
65 *Paracoccus*, grupo *Sphingomonas*, grupo *Nitrosomonas*, grupo *Azoarcus*, subgrupo *Acidovorax*, grupo *Oxalobacter*, grupo *Thiobacillus*, grupo *Xanthomonas*, grupo *Oceanospirillum*, *Pseudomonas* y relacionados, grupo *Marinobacter*

5 *hydrocarbonoclasticus*, grupo *Pseudoalteromonas*, subgrupo *Vibrio*, grupo *Aeromonas*, grupo *Desulfovibrio*, grupo *Desulfuromonas*, ensamblaje *Desulfobulbus*, grupo *Campylobacter*, grupo *Acidimicrobium*, subgrupo *Frankia*, *Arthrobacter* y relacionados, subgrupo *Nocardiodetes*, *Thermoanaerobacter* y relacionados, grupo *Bacillus megaterium*, grupo *Carnobacterium*, *Clostridium* y relacionados, y arqueas tales como *Archaeoglobales*, *Methanobacteriales*, *Methanomicrobacteria* y relacionadas, *Methanopyrales*, y *Methanococcales*.

10 Algunos ejemplos más específicos de microorganismos pueden incluir, por ejemplo, *Aerobacter*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Bacteroides*, *Clostridium*, *Escherichia*, *Klebsiella*, *Leptospira*, *Micrococcus*, *Neisseria*, *Paracolobacterium*, *Proteus*, *Pseudomonas*, *Rhodopseudomonas*, *Sarcina*, *Serratia*, *Streptococcus* y *Streptomyces*,  
 15 *Methanobacterium omelianskii*, *Mb. Formicium*, *Mb. Sohngeniei*, *Methanosarcina barkeri*, *Ms. Methanica*, *Mc. Masei*, *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanobacterium bryantii*, *Methanobrevibacter smithii*, *Methanobrevibacter arboriphilus*, *Methanobrevibacter ruminantium*, *Methanospirillum hungatei*, *Methanococcus vannielli*, *Methanothrix soehngeniei*, *Methanothrix sp.*, *Methanosarcina mazei*, *Methanosarcina thermophila*, *Methanobacteriaceae*, *Methanosarcinaceae*, *Methanosarcinaceae*, *Methanocorpusculaceae*, *Methanomicrobiaceae*,  
 20 otras arqueas y cualquier combinación de estos.

25 En algunas realizaciones, los microorganismos son de los géneros *Acetobibrio*, *Acitothermus*, *Actinobacillus*, *Anaerobiospirillum*, *Anaerocellum*, *Anaeromyces*, *Aspergillus*, *Basfia*, *Butyrivibrio*, *Caldicellulosiruptor*, *Cellulomonas*, *Cellvibrio*, *Corynebacterium*, *Cytophaga*, *Erwinia*, *Fibrobacter*, *Fibrobacter*, *Mannheimia*, *Neocallimastix*, *Orpinomyces*, *Paenibacillus*, *Pectobacterium*, *Pirromonas*, *Prevotella*, *Prevotella*, *Rhodothermus*, *Ruminococcus*, *Ruminococcus*, *Saccharophagus*, *Sorangium*, *Sphaeromonas*, *Thermobifida*, *Thermotoga*, *Wolinella*, y *Zygosaccharomyces*. Los microorganismos pueden ser del orden *Actinomycetales*, o de la familia *Pasteurellaceae*.

30 Como se usa en el presente documento, la expresión "consorcio de microorganismos" se refiere a un conjunto de microorganismos que contiene dos o más especies o cepas de microorganismos, y en especial una en la que cada especie o cepa se beneficia de la interacción con la otra.

35 En algunas realizaciones, los microorganismos pueden ser cepas puras. En algunas realizaciones, los microorganismos pueden ser organismos modificados genéticamente, en especial en la fabricación de biogás a partir de materiales carbonáceos.

40 Como se usa en el presente documento, la expresión "portador de oxígeno" se refiere a un óxido metálico de un metal que tiene un primer estado de oxidación superior y un segundo estado de oxidación inferior, donde el óxido metálico que contiene el metal en el primer estado de oxidación superior puede liberar al menos un átomo de oxígeno cuando el metal en el óxido metálico se reduce al segundo estado de oxidación inferior. El metal o el óxido metálico o el óxido metálico mixto que contiene el metal o los metales en el segundo estado de oxidación inferior se puede oxidar posteriormente al óxido metálico que contiene el metal en el primer estado de oxidación superior. De ese modo, el óxido metálico que se produce mediante la etapa de oxidación es capaz de transportar oxígeno a una reacción en la que el oxígeno se puede liberar reduciendo el metal al óxido metálico para proporcionar oxígeno para oxidar una materia prima carbonácea.

45 Como se usa en el presente documento, el término "solubilizante" o "solubilizado" se refiere a un procedimiento por el que las moléculas de hidrocarburo de alto peso molecular que comprenden carbón, materiales lignocelulósicos u otro material carbonáceo se reducen a moléculas o compuestos de hidrocarburo mucho más pequeños mediante la aplicación de uno o más agentes oxidantes que pueden escindir enlaces de carbono y otros enlaces químicos de las moléculas de hidrocarburo de alto peso molecular y reaccionar con el agente oxidante para formar moléculas de hidrocarburos solubles en agua más pequeñas que luego se convierten biológicamente en productos químicos específicos de interés y/o dirigidos a la formación de biogás, una combinación de metano, dióxido de carbono y otros gases útiles. La solubilización para los fines de la invención significa la conversión de un material carbonáceo sólido, tal como carbón o materiales lignocelulósicos, en una forma de compuestos de carbono oxigenados que se encuentran en solución con agua, y más específicamente una forma de compuestos de carbono oxigenados comprendidos por compuestos que son solubles en agua y capaces de pasar a través de un filtro de 0,45 micrómetros.

50 Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente" significa una cantidad de al menos generalmente aproximadamente un 80 %, alternativamente al menos aproximadamente un 90 %, o alternativamente, al menos aproximadamente un 99 %.

55 Con referencia a la Figura 1, la presente invención proporciona un procedimiento para la solubilización de una materia prima carbonácea, que comprende las etapas de (a) hacer reaccionar 100 una mezcla de la materia prima carbonácea con un óxido metálico que incluye un metal en un primer estado de oxidación superior para reducir el metal del óxido metálico a un segundo estado de oxidación inferior al liberar al menos un átomo de oxígeno del óxido metálico, cuyo átomo de oxígeno liberado se puede usar para oxidar la materia prima carbonácea, y (b) oxidar 200 al menos una parte del metal o óxido metálico que contiene el metal en el segundo estado de oxidación inferior al óxido metálico que contiene el metal en el primer estado de oxidación superior para reutilizar en la etapa de reacción 100. El procedimiento de la presente invención puede oxidar, despolimerizar, reformar y/o solubilizar simultáneamente

moléculas carbonáceas insolubles de alto peso molecular en la materia prima carbonácea para proporcionar hidrocarburos, compuestos químicos oxigenados y otros compuestos químicos de menor peso molecular. Estos productos de peso molecular relativamente más bajo son solubles y biodegradables y se pueden convertir en productos químicos valiosos mediante microorganismos.

5 En algunas realizaciones, la materia prima carbonácea puede ser demasiado impermeable, por ejemplo debido a que tiene una porosidad limitada, para tratarse de forma eficaz mediante la etapa de reacción 100. En tal caso, la materia prima carbonácea se puede procesar previamente (por ejemplo, moler) para aumentar su permeabilidad o área superficial disponible, aumentando de ese modo la susceptibilidad de las moléculas carbonácea es de alto peso molecular en la materia prima carbonácea para el tratamiento de la presente invención. Se puede usar cualquier procedimiento conocido por una persona experta en la materia que sea adecuado para reducir el tamaño de partícula de la materia prima carbonácea en esta etapa de la presente invención. Por ejemplo, se pueden aplicar enfoques físicos (por ejemplo, trituración, molienda, fractura y similares) y químicos (por ejemplo, tratamiento con tensoactivos, ácidos, bases, oxidantes, tales como, entre otros, ácido acético, hidróxido de sodio, percarbonato, peróxido y similares) para reducir el tamaño de las partículas de los materiales carbonáceos en la materia prima carbonácea. Algunos procedimientos de procesamiento previo adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente US 2010/0139913, WO 2010/1071533 y US 2010/0262987.

20 En una realización, se cargan carbón y agua con una proporción en peso de aproximadamente 1:2 en un molino con medios de acero. La duración de la molienda puede estar en el intervalo de 60 a 90 minutos. Después de la molienda, la suspensión de carbón se puede usar como materia prima carbonácea en la etapa de reacción 100 del procedimiento de la presente invención.

25 El óxido metálico funciona como un portador de oxígeno, que puede absorber, almacenar y liberar oxígeno para la oxidación de las materias primas carbonáceas. El metal del óxido metálico tiene al menos dos estados de oxidación: un primer estado de oxidación superior y un segundo estado de oxidación inferior. El óxido metálico se selecciona por la capacidad del metal en el óxido metálico para cambiar entre los dos estados de oxidación. Cuando el óxido metálico se reduce del primer estado de oxidación superior al segundo estado de oxidación inferior, se libera al menos un átomo de oxígeno del óxido metálico. Los átomos de oxígeno liberados se pueden usar para oxidar la materia prima carbonácea. El metal o el óxido metálico que incluye el metal en el segundo estado de oxidación inferior se puede oxidar de nuevo al primer estado de oxidación superior y luego se puede reutilizar para oxidar la materia prima carbonácea. El óxido metálico puede ser una mezcla de dos o más óxidos metálicos. En algunas realizaciones, el metal o el óxido metálico que incluye el metal en el segundo estado de oxidación inferior puede ser el metal en su estado metálico (tal como Cu) y el óxido metálico que tiene el metal en el primer estado de oxidación superior puede ser un óxido metálico (tal como CuO). La utilización del óxido metálico puede conducir a una transferencia de oxígeno mejorada a través del contacto sólido-sólido y también puede reducir o eliminar la necesidad de un portador de oxígeno de gran volumen en fase gaseosa, ya sea en forma de oxígeno puro o aire.

40 El óxido metálico puede ser un óxido de un metal de transición que incluye metales de los grupos de lantánidos y actínidos o una combinación de los mismos. Los metales lantánidos son elementos de tierras raras, que tienen números atómicos de 57 a 71. Los metales actínidos se extienden desde el actinio (número atómico 89) o el torio (número atómico 90) hasta el laurencio (número atómico 103) en la tabla periódica. Los ejemplos metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, Fe, Ti, Cu, Ni, V, Cr, Mn, Co, Mo, La, Ce, Zr, Sr, W, Rh, Ba, Pt, Pd, Ag, etc. en algunas realizaciones, el Ni se selecciona como el metal en el óxido metálico. En algunas realizaciones, el óxido metálico comprende más de un metal tal como en el caso de óxidos mixtos de metales. El óxido metálico puede estar en forma pura o puede ser una mezcla de dos o más óxidos metálicos de la lista anterior, o el óxido metálico se puede modificar o promover mediante otros óxidos metálicos, incluyendo los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

50 En una realización, el óxido metálico se puede seleccionar entre diversos grupos: (a) compuestos que tienen la fórmula  $Ce_xB_yB'_zB''O_8$ , en la que B = Ba, Sr, Ca, o Zr; B' = Mn, Co, o Fe; B'' = Cu;  $0,01 < x < 0,99$ ;  $0 < y < 0,6$ ;  $0 < z < 0,5$ ;  $y < \delta < 2,2$ ; (b) compuestos que tienen la fórmula  $Sr_vLa_wB_xB'_yB''_zO_8$ , en la que B = Co o Fe; B' = A1 o Ga; B'' = Cu;  $0,01 < v < 1,4$ ;  $0,1 < w < 1,6$ ;  $0,1 < x < 1,9$ ;  $0,1 < y < 0,9$ ;  $0 < z < 2,2$ ;  $y < \delta < 5,5$ ; (c)  $Ce_{1-x-y}Ni_xB_yO_{2-*}$ , en la que B = Zr, Ba, Ca, La, o K;  $0,02 < x < 0,1$ ;  $0 < y < 0,1$ ;  $y < 0,02 < * < 0,15$ ; (d)  $M_{1-x-y}A_x(B)_yO_z$ , en la que M = Co, Fe, o Mn; A = Ce, Zr, o ambos; B = La o Ca;  $0,01 < x < 0,99$ ;  $0,01 < y < 0,99$ ;  $2 < z < 3,5$ ;  $y < (x + y) \leq 1$ ; (e)  $AB_{1-x}B'_xO_y$ , en la que A = Sr o Ba, B = Ce o Zr, B' = Y o Yb,  $y < 0 < x < 0,5$ , sobre un soporte que comprende  $MO_x$ , en el que M = Ce, Mn, o Ni, o sobre un soporte que comprende  $x \% MO_x/y \% A_2WO_4/(MgO \text{ o } SiO_2)$ , en la que M = Ce, Mn, o Ni, y A = Na o K,  $1 \leq x \leq 3$ ,  $y < 3 < y < 8$ ; (f) óxidos metálicos unitarios seleccionados entre el grupo que consiste en  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MnO_x$ ,  $CoO_x$ ,  $NiO_x$ , en los que  $1 \leq x \leq 2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ; y (g) óxidos metálicos binarios seleccionados entre el grupo que consiste en  $FeTiO_3$ ,  $Mn_{1-x}CuO_2$ , y  $Mn_{1-x}Fe_xO_y$ , en los que  $0,01 < x < 0,99$ ,  $1 \leq y \leq 1,5$ .

65 La proporción en peso del óxido metálico con respecto a la materia prima carbonácea en la etapa de reacción 100 puede depender de las características de la materia prima carbonácea y las propiedades del óxido metálico. En algunas realizaciones, la proporción en peso del óxido metálico con respecto a la materia prima carbonácea es de aproximadamente 0,1:100 a aproximadamente 10:100, o de aproximadamente 0,5:100 a aproximadamente 5:100, o de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 3:100.

En algunas realizaciones, el óxido metálico puede estar sobre un soporte inerte térmicamente estable. El soporte puede estar hecho de materiales tales como carbón, carbón activado, piedra pómez, alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesia, tierra de diatomeas, bauxita, dióxido de titanio, dióxido de circonio, arcilla, silicato de magnesio, carburo de silicio, zeolitas, cerámica, carborundo, cuarzo, dióxido de torio, cromita, rutilo, ilmenita circón, bauxita y las combinaciones de los mismos.

Con referencia a la Figura 1, el soporte térmicamente inerte también puede funcionar como un medio de transferencia de calor, mejorando de ese modo el calentamiento de la materia prima carbonácea en la etapa de reacción 100. El soporte puede absorber calor cuando el óxido metálico y el soporte se calientan 10, y puede liberar el calor absorbido después de que el óxido metálico/soporte se mezclan con la materia prima carbonácea y cualquier otro componente. La liberación del calor absorbido por el soporte aumentará la temperatura de la materia prima carbonácea, facilitando de ese modo la oxidación y la solubilización de la materia prima carbonácea. Dado que el óxido metálico con su soporte se mezcla con la materia prima carbonácea y otros componentes, preferentemente de manera homogénea, la función del soporte como medio de transferencia de calor puede ayudar a calentar la materia prima carbonácea de manera más uniforme y más rápida.

La función de transferencia de calor del soporte está determinada por varias propiedades del material de soporte, tales como calor específico y conductividad térmica. El calor específico determina la capacidad calorífica del soporte. La conductividad térmica determina la velocidad de liberación de calor del soporte. Una persona experta en la materia puede seleccionar un material de soporte adecuado para el óxido metálico para una aplicación específica de la presente invención. Por ejemplo, si la materia prima carbonácea prefiere un calentamiento rápido a una temperatura preestablecida (por ejemplo, para evitar la formación de productos secundarios a temperaturas intermedias), el calor específico y la conductividad térmica del material de soporte son preferentemente elevados.

El soporte para el óxido metálico puede tener diversas formas, estando diseñado principalmente para aumentar la superficie de contacto entre el óxido metálico y la materia prima carbonácea, permitir una fácil separación y recuperación en el procedimiento y limitar la caída de presión. En algunas realizaciones, el soporte está en forma de partículas de tamaño pequeño o fibras delgadas. En otros casos, el soporte se puede seleccionar entre extrudatos, monolitos, polvo. El óxido metálico en dicho soporte tendrá una superficie de contacto relativamente elevada por unidad de peso de óxido metálico. Tales formas geométricas del soporte pueden proporcionar las siguientes ventajas:

- proporcionar al óxido metálico una alta capacidad (por unidad de peso) para fijar y liberar el oxígeno,
- conferir al óxido metálico una buena resistencia mecánica, en particular frente al desgaste, y
- promover la cinética de la reacción entre el óxido metálico y la materia prima carbonácea, y, posteriormente, con el agente oxidante.

Cuando el soporte está en forma de partículas, el tamaño medio de partícula del soporte no excede por lo general de aproximadamente 200 micrómetros y por lo general no es mayor de aproximadamente 150 micrómetros, o no es mayor de aproximadamente 100 micrómetros, o no es mayor de aproximadamente 50 micrómetros, o no excede de aproximadamente 20 micrómetros. Cuando el soporte está en forma de fibras delgadas, las fibras pueden tener un diámetro medio de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 1 milímetro, y de forma deseable de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 20 micrómetros, o de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 50 micrómetros, o de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, o de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros.

En algunas realizaciones, el soporte es un monolito. El monolito puede estar en una diversidad de formas estructurales. En una realización, el monolito es una estructura en forma de panel. Se contemplan diferentes composiciones para el monolito. En algunas realizaciones, el monolito comprende material cerámico. En una realización, el material cerámico es cordierita. Opcionalmente, además del material cerámico (por ejemplo, cordierita) del monolito, el monolito también puede incluir componentes adicionales revestidos o mezclados en el mismo. Por ejemplo, y no a modo de limitación, estos componentes adicionales pueden incluir carbón activado, azufre, otros catalizadores metálicos, aglutinantes, cargas, etc. En algunas realizaciones, el monolito puede comprender alúmina activada, silicato de aluminio, gel de sílice, óxido de titanio, carburo de silicio o las mezclas de dichos materiales, o materiales cerámicos sinterizados tales como u-A1203. En realizaciones preferentes, el monolito comprende mullita o cordierita.

En una realización, el monolito tiene una longitud de unos pocos centímetros hasta aproximadamente 20 cm y el tamaño de la sección transversal suele ser menor de 20 a 50 mm. Los módulos catalizadores individuales en el soporte monolítico están separados entre sí por esferas de vidrio, que tienen un diámetro de 3 a 6 mm.

En algunas realizaciones, el soporte monolítico está provisto de canales que son sustancialmente paralelos al eje longitudinal del monolito. La sección transversal perpendicular de los canales, denominados en lo sucesivo en el presente documento "celdas", está delimitada por una línea cerrada, representada por el perímetro de la sección transversal de los canales. Se puede usar cualquier forma regular o irregular del perímetro de la celda, siendo las

preferentes cuadradas, triangulares, hexagonales y circulares, ya que son fáciles de fabricar. La densidad celular, es decir, el número de celdas por unidad de área de sección transversal del monolito es preferentemente al menos 3 celdas/cm<sup>2</sup>, y más preferentemente entre 8 y 100 celdas/cm<sup>2</sup>, para asegurar una superficie geométrica suficiente de las paredes del monolito para lograr la función deseada.

5 El tamaño de las celdas, definido por medio del diámetro hidráulico, es decir, cuatro veces la relación del área de la sección transversal con respecto al perímetro de la celda, por lo general es inferior a 5 mm, preferentemente entre 1 y 3 mm. Este tamaño reducido de las celdas representa una ventaja ya que es posible colocar más celdas en el monolito por unidad de área de sección transversal. Aunque las celdas pueden ser diferentes entre sí en tamaño, es preferente un tamaño uniforme ya que esto hace que el monolito sea más fácil de fabricar.

10 La fracción en volumen del soporte monolítico es preferiblemente menor que 0,9, y se encuentra más preferentemente entre 0,15 y 0,6. Esta fracción de volumen reducida del soporte monolítico representa una ventaja, ya que proporciona fracciones de alto vacío monolítico, reduciendo de ese modo aún más las caídas de presión. 15 Además, una fracción de volumen reducida del soporte permite un importante ahorro de material de soporte costoso y una reducción del peso del reactor. El área superficial geométrica por unidad de volumen del monolito puede ser de al menos 6 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, preferentemente al menos 10 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. Las técnicas para la preparación de monolitos se conocen bien. Véase, por ejemplo, X. Xu y J. A. Moulijn en "Structured Catalysts y Reactors", A. Cybulski y J. A. Moulijn Eds., M. Dekker, Nueva York, 1998.

20 En algunas realizaciones, se pueden extruir el óxido metálico y al menos un aglutinante mediante cualquier procedimiento que sea capaz de producir extrudatos, extrudatos que son el material resultante que se ha extruido a través de un troquel. Aquí, extruir o extrusión es el procedimiento de direccionamiento, por lo general usando algún tipo de fuerza mecánica, de un material a través de un troquel, por ejemplo, un troquel de metal, seguido por lo 25 general de corte, enfriamiento, y/o endurecimiento químico. Los extrudatos pueden tener muchas formas y se pueden distinguir por su forma. Unos ejemplos de extrudatos incluyen, entre otros, extrudatos en forma de gránulos, extrudatos cilíndricos (sólidos o huecos), extrudatos trilobulares, extrudatos cuadrilobulares, etc. En algunas realizaciones, los extrudatos son partículas lobuladas que comprenden dos o más lóbulos, alternativamente, tres, cuatro, o más lóbulos. Aquí un lóbulo se refiere a cualquier parte saliente, por ejemplo, al menos una parte saliente 30 redondeada.

En una realización, el procedimiento para preparar extrudatos es el siguiente. Se mezclan al menos un óxido metálico y al menos un aglutinante utilizando cualquier procedimiento adecuado, tal como mezcla o amasado. La 35 mezcla se lleva a cabo por lo general a una temperatura en el intervalo de 1 a 200 °C pero preferentemente a temperatura ambiente. La mezcla o el amasado se puede llevar a cabo a cualquier presión, tal como la 0,1-10 presiones atmosféricas. Por lo general, el procedimiento dura de 1 minuto a 10 horas. La composición se convierte por lo general en una masa rígida para su extrusión. Si fuera necesario, se puede añadir un disolvente a la composición. Los disolventes adecuados incluyen agua, alcoholes, éteres, ésteres, amidas, disolventes aromáticos, disolventes halogenados, y similares, y las mezclas de los mismos. Los disolventes habituales incluyen agua y 40 alcoholes. El agua es el disolvente preferente.

La composición se dirige a continuación a una extrusora habitualmente con una fuerza aplicada, por ejemplo, una fuerza mecánica provista por un tornillo. A continuación, la composición se empuja a través de un troquel o un orificio para crear objetos alargados de una sección transversal fija. La forma de los extrudatos depende de la apertura de la 45 sección transversal del troquel o de un orificio. Se puede usar cualquier extrusora convencional. La composición a extruir también puede incluir uno o más adyuvantes de extrusión. Un adyuvante de extrusión ayuda a la operación de mezclado, mezcla o extrusión, y puede mejorar las propiedades mecánicas y/o físicas del extrudato tales como resistencia al agrietamiento, área superficial, tamaño de poro y volumen de poro. Los adyuvantes de extrusión se conocen bien y se puede encontrar una lista de algunos adyuvantes de extrusión incluyendo información adicional, 50 por ejemplo, en el documento de Patente WO 2008/088452.

Los extrudatos se pueden secar y calcinar antes de su uso en la presente invención. Los extrudatos tienen por lo general un tamaño medio de partícula de 1,5875 mm (1/16 de pulgada) o menos o, alternativamente, 1,2700 mm (1/20 de pulgada) o menos. En otra realización, los extrudatos tienen por lo general un tamaño medio de partícula de 55 1,6 mm (aproximadamente 1/16 de pulgada) o menos o, alternativamente, 1,3 mm (aproximadamente 1/20 de pulgada) o menos. Como se usa en el presente documento, el "tamaño medio de partícula" de los extrudatos se refiere a la media aritmética de la distribución del diámetro de los extrudatos, por ejemplo, el tamaño de partícula basado en el peso. En algunas realizaciones, los extrudatos pueden tener un tamaño medio de partícula de al menos aproximadamente 0,1 mm, 0,2 mm, 0,3 mm, 0,4 mm, o 0,5 mm hasta e incluyendo aproximadamente 1,3 mm, 60 1,5 mm, 1,6 mm, 2,0 mm, o 2,5 mm. Se conocen los procedimientos para medir el tamaño de los extrudatos y se puede usar cualquier procedimiento adecuado. Las técnicas de tamizado, microscopía (por ejemplo, microscopía electrónica) y láser son algunos ejemplos. Para obtener más información sobre el procedimiento de extrusión y los extrudatos, véanse los documentos de Patente WO 2007/006398; WO 2008/088452; las Publicaciones de Solicitud de Patente de Estados Unidos con números 2006/0199987; 2009/0216056; y el documento de Patente EP 0 220 933 65 A.

Se pueden organizar fibras de 1 capa en forma de mallas, redes, o redes. En una realización, un soporte en forma de malla puede comprender fibras de diferentes materiales, tales como fibras de cerámica y fibras de metal. La estructura de tipo malla puede comprender una sola capa, o puede incluir más de una capa. Se puede hacer de una estructura de fibra tricostada o tejida y comprende preferentemente una pluralidad de capas de fibras para formar una red tridimensional de materiales de soporte.

En una realización preferente, donde la estructura de tipo malla comprende una pluralidad de capas de fibras que forman la red tridimensional, el grosor del soporte es al menos aproximadamente 5 micrómetros, y por lo general no excede de aproximadamente 10 milímetros. De acuerdo con una realización preferente, el grosor de la red es de al menos aproximadamente 50 micrómetros pero no excede de aproximadamente 5 milímetros, y más preferentemente es al menos aproximadamente 100 micrómetros pero no excede de aproximadamente 2 milímetros.

En una realización de la presente invención, la estructura de soporte en forma de malla puede incluir pestañas o generadores de vórtices para causar turbulencia en una materia prima carbonácea líquida. La presencia de las pestañas o los generadores de vórtices mejora la mezcla en la dirección radial (y longitudinal) y también mejora el acceso al óxido metálico revestido en la malla al proporcionar diferenciales de presión locales a través de la malla, creando de ese modo una fuerza impulsora para el flujo de materia prima carbonácea líquida.

El óxido metálico se puede revestir sobre las fibras, extrudatos, monolitos, polvos, y estructuras similares a mallas mediante una variedad de técnicas, por ejemplo, inmersión, pulverización e impregnación. En algunas realizaciones, el metal o el óxido metálico se puede aplicar a la estructura en forma de malla poniéndolos en contacto con una composición líquida de revestimiento (preferentemente en forma de un baño de revestimiento) que incluye las partículas de óxido metálico dispersas en el líquido en unas condiciones tales que la composición de revestimiento entra en o impregna la estructura tipo malla y forma un revestimiento tanto en las superficies interiores como exteriores de la estructura de tipo malla, revestimiento que puede ser poroso. Los metales o metales mixtos se pueden depositar como formas solubilizadas de los metales, tales como sales disueltas en agua. Por lo general se usan los nitratos, pero también los cloruros y otros compuestos. Después de la deposición y el secado, los metales se convierten en óxidos en un calcinador de aire.

Al menos algunos componentes de la materia prima carbonácea se oxidan mediante el al menos un átomo de oxígeno liberado del óxido metálico. La etapa de oxidación descompone las moléculas de alto peso molecular en la materia prima carbonácea en hidrocarburos, compuestos químicos oxigenados y otros compuestos químicos de menor peso molecular, que son solubles en agua y biodegradables.

En algunas realizaciones, se añadió opcionalmente al menos un agente oxidante a la etapa de reacción 100 para oxidar la materia prima carbonácea. El agente oxidante se puede seleccionar entre aire, aire enriquecido con oxígeno, ozono, ácido sulfúrico, permanganatos, dióxido de carbono, óxido nitroso, ácido nítrico, cromatos, percloratos, persulfatos, superóxidos, cloratos, peróxidos, hipocloritos, reactivo de Fenton y nitratos en los que los cationes pueden comprender cationes metálicos, iones de hidrógeno y/u iones de amonio. El aire y el aire enriquecido con oxígeno son los agentes oxidantes preferentes. Un objetivo de la presente invención es no oxidar en exceso la materia prima carbonácea. Por lo tanto, el tipo, la cantidad y la velocidad de adición del agente oxidante que se usa deben ser consistentes con este objetivo. En algunas realizaciones, el agente oxidante se usa para rejuvenecer el catalizador de óxido metálico que a su vez transfiere oxígeno de forma más selectiva a la materia prima carbonácea que, por ejemplo, mediante la transferencia directa del oxígeno desde el agente oxidante. Esto se puede lograr mediante etapas separadas de carga del catalizador de óxido metálico con oxígeno y descarga del oxígeno en la materia prima carbonácea del óxido metálico; o pasando por períodos de regeneración del catalizador de óxido metálico seguido de reacción con la materia prima carbonácea.

Para evitar la sobreoxidación de la materia prima carbonácea, se ha de tener en cuenta la fuerza del agente oxidante. Los agentes oxidantes pueden clasificarse por su fuerza. Véase Holleman *et al.* "Inorganic Chemistry", Academic Press, 2001, página 208. Una persona experta en la materia entenderá que, para evitar la sobreoxidación de las materias primas Carbonáceas, las condiciones en la etapa de reacción 100 se pueden ajustar de acuerdo con la fuerza del agente oxidante utilizado. Por ejemplo, cuando se usa un agente oxidante fuerte, se pueden reducir una o más de la temperatura, la presión y la duración de la etapa de reacción 100 para evitar la sobreoxidación y/o asegurar que no se exceda el grado deseado de oxidación. Por otro lado, cuando se usa un agente oxidante débil, se pueden aumentar una o más de la temperatura, la presión, y la duración de la etapa de reacción 100 para asegurar que se logre el grado deseado de oxidación. Cuando el agente oxidante es gaseoso, la presión utilizada para la etapa de reacción 100 es importante para asegurar el grado deseado de oxidación para la materia prima carbonácea.

En algunas realizaciones, se usa oxígeno como agente oxidante. En una realización, se proporciona oxígeno en el aire. En algunas otras realizaciones, dependiendo de la susceptibilidad de la materia prima carbonácea a la oxidación, se puede usar aire enriquecido con oxígeno. Los porcentajes de enriquecimiento adecuados pueden proporcionar una concentración de oxígeno ligeramente superior a la del aire atmosférico a oxígeno sustancialmente puro.

En algunas realizaciones, se puede introducir vapor calentado en la reacción en la etapa de reacción 100 para proporcionar calor a la mezcla. El vapor también se puede usar para la fluidización, aceleración y transporte de la materia prima carbonácea y el óxido metálico. La etapa de reacción 100 puede comprender elevar la temperatura de una mezcla de la materia prima carbonosa y el óxido metálico a una temperatura deseada mediante la provisión de vapor calentado a un recipiente de reacción que aloja la mezcla. El calentamiento de la mezcla en un recipiente cerrado también puede someterla a una presión a o por encima de la presión de saturación de vapor. Se pueden producir múltiples reacciones durante la etapa de reacción 100, que incluyen oxidación, despolimerización, reformado y solubilización. En un procedimiento de reformado, se reordena la estructura molecular de un hidrocarburo.

En algunas realizaciones, la etapa de reacción 100 se lleva a cabo a una temperatura por debajo de aproximadamente 300 °C (572 °F), o por debajo de aproximadamente 220 °C (428 °F), o por debajo de aproximadamente 170 °C (302 °F). En realizaciones preferentes, la temperatura está en un intervalo de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 270 °C, o de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 220 °C. La etapa de reacción 100 también se puede llevar a cabo bajo una presión positiva a una presión de vapor saturado o ligeramente superior, por ejemplo por debajo de aproximadamente 8,4 MPa (1230 psia), o por debajo de aproximadamente 6,9 MPa (1000 psia), o por debajo de aproximadamente 6,2 MPa (900 psia), respectivamente. En realizaciones preferentes, la presión está en un intervalo de aproximadamente 1,4 MPa (200 psia) a aproximadamente 8,4 MPa (1230 psia), o de aproximadamente 3,4 MPa (500 psia) a aproximadamente 6,9 MPa (1000 psia) o de aproximadamente 4,8 MPa (700 psia) a aproximadamente 6,2 MPa (900 psia).

El tiempo de reacción para la etapa de reacción 100 puede variar de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora, o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 30 minutos. La presente invención se puede llevar a cabo dentro de un amplio intervalo de pH, sin limitarse a ningún intervalo de pH ácido o básico particular. Esto es ventajoso con respecto a los procedimientos anteriores dado que muchos de estos procedimientos están sujetos a restricciones de pH.

Las condiciones de reacción en la etapa de reacción 100, incluyendo la temperatura y la presión, pueden depender de las características moleculares y elementales de la materia prima carbonácea particular que se va a solubilizar. Algunos ejemplos de las características de la materia prima carbonácea que se pueden tener en cuenta son su grado de aromaticidad, la proporción de hidrógeno con respecto a carbono, la proporción de oxígeno con respecto a carbono, la proporción de nitrógeno con respecto a carbono, la proporción de azufre con respecto a carbono, el contenido de cenizas minerales y otros factores. De ese modo, en algunas realizaciones, se puede usar una mezcla de materias primas carbonáceas de diferentes características para mejorar la eficacia de la presente invención mediante el ajuste de una o más de estas características. Por ejemplo, mezclar un material carbonoso altamente aromático (más difícil de oxidar), tal como carbón, con un material carbonáceo más acíclico, tal como desechos agrícolas o desechos de polímeros sintéticos, puede dar como resultado una corriente de producto oxidado que sea más biodegradable y pueda soportar mayores densidades de población microbiana, así como aumentar potencialmente la velocidad y la profundidad de conversión de moléculas menos reactivas en la materia prima. Las técnicas de mezcla para proporcionar la materia prima carbonácea se describen, por ejemplo, en el documento de Patente US 2012/0160658.

La duración de la etapa de reacción 100 se puede determinar, por ejemplo, por el estrés oxidativo inducido en la reacción y/o los productos de reacción deseados. Como regla general, un mayor estrés oxidativo requiere una duración más corta para la etapa de reacción y evitar la sobreoxidación de la materia prima carbonácea. Además, si los productos deseados se generan mediante una oxidación más completa de la materia prima carbonácea, por ejemplo a través de una serie de etapas de reacción secuenciales, puede requerirse una mayor duración para la etapa de reacción 100. Los productos deseados de la etapa de reacción 100 se pueden determinar por el grado de conversión requerido, la reducción en el peso molecular deseado, la reactividad de la materia prima, la economía del procedimiento, la cantidad de dióxido de carbono, monóxido de carbono y/o hidrógeno generado, y otras limitaciones.

El grado de oxidación (inserción de oxígeno en los materiales carbonáceos) en relación con el rechazo de carbono como dióxido de carbono o monóxido de carbono) de la materia prima carbonácea se puede controlar utilizando diferentes condiciones de reacción para producir diferentes tipos y cantidades de, por ejemplo, productos de oxidación parcial. Las condiciones de reacción también se pueden ajustar para eliminar o reducir el carbón insoluble o los sólidos del material lignocelulósico, que no sean compuestos inorgánicos concentrados en una corriente de cenizas, preferentemente sin pérdida significativa de compuestos carbonáceos en CO<sub>2</sub>.

La etapa de reacción 100 de la presente invención puede solubilizar por lo general las moléculas carbonáceas insolubles de alto peso molecular en la materia prima carbonácea sin usar un agente de solubilización. Sin embargo, en algunas realizaciones, se puede usar opcionalmente un agente de solubilización en la etapa de reacción 100. Si se usa un agente de solubilización, el agente de solubilización se puede seleccionar entre ácidos minerales o bases minerales. Las bases preferentes incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos, boratos, o halogenatos del Grupo I (metales alcalinos) y el Grupo II (metales alcalinotérreos). En particular, son preferentes los compuestos de sodio,

potasio, calcio y magnesio. Los ejemplos de agentes de solubilización adecuados incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio y carbonato de potasio, o cualquier mezcla de los mismos. Los minerales naturales de algunos de estos materiales también son apropiados para su uso en este procedimiento. Estos incluyen, pero no se limitan a, Nacolita, Trona, Termonatrita, Gaylussita, Hidromagnesita, Lansfordita, Ikaita, Hidrocalcita, Dolomita, Huntita, Aragonito, Natrita, Magnesita, Calcita, Calcinita, Gregoriita, y otros.

Las bases minerales comprenden por lo general no más de un 15 % en peso de la mezcla que se proporciona a la etapa de calentamiento, y preferentemente comprenden por debajo de un 10 % en peso y lo más preferentemente a o por debajo de un 6 % en peso de la mezcla que se proporciona a la etapa de calentamiento. En algunas realizaciones, el agente de solubilización comprende al menos un 1 % en peso o al menos un 3 % en peso o al menos un 5 % en peso de la mezcla que se alimenta a la etapa de calentamiento. En algunas realizaciones, el agente de solubilización puede ser un ácido mineral, tal como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido bórico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. El agente de solubilización también puede ser un ácido orgánico, tal como ácido acético o ácido fórmico, que se puede producir en el procedimiento de oxidación del carbón. De ese modo, en algunas realizaciones, los ácidos orgánicos producidos mediante el procedimiento de la presente invención se pueden separar y volver a introducir en el procedimiento como agente de solubilización para acelerar la conversión de la materia prima carbonácea, en particular la conversión a celulosas a partir de materiales lignocelulósicos.

La materia prima carbonácea se puede mezclar con el agente de solubilización proporcionado en una solución acuosa para realizar la mezcla con el óxido metálico. En algunas realizaciones alternativas, la materia prima carbonácea se puede combinar con vapor o vapor de agua que contiene el agente de solubilización. En estas realizaciones, el vapor o la vaporización se pueden soplar sobre la materia prima carbonácea.

La cantidad de materia prima carbonácea dispersa en la solución acuosa se determina, en cierta medida, mediante factores tales como el tamaño medio de las moléculas poliméricas en la materia prima carbonácea y su solubilidad en agua, que se puede basar en los grupos funcionales de los materiales carbonáceos, el grado de ionización de los materiales carbonáceos en el agua, los atributos físicos y químicos del sistema acuoso, tales como temperatura, pH, presión, coeficiente de actividad, y otras consideraciones. La viscosidad de la solución también aumenta con una mayor carga de materia prima carbonácea en la mezcla en forma de suspensión y es una limitación que puede reducir la transferencia de masa y la mezcla entre el óxido metálico sólido y la materia prima carbonácea en el líquido.

En algunas realizaciones, el contenido de materia prima carbonácea en la mezcla puede ser inferior a aproximadamente un 40 % en peso. En otras realizaciones, el contenido de materia prima carbonácea de la mezcla puede estar en o por debajo de aproximadamente un 30 % en peso o en o por debajo de aproximadamente un 25 % en peso.

En la presente invención, el óxido metálico funciona como un vehículo de oxígeno para la oxidación/solubilización de la materia prima carbonácea. En algunas realizaciones, se puede agregar opcionalmente un catalizador a la etapa de reacción 100. Este catalizador puede catalizar la reacción de oxidación, por ejemplo, provocando una mayor formación de peróxidos y superóxidos, que a su vez puede aumentar la velocidad de inserción de oxígeno en las moléculas carbonáceas en la materia prima carbonosa. El catalizador se puede seleccionar entre metales insolubles en agua, metales de transición, metales preciosos y las sales de los mismos. Algunos ejemplos de estos metales incluyen níquel, cobalto, platino, paladio, renio, cobre, vanadio, circonio y rutenio. El catalizador puede no estar soportado o puede estar soportado sobre un material inerte o matriz activa tal como arcilla, alúmina, sílice, alúmina de sílice, zeolitas, carbón activado, tierra de diatomeas, dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de molibdeno, cerámica, y similar. Tales catalizadores pueden mejorar las tasas de transferencia de oxígeno, la inserción de oxígeno y el reformado de los compuestos carbonáceos de alto peso molecular, así como también pueden mejorar el grado de oxidación relativa. Los ejemplos de los catalizadores incluyen hidróxidos, carbonatos, dióxido de cerio, lantano, tierras raras mixtas, brucita, hidrotalcita, hierro, arcillas, cobre, estaño y vanadio.

En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador sólido que contiene carbón activado. El tipo de carbón activado adecuado para su uso como catalizador en la presente invención no se limita de forma específica. Los carbones activados adecuados se pueden seleccionar entre materiales tales como carbón vegetal, carbón mineral, coque, turba, lignito y brea. Los carbones activados adecuados también pueden incluir fibras de carbono, tales como las fibras de carbono activadas de la familia del acrilonitrilo, la familia del fenol, la familia de la celulosa y la familia del alquitrán.

El carbón activado puede adsorber las sustancias oxidables de la materia prima carbonácea en su superficie. La adsorción de sustancias oxidables en la superficie del catalizador crea enlaces químicos, alterando la densidad electrónica alrededor de las moléculas de la sustancia oxidable y permitiendo que las moléculas experimenten la oxidación con mayor eficiencia. Con el fin de catalizar las reacciones de oxidación, la cantidad y el tipo de grupos polares en la superficie del carbón activado pueden cambiar las propiedades del carbón activado. La cantidad o el tipo de grupos polares en la superficie del carbón activado afecta a la formación de enlaces químicos con sustancias oxidables. De ese modo, el rendimiento del carbón activado como catalizador cambia de forma considerable de

acuerdo con la cantidad y el tipo de los grupos polares introducidos en el catalizador. Si las sustancias oxidables son en su mayor parte sustancias orgánicas y/o sustancias aniónicas inorgánicas, el catalizador de carbón activado puede contener una pequeña cantidad de grupos polares, que le dan al catalizador propiedades hidrófobas para una catálisis de oxidación más eficaz. Los catalizadores de carbón activado adecuados para oxidar sustancias orgánicas de gran tamaño se describen con más detalle en el documento de patente Europea n.º 1 116 694 B1.

La cantidad de los grupos polares en la superficie del carbón activado se puede controlar mediante la variación del procedimiento de producción del catalizador de carbón activado. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos n.º 3.996.161 describe un procedimiento para la preparación de carbón activo para el tratamiento de residuos líquidos que comprende sumergir carbón en polvo en una solución acuosa de un compuesto polar que contiene un grupo no polar unido a un grupo polar, y a continuación lavar el carbón sumergido seguido de secado de dicho carbón lavado. Mediante la variación del compuesto polar o su cantidad en la solución acuosa, se puede producir carbón activado con diferentes cantidades de grupos polares.

La etapa de reacción 100 de la presente invención se puede llevar a cabo en un recipiente de reacción. El recipiente de reacción no se limita a ningún diseño particular, sino que puede ser cualquier recipiente de reacción sellable que pueda tolerar la temperatura y la presión requeridas por la presente invención. En algunas realizaciones, la mezcla de la materia prima carbonácea y el óxido metálico, así como cualquier otro componente, se alimenta al recipiente de reacción, que se ha calentado previamente a la temperatura deseada. A continuación, opcionalmente, se puede agregar aire o aire enriquecido con oxígeno al recipiente de reacción hasta alcanzar la presión deseada. La temperatura y la presión en el recipiente de reacción se pueden controlar durante el llenado de aire o aire enriquecido con oxígeno, así como durante la propia etapa de reacción. Algunos diseños de recipientes de reacción adecuados se describen en Blume ("Bitumen blowing unit converts residues to asphalt," Hydrocarbon Processing, marzo de 2014).

En algunas realizaciones, la mezcla en el recipiente de reacción tiene al menos dos fases: una fase líquida (agua/agente de solubilización/agente oxidante) y una fase sólida (materia prima carbonácea). En muchas realizaciones, hay tres fases en el recipiente de reacción: gas (oxígeno/aire y/o vapor), líquido (agua/agente de solubilización) y sólido (materia prima carbonácea y óxido metálico). Para asegurar una transferencia eficaz de calor y masa entre estas fases, la mezcla se puede someter a agitación mecánica u otros medios. El recipiente de reacción puede incluir características estructurales para facilitar las interacciones entre las fases, por ejemplo, un recipiente de reacción sin agitación puede estar provisto de características de dispersión de gas, un recipiente de reacción puede estar provisto de dispositivos de agitación mecánica y se pueden usar recipientes de reacción con dispositivos de arrastre de gas.

En el procedimiento de la presente invención, hay dos etapas de transferencia de masa de oxígeno que ofrecen cierta flexibilidad para la producción de productos secundarios, reduciendo las energías de activación y permitiendo un menor ataque térmico. El ataque térmico, si no se controla/disminuye, puede acelerar demasiado la oxidación secundaria donde las moléculas pequeñas (solubilizadas) que se producen mediante el procedimiento de la presente invención se oxidan adicionalmente a CO<sub>2</sub> o CO. Esto conducirá a la pérdida de carbono en la materia prima carbonácea a CO<sub>2</sub> o CO. En una realización, la cantidad de agente oxidante (tal como aire) en el recipiente de reacción es lo suficientemente pequeña como para asegurar que provenga más oxígeno de los óxidos metálicos en el recipiente de reacción.

En una realización, en la que se usa aire para regenerar el óxido metálico a un estado de oxidación superior, el aire empobrecido en oxígeno resultante de la etapa de regeneración se puede introducir en el reactor como agente oxidante. Tal aire, con el oxígeno parcialmente agotado, tiene una presión parcial de oxígeno baja. Dado que las velocidades de reacción secundaria son proporcionales a la presión parcial de oxígeno, el aire con baja presión parcial de oxígeno reduciría las velocidades de algunas reacciones secundarias, reduciendo de ese modo el potencial de pérdida de carbono en la producción de CO<sub>2</sub> y CO. Esto es diferente de un procedimiento de combustión completa, conocido como bucle químico que permite la recuperación de CO<sub>2</sub> concentrado de la combustión completa del combustible (Figura 4). En este procedimiento de combustión, el catalizador transporta oxígeno a la cámara de combustión después de que se oxide completamente en el aire. Del generador sale nitrógeno y, de ese modo, no diluye el CO<sub>2</sub> que sale de la cámara de combustión después de que el combustible se haya quemado con el catalizador completamente oxidado en la cámara de combustión. Este procedimiento de combustión en bucle químico se asemeja a la unidad de separación de aire empobrecido, donde el oxígeno del aire se absorbe por el catalizador y se lleva a la cámara de combustión, mientras que el nitrógeno en el aire se separa del oxígeno y se descarta antes de que llegue a la cámara de combustión.

En algunas realizaciones en las que se introduce oxígeno en un gas (tal como aire) como agente oxidante, el recipiente de reacción es un reactor de columna de burbujas configurado para mejorar la transferencia de masa de oxígeno desde la fase gaseosa a la fase líquida. El reactor de columna de burbujas consiste por lo general en columnas cilíndricas dispuestas de forma vertical. Las columnas de burbujas están configuradas de un modo tal que el gas, en forma de burbujas, se introduce en una parte inferior de la columna y se eleva a la fase líquida. La introducción de gas en el reactor provoca una corriente turbulenta que mejora la transferencia de oxígeno a la fase líquida a medida que las burbujas suben a la superficie superior de la fase líquida. De esta manera, se mejora la

interacción entre las fases gaseosa y líquida utilizando significativamente menos energía de la que se requeriría para la agitación mecánica. La fase líquida puede estar en flujo paralelo o flujo a contracorriente con la fase gaseosa. El gas que escapa de la superficie superior de la fase líquida se puede reciclar de vuelta al reactor de columna de burbujas y se puede reintroducir de nuevo en el fondo de la columna.

5 El reactor de columna de burbujas puede facilitar las reacciones químicas en un medio de reacción de múltiples fases dado que se proporciona la agitación del medio de reacción mediante el movimiento ascendente de las burbujas de gas a través del medio de reacción. El diámetro de las burbujas se puede correlacionar con la eficacia de la transferencia de masa gas-líquido, dado que el tamaño de burbuja tiene una fuerte influencia en los parámetros hidrodinámicos, tales como velocidad de aumento de la burbuja, tiempo de residencia del gas, área de la interfase gas-líquido y coeficiente de transferencia de masa gas-líquido. Un experto en la materia puede determinar el tamaño óptimo o la distribución del tamaño de las burbujas para lograr una oxidación/despolimerización eficaz de la materia prima carbonácea. Debido a que los diferentes tipos de materias primas carbonáceas tienen diferentes características, el tamaño de las burbujas se puede ajustar dependiendo de las características de las materias primas carbonáceas y los productos de oxidación deseados.

10 En algunas realizaciones, el recipiente de reacción es un lecho de ebullición. En un lecho de ebullición se usa un líquido para fluidizar el catalizador de óxido metálico. Se pueden retirar pequeños fragmentos de catalizador del lecho de catalizador que están atrapados en el líquido. El líquido procesado se puede devolver al lecho de ebullición. De esta manera, no estarán presentes pequeños fragmentos de catalizador en el fluido por encima del lecho de ebullición y evitarán la obstrucción de la bomba cuando se recircula el líquido.

15 En algunas otras realizaciones en las que el oxígeno en un gas (tal como aire) se introduce como agente oxidante, el recipiente de reacción es un reactor de lecho de goteo configurado para mejorar la transferencia de masa de oxígeno desde la fase gaseosa a la fase líquida. En un reactor de lecho de goteo, la fase líquida y la fase gaseosa fluyen en una corriente paralela hacia abajo a través de un lecho fijo de partículas de óxido metálico en el que tiene lugar la reacción. A caudales de gas y líquido suficientemente bajos, el líquido gotea sobre el empaquetamiento del óxido metálico esencialmente en una película laminar o en riachuelos, y el gas fluye de forma continua a través de los huecos en el lecho. Se puede conseguir la máxima eficacia de contacto con altas velocidades de masa líquida de, por ejemplo, 1-8 kg/m<sup>2</sup>, o 2-5 kg/m<sup>2</sup>. Se puede encontrar una descripción detallada de los reactores de lecho de goteo y otros reactores de múltiples fases bajo el título "Reactor Technology" in "Kirk-Othmer Encyclopedia de Chemical Technology", Tercera edición, Volumen 19, en las páginas 880 a 914.

20 Los reactores de lecho de goteo pueden funcionar en varios regímenes de flujo, dependiendo de los caudales y propiedades de vapor y líquido. La ventana operativa de flujo de goteo es muy amplia y no está determinada solo por los caudales (véase, por ejemplo, E. Talmor, AIChE Journal, vol. 23, páginas 868-874, 1977. De ese modo, en algunas realizaciones, puede ser posible operar el reactor de lecho de goteo con caudales de líquido bajos junto con caudales de gas relativamente altos.

25 Algunas de las moléculas carbonáceas de la materia prima se pueden oxidar a dióxido de carbono. El CO<sub>2</sub> formado durante la reacción tiene varias funciones, incluida la de actuar como un neutralizador de la base en exceso y formar un sistema de amortiguación de carbonato en la mezcla de reacción. Un sistema tamponado de carbonato es una característica deseable para mejorar la conversión microbiana posterior a gases y productos químicos. En muchos casos, los microbios de interés prefieren un sistema a un pH de aproximadamente 7. El CO<sub>2</sub> que se produce en la reacción puede reaccionar con un exceso de base, lo que reduce o elimina la necesidad de ajustar el pH de la corriente del producto resultante de la etapa de reacción 100 mediante la adición de ácido, lo que reduce los costes de la reacción. El CO<sub>2</sub> también retiene parte del carbono mineralizado en el sistema, parte del cual puede ser reducido por ciertos microbios a productos beneficiosos durante el metabolismo de la materia prima carbonácea solubilizada. Cualquier exceso de CO<sub>2</sub> formado durante la reacción se retira preferentemente del recipiente de reacción. En una realización, el gas se retira del recipiente de reacción, el contenido de dióxido de carbono del gas retirado se reduce y el gas con el contenido reducido en dióxido de carbono se suministra de nuevo opcionalmente al recipiente de reacción, con o sin enriquecimiento con oxígeno. Esta realización se puede usar para mantener una presión parcial deseada de oxígeno en el recipiente de reacción durante la etapa de reacción 100.

30 Por lo tanto, en algunas realizaciones, puede ser deseable usar una solución suficientemente alcalina para fijar cierta cantidad, la mayoría o la totalidad del dióxido de carbono que se genera durante la etapa de reacción 100 para mantener un mayor nivel de presión parcial de oxígeno en el recipiente de reacción cuando el agente oxidante es oxígeno o aire enriquecido con oxígeno. De lo contrario, la formación de dióxido de carbono en el recipiente de reacción puede reducir la presión parcial de oxígeno en el sistema hasta un punto en el que la reacción de oxidación se ralentice y finalmente se detenga.

35 En algunas realizaciones, se pueden tomar muestras de la fase gaseosa en el recipiente de reacción de forma periódica para controlar el progreso de la reacción. La muestra de gas se puede analizar, por ejemplo, mediante un cromatógrafo de gases para identificar el contenido de uno o más componentes que proporcionen una indicación del progreso de la reacción. Una vez que se alcanza el grado de conversión deseado, la etapa de reacción 100 puede finalizar. Se puede extraer dióxido de carbono o se puede añadir oxígeno de forma periódica o continua al recipiente

de reacción para mantener el nivel deseado de oxidante.

El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo en modo discontinuo, semicontinuo o continuo. En un aspecto, la presente invención oxida las moléculas carbonáceas de alto peso molecular en la materia prima carbonácea. Al menos parte de las moléculas carbonáceas se pueden oxidar a ácidos orgánicos, tales como ácido oxálico, ácido melítico, ácido benzoico y ácido acético. Además, las moléculas carbonáceas se pueden despolimerizar/reformar para obtener compuestos de menor peso molecular. En algunas realizaciones, se usan bases minerales para aumentar el pH de la mezcla a un pH alcalino cáustico mayor que aproximadamente 7, mayor que aproximadamente 9 o mayor que aproximadamente 10. En algunas realizaciones, se puede usar un pH ácido o aproximadamente neutro, por ejemplo 6-8 o 6,5-7,5, lo que puede no requerir el uso de una base mineral para el ajuste de pH. En tales mezclas, los ácidos orgánicos formados estarán presentes en forma de sal si está presente una base mineral como componente del agente de solubilización. Dichas sales se pueden recuperar de los productos de reacción por filtración del material sólido y extracción del ácido oxálico del mismo con ácido clorhídrico o sulfúrico diluido. Las sales del ácido melítico y los ácidos similares se pueden aislar del filtrado acidificando, calentando y filtrando el líquido tibio, mientras que el ácido acético se puede recuperar del líquido residual, por ejemplo, mediante destilación con vapor.

Los productos de la etapa de reacción 100 pueden incluir minerales y productos químicos inorgánicos además de compuestos carbonáceos de bajo peso molecular. Estos productos se pueden usar como materias primas para diversas industrias, tales como las industrias químicas, de polímeros, textil y farmacéutica. Los metales se pueden recuperar del producto de reacción. Los sólidos en el recipiente de reacción también pueden tener valor como fertilizantes, cargas para cemento y asfalto, y otros materiales similares.

En la etapa de reacción 100, el óxido metálico se reduce a un estado de oxidación inferior, que se puede recuperar de la mezcla de reacción de la etapa de reacción 100 por separación del óxido metálico reducido de una mezcla de materia prima carbonácea y cualquier producto de oxidación. En algunas realizaciones en las que el óxido metálico está sobre un soporte térmicamente inerte, el óxido metálico reducido se puede recuperar retirando el soporte de la mezcla de reacción. Por ejemplo, las partículas se pueden separar de los demás componentes en la mezcla mediante separación física, por ejemplo en un ciclón. Las fibras o mallas se pueden recuperar de la mezcla mediante cualquier procedimiento conocido por una persona experta, tal como filtrado o tamizado.

En la etapa de oxidación 200 de la presente invención (Figura 1), se oxida al menos una parte del metal u óxido metálico recuperado, que se redujo a un estado de oxidación inferior en la etapa de reacción 100. La oxidación del metal o del óxido metálico restaura el metal del óxido metálico de nuevo al estado de oxidación superior mientras introduce oxígeno en el mismo. El óxido metálico producido está de ese modo listo para que se reutilice en la etapa de reacción 100. En algunas realizaciones, la oxidación 200 del metal o el óxido metálico se lleva a cabo en un lugar distinto al que se lleva a cabo la etapa de reacción 100. La oxidación 200 se puede llevar a cabo usando un gas que contiene oxígeno, tal como aire o aire enriquecido con oxígeno. Al entrar en contacto con este gas que contiene oxígeno, el metal en el metal o el óxido metálico se oxida al estado de oxidación superior mediante la absorción de oxígeno en el metal o el óxido metálico. Esta etapa se puede llevar a cabo en varios incrementos y/o con un tiempo de residencia suficiente, y/o con un exceso de gas que contiene oxígeno, hasta que se obtenga un grado deseado de oxidación del metal o el óxido metálico.

En algunas realizaciones, en la etapa de oxidación 200, el gas que contiene oxígeno puede comprender entre aproximadamente un 22 % y aproximadamente un 100 % de oxígeno en volumen. Los demás componentes en el gas se seleccionan para que no reaccionen con el metal o el óxido metálico, y pueden incluir nitrógeno, argón, CO<sub>2</sub>, y similares. En una realización, el óxido metálico reducido se puede poner en contacto con diversos gases que contienen oxígeno, incluyendo aire y otros gases que comprenden entre aproximadamente un 22 % y aproximadamente un 100 % de oxígeno en volumen.

En una realización, la presente invención se implementa en un aparato como se muestra en la Figura 2, que imita una torta de craqueo catalítico fluido (FCC) utilizada para la conversión de petróleo. El aparato comprende un reactor y un regenerador. Se utiliza como materia prima carbonácea carbón, que se mezcla con vapor calentado y óxido metálico en el reactor. El óxido metálico se reduce de un estado de oxidación superior a uno inferior (por ejemplo, CeO<sub>2</sub> a CeO) en el reactor, suministrando átomos de oxígeno a la materia prima carbonácea. Los átomos de oxígeno liberados realizan el craqueo oxidativo y la inserción de oxígeno en las moléculas carbonáceas de alto peso molecular en la materia prima. El metal o el óxido metálico usado se recupera del reactor y se coloca en el regenerador, en el que el aire entra en contacto con el metal o el óxido metálico para oxidar el metal al primer estado de oxidación superior. Con referencia a la Figura 1, el óxido metálico de metal se recicla 300 de nuevo al reactor, posiblemente complementado con óxido metálico nuevo. Los productos del reactor se pueden procesar mediante un fraccionador para separar los componentes en los productos.

De forma más específica, los productos condensables y no condensables de la etapa de reacción 100 se pueden separar del óxido metálico y las partículas de carbón parcialmente solubilizadas usando una serie de ciclones. Los ciclones pueden estar unidos directa o indirectamente al extremo del reactor. El metal o el óxido metálico usado y algunas partículas de carbón se transfieren a continuación al regenerador en el que el contacto con el aire provoca la

combustión completa de las partículas de carbón, mientras que el metal o el óxido metálico usado se oxida y se calienta. El óxido metálico oxidado se devuelve al reactor. La etapa de oxidación 200 se puede repetir muchas veces en una hora. Los vapores condensables y no condensables que contienen dióxido de carbono, agua y vapores oxigenados condensables se transfieren desde el efluente de los ciclones a una sección de separación en la que se condensan en el caso de los productos condensables, o se envían a un expansor en el caso de los productos no condensables, para su recuperación.

En algunas realizaciones, puede ser deseable llevar a cabo la etapa de reacción 100 como etapas secuenciales múltiples (100a, 100b en la Figura 5) para lograr mejor el grado deseado de solubilización de la materia prima carbonácea. La presente invención incluye de ese modo los procedimientos en los que se llevan a cabo dos o más etapas secuenciales de reacción 100a, 100b en condiciones diferentes usando el producto de reacción de una etapa de reacción previa como alimentación para la siguiente etapa de reacción. Las condiciones de reacción en cada etapa de reacción 100a, 100b se pueden ajustar para favorecer diferentes reacciones, velocidades de reacción, grados de conversión, etc.

Por ejemplo, si una primera etapa de reacción 100a tiene sus condiciones optimizadas para una mayor biodegradabilidad, puede ser conveniente la solubilización adicional de la materia prima carbonácea usando una segunda etapa de reacción 100b con condiciones diferentes. En otro ejemplo, una etapa de reacción 100a puede tener condiciones de reacción seleccionadas para la producción de compuestos químicos oxigenados y otra etapa de reacción 100b puede tener sus condiciones de reacción seleccionadas para mejorar la biodegradabilidad de los productos de reacción.

Alternativamente, los productos de reacción de una etapa de reacción 100a anterior se pueden procesar de alguna manera antes de que se alimenten a la siguiente etapa de reacción 100b, por ejemplo, por separación química o física de uno o más componentes del producto de reacción. Además, los productos de reacción o uno o más componentes de la misma se pueden reciclar de nuevo a la etapa de reacción 100a inicial en las mismas condiciones. Se puede usar una etapa adicional a través de la etapa de reacción 100a, 100b para mejorar o completar la conversión y/o la solubilización de los compuestos carbonáceos en la materia prima carbonácea. Por ejemplo, los sólidos restantes de una primera etapa de reacción 100a se puede reciclar de nuevo a la etapa de reacción inicial 100 después de que se separen mediante medios mecánicos. Se pueden usar filtración, sedimentación, centrifugación, hidrociclación y otras técnicas para separar los sólidos de los productos de la etapa de reacción 100a.

En la realización que se muestra en la Figura 5, el procedimiento comprende las mismas etapas que se describen en la Figura 1, excepto en que la etapa de reacción de la Figura 1 se implementa en forma de etapas secuenciales múltiples (100a, 100b) en el procedimiento de la Figura 5. De forma más específica, el procedimiento de la presente realización comprende una etapa 10 inicial opcional de calentamiento previo de un óxido metálico soportado. A continuación se hace reaccionar 100a una mezcla del material de alimentación carbonácea con un óxido metálico que incluye un metal en un primer estado de oxidación superior para la reducción del metal del óxido metálico a un segundo estado de oxidación inferior liberando al menos un átomo de oxígeno para que oxide al menos uno componente de la materia prima carbonácea para producir una parte solubilizada de la materia prima carbonácea en una primera condición de reacción o con un primer agente oxidante. La mezcla de la etapa 100a se hace reaccionar 100b a continuación con un óxido metálico que incluye un metal en un primer estado de oxidación superior para reducir el metal del óxido metálico a un segundo estado de oxidación inferior mediante la liberación de al menos un átomo de oxígeno para que oxide al menos un componente de la materia prima carbonácea para producir una parte solubilizada de la materia prima carbonácea en una segunda condición de reacción con un segundo agente oxidante. Al menos una parte del metal o el óxido metálico que contiene el metal en el segundo estado de oxidación inferior se oxida 200 al primer estado de oxidación superior. Al menos una parte del óxido metálico que contiene el metal en el primer estado de oxidación superior se recicla 300 de la etapa 200 a una o ambas etapas 100a, 100b. Finalmente, el procedimiento puede incluir una etapa adicional opcional de digestión 400 de la parte solubilizada de la materia prima carbonácea con al menos un microorganismo.

La identidad y las cantidades de compuestos orgánicos de pequeño tamaño en el producto de reacción dependen de las condiciones de reacción, incluyendo la presión, la temperatura de reacción, la cantidad y la cantidad de óxido metálico utilizado, y las proporciones en peso del óxido metálico con respecto a la materia prima carbonácea, así como otros factores tales como el uso de agentes oxidantes adicionales opcionales, catalizadores, etc. El producto de reacción de la etapa de reacción 100 puede incluir hidrocarburos oxigenados tales como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, sales de ácidos carboxílicos, ésteres, éteres y anhídridos. Los compuestos oxigenados pueden ser monofuncionales, difuncionales, trifuncionales o polifuncionales. Los hidrocarburos oxigenados con más de un grupo funcional incluyen polioles, ácidos dicarboxílicos, triácidos, poliésteres, poliéteres y ácidos aldehídicos, y otros productos.

Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen los compuestos de fórmula R-COOH, en la que R es un grupo alquilo. Algunos ejemplos particulares incluyen ácido fórmico, ácido metanoico, ácido acético, ácido etanoico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido butanoico, ácido valérico, ácido pentanoico, ácido caproico, ácido hexanoico, ácido enántico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido octanoico, ácido pelargónico, ácido nonanoico, ácido cáprico, ácido

decanoico, ácido undecílico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido dodecanoico, ácido tridecílico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido hexadecanoico, ácido margarico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido octadecanoico, ácido araquídico, y ácido icosanoico.

- 5 Los ácidos dicarboxílicos de la presente invención son compuestos orgánicos que contienen dos grupos ácido carboxílico. Dichos ácidos dicarboxílicos pueden comprender heteroátomos adicionales, tales como oxígeno, nitrógeno o azufre. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser alifáticos o aromáticos. Aparte de los dos grupos COOH, los ácidos dicarboxílicos pueden estar saturados o insaturados. Los ácidos dicarboxílicos pueden estar representados por la fórmula HOOC-R-COOH, en la que R es un grupo orgánico difuncional, tal como alquileno, alquenileno, alquinileno, arileno, y cualquiera de los anteriores modificado con uno o más heteroátomos.

- 15 Algunos ejemplos de ácidos dicarboxílicos incluyen compuestos tales como ácidos alquileno dicarboxílicos, que tienen la fórmula general HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH en la que *n* es de 0 a 12; las formas monoinsaturadas de los mismos; las formas diinsaturadas de los mismos; las formas triinsaturadas de los mismos; y las formas poliinsaturadas de los mismos. Algunos ejemplos específicos de ácidos dicarboxílicos incluyen ácido oxálico, ácido etanodioico, ácido malónico, ácido propandioico, ácido succínico, ácido butanodioico, ácido glutárico, ácido pentanodioico, ácido adipico, ácido hexanodioico, ácido pimélico, ácido heptanodioico, ácido subérico, ácido octanodioico, ácido azelaico, ácido nonanodioico, ácido sebácico, ácido decanodioico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico. Algunos ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos incluyen ácido ftálico, ácido benceno-1,2-dicarboxílico, ácido *o*-ftálico, ácido isoftálico, ácido benceno-1,3-dicarboxílico, ácido *m*-ftálico, ácido tereftálico, benceno-1,4-dicarboxílico ácido, y ácido *p*-ftálico.

- 20 Algunos ejemplos de ácidos monoinsaturados incluyen ácido maleico, ácido (Z)-butenodioico, ácido fumárico, ácido (E)-butenodioico, ácido glutacónico, ácido pent-2-enedioico, ácido traumático, y ácido dodec-2-enodioico. Algunos ejemplos de ácidos diinsaturados incluyen tres formas isómeras de ácido mucónico, y ácido (2E,4E)-hexa-2,4-dienodioico.

- 30 En algunas realizaciones, el producto de la etapa de reacción 100 se puede someter de forma opcional a otras tecnologías de separación química y/o física. Por ejemplo, se pueden recuperar algunos minerales y productos químicos de alto valor del producto de reacción utilizando procedimientos convencionales de separación físicos y/o químicos. Tales productos químicos incluyen, por ejemplo, compuestos químicos oxigenados. Las tecnologías de separación física y química aplicables que se pueden usar incluyen cualquiera de las conocidas por un experto en la materia, que incluyen destilación fraccionada, extracción líquido/líquido, adsorción, cromatografía, intercambio iónico, filtrado de membrana, y sistemas híbridos.

- 35 En la Figura 1, la etapa de reacción 100 del producto, con o sin extracción de minerales y productos químicos de alto valor, se puede someter a digestión microbiana 400. Estos productos se pueden introducir en un digestor microbiano, en el que los materiales carbonáceos solubilizados sufren un procedimiento de bioconversión. Durante el procedimiento de bioconversión, algunos de los materiales carbonáceos solubilizados se digieren por parte de microorganismos en el digestor microbiano. En una realización, el procedimiento de bioconversión puede producir un biogás tal como metano, hidrógeno, monóxido de carbono, otros gases y las mezclas de los mismos, que se pueden usar como combustible o se pueden convertir en electricidad.

- 45 Las condiciones en el digestor microbiano se pueden optimizar para lograr el mayor grado de biodegradación de los materiales carbonáceos solubilizados en el digestor. Las condiciones que se pueden optimizar incluyen uno o ambos del grado y la velocidad de bioconversión. La etapa de reacción 100 de los productos puede afectar a uno o ambos del grado o la velocidad de bioconversión en esta etapa de bioconversión posterior. De ese modo, en un aspecto de la invención, las condiciones de la etapa de reacción 100 se seleccionan basándose en el rendimiento de productos que tienen una mayor cantidad de materiales biodegradables y/o para proporcionar una velocidad de biodegradación mejorada.

- 50 El digestor microbiano puede ser un digestor aerobio o un digestor anaerobio, o una combinación de los dos. En algunas realizaciones, se pueden usar digestores tanto aerobios como anaerobios. La digestión aerobia y la digestión anaerobia suelen proporcionar diferentes productos. Por lo tanto, la digestión aerobia y anaerobia puede funcionar de manera obligatoria. En algunas realizaciones, el digestor microbiano puede ser un digestor aerobio parcial, que se puede configurar de un modo tal que solo una parte del digestor microbiano esté expuesta al oxígeno. En otra parte del digestor microbiano, el oxígeno se ha consumido esencialmente y, de ese modo, esta parte del digestor microbiano funciona como un digestor anaerobio. En este digestor anaerobio parcial, los materiales carbonáceos solubilizados pasan de la parte aerobia a la parte anaerobia del digestor microbiano, de un modo tal que los materiales carbonáceos solubilizados se someten tanto a la digestión aerobia como a la digestión anaerobia. En algunas realizaciones, el digestor microbiano se puede suministrar con una cantidad limitada de oxígeno. Después de la digestión aerobia inicial, el oxígeno se consume esencialmente. Entonces el digestor se convierte en un digestor anaerobio.

- 65 El digestor microbiano puede contener microbios en forma de una sola especie o cepa de un microorganismo, múltiples especies o cepas de microorganismos o un consorcio de microorganismos. Estos microorganismos se

utilizan para digerir los materiales carbonáceos solubilizados, tales como los compuestos orgánicos de bajo peso molecular, en otros productos de interés, incluidos gases tales como metano e hidrógeno, líquidos tales como ácidos orgánicos y alcoholes, y sólidos tales como compuestos aromáticos oxigenados. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo dos o más reacciones diferentes en un solo digestor microbiano mediante la introducción de diferentes microorganismos. Las concentraciones de microorganismos también se pueden variar para alterar las velocidades de reacción relativas, lo que influye en la mezcla del producto de digestión, en particular en las situaciones en las que los microorganismos compiten por los mismos sustratos. Un microorganismo particular que está involucrado en una etapa limitante de la velocidad del procedimiento de bioconversión se puede complementar para aumentar la velocidad de reacción o el rendimiento de esa etapa limitante de la velocidad.

En las realizaciones que emplean un consorcio de microorganismos, se pueden proporcionar diferentes especies de microorganismos para diferentes fines. Por ejemplo, se puede introducir un microorganismo particular con el fin de aumentar un nutriente, disminuir la concentración de una toxina, y/o inhibir un microorganismo competidor de otro microorganismo en el consorcio que participa en el procedimiento de conversión. Se pueden introducir una o más especies de microorganismos para lograr dos o más de estos fines.

Los microorganismos pueden ser de origen natural o se pueden sintetizar a partir de cepas de origen natural. Además, los microorganismos pueden incorporar organismos modificados genéticamente. Estos microorganismos pueden incluir hongos, bacterias, arqueas y las combinaciones de los mismos. Los microorganismos se seleccionan por lo general basándose en las rutas metabólicas que consiguen la conversión de moléculas carbonáceas en los productos de interés específicos.

En algunas realizaciones, se puede introducir al menos un nutriente en el digestor microbiano. Los nutrientes pueden ser sustancias de las que dependen una o más especies de microorganismos o los nutrientes pueden ser sustancias que no se pueden convertir en una sustancia de la que dependen una o más especies de microorganismos. Los nutrientes adecuados para la presente invención incluyen amonio, ácido ascórbico, biotina, calcio, pantotenato de calcio, cloro, cobalto, cobre, ácido fólico, hierro,  $K_2HPO_4$ ,  $KNO_3$ , magnesio, manganeso, molibdeno,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4NO_3$ , níquel, ácido nicotínico, ácido p-aminobenzoico, biotina, ácido lipoico, ácido mercaptoetanosulfónico, ácido nicotínico, fósforo, potasio, piridoxina HCl, riboflavina, selenio, sodio, tiamina, ácido tióctico, tungsteno, vitamina B6, vitamina B2, vitamina B1, vitamina B12, vitamina K, extracto de levadura, cinc y las mezclas de uno o más de estos nutrientes.

En algunas realizaciones, también se puede añadir al menos una enzima al digestor microbiano. Las enzimas se pueden usar, por ejemplo, para mejorar la conversión de los materiales carbonáceos solubilizados. Por ejemplo, se puede usar una enzima para ayudar a una reacción de conversión específica, preferentemente una reacción limitante de la velocidad, en el procedimiento de bioconversión. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, las enzimas se pueden usar para mejorar aún más el rendimiento, la velocidad y/o la selectividad del procedimiento de bioconversión, o una sustancia que inhiba el crecimiento de al menos una especie inhibidora del rendimiento, la tasa y/o la selectividad del procedimiento de conversión.

Las enzimas que son adecuadas para la presente invención pueden incluir Acetil xilano esterasa, Alcohol oxidasas, Alofanato hidrolasa, Alfa amilasa, Alfa manosidasa, Alfa-L-arabinofuranosidasa, Alfa-L-ramnosidasas, Amoniac monooxigenasa, Amilasas, Amilo-alfa-1,6-lucosidasa, Arilesterasa, Alfa-L-ramnosidasa bacteriana, Pulanasa bacterianas, Beta-galactosidasa, Beta-glucosidasa, Carboxilasas, Carboxilesterasa, Carboximuconolactona descarboxilasa, Catalasas, Catecol dioxigenasa, Celulasas, Quitobiasas/Beta-hexo-aminidasa, CO deshidrogenasa, CoA ligasa, Dexarboxilasas, Dienolactona hidrolasa, Dioxigenasas, Dismutasas, Dopa 4,5-dioxigenasa, Esterasas, familia de las 4 Glicosilhidrolasas, Glucanasas, Gluco-dextranasas, Glucosidasas, Glutión S-transferasa, Glicosil hidrolasas, Hialuronidasas, Hidratasas/descarboxilasas, Hidrogenasas, Hidrolasas, Isoamilasas, Lacasas, Levansucrasas/Invertasas, Mandelato racemasas, Manosil oligosacárido glucosidasas, Melibiasas, Metanomicrobiolesopterina S-metiltransferasas, Metenil tetrahydro-metanopterina ciclohidrolasas, Metil-coenzima M reductasa, Metilmuconolactona metil-isomerasa, Monooxigenasas, Muconolactono delta-isomerasa, Nitrogenasas, O-metiltransferasas, Oxidasas, Oxidoreductasas, Oxigenasas, Pectinesterasas, Pectato liasa periplasmática, Peroxidasas, Fenol hidroxilasa, Fenol oxidasas, Ácido fenólico decarboxilasa, Fitanoil-CoA dioxigenasa, Polisacárido desacetilasa, Pulanasa, Reductasas, Tetrahidrometano-opterina S-metiltransferasa, Termotoga glucanotransferasa y Triptófano 2,3-dioxigenasa.

En algunas realizaciones, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y el hidrógeno que se producen en la etapa de reacción 100 también se pueden alimentar al digestor microbiano, en el que los microorganismos específicos pueden convertir estos gases en ácidos orgánicos de pequeño tamaño, alcoholes, metano y las combinaciones de los mismos.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos, pero no limitantes, de los procedimientos de la presente descripción. Otras modificaciones y adaptaciones adecuadas de la diversidad de condiciones y parámetros que normalmente se encuentran en el campo, y que son obvias para los expertos en la materia, están dentro del alcance de la divulgación.

**Ejemplo**

5 Se pusieron 500 g de un lodo de carbón en polvo de Powder River Basin (PRB) en un recipiente de 2 litros y se presurizó a 6,1 MPa (888 psi) con aire y a continuación se calentó a 217 °C y se mantuvo a la temperatura durante 8 minutos. En un recipiente similar, este procedimiento se repitió con 0,4 g de ZrO<sub>2</sub> (proporción de un 2 % de ZrO<sub>2</sub>/carbón) añadido al recipiente. Los productos gaseosos y líquidos de estos dos vasos se analizaron por separado. La Figura 3 muestra los resultados en términos de rendimiento de ácido acético y dos ácidos dicarboxílicos (DCA), así como la pérdida de carbono en CO<sub>2</sub> y la incorporación de oxígeno a los productos líquidos. El producto incluyó una diversidad moléculas orgánicas de pequeño tamaño tales como ácido succínico (2,49 %),  
10 ácido málico (0,59 %), ácido fumárico (0,36 %), ácido glutárico (0,19 %), ácido propano 1,2,3-tricarboxílico (0,15 %), y ácido heptanoico (0,10 %). Véase la Figura 3 para un espectro de GCMS de la fracción de ácidos de esta reacción a modo de ejemplo de la presente invención.

15 Con ZrO<sub>2</sub> añadido al recipiente, los rendimientos de ácido son significativamente mayores en comparación con el procedimiento en el que no se añadió ZrO<sub>2</sub>. La incorporación de oxígeno medida mediante el oxígeno consumido (pero no perdido en CO<sub>2</sub>) también mejoró en presencia de ZrO<sub>2</sub>, mientras que también hubo un ligero aumento de la pérdida de carbono en CO<sub>2</sub>.

20 Otras realizaciones de la presente divulgación serán evidentes para los expertos en la materia a partir de la consideración de la memoria descriptiva y la práctica de las realizaciones desveladas en el presente documento. Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren únicamente a modo de ejemplo, indicándose el verdadero alcance de la divulgación mediante las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para solubilizar una materia prima carbonácea, en el que solubilizar significa convertir un material carbonáceo sólido en una forma de compuestos de carbono oxigenados que están en solución con agua, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- hacer reaccionar una mezcla de la materia prima carbonácea con un óxido metálico sólido que incluye un metal en un primer estado de oxidación superior para reducir el metal del óxido metálico a un segundo estado de oxidación inferior liberando al menos un átomo de oxígeno para oxidar al menos un componente de la materia prima carbonácea; y
  - oxidar al menos una parte del metal o el óxido metálico que contiene el metal en el segundo estado de oxidación inferior al primer estado de oxidación superior, y
  - reciclar al menos una parte del óxido metálico que contiene el metal en el primer estado de oxidación superior de la etapa (b) de nuevo a la etapa (a).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido metálico comprende un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en lantánidos y actínidos.
3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el óxido metálico comprende un metal seleccionado entre Fe, Ti, Cu, Ni, V, Cr, Mn, Co, Mo, La, Ce, Zr, Sr, W, Rh, Ba, Pt, Pd, y Ag.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que en la etapa de reacción la proporción en peso del óxido metálico con respecto a la materia prima carbonácea está en un intervalo de 0,1:100 a 10:100, o de 0,5:100 a 5:100, o de 1:100 a 3:100.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el óxido metálico está sobre un soporte inerte que comprende un material seleccionado entre carbón, carbón activado, piedra pómez, alúmina, sílice, sílice-alúmina, magnesia, tierra de diatomeas, bauxita, dióxido de titanio, dióxido de circonio, arcilla, silicato de magnesio, carburo de silicio, zeolitas, materiales cerámicos, carborundo, cuarzo, dióxido de torio, cromita, rutilo, ilmenita circón, bauxita y las combinaciones de los mismos.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, que comprende además la etapa de calentar el soporte inerte antes de la etapa (a) para permitir la transferencia de calor desde el soporte inerte a la mezcla en la etapa (a).
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 5-6, en el que el soporte inerte está en una forma seleccionada entre partículas, extrudatos, monolitos, fibras, malla, y una red.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de al menos un agente oxidante seleccionado entre el grupo que consiste en aire, aire enriquecido con oxígeno, oxígeno, ozono, percloratos, dióxido de carbono, óxido nitroso, óxidos, superóxidos, permanganatos, cloratos, peróxidos, hipocloritos y nitratos.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el al menos un agente oxidante comprende un catión seleccionado entre iones de metal, hidrógeno y amonio.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de 140 °C a 270 °C, o de 200 °C a 220 °C.
11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una presión en un intervalo de 1,4 MPa a 6,9 MPa, o de 4,8 MPa a 6,2 MPa.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la mezcla que reacciona en la etapa (a) comprende al menos un agente de solubilización seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos minerales y bases minerales.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la etapa (a) está configurada como etapas secuenciales múltiples y cada una de las etapas secuenciales múltiples se lleva a cabo con al menos una diferencia en una condición de reacción de temperatura, presión y duración, o una composición de un agente oxidante.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende además la etapa de digerir la materia prima carbonácea solubilizada de la etapa (a) con al menos un microorganismo.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la etapa de digestión es un procedimiento seleccionado entre un procedimiento aerobio, un procedimiento anaerobio y una combinación de un procedimiento aerobio y un procedimiento anaerobio.

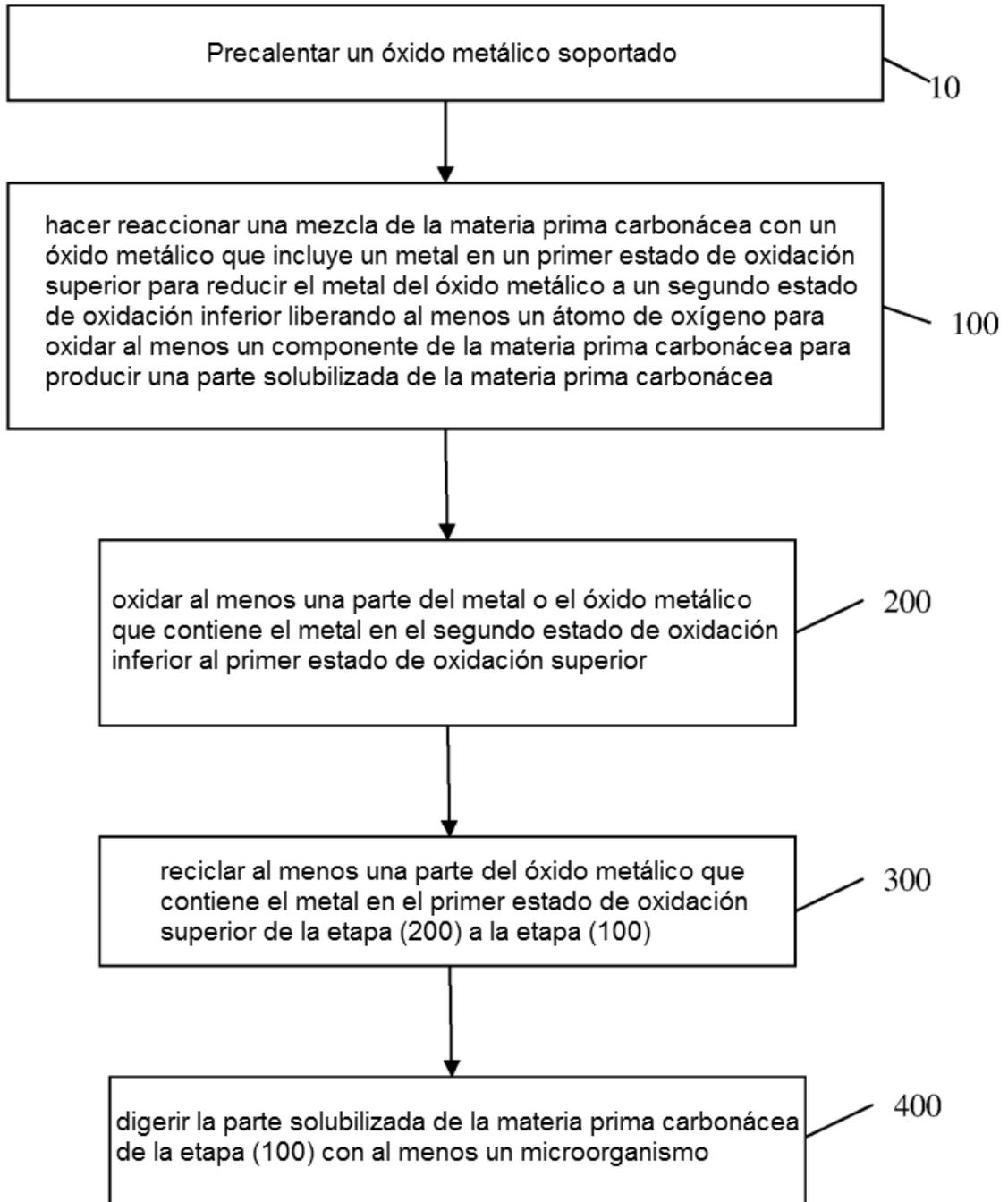


Figura 1

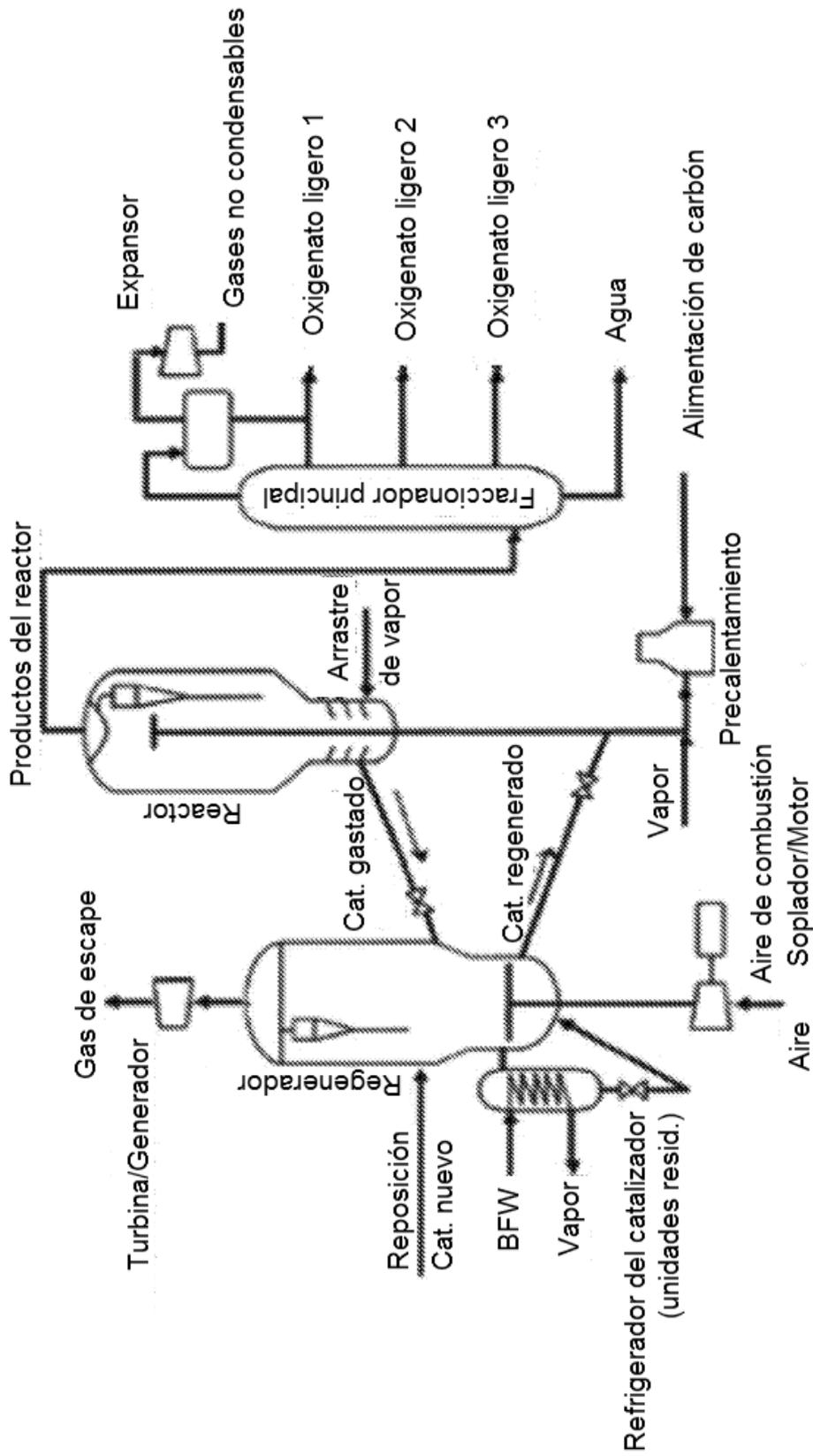
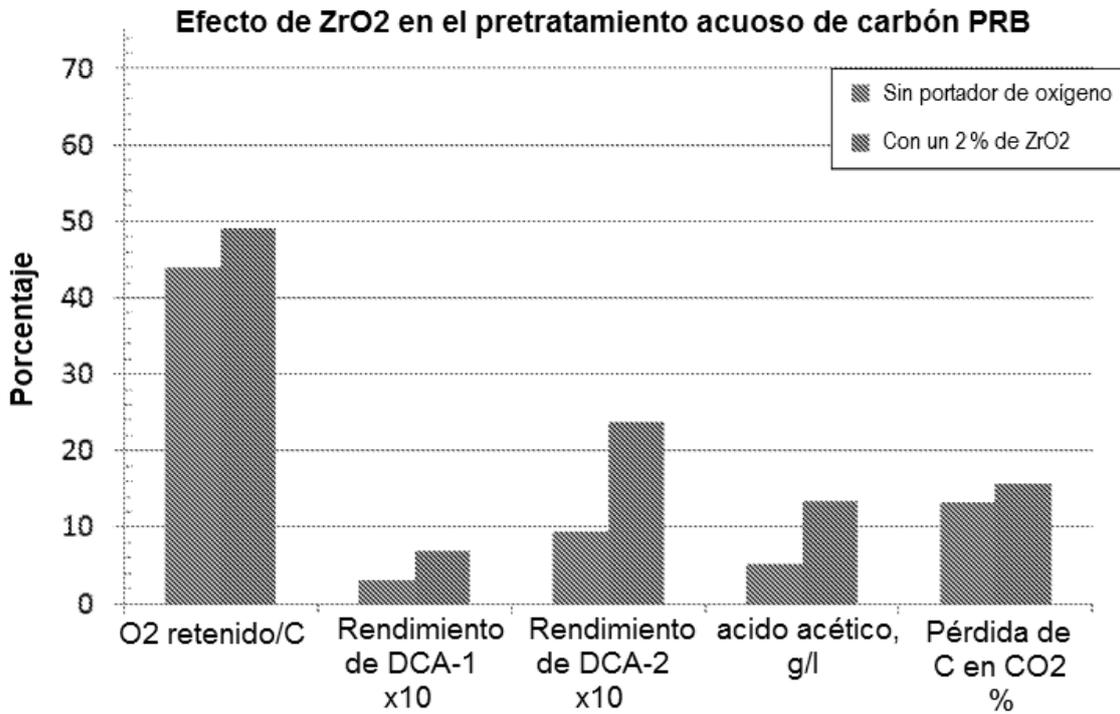
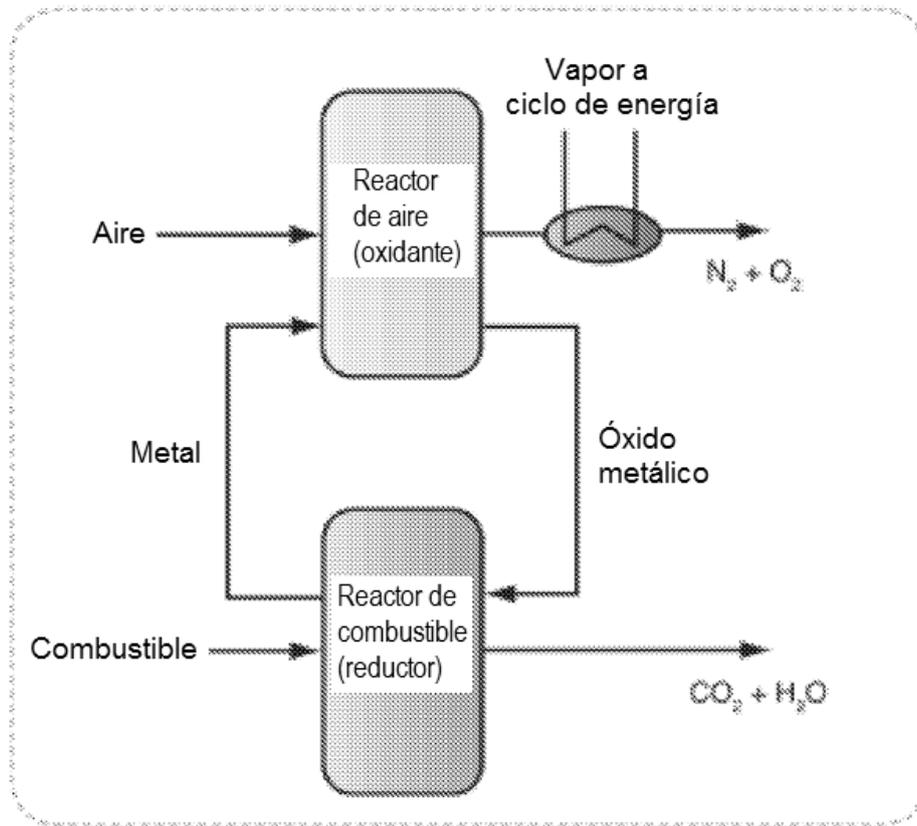


Figura 2



**Figura 3**



**Figura 4**

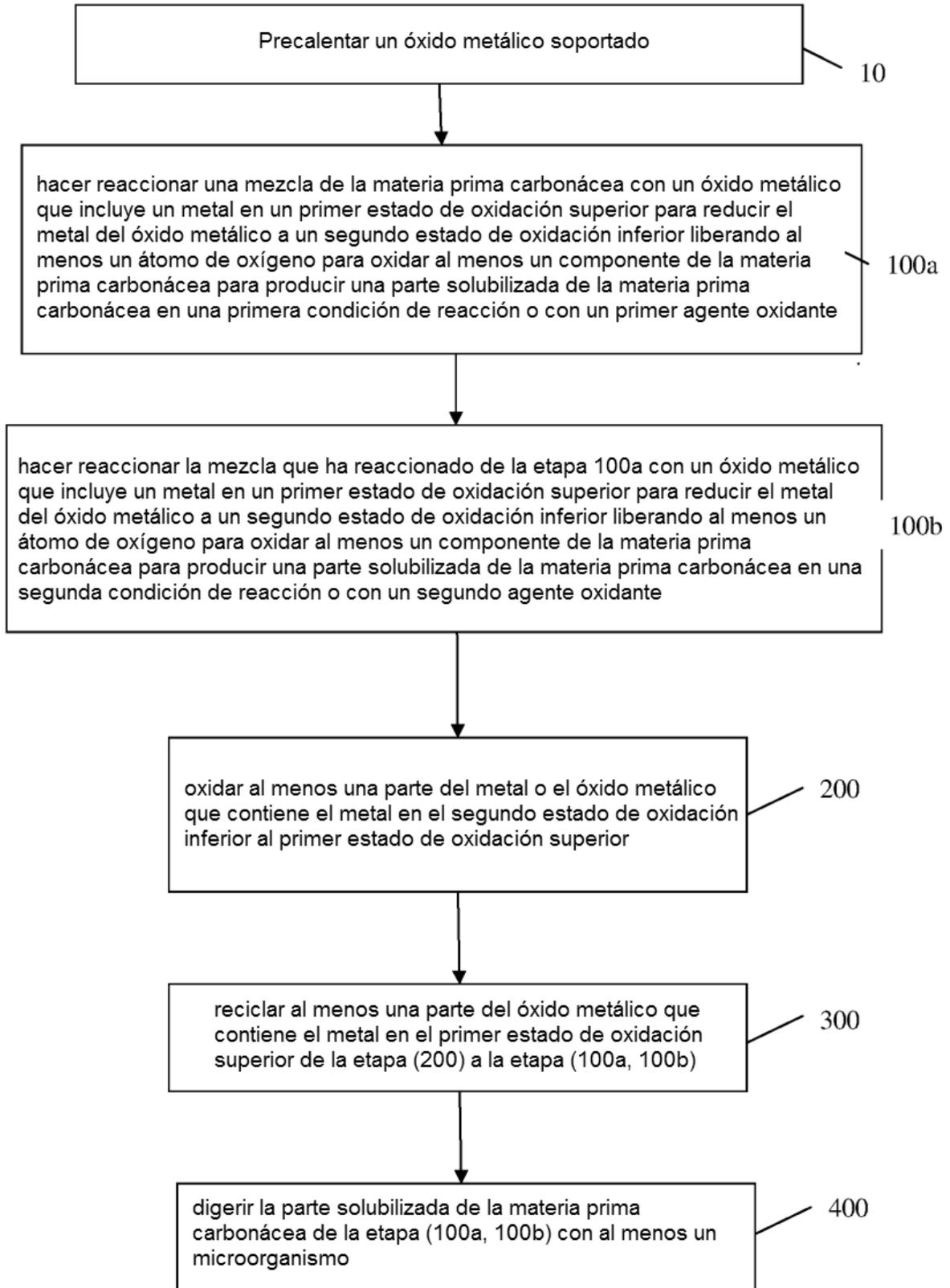


Figura 5