

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 047**

51 Int. Cl.:

**C07C 1/207** (2006.01)

**C10G 3/00** (2006.01)

**B09B 3/00** (2006.01)

**F25J 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/US2011/066057**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12106040**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11857902 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2670819**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la densidad energética de las materias primas utilizando sales de formiato**

30 Prioridad:

**01.02.2011 US 201161438419 P**  
**22.07.2011 US 201161510671 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.11.2020**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF MAINE SYSTEM BOARD OF TRUSTEES (100.0%)**  
**15 Estabrooke Drive, Office 251**  
**Orono, ME 04469, US**

72 Inventor/es:

**WHEELER, MARSHALL CLAYTON;**  
**VAN HEININGEN, ADRIAAN R.P.;**  
**CASE, PAIGE A.;**  
**DESISTO, WILLIAM JOSEPH y**  
**VAN WALSUM, G. PETER**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 795 047 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 para mejorar la densidad energética de las materias primas utilizando sales de formiato

### Campo técnico

5 La presente invención generalmente se refiere a combustibles derivados de biomasa. Más particularmente, la presente invención se refiere a la generación de combustibles líquidos densos en energía a partir de biomasa utilizando ácido levulínico o una sal de ácido levulínico y una o más sales de ácido fórmico.

### Antecedentes de la invención

10 La dependencia mundial del petróleo como fuente primaria de energía ha demostrado ser problemática. Para los Estados Unidos, con el precio del petróleo aumentando significativamente en los últimos años y sin indicios de un cambio de tendencia, la estabilidad económica de la nación ha sido objeto de un intenso escrutinio. Un aspecto de este escrutinio está en la infraestructura energética actual y la necesidad de encontrar fuentes alternativas de combustibles.

15 Mientras que la tecnología solar, eólica y otras tecnologías se están desarrollando como fuentes alternativas de energía, la actual infraestructura automotriz y de aviación requiere actualmente combustibles líquidos. Por consiguiente, son altamente deseables formas alternativas para producir o mejorar combustibles líquidos basados en hidrocarburos. Entre las fuentes alternativas de combustible se encuentran los combustibles líquidos derivados de la biomasa. Los combustibles líquidos derivados de la biomasa se consideran una fuente sostenible y neutra en carbono de combustibles líquidos y las proyecciones estiman que Estados Unidos tiene el potencial de producir de manera sostenible biomasa suficiente para reemplazar un tercio o más del consumo nacional de petróleo.

20 Sin embargo, las metodologías actuales solo permiten la producción de combustibles de baja densidad energética. La baja densidad energética de estos combustibles afecta al rendimiento de los vehículos y maquinaria que funcionan con estos combustibles. Lo que se necesita son combustibles o procedimientos de mayor densidad energética para mejorar la densidad energética de los combustibles líquidos derivados de la biomasa producidos actualmente. El documento US 2007/0208183 desvela un procedimiento para formar hidrocarburos líquidos.

### Sumario de la invención

25 En resumen, la presente invención satisface la necesidad de combustibles derivados de biomasa, de mayor densidad energética.

30 La presente invención proporciona, en un primer aspecto, un procedimiento para formar hidrocarburos líquidos (aceite HC), incluyendo el procedimiento las etapas de la mezcla de una materia prima que contiene sal de ácido levulínico con una sal de ácido fórmico, como se define en la reivindicación 1.

La presente invención proporciona, en un segundo aspecto, un procedimiento para formar hidrocarburos líquidos, comprendiendo el procedimiento la mezcla de una materia prima que contiene ácido levulínico con fórmico como se define en la reivindicación 8.

35 Estos y otros objetos, características y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de los diversos aspectos de la invención tomados junto con los dibujos adjuntos.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el espectro de RMN <sup>13</sup>C de aceite HC producido según la presente invención, sin carbonos detectables que contienen oxígeno.

40 La figura 2 representa un cromatograma de gas de aceite HC (arriba) producido según la presente invención en comparación con un diésel estándar (abajo). El aceite HC sin refinar es inmisible en agua (inserción).

La figura 3 muestra un cromatograma de gases con algunos de los componentes principales de aceite HC producidos de acuerdo con la presente invención identificados por sus espectros de masas.

La figura 4 representa un diagrama de flujo de procedimiento conceptual general de un procedimiento de desoxigenación térmica de ácido levulínico según aspectos de la presente invención.

45 La figura 5 muestra un gráfico de algunos de los productos orgánicos resultantes de aspectos de la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

50 La presente invención proporciona, en un primer aspecto, un procedimiento para formar hidrocarburos líquidos, incluyendo el procedimiento las etapas de la mezcla de una materia prima que contiene sal de ácido levulínico con una sal de ácido fórmico, como se define en la reivindicación 1.

El término "materia prima que contiene sal de ácido levulínico" como se usa en el presente documento significa una materia prima sólida o líquida que comprende una o más sales de ácido levulínico que podrían producirse a partir de

- la neutralización de, por ejemplo, hidrolizados de biomasa celulósica que incluyen, pero sin limitación: hidrolizados de biomasa celulósica, madera, residuos de madera, biomasa de algas, desechos alimentarios, lodos y residuos sólidos municipales. Se contempla una amplia gama de sales de ácido levulínico dentro del ámbito de los procedimientos de la presente invención que incluyen, pero sin limitación, levulinato de calcio, levulinato de magnesio, levulinato de sodio, levulinato de potasio, levulinato de litio, levulinato de zinc y sus mezclas.
- Se contemplan diversas sales de ácido fórmico dentro del ámbito de la presente invención. Ejemplos no limitantes de sales de ácido fórmico aceptables incluyen sales de ácido fórmico alcalino, sales de ácido fórmico alcalinotérreo, sales de ácido fórmico de metales cuyos óxidos forman bases en el agua (los llamados óxidos metálicos formadores de bases) y sus mezclas. Ejemplos no limitantes más específicos incluyen formiato de calcio, formiato de magnesio, formiato de sodio, formiato de potasio, formiato de litio, formiato de zinc y sus mezclas.
- La presente invención incluye una etapa de la exposición de una mezcla de una materia prima y una sal de ácido fórmico a una condición de alta temperatura. El intervalo de temperatura específico variará de acuerdo con la realización específica que se utiliza en una aplicación particular, como se puede ver en los ejemplos de la presente divulgación.
- El período de tiempo durante el cual la mezcla de materia prima y sal de ácido fórmico se exponen a una condición de alta temperatura variará de acuerdo con los detalles de una aplicación particular. La cantidad de material, la presencia o ausencia de otros materiales y la naturaleza del producto final deseado pueden afectar a la duración deseada de exposición a la condición de alta temperatura. Ejemplos no limitantes de períodos de exposición incluyen desde aproximadamente un segundo hasta aproximadamente cuatro horas, desde aproximadamente un minuto hasta aproximadamente dos horas, desde aproximadamente diez minutos hasta aproximadamente dos horas, y desde aproximadamente una hora hasta aproximadamente dos horas.
- La presente invención proporciona, en un segundo aspecto, un procedimiento para formar hidrocarburos líquidos, comprendiendo el procedimiento la mezcla de una materia prima que contiene ácido levulínico con ácido fórmico; como se define en la reivindicación 8.
- El término "materia prima que contiene ácido levulínico" como se usa en el presente documento significa una materia prima que podría ser producida por, por ejemplo, hidrólisis de biomasa celulósica que incluye, pero sin limitación: hidrolizados de biomasa celulósica, madera, residuos de madera, biomasa de algas, desechos alimentarios, lodos y residuos sólidos municipales.
- Se contemplan diversas bases dentro del ámbito de estos aspectos de la presente invención. Ejemplos no limitantes de bases aceptables incluyen una base alcalina, una base alcalinotérrica o un óxido metálico formador de bases. Ejemplos más específicos incluyen, sin limitación, hidróxidos, carbonatos y óxidos de calcio, magnesio, sodio, potasio, litio y zinc, y sus mezclas.
- La presente invención incluye una etapa de la exposición de una mezcla de una materia prima, ácido fórmico y una base alcalina, base alcalinotérrica u óxido metálico formador de bases a una condición de alta temperatura. El intervalo de temperatura específico variará de acuerdo con la realización específica que se utiliza en una aplicación particular, como se puede ver en los ejemplos de la presente divulgación.
- El período de tiempo durante el cual la mezcla de materia prima, ácido fórmico y base alcalina, base alcalinotérrica u óxido metálico formador de base están expuestos a una condición de alta temperatura variará según los detalles de una aplicación particular. La cantidad de material, la presencia o ausencia de otros materiales y la naturaleza del producto final deseado pueden afectar a la duración deseada de exposición a la condición de alta temperatura. Ejemplos no limitantes de períodos de exposición incluyen desde aproximadamente un segundo hasta aproximadamente cuatro horas, desde aproximadamente un minuto hasta aproximadamente dos horas, desde aproximadamente diez minutos hasta aproximadamente dos horas, y desde aproximadamente una hora hasta aproximadamente dos horas.
- Algunos aspectos de la invención incluirán la generación de ácido fórmico como un subproducto de la producción de materia prima que contiene ácido levulínico. En las aplicaciones en las que sucede esto, se considera que la materia prima que contiene ácido levulínico se ha mezclado con ácido fórmico como resultado de la hidrolización de la materia prima.
- Como se usa en el presente documento, la expresión "desoxigenación térmica" o "desoxigenado térmicamente" o similares significan una o más de varias reacciones químicas causadas por la exposición a altas temperaturas que dan como resultado la eliminación de oxígeno y la creación de nuevos enlaces carbono-carbono en los productos de reacción que incluyen descarboxilación cetónica, deshidratación, condensación y reacciones de radicales libres.
- A diferencia de los procedimientos de la técnica anterior para generar combustibles líquidos a partir de biomasa, los procedimientos de la presente invención pueden llevarse a cabo bajo condiciones completamente secas o sustancialmente secas y a presiones moderadas o incluso atmosféricas. Anteriormente, las reacciones que implican ácido levulínico y ácido fórmico o sales de formiato se llevaron a cabo en condiciones acuosas y a alta presión, y con el objetivo de formar  $\gamma$ -valerolactona en lugar de hidrocarburos.

La presente invención mejora la técnica anterior de muchas maneras. Una forma en que muchos aspectos de la invención mejoran con respecto a la técnica existente anteriormente es mediante la capacidad de generar hidrocarburos líquidos densos en energía sin la necesidad de presión modulada. Muchos aspectos de la presente invención, incluidos muchos de los ejemplificados en la presente divulgación, se llevan a cabo a presión atmosférica y no requieren el equipo especial y/o las condiciones que requieren los procedimientos previamente existentes. Se contempla dentro del ámbito de la presente invención que los aspectos se llevarán a cabo a un intervalo de presiones, tales como, por ejemplo, condiciones de vacío hasta presiones de aproximadamente 1000 kPa. Los intervalos adicionales que pueden ser deseables para aplicaciones particulares incluyen, pero sin limitación, aproximadamente cero kPa a aproximadamente 1000 kPa, aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 800 kPa, aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 500 kPa, aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 300 kPa, y aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 200 kPa.

La presente invención incluye un nuevo procedimiento para fabricar un hidrocarburo líquido llamado aceite HC, que exhibe un valor de calentamiento de > 40MJ/kg, de materias primas que contienen carbohidratos que incluyen biomasa celulósica, madera, residuos de madera, biomasa de algas, desechos alimentarios, lodos y residuos sólidos municipales. Sorprendentemente, se descubrió que la adición de ácido fórmico en proporciones adecuadas al ácido levulínico antes de la desoxigenación térmica puede dar como resultado un producto de hidrocarburo que se separa en fases con agua. Los aspectos de la invención pueden usarse para producir una variedad de hidrocarburos líquidos que incluyen, pero sin limitación, petroquímicos, diésel, queroseno, gasolina y combustible para aviones. Es posible que los aceites de hidrocarburos producidos por el procedimiento descrito en el presente documento no necesiten actualización o procesamiento adicional para muchas aplicaciones, incluyendo, pero sin limitación, mezcla con diésel, aceite de calefacción, o como un componente del combustible bio jet.

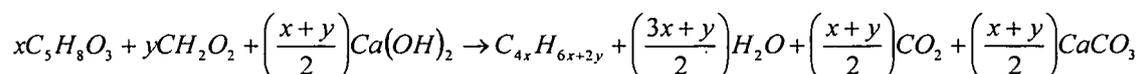
La presente invención representa una mejora significativa sobre la técnica anterior debido a que varios de los procedimientos presentes pueden realizarse con rendimientos relativamente altos y son robustos ya que no requieren ningún catalizador de metales preciosos, a diferencia de los procedimientos anteriores de generación de hidrocarburos líquidos. De hecho, a diferencia de los procedimientos anteriores, el procedimiento desvelado en el presente documento no requiere hidrógeno agregado externamente para facilitar la desoxigenación de la materia prima. Además, el procedimiento desvelado en el presente documento es tolerante a las impurezas que pueden estar presentes en las materias primas de ácido levulínico o sal de ácido levulínico, que incluyen, pero sin limitación, agua, carbohidratos no convertidos, lignina, chars, alquitranes, huminas, cloruro y sulfato, a diferencia de los procedimientos anteriores de generación de hidrocarburos líquidos. Estos procedimientos incorporan una reacción robusta que puede utilizar una variedad de materias primas para proporcionar la materia prima que contiene ácido levulínico o la materia prima que contiene sal de ácido levulínico requerida, incluida la producción de aceite HC a partir de ácido levulínico crudo derivado de desechos sólidos municipales o desechos alimentarios, por ejemplo.

Otros aspectos de la invención incluyen la integración del procedimiento de aceite HC dentro del ciclo de cal en una fábrica de pasta de papel para mejorar la operabilidad y la eficiencia energética, y disminuir los costes de capital del procedimiento de aceite HC.

En términos generales, varios aspectos de la invención implican la conversión de carbohidratos en una materia prima sólida en ácido levulínico, neutralizando el ácido levulínico con un compuesto catiónico, tal como, por ejemplo, ya sea  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , secando la sal de levulinato resultante y calentando la sal a una temperatura suficiente para descomponer la sal en un producto de hidrocarburo, por ejemplo, 450 °C. Sorprendentemente, los presentes inventores descubrieron que agregar ácido fórmico a la alimentación de ácido levulínico, incluso con una proporción molar tan baja como 0,05/1 de ácido fórmico/ácido levulínico, mejora significativamente la química de la desoxigenación térmica (TDO) y da como resultado un producto de hidrocarburo no acuoso que no contiene compuestos que contienen oxígeno que sean detectables por RMN como se muestra en la figura 1. Los procedimientos anteriores para producir hidrocarburos a partir de ácido levulínico producían productos que eran solubles en agua y habrían requerido una mejora catalítica para hacerlos componentes de combustible fungibles.

Los aspectos de la invención pueden variar en el compuesto catiónico inorgánico específico usado para neutralizar el ácido levulínico y el ácido fórmico. Se puede usar cualquier compuesto catiónico inorgánico apropiado para la aplicación, por ejemplo, compuestos que contienen calcio, magnesio, sodio, potasio, zinc, cobre, hierro o litio. Ejemplos no limitantes de tales compuestos incluyen hidróxidos, carbonatos y óxidos de calcio, magnesio, sodio, potasio, litio, zinc y combinaciones de los mismos.

Las realizaciones de la presente invención producen un intervalo de rendimientos de hidrocarburos. Un ejemplo no limitante de rendimientos de hidrocarburos dentro del ámbito de la invención incluye, por ejemplo, un rendimiento de aproximadamente el 40 % del rendimiento máximo teórico utilizando una relación de 0,05/1 de ácido fórmico a ácido levulínico, a un rendimiento de aproximadamente el 80 % del rendimiento máximo teórico utilizando una relación de 1/1. Para estimar el rendimiento máximo teórico, la estequiometría de la reacción TDO puede ser aproximada por



la figura 2 muestra un cromatograma de gases que compara el aceite HC con un estándar diésel. La volatilidad del aceite HC parece ser similar a un "diésel ligero" o queroseno con una pequeña fracción de componentes similares a la gasolina más ligeros como se muestra en la figura 2. El aceite HC producido según los aspectos de la presente invención puede ser completamente miscible con diésel, pero no en agua, como se muestra en la inserción de la figura 2. Si es necesario mejorar las propiedades de combustión del aceite HC, el aceite HC, por lo tanto, podría mezclarse con gasolina, diésel, combustible para aviones o queroseno. Una destilación fraccionada es un procedimiento ejemplar que permitiría la separación de las fracciones apropiadas.

Algunos de los principales productos de aceite HC producidos según la presente invención se han identificado mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas. Un ejemplo de cromatograma se muestra en la figura 3. Además de los productos identificados, se puede observar algo de naftaleno en un tiempo de elución más prolongado en ciertas aplicaciones.

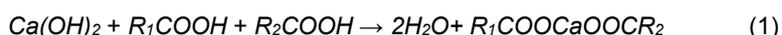
La reacción TDO puede convertirse en un procedimiento continuo adaptando tecnologías de reactor de lecho fluido o de pirólisis de barrena. A diferencia del aceite HC, los aceites de pirólisis todavía contienen principalmente compuestos que contienen oxígeno, incluidos fenólicos, carbohidratos y ácidos orgánicos. Por lo tanto, los aceites de pirólisis tienen un valor HHV de aproximadamente 25 a 35 MJ/kg, normalmente tienen un pH muy bajo (-2-4) y los grupos funcionales reactivos tienden a causar polimerización y, por lo tanto, aumentan significativamente la viscosidad del aceite en solo unos pocos meses a temperatura ambiente. Muchos de los componentes de los aceites de pirólisis también son solubles en agua, por lo que a menudo contienen hasta un 30 % en peso de agua. Los esquemas conocidos de mejora del aceite de pirólisis requieren hidrógeno significativo para la eliminación de las funcionalidades que contienen oxígeno como agua. Uno de los varios beneficios de la presente invención es que no se requiere hidrógeno exógeno para la desoxigenación.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 - Ejemplo conceptual de procedimiento

Un diagrama de flujo conceptual del procedimiento para convertir un ácido orgánico, en este caso el ácido levulínico, en hidrocarburos se muestra en la figura 4. El ácido levulínico se mezcla con una cantidad apropiada de aplicación de ácido fórmico. La cantidad y concentración específicas de ácido fórmico pueden determinarse por los parámetros de la aplicación específica de la invención, incluyendo, por ejemplo, el rendimiento del producto de hidrocarburo deseado o esperado como resultado del procedimiento TDO.

En este ejemplo, el ácido levulínico se neutraliza primero por una cantidad estequiométrica de un compuesto catiónico inorgánico apropiado para la aplicación, en este caso hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). La mezcla luego se calienta, tal como en un reactor TDO, a una temperatura suficiente para evaporar el agua de la mezcla, por ejemplo, a 200 °C. La mezcla se mantiene a la temperatura elevada durante un período de tiempo apropiado para la aplicación, por ejemplo, 5 minutos. A esta temperatura, se evapora una cantidad significativa de cualquier agua presente en la mezcla. Como ejemplo, el agua puede consistir en un exceso de agua en la alimentación de ácido y el agua que se liberó durante la formación de sal de acuerdo con la siguiente ecuación:



en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  pueden ser H para ácido fórmico o  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$  para el ácido levulínico, aunque estos son ejemplos meramente ilustrativos. La temperatura del reactor puede entonces aumentarse a un nivel suficiente para descomponer la sal resultante de la neutralización del ácido orgánico de la materia prima (en este caso ácido levulínico), por ejemplo, 450 °C durante un período de aproximadamente 30 minutos. A medida que la temperatura del reactor se acerca a 450 °C, la sal se descompone por un mecanismo de cetonización

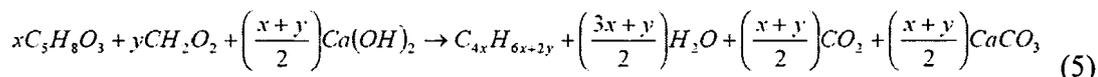


Cuando los grupos R son alifáticos, los productos de la reacción 2 son principalmente cetonas con altos rendimientos. Sin embargo, si los grupos R contienen grupos funcionales carbonilo, tal como en el ácido levulínico, los grupos carbonilo en el producto de la reacción 1 promueven reacciones de condensación de aldol adicionales que eliminan eficazmente el oxígeno de las moléculas como agua. Para los fines de la presente divulgación, la combinación de la reacción 1 y las posteriores reacciones de condensación de aldol se denominan desoxigenación térmica (TDO). El hidróxido de calcio en la reacción 1 puede regenerarse mediante un ciclo de cal



Se ha demostrado que, con la configuración adecuada del reactor (como un reactor de pirólisis de barrena o un sistema gasificador modificado), es posible alimentar las sales húmedas directamente al reactor TDO. Para este caso, la

estequiometría teórica del reactor TDO se puede aproximar mediante la siguiente ecuación:



Luego se puede usar un condensador para destilar los productos TDO en formas utilizables que incluyen, por ejemplo, gas combustible y otros productos de hidrocarburos (producto HC) y productos de desecho, incluyendo agua sucia como se muestra en la figura 4.

Los componentes no condensables ejemplares generados por aspectos de la presente invención incluyen CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, etileno, propano y butano, así como otros compuestos no identificados.

### Ejemplo 2 - Producción de hidrocarburos a partir de mezclas de ácido fórmico y ácido levulínico

Se realizaron experimentos para demostrar el efecto de agregar ácido fórmico durante la desoxigenación térmica del ácido levulínico. Las reacciones se realizaron mediante la adición de ácidos orgánicos y una base alcalinotérrica a un reactor semicontinuo agitado de 300 ml junto con rodamientos de bolas de acero inoxidable para ayudar en la mezcla del material. Ca(OH)<sub>2</sub> (> 98 %) de calidad reactiva, ácido levulínico (> 99 %) y ácido fórmico (> 95 %) se agregaron al reactor, y la mezcla líquida se agitó. 20 % de exceso de Ca(OH)<sub>2</sub> se utilizó para cada uno de los experimentos. El nitrógeno se barrió continuamente a través del reactor a una velocidad de 100 SCCM, y los productos se condensaron continuamente en un condensador (10 °C), mientras que los productos no condensables se recogieron en bolsas. Los vapores evolucionaron en el transcurso de una rampa de temperatura de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 450 °C. La temperatura se mantuvo constante a 450 °C hasta que no se observó evolución adicional del producto. La figura 5 muestra que cuando el ácido levulínico era el único ácido orgánico en la mezcla, los productos orgánicos de TDO fueron solubles en el agua que también se desarrolló durante la reacción. Sin embargo, cuando el ácido fórmico estaba presente en la mezcla de reacción, se formó un aceite de hidrocarburo cuya fase se separó de los componentes acuosos. Las barras de error inferiores representan las desviaciones estándar en las masas combinadas de char carbonáceo y residuo de carbonato de calcio en el reactor después de los experimentos. Las barras de error superiores representan las desviaciones estándar en la masa de aceite de hidrocarburo que se decantó de la fase acuosa condensada. El carbono orgánico en las fracciones acuosa y gaseosa se calculó por diferencia. A medida que aumentaba la proporción de ácido fórmico a ácido levulínico, la proporción de aceite aumentó. Asimismo, la presencia de ácido fórmico disminuyó la cantidad de char carbonáceo en el residuo. El mayor rendimiento de aceite de hidrocarburo fue para una relación molar de formiato/levulinato de 1/1.

La resonancia magnética nuclear (RMN) C<sup>13</sup> se utilizó para analizar los productos de hidrocarburos. La figura 1 es un espectro típico en el que se indican regiones de funcionalidad de carbono. Téngase en cuenta que el aceite de hidrocarburo casi no tiene carbonos oxigenados.

La Tabla 1 se generó a partir de los datos para los experimentos en la figura 5 utilizando calorimetría de bomba, análisis de CHNO y RMN C<sup>13</sup>. La tabla muestra que la adición de formiato aumenta el mayor valor de calentamiento de los productos TDO de ácido levulínico, incluso a relaciones molares de ácido fórmico/levulínico tan bajas como 1/20. Asimismo, la composición del aceite de hidrocarburo se puede variar cambiando la relación de ácido fórmico/ácido levulínico. Téngase en cuenta que el grado de saturación de hidrógeno del aceite disminuye a medida que aumenta la relación de ácido fórmico/ácido levulínico.

Tabla 1

Relación de ácido fórmico/levulínico (molar)	Mayor valor de calentamiento (MJ/kg)	Relación hidrógeno/carbono (mol/mol)	% de RMN <sup>13</sup> C de área de alquilo carbono	% de RMN <sup>13</sup> C de área de carbono aromático/alqueno
0°	35	-	40	44
1/20	39,5	1,21	57,1	41,7
1/2,5	40,9	1,35	44,4	55,5
1/1	40,7	1,27	38,2	61,5
1,5/1	41,3	1,29	38,8	60,9

<sup>a</sup> Resultados de la mezcla orgánica que se extrajo de la fase acuosa ya que no se formó una capa de aceite

### Ejemplo 3 - Producción de hidrocarburos a partir de sales mixtas de formiato y levulinato

Se realizaron experimentos para demostrar que el aceite de hidrocarburo se puede producir a partir de mezclas de sales secas. Las sales se prepararon mezclando 550 g de Ca(OH)<sub>2</sub>, 550 g de H<sub>2</sub>O, 703 g de ácido levulínico, 307 g de ácido fórmico. La suspensión se secó en condiciones ambientales, y la sal seca se trituró en partículas con tamaños de hasta aproximadamente 5 cm de diámetro. Se añadieron aproximadamente 1 kg de sal seca a un reactor semicontinuo de 3 l, agitado, en el que la temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 500 °C durante aproximadamente 3 horas. El reactor se purgó continuamente con nitrógeno a un

caudal de 0,5 SLPM, y los productos se condensaron continuamente mediante un condensador (1 °C) seguido de un precipitador electrostático. El rendimiento del aceite de hidrocarburo varió de 0,13 a 0,15 kg de aceite/kg de sal alimentada. Las propiedades y la composición del aceite de hidrocarburo fueron similares a las del Ejemplo 1.

#### **Ejemplo 4 - Desoxigenación térmica continua de sales secas de formiato de calcio y levulinato de calcio**

5 Se realizó un experimento para mostrar que el aceite de hidrocarburo se podía formar alimentando sales de ácido orgánico seco continuamente en un recipiente de reacción que se mantenía a una temperatura constante. Las sales se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 2. Las sales secas se alimentaron a un reactor horizontal de 2,5 l de superficie limpia a una velocidad de 0,25 kg/h. El reactor se purgó continuamente con nitrógeno a un caudal de 0,5 SLPM. Los sólidos se recogieron continuamente en un búnker, y los vapores se condensaron continuamente mediante un condensador (15 °C). Se recogió un aceite de hidrocarburo que tenía propiedades y composición similares a las del Ejemplo 1.

#### **Ejemplo 5 - Desoxigenación térmica de sales de sodio, magnesio y potasio**

15 Se realizaron experimentos para demostrar que los cationes básicos, aparte del calcio, también se pueden utilizar para producir aceites de hidrocarburos a partir de mezclas de ácido fórmico y otros ácidos orgánicos. 125 g de  $Mg(OH)_2$ , 235 g de ácido levulínico, 103 g de ácido fórmico y 200 g de agua se agregaron a un reactor semicontinuo de 3 l, agitado. La temperatura del reactor se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 475 °C durante aproximadamente 3 horas. El nitrógeno se barrió a través del reactor a un caudal de 0,5 SLPM, y los vapores se condensaron en un condensador a 1 °C seguido de un precipitador electrostático. Se recogieron 81 g de aceite de hidrocarburo. Se realizó otro experimento con 164 g de NaOH, 234 g de ácido levulínico, 102 g de ácido fórmico y 281 g de agua que produjeron 80 g de aceite de hidrocarburo. Se realizó otro experimento comenzando con 476 g de KOH, 351 g de ácido levulínico, 152 g de ácido fórmico y 550 g de agua que produjeron 60 g de aceite de hidrocarburo.

#### **Ejemplo 6 - Desoxigenación térmica de una mezcla de formiato de calcio y levulinato de calcio**

25 Se realizó un experimento para demostrar que el aceite de hidrocarburo se puede producir por desoxigenación térmica de una mezcla de sales de ácidos orgánicos que se habían formado por separado. El formiato de calcio se preparó mezclando 74 g de  $Ca(OH)_2$  y 92 g de ácido fórmico en 0,5 l de agua. La mezcla de formiato de calcio se secó en un horno a 100 °C. El levulinato de calcio se preparó mezclando 74 g de  $Ca(OH)_2$  y 232 g de ácido levulínico en 1 l de agua. La mezcla de levulinato de calcio se secó luego en un horno a 100 °C. Se añadieron 101 g de la sal de formiato de calcio seca a un reactor semicontinuo de 3 l, agitado. El nitrógeno se barrió a través del reactor a un caudal de 0,5 SLPM, y los vapores se condensaron en un condensador a 1 °C seguido de un precipitador electrostático. La reacción produjo 37 g de aceite de hidrocarburo.

#### **Ejemplo 7 - Desoxigenación térmica de una mezcla de ácido orgánico crudo que se produjo a partir de biomasa lignocelulósica**

35 Se realizó un experimento utilizando una mezcla cruda de ácido levulínico derivado de biomasa, que también contenía ácido fórmico junto con otras impurezas del procedimiento de hidrólisis como el agua, carbohidratos no convertidos, sodio, potasio, cloruro, sulfato, sodio y magnesio. Se añadieron 100 g de ácido fórmico a 500 g del ácido levulínico bruto. La mezcla de sal se neutralizó con 190 g de  $Ca(OH)_2$  y 200 g de agua, luego se secó a temperatura ambiente. Se añadieron 870 g de las sales sólidas (aproximadamente 20 % de humedad) a un reactor semicontinuo de 3 l, agitado. El nitrógeno se barrió a través del reactor a un caudal de 0,5 SLPM, y los vapores se condensaron en un condensador a 1 °C seguido de un precipitador electrostático. La reacción produjo 86 g de aceite de hidrocarburo.

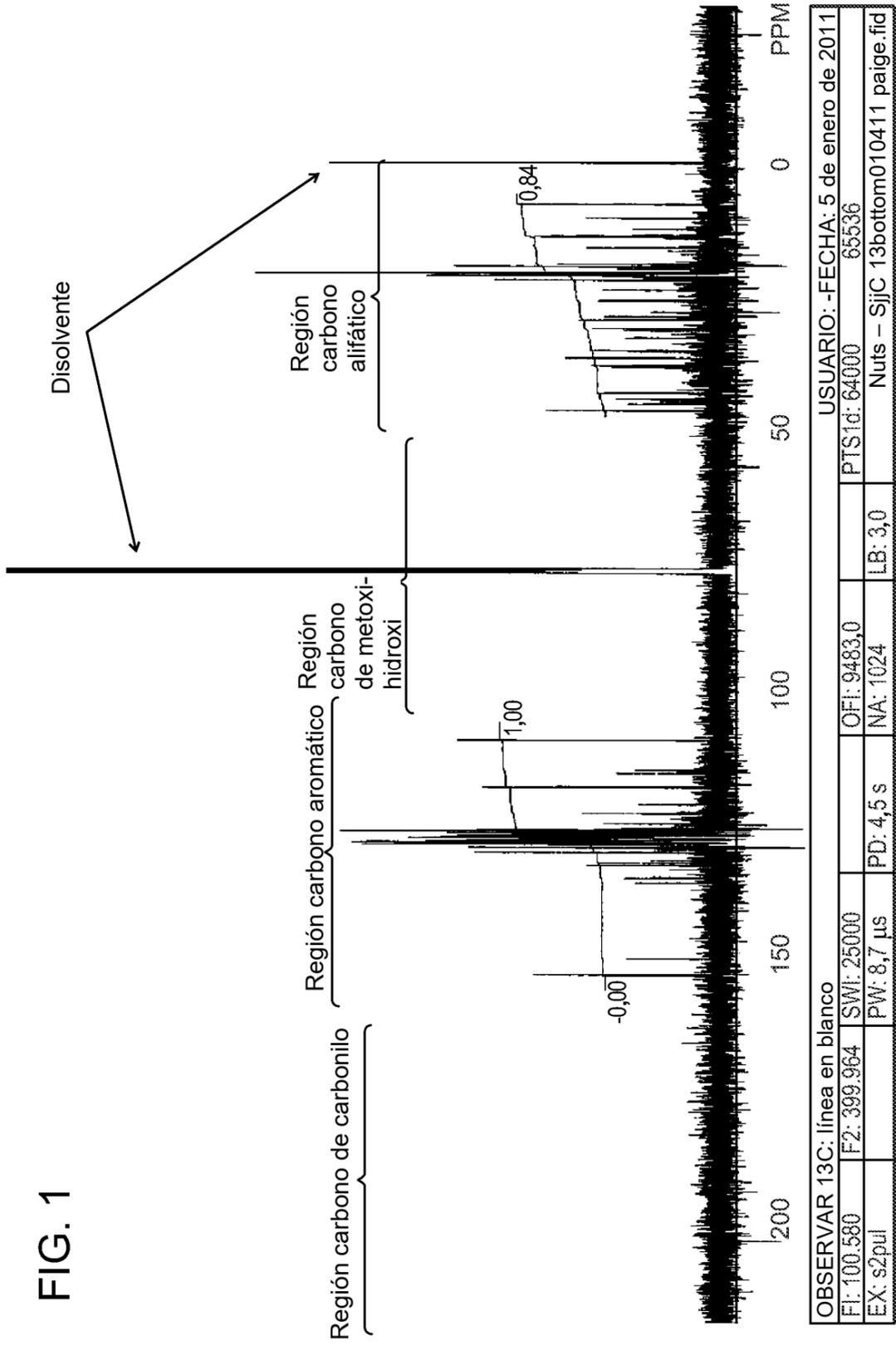
## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de hidrocarburos líquidos, comprendiendo el procedimiento
  - la mezcla de una materia prima que contiene sal de ácido levulínico con una sal de ácido fórmico;
  - la exposición de la mezcla a condiciones de alta temperatura entre 425 °C y 600 °C, para formar vapor de hidrocarburo;
  - y la condensación de dicho vapor de hidrocarburo para formar hidrocarburos líquidos;
  - en el que tanto dicha sal de ácido fórmico como dicha materia prima que contiene sal de ácido levulínico se descomponen en dicha condición de alta temperatura, en el que una o más de las etapas de mezcla, exposición y condensación se llevan a cabo a una presión entre aproximadamente el vacío y aproximadamente 1000 kPa, y en el que los hidrocarburos líquidos exhiben un valor de calentamiento de > 40 MJ/kg, de materias primas que contienen carbohidratos que incluyen biomasa celulósica, madera, residuos de madera, biomasa de algas, desechos alimentarios, lodos y residuos sólidos municipales.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha sal de ácido fórmico se selecciona del grupo que consiste en una sal de ácido fórmico alcalino, una sal de ácido fórmico alcalinotérreo, un óxido metálico formador de bases y mezclas de los mismos, preferentemente
  - en el que dicha sal de ácido fórmico se selecciona del grupo que consiste en: formiato de calcio, formiato de magnesio, formiato de sodio, formiato de potasio, formiato de litio, formiato de zinc y sus mezclas.
3. El procedimiento de la reivindicación 1,
  - en el que dicha condición de alta temperatura está entre aproximadamente 425 °C y aproximadamente 525 °C.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha mezcla se expone a dicha condición de alta temperatura durante un período extendido de tiempo, preferentemente
  - en el que dicho período de tiempo extendido está entre aproximadamente un segundo y aproximadamente cuatro horas.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha materia prima que contiene sal de ácido levulínico se selecciona del grupo que consiste en: levulinato de calcio, levulinato de magnesio, levulinato de sodio, levulinato de potasio, levulinato de litio, levulinato de zinc y sus mezclas.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha materia prima que contiene sal de ácido levulínico se selecciona del grupo que consiste en levulinato de calcio, levulinato de magnesio, levulinato de sodio y levulinato de potasio, y dicha sal de ácido fórmico se selecciona del grupo que consiste en formiato de calcio, formiato de magnesio, formiato de sodio y formiato de potasio.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una o más de las etapas de mezcla y exposición se llevan a cabo sustancialmente sin componente acuoso.
8. Un procedimiento de formación de hidrocarburos líquidos, comprendiendo el procedimiento
  - la mezcla de una materia prima que contiene ácido levulínico con ácido fórmico; la neutralización de la mezcla añadiendo uno o más de:
    - una base alcalina, una base alcalinotérrica y un óxido metálico formador de bases;
    - la exposición de la mezcla neutralizada a condiciones de alta temperatura entre 425 °C y 600 °C, para formar vapor de hidrocarburo; y
    - la condensación de dicho vapor de hidrocarburo para formar hidrocarburos líquidos;
    - en el que dicha mezcla neutralizada se descompone en dicha condición de alta temperatura, en el que una o más de las etapas de mezcla, neutralización, exposición y condensación se llevan a cabo a una presión entre aproximadamente el vacío y aproximadamente 1000 kPa, y en el que los hidrocarburos líquidos exhiben un valor de calentamiento de > 40 MJ/kg, de materias primas que contienen carbohidratos que incluyen biomasa celulósica, madera, residuos de madera, biomasa de algas, desechos alimentarios, lodos y residuos sólidos municipales.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicha base alcalina, base alcalinotérrica u óxido de metal formador de bases se selecciona del grupo que consiste en: hidróxidos, carbonatos y óxidos de calcio, magnesio, sodio, potasio, litio y zinc, y sus mezclas.
10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicho ácido fórmico está presente y mezclado con dicha materia prima que contiene ácido levulínico como resultado de producir dicha materia prima que contiene ácido levulínico.
11. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicha condición de alta temperatura está entre aproximadamente 425 °C y aproximadamente 525 °C.
12. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicha mezcla neutralizada se expone a dicha condición de alta temperatura durante un período prolongado de tiempo.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicho período de tiempo extendido está entre aproximadamente

un segundo y aproximadamente cuatro horas.

14. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que dicha materia prima que contiene ácido levulínico se selecciona del grupo que consiste en hidrolizados de: biomasa celulósica, madera, residuos de madera, biomasa de algas, desechos alimentarios, lodos y residuos sólidos municipales, y sus mezclas.

FIG. 1



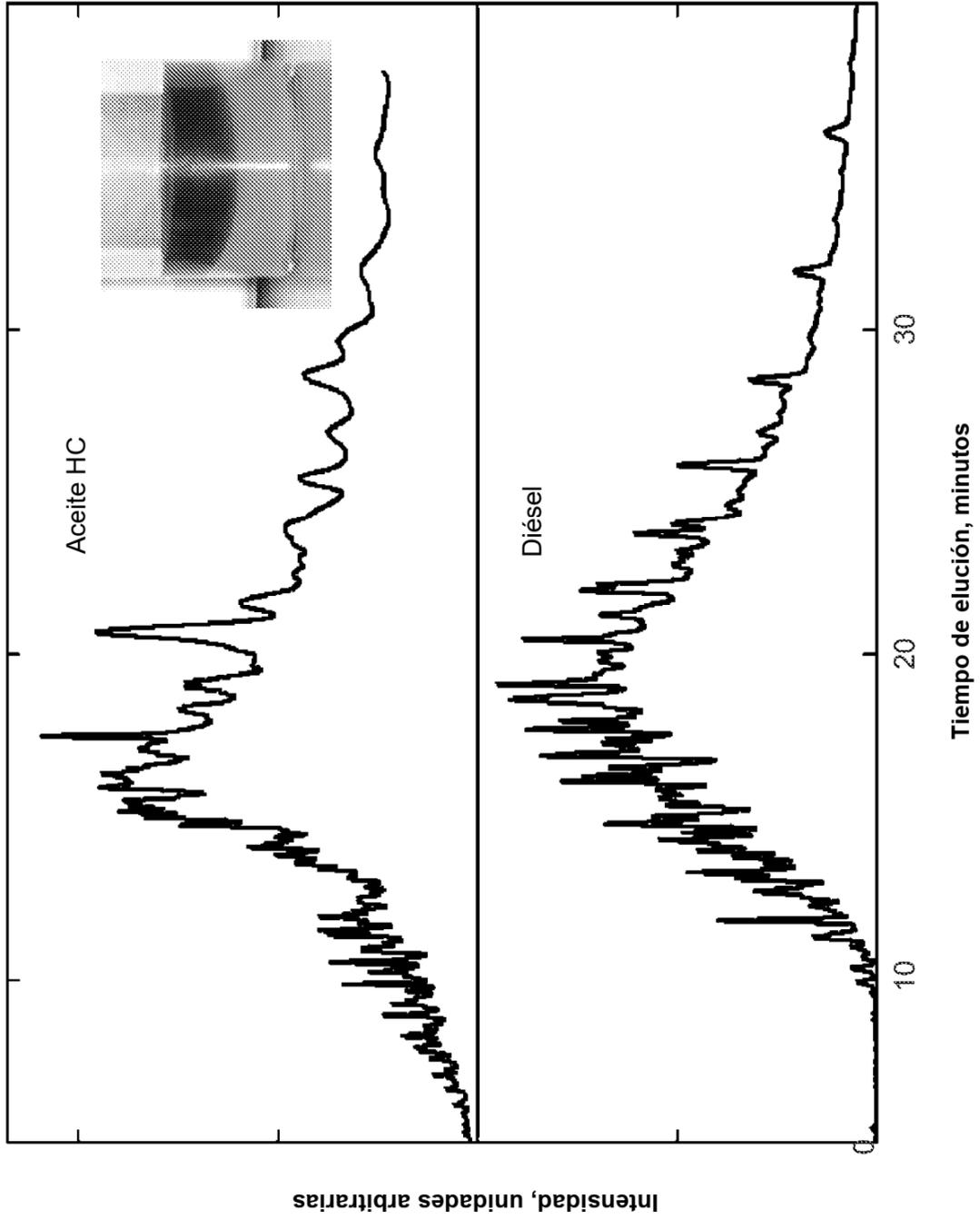


FIG. 2

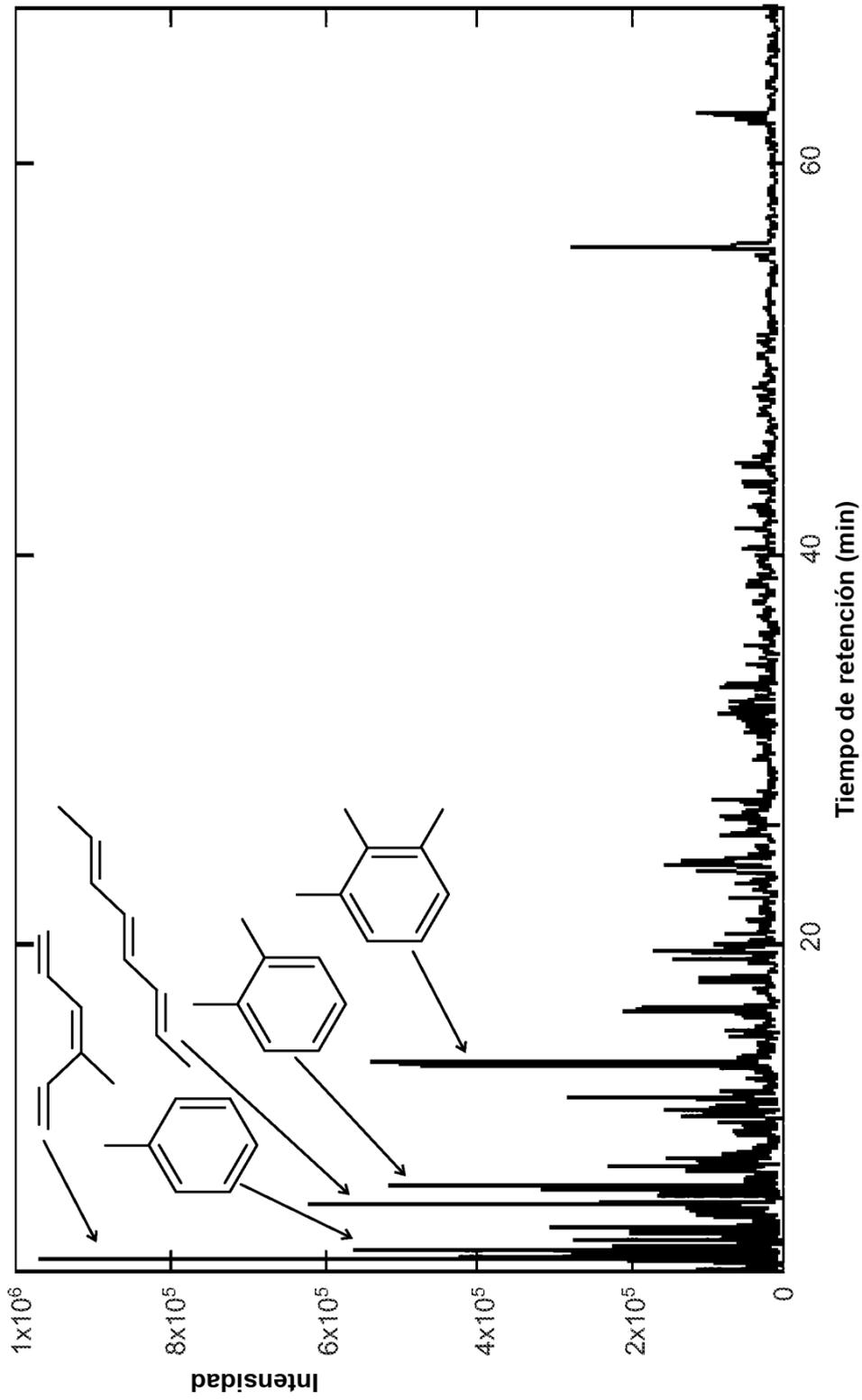


FIG. 3

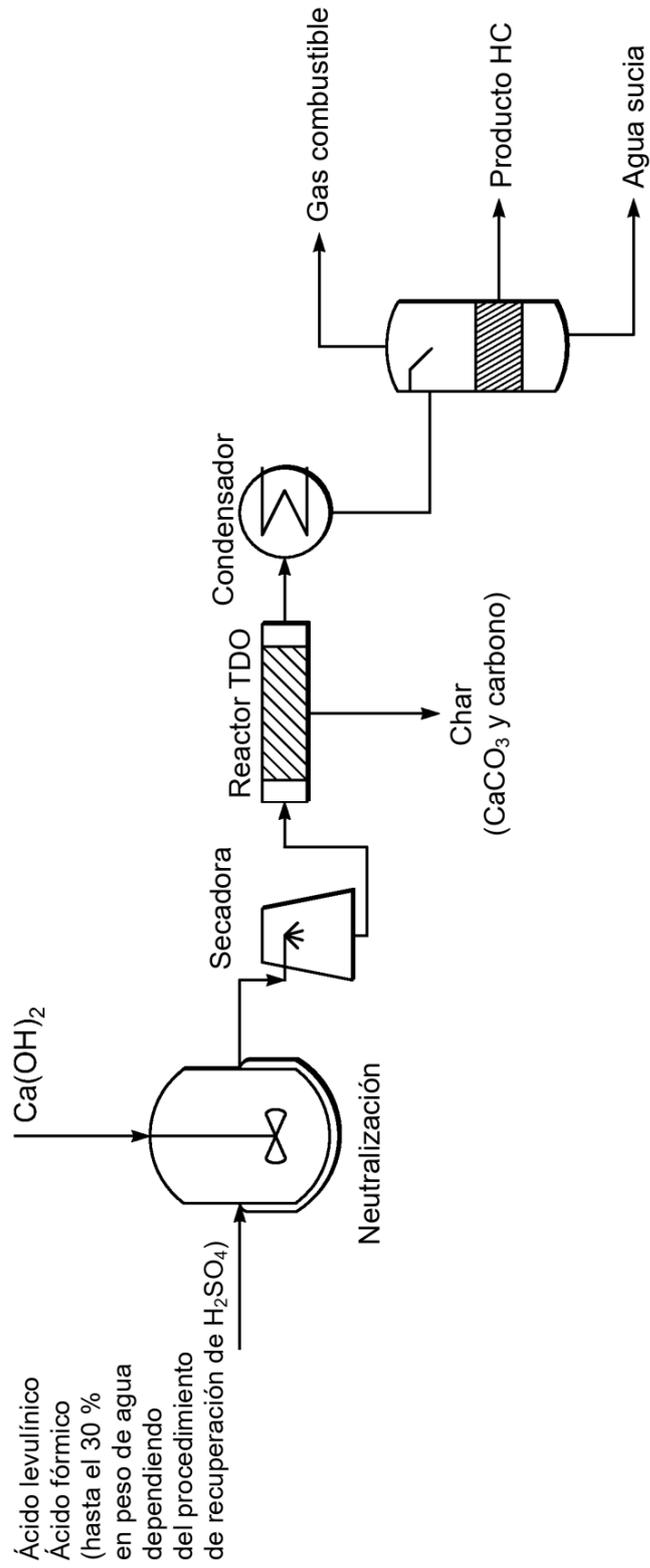


FIG. 4

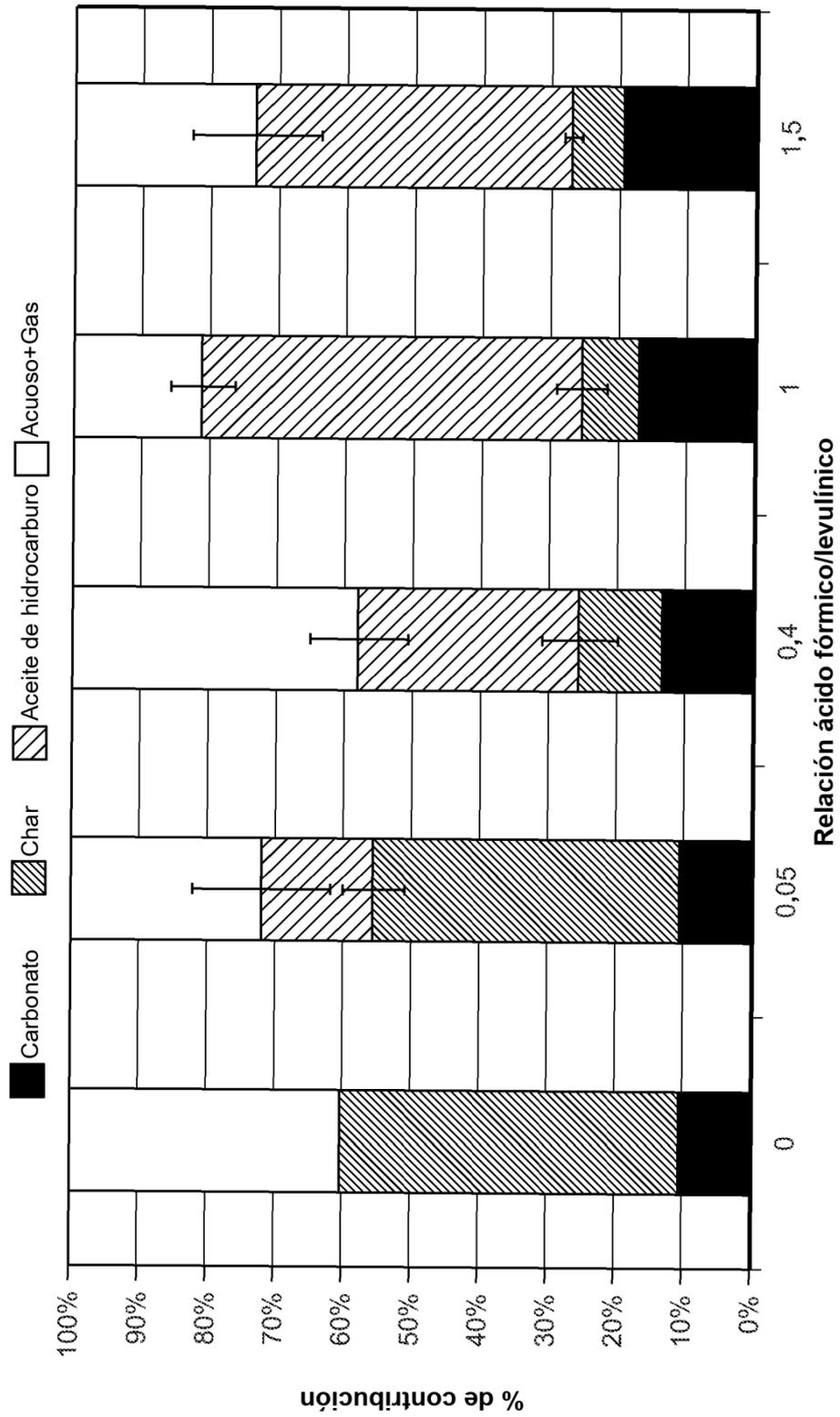


FIG. 5