

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
13 de junio de 2019 (13.06.2019)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2019/110860 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C10L 5/44 (2006.01) C10L 9/08 (2006.01)
C09K 17/00 (2006.01) C10L 10/02 (2006.01)
C10B 53/02 (2006.01) C05F 7/00 (2006.01)
C10L 5/46 (2006.01)

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2018/070780

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(22) Fecha de presentación internacional:

04 de diciembre de 2018 (04.12.2018)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201731383 04 de diciembre de 2017 (04.12.2017) ES

(71) Solicitantes: **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Ctro. Apoyo a la Innovación, la Investigación y la Transferencia de Tecnología, CTT, Edif. 6 G - Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventor: **RENZ, Michael**; Cmo de la Iglesia de Vera, s/n, 46022 Valencia (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: HYDROCHAR

(54) Título: HYDROCHAR

(57) Abstract: The present invention relates to a value-added, renewable carbonaceous material, to a method for obtaining said material by means of hydrothermal carbonization from lignocellulosic biomass with an amount of water of between 50% and 90% by weight, and to the use of same as a solid fuel or as a substrate or additive without phytotoxic effects on agricultural soil.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un material carbonoso renovable de valor añadido, procedimiento para su obtención mediante carbonización hidrotermal a partir de biomasa lignocelulósica con una cantidad de agua comprendida de entre un 50% y un 90% en peso, y su uso como sustrato o aditivo sin efecto fitotóxico para el suelo en plantaciones agrícolas o como carburante sólido.



WO 2019/110860 A1

HYDROCHAR

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un hydrochar renovable de valor añadido, procedimiento para su obtención mediante carbonización hidrotermal a partir de biomasa lignocelulósica con una cantidad de agua comprendida entre un 50% y un 90% en peso, y su uso como sustrato o aditivo sin efecto fitotóxico para el suelo en plantaciones agrícolas o como carburante sólido.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

En el año 2007 Antonietti y colaboradores del Instituto Max-Planck en Potsdam, Alemania, publicaron un trabajo sobre la conversión de biomasa en presencia de agua, la carbonización hidrotermal (*Chem. Mater.* **2007**, 19, 4205–4212). Este artículo describe la conversión de biomasa lignocelulósica con un alto contenido en agua, como por ejemplo hojas de roble o piel de naranja, en un material carbonoso renovable (con un ligero olor característico a ahumado) por un tratamiento en autoclave a una temperatura entre 180 y 250 °C.

15

20

Este proceso despierta un gran interés debido a que se pueden emplear recursos de bajo valor de gran accesibilidad, que actualmente no tienen ninguna aplicación por su alto contenido de agua. Después del tratamiento por carbonización hidrotermal, se han descrito los usos de los productos resultantes como carburantes sólidos (*Catal. Today*, **2015**, 257, 154–159.). Se ha demostrado que durante el proceso de carbonización hidrotermal (HTC) se produce un portador de energía y su producción consume tan sólo un 25–35% de la energía que contiene el producto, para proporcionar el calor y la electricidad requeridos para llevar a cabo el proceso de producción (*Green Chem.*, **2016**, 18, 1051–1060).

25

30

Aparte del aprovechamiento de recursos sin otro uso alternativo, la carbonización hidrotermal también puede considerarse como un medio para la mitigación del cambio climático, ya que al carbonizar los recursos húmedos se evita la formación de metano durante un posible compostaje, controlado o incontrolado. En este contexto, para

35

incrementar el efecto de la mitigación, también es deseable emplear el producto carbonoso obtenido mediante carbonización hidrotermal o hydrochar para otros fines, lo que se plantea como una alternativa al uso como carburante sólido. En este último caso se libera rápidamente el dióxido de carbono a la atmósfera.

5

Otra aplicación alternativa del hydrochar es la de aditivo para el suelo para aplicaciones en la agricultura. Se sabe que la "Terra Preta de Índio" es un excelente sustrato para el crecimiento de plantas y contiene un alto contenido de carbón (Geoderma 2017, 288, 154–165.).

10

Sin embargo, la aplicación directa del hydrochar no tiene efectos positivos sobre el crecimiento de las plantas. En muchos casos se observaron efectos inhibidores para el crecimiento cuando se aplica el hydrochar, ya que se ha detectado que éste tiene efecto fitotóxico cuando se emplea como sustrato sin tierra (*J. Environ. Manage.* **2017**, 191, 237–243). Este efecto fitotóxico puede ser eliminado o reducido por tratamientos posteriores al proceso, como un tratamiento con ácido nítrico diluido, degradación de las sustancias nocivas con el tiempo, o que sean solubles en agua y se eliminan por lavados.

20

El efecto fitotóxico del hydrochar se debe a su contenido en un número de compuestos químicos con un efecto tóxico, y que son casi imposibles de identificar por separado mediante análisis químicos. Además, el hydrochar tiene una concentración baja en los contaminantes habituales como hidrocarburos poliaromáticos (PAH), policlorobifenilos (PCB), dioxinas o metales pesados y por esto, los efectos fitotóxicos no se pueden explicar con los análisis estándar, lo que dificulta aún más esta labor. Las sustancias que causan este efecto tóxico o fitotóxico no se conocen aún, ni se sabe si es una o son varias (*Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2013**, 97, 59–66.).

25

30

Aparte de unas propiedades parcialmente perjudiciales de hydrochar con respecto a su aplicación al campo, hydrochar es considerado un producto valioso. Al final de un proyecto europeo los participantes concluyeron que el precio de hydrochar puede ser demasiado alto para su aplicación para mejorar las propiedades del campo. Además, recomiendan tratamientos para la eliminación de los efectos fitotóxicos. Por un lado, proponen procesos químicos como oxidaciones y por el otro, procesos biológicos como compostaje del hydrochar. Según los investigadores estos tratamientos son

35

efectivos para mejorar las características del hydrochar para su aplicación en la agricultura, pero claro está, estos procesos adicionales encarecerían también el coste de producción del material, de la misma manera que procesos de lavado mencionados anteriormente.

5

Por otro lado, en la patente ES2339320, cuyo contenido se incorpora a la presente solicitud por referencia, se describe el proceso de carbonización hidrotermal a partir de una mezcla acuosa de biomasa, el cual se lleva a cabo durante un periodo de 2 a 12 horas a una temperatura comprendida entre 180 y 225 °C y una presión entre 10 a 25 bar. Como resultado del proceso se obtiene una mezcla acuosa de biomasa carbonizada con partículas porosas de diferentes tamaños, que es recogida de la parte inferior del reactor vertical de flujo invertido en el que tiene lugar el proceso de carbonización hidrotermal. De manera particular, el contenido de agua puede variar entre un 80% y un 90%. Este proceso produce un material carbonoso renovable que tiene propiedades fitotóxicas y un olor característico, con un contenido en carbón fijo promedio bajo en comparación con otros materiales carbonosos renovables (por ejemplo, biochar obtenido por pirólisis).

En la solicitud para patente europea EP3053929 se describe cómo el material a base de lignina se trata sometiendo la lignina separada de la materia prima lignocelulósica al proceso de carbonización hidrotermal a una temperatura elevada, donde se obtiene lignina carbonizada que tiene un mayor contenido de carbono, y estabilizando la lignina carbonizada obtenida en atmósfera inerte a una temperatura de estabilización superior a la temperatura del proceso de carbonización hidrotermal.

25

En resumen, se puede constatar que hydrochar obtenido por un proceso de carbonización hidrotermal (HTC) a temperaturas entre 180 y 250 °C, podría ser un material fertilizante a medio plazo para el uso agrícola y contribuir al mismo tiempo a la mitigación del cambio climático por secuestro de carbono y por prevención de formación de metano. Sin embargo, el hydrochar tiene propiedades fitotóxicas a corto plazo y un precio elevado que entorpecen su aplicación. Lavados o compostaje alivian estos efectos, pero como procesos adicionales, lo que encarece más su coste de producción.

35 Por tanto, es necesario encontrar un proceso de obtención de un producto carbonoso

con propiedades fitotóxicas mejoradas y mediante un procedimiento energéticamente más sostenible.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

5

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un hydrochar obtenido mediante carbonización hidrotermal y que presenta propiedades mejoradas. El proceso produce un sólido con una cantidad de carbón fijo incrementado y ausencia de fitotóxicos, lo que mejora sus propiedades como carburante sólido y
10 aumenta su estabilidad en el suelo.

El producto sólido resultante del procedimiento de la presente invención es un hydrochar:

- sin efectos fitotóxicos o con los efectos fitotóxicos reducidos,
- 15 • menos oloroso o inodoro, y
- útil como materia prima para materiales de valor añadido.

Además, el procedimiento de la presente invención no produce residuos adicionales con respecto al proceso de carbonización hidrotermal tradicional y tiene un buen
20 balance económico, más favorable porque baja los costes energéticos. Sorprendentemente, se puede usar una parte del hydrochar obtenido mediante el procedimiento de la invención para abastecer la planta de carbonización hidrotermal con la energía y convertirla en autárquica en términos de energía, y al mismo tiempo mejorar las propiedades del hydrochar.

25

Por otro lado, la presente invención es claramente un avance tecnológico para la eliminación de compuestos fitotóxicos con respecto a las metodologías conocidas hasta el momento, ya que en ninguno de los procedimientos conocidos es posible valorizar los compuestos energéticamente porque se obtienen en forma diluida en una
30 disolución acuosa, o emitido libremente al medioambiente como probablemente ocurre en el compostaje.

Otra de las ventajas del procedimiento de la presente invención consiste en que las etapas de “acabado” y “valorización energética” se pueden integrar fácilmente en una
35 planta de carbonización hidrotermal sin que se tenga que aumentar el espacio, ya que

la etapa de “acabado” implicaría una modificación sencilla en el proceso de secado ya presente en la planta, y la etapa de “valorización energética” tan sólo necesitaría adicionar un conducto a la unidad de generación de energía; mientras que un compostaje adicional, que es procedimiento establecido para la eliminación de sustancias fitotóxicas, necesita mucho más espacio porque el tiempo de residencia es mucho más alto, esto es unos 28 días, comparado con unas horas (p. e. 8 h, en cualquier caso menos de un día) que se emplean en el proceso de carbonización hidrotermal. El tiempo de residencia para el proceso de acabado también se considera un proceso rápido de una hora o menos. Además, este proceso se lleva a cabo sin agua, lo que reduce el volumen en un 60 – 80% con respecto al reactor de HTC.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un hydrochar renovable caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 15 (a) carbonización hidrotermal de una mezcla acuosa de biomasa lignocelulósica con una cantidad de agua de entre un 50% y un 90% en peso respecto al peso total de la mezcla, a una temperatura de entre 180 °C y 235 °C, una presión de entre 10 y 25 atm, y un pH inferior a 7; y posterior reducción del contenido en agua en la masa sólida húmeda resultante hasta un rango de
20 entre el 40% y el 60% en peso respecto al peso total de la mezcla;
- (b) calentamiento del material sólido húmedo resultante de la etapa (a), en ausencia de oxígeno, a una temperatura de entre 200 °C y 400 °C, y una presión de entre 1 y 5 atm; y
25
- (c) generación de energía térmica a partir de los vapores y líquidos obtenidos en la etapa (b) para su uso en las etapas (a) y (b).

Con esta etapa de valorización del flujo gaseoso procedente de la etapa (b) se evita la formación de productos, más allá del CO₂. Es decir, se consigue una valorización de los compuestos fitotóxicos como portadores de energía, evitando la liberación de productos contaminantes al medioambiente y, por lo tanto, los costes adicionales para la gestión de estos compuestos, aparte de aliviar los costes de energía del proceso de carbonización hidrotermal.

35 Por otro lado, el proceso de carbonización hidrotermal que se lleva a cabo en la etapa

(a) del procedimiento de la invención permite un alto contenido de humedad en la materia prima (50%-90% en peso respecto al peso total de la mezcla) sin que este afecte negativamente al balance económico del proceso. Por esto, se pueden emplear como materia prima recursos residuales tales como la fracción orgánica de los
5 residuos urbanos (FORSU), restos de poda, hierba, pieles y cáscaras de fruta y
verdura, e incluso mezclas de todos ellos.

En una realización preferida, la cantidad de agua presente en la mezcla acuosa de
partida en la etapa (a) es de entre un 60% y un 85% en peso respecto al peso total de
10 la mezcla; y el agua puede provenir de la biomasa o de otras fuentes.

Por otro lado, el tratamiento térmico que se lleva a cabo en las etapas (a) y (b) del
procedimiento de la invención, no supera los 400°C, ya que no se pretende modificar
la estructura del producto sólido sino eliminar compuestos ya existentes en el sólido,
15 mientras que, en procedimientos clásicos se emplean como óptimas temperaturas en
el rango de los 500 y 600 °C, ya que se pretende transformar compuestos carbonosos
en una forma más estable.

Además, en estos procedimientos clásicos se emplean presiones relativamente altas,
20 de entre 20 y 40 atm, mientras en la presente invención se emplean presiones más
bajas, preferiblemente inferiores a 20 atm.

En una realización preferida, la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de entre
200 °C y 212 °C, y una presión de entre 15 y 20 atm.

25

En tercer lugar, en la presente invención esta primera etapa se lleva a cabo a un pH
máximo de siete, preferiblemente más ácido, con un pH de alrededor de 5. Este pH es
necesario para la degradación de la hemicelulosa y la celulosa que, en un proceso
posterior, polimerizan. Por el contrario, en procedimientos descritos en la literatura, se
30 separa o concentra la parte de la lignina de la biomasa, en detrimento de celulosa y
hemicelulosa. Esto quiere decir que no emplea la biomasa entera sino solamente una
parte, la enriquecida en lignina; y para esta separación se emplea un pH básico.

En una realización preferida, el pH de la mezcla en el reactor en la etapa (a) es de
35 entre 4 y 6.

En otra realización preferida, el contenido en agua en la masa sólida húmeda resultante de la carbonización hidrotermal de la etapa (a) se ajusta a un rango de entre un 40% y un 50% en peso respecto al total de la mezcla antes de pasar a la etapa (b) de calentamiento.

5

En otra realización preferida, esta reducción del contenido en agua se lleva a cabo mediante procesos mecánicos, evitando la evaporación del agua. Dichos procesos mecánicos incluyen, aunque sin limitarse, la filtración o la centrifugación.

10 En otra realización preferida la temperatura de calentamiento en la etapa (b) es de entre 250 °C y 300 °C, y en una realización más preferida esta temperatura es de entre 250°C y 275°C.

15 En otra realización preferida, los vapores y líquidos producidos en la etapa (b) y valorizados en la etapa (c) se conducen a una unidad de generación de energía térmica de la planta HTC por un conducto calentado a la misma temperatura de la etapa (b) o superior, es decir, a una temperatura comprendida de entre 200 °C y 400 °C, y más preferiblemente de entre 250 °C y 350 °C.

20 En una realización particular, el procedimiento de la invención puede comprender una etapa adicional, posterior al ajuste de la humedad del sólido en la etapa (a) y anterior al calentamiento del material sólido húmedo en la etapa (b), de molienda del sólido y/o de una peletización del sólido para la obtención de partículas con un diámetro de partícula promedio de entre 1 y 10 mm, preferiblemente de entre 1 y 5 mm.

25

Un segundo aspecto de la invención es un hydrochar renovable obtenido a partir del procedimiento de la invención, que presenta un valor añadido con respecto al hydrochar clásico, es decir, con respecto al producto obtenido de la etapa (a) del procedimiento de la invención, y se caracteriza por que la cantidad en peso de carbón fijo se incrementa en al menos un 33% con respecto al valor en el hydrochar clásico, es decir, con respecto al producto obtenido de la etapa (a) del procedimiento de la invención, y más preferiblemente en un 40% en peso del valor en el hydrochar clásico, es decir, con respecto al producto obtenido de la etapa (a) del procedimiento de la invención; y disminuye la cantidad en peso de volátiles en al menos un 15% del valor en el hydrochar clásico, es decir, con respecto al producto obtenido de la etapa (a) del

30

35

procedimiento de la invención, y más preferiblemente en un 20% en peso del valor el hydrochar clásico, es decir, con respecto al producto obtenido de la etapa (a) del procedimiento de la invención.

- 5 Otro aspecto de la invención es un sustrato y/o aditivo que comprende el hydrochar renovable obtenido por el procedimiento de la invención, sin efecto fitotóxico para el suelo en plantaciones agrícolas.

Otro aspecto de la invención es un carburante sólido que comprende el hydrochar
10 renovable obtenido por el procedimiento de la invención, sin olor.

En el contexto de la presente invención se entiende por “biomasa lignocelulósica” una composición que comprende celulosa, hemicelulosa, y lignina. La biomasa también puede comprender componentes adicionales, como almidón, oligosacáridos y/o
15 monosacáridos, proteínas y/o lípidos.

En el contexto de la presente invención se entiende por “hydrochar” el producto sólido carbonoso obtenido de un proceso de carbonización hidrotermal. Particularmente, se entiende por “hydrochar clásico” al producto resultante del proceso de carbonización
20 hidrotermal, es decir, de la etapa (a) del procedimiento de la invención, sin tratamiento posterior; y está caracterizado por que tiene un contenido en volátiles alto, un contenido en carbón fijo bajo, y la cantidad de cenizas depende únicamente de la concentración de materiales no orgánicos, como metales o óxidos metálicos, en la biomasa que se alimenta al reactor HTC.

25

En el contexto de la presente invención se entiende que el “carbón fijo” es el material que no se incluye ni en las cenizas ni en los volátiles, partiendo de un material carbonoso seco.

30 En el contexto de la presente invención se entiende por “cenizas” los restos de la combustión del material a 815 °C durante una hora.

En el contexto de la presente invención se entiende por “volátiles” la parte eliminada por un tratamiento del material a 900 °C durante 7 min en un recipiente cerrado.

35

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 **FIG. 1:** Cromatograma de Gases multidimensional (GCxGC) para (A) hydrochar sin tratar; (B) hydrochar después de una extracción con una disolución tampón de pH 3.5.

FIG. 2: Representación de los resultados de la disminución de los compuestos fitotóxicos por lavados a pH 3,5; 6,0; 9,5; y agua desionizada.

15

FIG. 3: Representación de los resultados de la disminución de los compuestos fitotóxicos por tratamiento a diferentes temperaturas.

20 **FIG. 4:** Comparativa del tratamiento de acabado a 200 °C sobre un hydrochar obtenido a partir de biomasa de poda e un hydrochar obtenido a partir la fracción orgánica (columna izquierda) de los residuos sólidos urbanos (columna derecha).

EJEMPLOS

25 A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1: Realización preferida del procedimiento de la invención

30 El procedimiento de la invención comprende al menos las siguientes etapas:

Etapa de "reacción" (a), que consiste en una carbonización hidrotermal (HTC) que se lleva a cabo en un reactor HTC a una temperatura de entre 180 y 235°C, para la obtención de un hydrochar con un contenido en agua del 40-60% en peso respecto al peso total de la mezcla. Este sólido, sin la aplicación de la siguiente etapa de

35

“acabado” (b), se denomina “hydrochar clásico” en la presente invención, tal y como se ha descrito anteriormente. El producto de partida de esta etapa es biomasa lignocelulósica sin ningún pretratamiento químico previo, independientemente de los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina y los otros componentes orgánicos (por ejemplo, proteínas, aceites, compuestos naturales como terpenos, etc.) e inorgánicos (sales, cationes metálicos, óxidos metálicos, vidrio, metales, etc.).

Etapa de “acabado” (b), que consiste en un secado en ausencia de oxígeno, a una temperatura más elevada que la etapa de “reacción”, de entre 200 y 400 °C, que elimina el agua y las sustancias que se pueden evaporar a estas temperaturas. Las temperaturas son relativamente suaves para no inducir reacciones de pirólisis que pueden ocurrir a partir de 400 °C y que degradarían el material carbonoso. Esta degradación convertiría material deseado como producto, como por ejemplo el carbón fijo u otras macromoléculas, en partes más volátiles, no deseados. Aparte de una posible influencia en las propiedades del material, el rendimiento al producto sólido también se ve mermado y esto induce un aumento del coste por peso del producto obtenido. El producto de esta etapa es por un lado un material carbonoso (>60% en peso) caracterizado por un bajo contenido en volátiles y un flujo de sustancias gaseosas y/o líquidas en ebullición a la temperatura de la etapa de “acabado”.

Etapa de “valorización energética” (c), en la que el flujo de gases y líquidos en ebullición procedentes de la etapa de “acabado” es conducido directamente a la unidad de generación de energía térmica para alimentar los procesos que transcurren en las etapas (a) y (b).

25

Ejemplo 2: Carbonización hidrotermal de biomasa

Siguiendo el procedimiento descrito en la literatura (*Green Chem.* **2016**, 18, 1051–1060.), se depositan en un reactor 9240 kg de fracción orgánica de residuos sólidos urbanos, obtenido por recolecta selectiva, con una humedad del 75% con respecto a la masa total, y se procesa para obtener 1047 kg de hydrochar seco. El tratamiento se llevó a cabo a una temperatura comprendida entre 200 y 212 °C y una presión entre 15 y 20 atm, y un pH inferior a 7. Como efluente del reactor se obtiene una mezcla (tipo suspensión) de un material carbonoso y agua, y con un filtro-prensa se reduce la cantidad del agua hasta aproximadamente un 50% en peso. Parte del hydrochar se

seca térmicamente. Este hydrochar tiene un contenido en cenizas del 13,2% en peso, un 68,2% en peso de volátiles y un 18,8% en peso de carbón fijo, todo en base seca.

Ejemplo 3: Eliminación de compuestos fitotóxicos por lavado de hydrochar

5 (Ejemplo comparativo)

Se prepararon tres disoluciones tampones con pH de 3,5; 6,0 y 9,5. Para el pH 3,5 se empleó una mezcla de ácido acético/acetato, para el pH 6,0 una mezcla de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$, y para el pH 9,5 una mezcla de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4$.

10

En una botella de vidrio cerrada se suspendieron 0,50 g de hydrochar, producido en el reactor según el Ejemplo 2, en 45 mL de disolución tampón para cada uno de los tampones preparados, o de agua desionizada. Se agitó la suspensión durante una noche a temperatura ambiente. Se separó el hydrochar por filtración y se secó durante
15 una noche a 100 °C en una estufa.

El cambio en los materiales menos fitotóxicos se documentó por un análisis avanzado de cromatografía de gases multidimensional (GCxGC). Para ello se integraron las señales para todas las sustancias observadas en la muestra inicial producida y
20 empleada en los lavados. Se estipuló el valor obtenido con la muestra inicial como el 100%. Las sustancias fitotóxicas deben estar incluidas en ellas, según la literatura, sin que puedan ser identificadas más en detalle. En la Figura 1 se muestra un ejemplo de estos análisis en un hydrochar sin tratar y un hydrochar después de una extracción con una disolución tampón de pH 3,5. Los distintos compuestos (sustancias
25 fitotóxicas) están representados por círculos cuyo tamaño está en proporción a la cantidad detectada.

Los resultados de la disminución de los compuestos fitotóxicos por diferentes lavados se resumen en la Figura 2 de manera comparativa, donde los valores (de área) se
30 obtuvieron por análisis de cromatografía de gases multidimensional (GCxGC) y se muestran en referencia al valor obtenido con la muestra inicial (hydrochar clásico).

Ejemplo 4: Etapa de “Acabado” para el hydrochar renovable obtenido en el Ejemplo 2 a diferentes temperaturas

El hydrochar obtenido en el Ejemplo 2 se coloca sobre una placa porosa en un tubo de cuarzo vertical. Se pasa un flujo de nitrógeno, se calienta el tubo hasta la temperatura deseada con una rampa de 3 °C/min y se mantiene la temperatura durante 1 h.

Este procedimiento se lleva a cabo a las siguientes temperaturas, especificadas en la siguiente Tabla (el ejemplo (a) representa al hydrochar clásico sin tratamiento):

10

Ejemplo	temp./°C	perdida masa/%	Cenizas	Volátiles	Carbón fijo
a	--		13,2	68,2	18,8
b	200	12,3	14,5	63,9	21,7
c	250	26,8	17,4	57,3	25,4
d	275	28,3	17,4	55,3	27,3
e	300	39,6	21,6	47,7	30,7
f	400	57,6	29,9	26,5	43,6
g	600	64,3	35,9	12,8	51,3

Las muestras obtenidas en el tratamiento descrito se analizan por un análisis avanzado de GCxGC como se ha descrito en el Ejemplo 3 para evaluar la fitotoxicidad de las muestras.

15

Se observa en la Figura 3 que el tratamiento a partir de 250 °C es más efectivo que el tratamiento por lavados llevado a cabo en el Ejemplo 2. La cantidad de compuestos posiblemente fitotóxicos está reducido a un 12% del valor original a esa temperatura. Después del tratamiento a 250 °C ya sólo se detecta un 2% de estos compuestos y después del tratamiento a 275 °C ya no se detectan estos tipos de compuestos. La eliminación de estos volátiles también tiene un efecto en el rendimiento másico como se puede ver en la Tabla anterior: se reduce la masa del producto obtenido en un 12,3, 26,8, 28,3 y un 39,6 con los tratamientos a 200, 250, 275 y 300 °C, respectivamente.

20

Se observa, además, que tras el tratamiento térmico el sólido ha perdido su olor

25

característico y es inodoro. Al menos parte de las sustancias eliminadas en el tratamiento térmico se pueden condensar a temperatura ambiente. Esta mezcla tiene un olor fuerte, similar al material carbonoso antes del tratamiento.

- 5 Por otro lado, si se analiza la mezcla por cromatografía gaseosa acoplada a un detector de masas se puede identificar guaiacol (conocido por su olor ahumado y avallinado) en la mezcla, y otros derivados con grupos metilo o metoxi adicionales.

Ejemplo 5: Diferencia de energía antes y después del paso del “acabado”

10

Se midió el poder calorífico de las muestras preparadas en el Ejemplo 4 y los valores se muestran en la siguiente Tabla, junto con la pérdida de masa en cada tratamiento.

Ejemplo	temp./°C	PCS antes/MJ·kg ⁻¹	PCs después/MJ·kg ⁻¹	perdida masa/%	Energía recuperada/%
a	--	27,9	27,9	100	100
b	200	27,9	26,2	13,4	82,1
c	250	27,9	26,2	26,8	68,7
d	275	27,9	26,2	28,3	67,3
e	300	27,9	25,7	39,6	58,1
f	400	27,9	21,4	57,6	32,5
g	600	27,9	29,1	64,3	24,5

- 15 De estos dos datos se puede calcular la cantidad de energía recuperada en el sólido, con respecto a la energía inicial del sólido antes del tratamiento.

Se observa que tras los tratamientos a 250 y 275 °C se recupera alrededor de dos tercios de esta energía. Como se lleva a cabo el tratamiento en ausencia de oxígeno
 20 se puede asumir que el resto de la energía, un tercio de la cantidad inicial, la contienen los líquidos y vapores que se producen en este tratamiento.

25 **Ejemplo 6: Etapa de “Acabado” para el hydrochar renovable obtenido a partir de biomasa de poda.**

Se prepara hydrochar a partir de biomasa de poda de la manera que se describe en el Ejemplo 2. La etapa de "acabado" se realiza tal y como se describe en el Ejemplo 4 a una temperatura de 200 °C a t=0, o bien manteniendo la temperatura durante una hora. Las muestras obtenidas en el tratamiento de la etapa de "acabado" se analizan tal y como se ha descrito en el Ejemplo 3 para evaluar la fitotoxicidad de las muestras.

Puede observarse en la Figura 4 que el tratamiento es igual de efectivo en la eliminación de sustancias potencialmente fitotóxicas para este hydrochar que para el hydrochar obtenido en el Ejemplo 2, obtenido a partir la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un hydrochar renovable caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - 5 (a) carbonización hidrotermal de una mezcla acuosa de biomasa lignocelulósica con una cantidad de agua de entre un 50% y un 90% en peso respecto al peso total de la mezcla, a una temperatura de entre 180 °C y 235 °C, una presión de entre 10 y 25 atm, y un pH inferior a 7; y posterior reducción del contenido en agua en la masa sólida húmeda
10 resultante hasta un rango de entre el 40% y el 60% en peso respecto al peso total de la mezcla;
 - (b) calentamiento del material sólido húmedo resultante de la etapa (a), en ausencia de oxígeno, a una temperatura de entre 200 °C y 400 °C, y una presión de entre 1 y 5 atm; y
 - 15 (c) generación de energía térmica a partir de los vapores y líquidos obtenidos en la etapa (b) para su uso en las etapas (a) y (b).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la cantidad de agua presente en la mezcla acuosa de partida en la etapa (a) es de entre un 60% y un 85% en peso
20 respecto al peso total de la mezcla.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de entre 200 °C y 212 °C, y una presión de entre 15 y 20 atm.
25
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el pH de la mezcla en la etapa (a) es de entre 4 y 6.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido en agua en la masa sólida húmeda resultante de la carbonización hidrotermal de la etapa (a) se ajusta a un rango de entre un 40% y un 50% en peso respecto al total de la mezcla antes de pasar a la etapa (b).
30

6. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la reducción del contenido en agua se lleva a cabo mediante procesos mecánicos evitando la evaporación del agua.
35

7. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde los procesos mecánicos se seleccionan de entre la filtración y la centrifugación.
- 5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de calentamiento en la etapa (b) es de entre 250 °C y 300 °C.
- 10 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los vapores y líquidos producido en la etapa (b) y valorizados en la etapa (c) se conducen a la unidad de generación de energía térmica de la planta de HTC por un conducto calentado a la misma temperatura de la etapa (b) o superior, preferiblemente de entre 250 °C y 350 °C.
- 15 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa adicional, posterior al ajuste de la humedad del sólido en la etapa (a) y anterior al calentamiento del material sólido húmedo en la etapa (b), de molienda del sólido y/o de una peletización del sólido para la obtención de partículas con un diámetro promedio de entre 1 y 10 mm, preferiblemente de entre 1 y 5 mm.
- 20 11. Sustrato y/o aditivo para el suelo que comprende el hydrochar obtenido según el procedimiento que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 25 12. Carburante sólido que comprende el hydrochar obtenido según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10

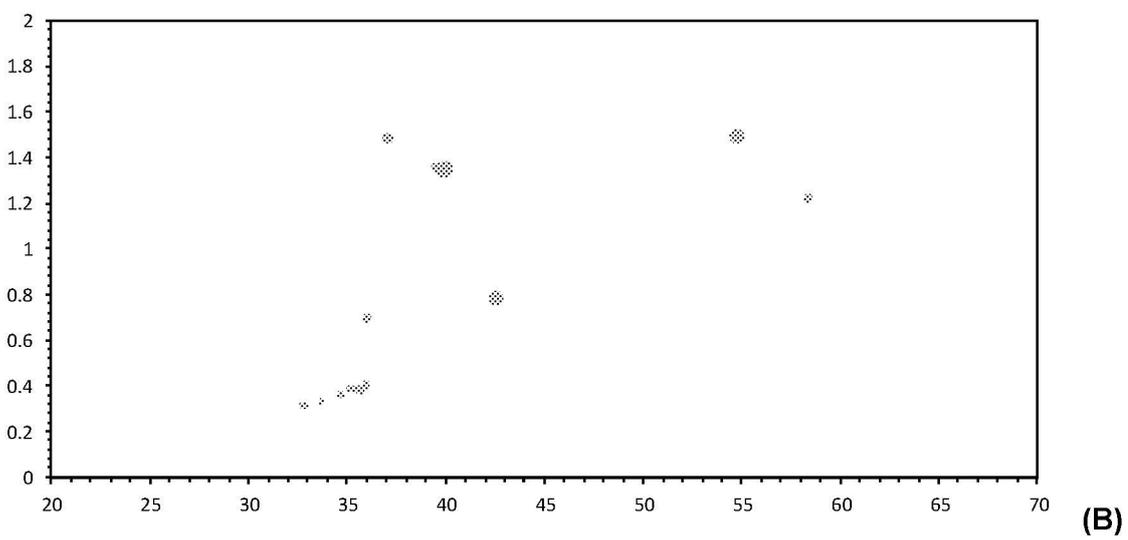
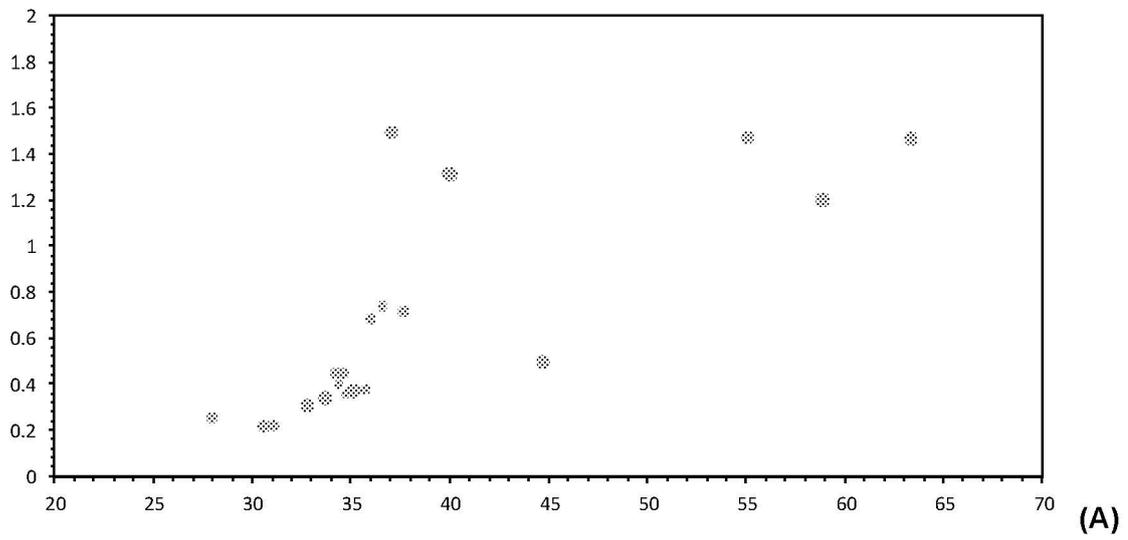


FIG. 1

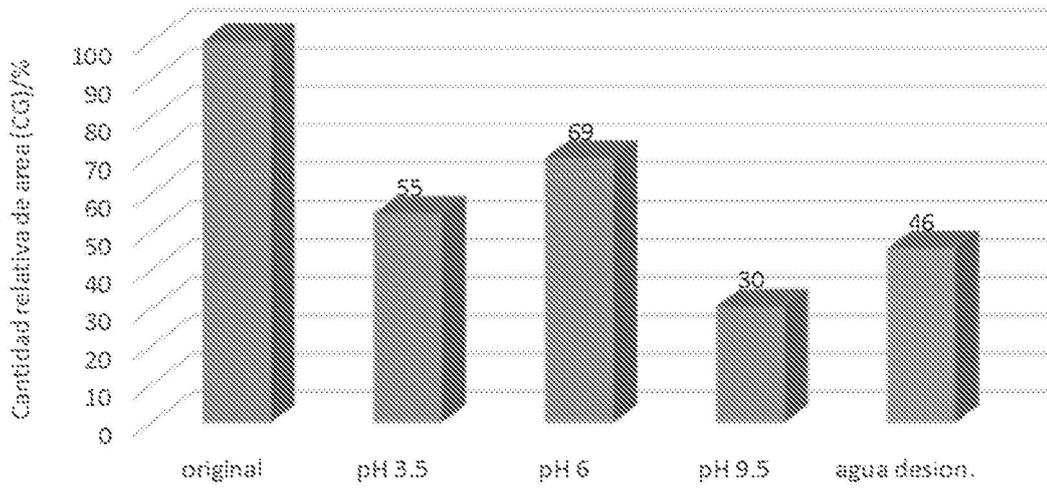


FIG. 2

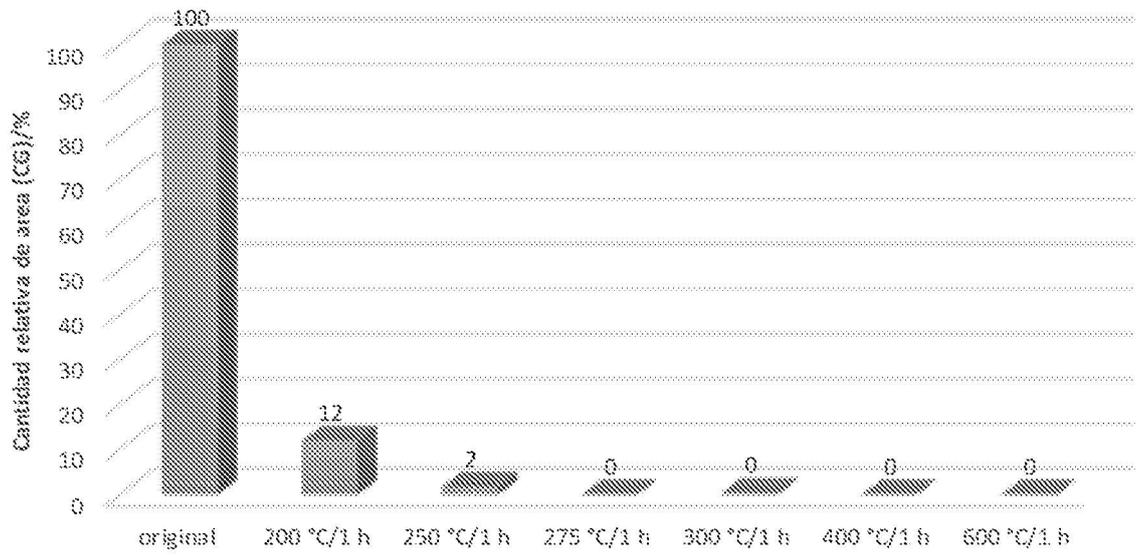


FIG. 3

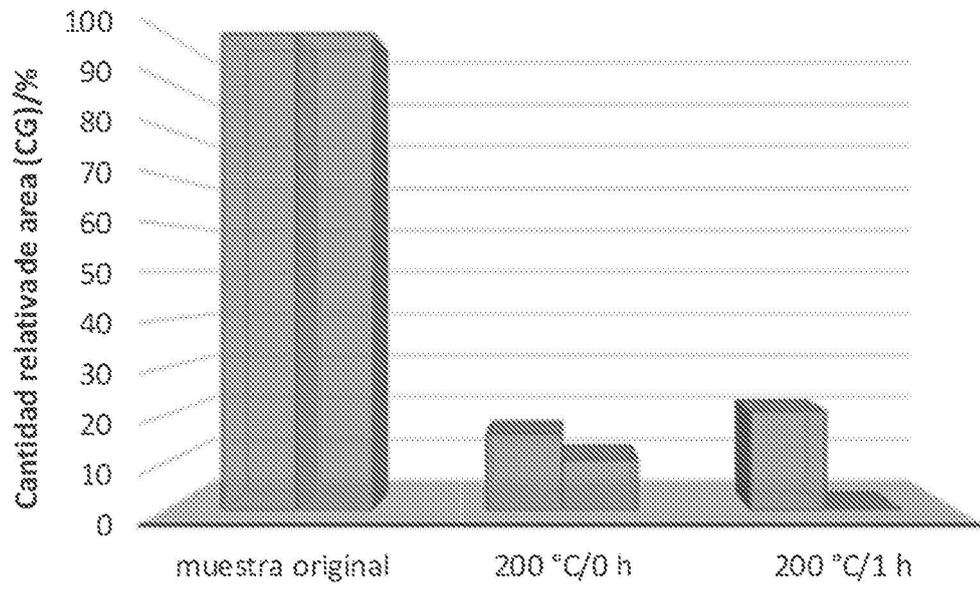


FIG. 4

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2018/070780

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C10L5/44 C09K17/00 C10B53/02 C10L5/46 C10L9/08
C10L10/02 C05F7/00

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10L C09K

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) **EPO-Internal, WPI Data**

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	DE 10 2013 013268 A1 (TECH HOCHSCHULE MITTELHESSEN [DE]) 12 Febrero 2015 (2015-02-12) reivindicaciones 1-4, 6, 17; par. 10, 14, 16, 22, 25-30 -----	1-12
X	ES 2 638 039 A1 (INGELIA S L [ES] ET AL.) 18 octubre 2017 (2017-10-18) párrafo [0021]; reivindicaciones 1, 11-13; ejemplos 1-2, 9 -----	11,12
X	EP 3 053 929 A1 (VALMET TECHNOLOGIES OY [FI]) 10 agosto 2016 (2016-08-10) reivindicaciones 1-2, 4 -----	11,12
	-/--	

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
25 abril 2019

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
28/05/2019

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado
Greß, Tobias
N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2018/070780

C (continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	<p>WO 2017/118781 A1 (VAPO OY [FI]) 13 de julio de 2017 (2017-07-13) página 1, líneas 5-7 página 10, líneas 23-25 página 11, líneas 13-24; reivindicaciones 1,7,13-14; Figura 1</p>	11, 12
A	<p>WO 2016/077631 A1 (PERMANENTE CORP [US]; SEIDNER MARC [US] ET AL.) 19 de mayo de 2016 (2016-05-19) párrafo [0065]</p>	1-12
A	<p>US 2016/348006 A1 (HASELI YOUSEF [US]) 1 de diciembre de 2016 (2016-12-01) reivindicación 1; Figura 1</p>	1-12

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2018/070780

DE 102013013268 A1	12-02-2015	NINGUNA			

ES 2638039 A1	18-10-2017	ES 2638039 A1	18-10-2017		
		WO 2018146360 A1	16-08-2018		

EP 3053929 A1	10-08-2016	BR 102016002499 A2	16-11-2016		
		CA 2917508 A1	06-08-2016		
		CL 2016000165 A1	08-07-2016		
		CN 105862484 A	17-08-2016		
		EP 3053929 A1	10-08-2016		
		FI 126818 B	15-06-2017		
		RU 2016103929 A	11-08-2017		
		US 2016230099 A1	11-08-2016		

WO 2017118781 A1	13-07-2017	CA 3009435 A1	13-07-2017		
		CN 109071237 A	21-12-2018		
		EP 3400198 A1	14-11-2018		
		FI 126848 B	15-06-2017		
		WO 2017118781 A1	13-07-2017		

WO 2016077631 A1	19-05-2016	US 2016137939 A1	19-05-2016		
		US 2017369806 A1	28-12-2017		
		WO 2016077631 A1	19-05-2016		

US 2016348006 A1	01-12-2016	NINGUNA			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2018/070780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C10L5/44 C09K17/00 C10B53/02 C10L5/46 C10L9/08
 C10L10/02 C05F7/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C10L C09K
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2013 013268 A1 (TECH HOCHSCHULE MITTELHESSEN [DE]) 12 February 2015 (2015-02-12) claims 1-4, 6, 17; par. 10, 14, 16, 22, 25-30	1-12
X	----- ES 2 638 039 A1 (INGELIA S L [ES] ET AL.) 18 October 2017 (2017-10-18) paragraph [0021]; claims 1, 11-13; examples 1-2, 9	11,12
X	----- EP 3 053 929 A1 (VALMET TECHNOLOGIES OY [FI]) 10 August 2016 (2016-08-10) claims 1-2, 4	11,12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 April 2019	Date of mailing of the international search report 28/05/2019
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Greß, Tobias
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2018/070780

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/118781 A1 (VAPO OY [FI]) 13 July 2017 (2017-07-13) page 1, lines 5-7 page 10, lines 23-25 page 11, lines 13-24; claims 1,7,13-14; figure 1	11,12
A	----- WO 2016/077631 A1 (PERMANENTE CORP [US]; SEIDNER MARC [US] ET AL.) 19 May 2016 (2016-05-19) paragraph [0065]	1-12
A	----- US 2016/348006 A1 (HASELI YOUSEF [US]) 1 December 2016 (2016-12-01) claim 1; figure 1 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/ES2018/070780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102013013268 A1	12-02-2015	NONE	
ES 2638039 A1	18-10-2017	ES 2638039 A1	18-10-2017
		WO 2018146360 A1	16-08-2018
EP 3053929 A1	10-08-2016	BR 102016002499 A2	16-11-2016
		CA 2917508 A1	06-08-2016
		CL 2016000165 A1	08-07-2016
		CN 105862484 A	17-08-2016
		EP 3053929 A1	10-08-2016
		FI 126818 B	15-06-2017
		RU 2016103929 A	11-08-2017
		US 2016230099 A1	11-08-2016
WO 2017118781 A1	13-07-2017	CA 3009435 A1	13-07-2017
		CN 109071237 A	21-12-2018
		EP 3400198 A1	14-11-2018
		FI 126848 B	15-06-2017
		WO 2017118781 A1	13-07-2017
WO 2016077631 A1	19-05-2016	US 2016137939 A1	19-05-2016
		US 2017369806 A1	28-12-2017
		WO 2016077631 A1	19-05-2016
US 2016348006 A1	01-12-2016	NONE	