



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 533**

51 Int. Cl.:
C12P 7/02 (2006.01)
C12P 7/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06787380 .2**
96 Fecha de presentación : **12.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1902139**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Procedimiento para convertir biomasa en ácidos carboxílicos.**

30 Prioridad: **12.07.2005 US 698751 P**
11.07.2006 US 456653

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2011

73 Titular/es: **The Texas A&M University System**
Technology Licensing Office 3369 Tamu
College Station, Texas 77843-3369, US

72 Inventor/es: **Holtzapple, Mark, T.;**
Davison, Richard, R.;
Granda, Cesar, B.;
Agbogbo, Frank, K. y
Fu, Zhihong

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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 convertir biomasa en ácidos carboxílicos

Campo técnico

La presente invención se refiere generalmente al procesamiento de biomasa y, más específicamente, a procedimientos para convertir biomasa en ácidos carboxílicos y alcoholes.

Antecedentes

Una gran cantidad de biomasa, particularmente biomasa lignocelulósica, permanece sin usar o usada ineficazmente durante los procedimientos agrícolas e industriales. La eliminación de esta biomasa a menudo es difícil o costosa. Por lo tanto, los procedimientos de uso de esta biomasa para producir productos químicos útiles son bastante valiosos. Los ácidos orgánicos son un ejemplo de tales productos químicos útiles. Históricamente, los ácidos orgánicos se producían a partir de fuentes de grasa animal o de aceite vegetal o a partir de fuentes de petróleo en sistemas sustancialmente no acuosos. Más recientemente, los ácidos orgánicos se han identificado de entre los productos más atractivos para su elaboración mediante fermentación a partir de biomasa. Los alcoholes también son productos químicos industriales importantes que se pueden producir mediante fermentación de biomasa. Sin embargo, la extracción de ácidos orgánicos y alcoholes a partir del producto de fermentación general no es fácil y a menudo es ineficaz en el uso de energía, agua y productos químicos reactivos. Se pueden encontrar ejemplos de técnicas anteriores en el documento WO 2005/044743 en el que el dióxido de carbono o una mezcla de gases que contiene dióxido de carbono y el amoníaco o una mezcla de gases que contiene amoníaco se combinan para formar compuestos tampón; y en "Conversion of Municipal Solid Waste to Carboxylic Acids using a Mixed Culture of Mesophilic Microorganisms" publicado por Aiello-Mazzarri, y col., BioResource technology, vol. 97, 12 de abril de 2005, páginas 47-56.

Sumario

De acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, se proporciona un procedimiento para convertir biomasa en productos químicos útiles. En una realización particular, el procedimiento comprende fermentar la biomasa en uno o más fermentadores para producir un caldo de fermentación que comprende una sal de carboxilato de amonio, conteniendo los fermentadores un tampón seleccionado del grupo constituido por carbonato de amonio y bicarbonato de amonio. El procedimiento comprende además hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio con una amina de peso molecular alto para producir sal de carboxilato de amina, y craquear térmicamente la sal de carboxilato de amina para producir ácido carboxílico. En otra realización, el procedimiento comprende hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio de los fermentadores con una amina de peso molecular bajo para producir una sal de carboxilato de amina de peso molecular bajo, cambiar la amina de peso molecular bajo en la sal de carboxilato de amina de peso molecular bajo por una amina de peso molecular alto para formar una sal de carboxilato de amina de peso molecular alto y craquear térmicamente la sal de carboxilato de amina de peso molecular alto para producir ácido carboxílico. En otra realización más, el procedimiento comprende hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio de los fermentadores con un alcohol de peso molecular alto para producir un éster de peso molecular alto e hidrogenar el éster de peso molecular alto para producir alcohol.

Una ventaja técnica de las realizaciones particulares puede incluir la capacidad para tamponar la reacción de fermentación usando carbonato de amonio o bicarbonato de amonio. Si se añadió amoníaco directamente a las reacciones, el pH puede llegar a ser demasiado alto y dañar los microorganismos usados para fermentar la biomasa. El uso de carbonato de amonio o bicarbonato de amonio reduce o elimina este problema. Adicionalmente, el uso de tampones de carbonato de amonio o bicarbonato de amonio permite el procesamiento aguas abajo simplificado del caldo de fermentación, en comparación con sistemas tampón basados en calcio. Tales sistemas tampón basados en calcio pueden dar como resultado la formación de sales de calcio que se acumulan sobre las superficies de los intercambiadores de calor y de otros equipos. En contraste, las sales de amonio de la presente invención no tienden a acumularse sobre las superficies de los equipos.

Otra ventaja técnica de las realizaciones particulares puede incluir la capacidad de reducir o eliminar el manejo de sólidos durante el procesamiento aguas abajo.

Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la presente invención y de las características y ventajas de la misma, ahora se hace referencia a la siguiente descripción, tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La FIGURA 1 ilustra un sistema para convertir biomasa en ácido carboxílico de acuerdo con un procedimiento particular de la presente invención;

La FIGURA 2 ilustra un organigrama de un procedimiento de conversión de biomasa en ácido carboxílico usando el sistema que se muestra en la FIGURA 1;

La FIGURA 3 ilustra un sistema para convertir biomasa en ácido carboxílico de acuerdo con un procedimiento particular de la presente invención;

La FIGURA 4 ilustra un organigrama de un procedimiento de conversión de biomasa en ácido carboxílico usando el sistema que se muestra en la FIGURA 3;

- 5 La FIGURA 5 ilustra un sistema para convertir biomasa en alcohol de acuerdo con un procedimiento particular de la presente invención; y

La FIGURA 6 ilustra un organigrama de un procedimiento de conversión de biomasa en alcohol usando el sistema que se muestra en la FIGURA 5.

Descripción detallada de realizaciones de ejemplo

- 10 De acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, se proporciona un procedimiento para convertir biomasa en productos químicos útiles. En una realización particular, el procedimiento comprende fermentar la biomasa en uno o más fermentadores para producir un caldo de fermentación que comprende sales de carboxilato de amonio, conteniendo los fermentadores un tampón de carbonato de amonio o bicarbonato de amonio. El procedimiento comprende además hacer reaccionar las sales de carboxilato de amonio de los fermentadores con una amina de peso molecular alto para producir sal de carboxilato de amina y craquear térmicamente la sal de carboxilato de amina para producir ácido carboxílico. En otra realización, se pueden hacer reaccionar las sales de carboxilato de amonio de los fermentadores con una amina de peso molecular bajo para producir una sal de carboxilato de amina de peso molecular bajo. La amina de peso molecular bajo en la sal de carboxilato de amina de peso molecular bajo se puede cambiar después por una amina de peso molecular alto para formar una sal de carboxilato de amina de peso molecular alto, que después se craquea térmicamente para producir ácido carboxílico. En otra realización más, las sales de carboxilato de amonio de los fermentadores se pueden hacer reaccionar con un alcohol de peso molecular alto para producir un éster de peso molecular alto, que se puede hidrogenar para producir alcohol. En realizaciones particulares, el uso de carbonato de amonio o bicarbonato de amonio como tampón en los fermentadores permite procedimientos de procesamiento aguas abajo alternativos para producir ácidos carboxílicos, ésteres y alcoholes. Además, las realizaciones particulares pueden permitir la recuperación simplificada de ácidos carboxílicos y/o alcoholes del caldo de fermentación.

- La FIGURA 1 ilustra un sistema de fermentación 100 de acuerdo con un procedimiento particular de la presente invención. El sistema de fermentación 100 es un sistema de fermentación que se puede usar para producir ácidos carboxílicos a partir de biomasa. Generalmente, el sistema de fermentación 100 comprende uno o más fermentadores 102, un sistema de deshidratación 106, un reactor 108, una columna de destilación 110 y una columna de relleno 112. Tal Como se muestra en la FIGURA 1, el sistema de fermentación 100 comprende cuatro fermentadores en contracorriente 102a-d, aunque se puede usar cualquier número de disposiciones y geometrías de fermentadores adecuadas. Estos cuatro fermentadores 102a-d comprenden un sistema de fermentadores en contracorriente en los que se añade biomasa recién preparada en la parte superior del fermentador 102a y se añade agua dulce en el fondo del fermentador 102d, y la biomasa y el agua se mueven en los fermentadores 102 en direcciones opuestas. Por ejemplo, los residuos no digeridos retirados del fondo del fermentador 102a se envían al fermentador 102b, los residuos no digeridos retirados del fondo del fermentador 102b se envían al fermentador 102c, los residuos no digeridos del fondo del fermentador 102c se envían al fermentador 102d, y los residuos no digeridos del fondo de fermentador 102d se retiran del sistema de fermentación y se descartan. Por otra parte, el líquido del fermentador 102d se envía al fermentador 102c, el líquido del fermentador 102c se envía al fermentador 102b, el líquido del 102b se envía al fermentador 102a y, en última instancia, el caldo de fermentación se recoge del fermentador 102a.

- En realizaciones particulares, se puede usar una prensa de tornillo (no se ilustra) u otro dispositivo de deshidratación adecuado para reducir el contenido de líquido en los sólidos que se transfieren entre los diversos fermentadores 102. Además, cada fermentador 102 puede estar equipado con un bucle de circulación para facilitar la distribución de un inhibidor de metano, tal como yodoformo, bromoformo y ácido bromoetanosulfónico y/o un tampón, tal como bicarbonato de amonio o carbonato de amonio, a través de la masa sólida. En realizaciones particulares, la adición del inhibidor de metano puede ser opcional, puesto que el ión amonio ya es un inhibidor de metanógenos muy efectivo.

- Dentro de los fermentadores 102, un cultivo mezclado de microorganismos que forman ácido facilita la fermentación de la biomasa. Aunque se puede usar una diversidad de microorganismos adecuados, las realizaciones particulares utilizan microorganismos adaptados a ambientes de alto contenido en sal, tales como inóculo de ambientes marinos o lagos salados. Otras realizaciones pueden utilizar microorganismos nativos del suelo o rumen de ganado vacuno. Estos microorganismos pueden sobrevivir durante un intervalo de pH bastante amplio (*por ejemplo*, de 5,0 a 8,0); sin embargo, en realizaciones particulares, la fermentación es más eficaz cuando el pH está cerca de la neutralidad (*es decir*, de 6,5 a 7,5). Por consiguiente, la temperatura y el pH dentro de los fermentadores 102 se puede controlar de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, en realizaciones particulares se pueden controlar las temperaturas dentro de los fermentadores 102 regulando la temperatura del líquido en circulación. Se puede regular el pH dentro de los fermentadores 102 mediante la velocidad de adición del tampón. En realizaciones particulares, este tampón puede comprender carbonato de amonio o bicarbonato de amoniaco.

El caldo de fermentación recogido del fermentador 102 se procesa adicionalmente corriente abajo. En realizaciones particulares, este caldo de fermentación puede incluir espuma que no es deseable en las etapas de procesamiento aguas abajo. Por lo tanto, las realizaciones particulares pueden emplear una diversidad de procedimientos para retirar esta espuma. Por ejemplo, en realizaciones particulares, se puede bombear el caldo de fermentación a través de un ultrafiltro 104 que tiene un peso molecular de corte que permite que las sales de ácido carboxílico de amonio pasen pero que retiene la espuma. En otras realizaciones, se puede añadir un coagulante o floculante, tal como los empleados para aclarar el zumo de azúcar extraído de caña de azúcar, al caldo de fermentación para provocar que se forme un precipitado que se pueda retirar mediante filtración.

Independientemente del procedimiento (si lo hay) de desespumación del caldo de fermentación, se hace pasar el caldo de fermentación de los fermentadores 102 a un sistema de deshidratación 106 que retira el agua del caldo para formar una solución casi saturada (*es decir*, aproximadamente del 50%) de sales de carboxilato de amonio. Aunque se puede usar una diversidad de sistemas de deshidratación de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, la FIGURA 1 ilustra un sistema de deshidratación 106 como un sistema de compresión de vapor. En este sistema 106, los vapores de la solución de sal concentrada se comprimen, permitiendo que se condensen en un intercambiador de calor. A su vez, el calor de condensación en el condensador proporciona el calor de evaporación en la caldera. De este modo, se recicla el calor en el sistema. Sólo se necesita una pequeña cantidad de trabajo en el eje proporcionado al compresor para accionar el sistema.

Las sales de carboxilato de amonio concentradas del sistema de deshidratación 106 se envían a un reactor 108 bien mezclado, calentado en el que se añade una amina de peso molecular alto ("PMA") a la solución para que reaccione para formar sales de carboxilato de amina de PMA. En realizaciones particulares, la amina de PMA añadida comprende trietilamina. En otras realizaciones, se puede hacer reaccionar trietanolamina con un ácido carboxílico de PMA para preparar el correspondiente éster. En realizaciones particulares también se puede añadir un tensioactivo para facilitar el contacto entre la fase de amina y la fase acuosa.

Al calentar el reactor 108, tanto el agua como el amoniaco se apartan de la solución, el agua y el amoniaco que se han desplazado por la amina de PMA para formar la sal de carboxilato de amina de PMA. Este amoniaco y el agua del reactor 108 se envía a una columna de relleno 112 en la que reaccionan con el dióxido de carbono de los fermentadores 102 para formar bicarbonato de amonio o carbonato de amonio, dependiendo del pH mantenido con la columna. Entonces, se puede usar el bicarbonato de amonio o el carbonato de amonio como el tampón en los fermentadores 102. En realizaciones particulares, se puede concentrar este bicarbonato de amonio o el carbonato de amonio antes de enviarlo a los fermentadores 102 para ayudar a reducir la carga de agua enviada a los fermentadores.

Las sales de carboxilato de amina de PMA del reactor 108 se envían a una columna de destilación reactiva 110 en la que se craquean térmicamente para producir ácidos carboxílicos, que salen de la parte superior de columna 110, y aminas de PMA, que salen del fondo de columna 110 y se reciclan en el reactor 108. A 1 atm, las temperaturas de craqueo típicas son de desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 200°C, dependiendo del peso molecular del ácido carboxílico. Cuanto mayor sea el peso molecular del ácido, mayor será la temperatura requerida para que se produzca el craqueo térmico. Los ácidos carboxílicos que salen de la columna 110 se pueden recoger después.

Se puede tener una mejor comprensión del procedimiento empleado por el sistema de fermentación 100 haciendo referencia a la FIGURA 2, que ilustra un organigrama 200 de un procedimiento de producción de ácidos carboxílicos a partir de biomasa utilizando el mismo equipo que se muestra en la FIGURA 1. El organigrama 200 comienza en la etapa 202. En la etapa 204, se fermenta la biomasa para producir dióxido de carbono y un caldo de fermentación que comprende sales de carboxilato de amonio. En general, esto se realiza usando una pluralidad de fermentadores en contracorriente utilizando un tampón de carbonato de amonio o bicarbonato de amoniaco. El caldo de fermentación producido por la pluralidad de fermentadores se desespuma después en la etapa 206. En realizaciones particulares, esto se puede realizar usando un ultrafiltro que retira por filtrado la espuma o un coagulante o floculante que provoca que la espuma forme un precipitado que después se puede retirar por filtrado.

En la etapa 208, el caldo de fermentación desespumado se concentra entonces usando un sistema de deshidratación, tal como un sistema de compresión de vapor. Este sistema de deshidratación concentra el caldo de fermentación en una solución casi saturada (*es decir*, aproximadamente del 50%) de sales de carboxilato de amonio. Esta solución casi saturada de sales de carboxilato de amonio se hace reaccionar después con una amina de PMA en un reactor bien mezclado, calentado, para producir sales de carboxilato de amina en la etapa 210. Como parte de este procedimiento, también se producen agua y amoniaco. En la etapa 214, esta agua y el amoniaco se hacen reaccionar con dióxido de carbono desprendido por la pluralidad de fermentadores para producir carbonato de amonio o bicarbonato de amonio que se puede usar para tamponar la reacción de fermentación dentro del pluralidad de fermentadores en contracorriente.

Después, las sales de carboxilato de amina producidas en la etapa 210 se craquean térmicamente en una columna de destilación reactiva para producir ácido carboxílico y amina de PMA en la etapa 212. La amina de PMA sale del fondo de la columna y se puede usar para reaccionar con las sales de carboxilato de amonio en la etapa 210. Por otra parte, el ácido carboxílico sale de la parte superior de la columna y se puede recoger. En la etapa 216, finaliza el organigrama 200.

La FIGURA 3 ilustra un sistema de fermentación 300 de acuerdo con otra realización. Al igual que el sistema de fermentación 100 (FIGURA 1), se puede usar el sistema de fermentación 300 para producir ácidos carboxílicos a partir de biomasa. Sin embargo, a diferencia del sistema de fermentación 100, que sólo utiliza amina de PMA, el sistema de fermentación 300 también utiliza una amina de peso molecular bajo ("PMB"), tal como trietilamina, metildietilamina, dimetiletanolamina o etanolamina, para producir ácidos carboxílicos.

Generalmente, el sistema de fermentación 300 comprende uno o más fermentadores 302, un sistema de deshidratación 306, columnas de destilación 308, 310 y 312, y una columna de relleno 314. Aunque se puede usar cualquier número de disposiciones y geometrías de fermentadores adecuadas de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, la FIGURA 3 ilustra un sistema de fermentación 300 que comprende cuatro fermentadores en contracorriente 302a-d en los que se añade biomasa recién preparada a la parte superior de fermentador 302a y se añade agua dulce al fondo de fermentador 302d. Estos fermentadores 302 se pueden hacer funcionar de manera similar a los fermentadores 102 descritos anteriormente con respecto a la FIGURA 1.

El caldo de fermentación recogido del fermentador 302a se envía para procesamiento aguas abajo. En realizaciones particulares, este caldo de fermentación también puede incluir espuma que no es deseable en la etapas de procesamiento aguas abajo. En realizaciones particulares, se puede retirar esta espuma usando cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, en realizaciones particulares, se puede bombear el caldo de fermentación a través de un ultrafiltro 304 que tiene un peso molecular de corte que permite que las sales de ácido carboxílico de amonio pasen pero que retiene la espuma. En otras realizaciones, se puede añadir un coagulante o floculante, tal como los empleados para aclarar el zumo de azúcar extraído de caña de azúcar, al caldo de fermentación para provocar que se forme un precipitado que se pueda retirar mediante filtración adecuada.

Independientemente del procedimiento de desespumación (si lo hay), se hace pasar el caldo de fermentación de los fermentadores 302 a un sistema de deshidratación 306, que retira el agua del caldo para formar una solución casi saturada (*es decir*, aproximadamente del 50%) de sales de carboxilato de amonio. Aunque se puede usar una diversidad de sistemas de deshidratación, la FIGURA 3 ilustra un sistema de deshidratación 306 como un sistema de compresión de vapor. Este sistema de compresión de vapor funciona de manera similar al sistema de deshidratación 106 discutido anteriormente con respecto a la FIGURA 1.

Las sales de carboxilato de amonio concentradas del sistema de deshidratación 306 se envían a la columna de destilación 308, en la que se añade la amina de PMB para producir sales de carboxilato de amina de PMB, apartando el agua y el amoníaco del procedimiento. En realizaciones particulares, la amina de PMB añadida puede comprender trietilamina, metildietilamina, dimetiletanolamina, etanolamina o cualquier otra amina de PMB adecuada. En realizaciones particulares, la amina de PMB es una amina soluble en agua que tiene un punto de ebullición estándar por encima de aproximadamente 100°C de modo que la amina es menos volátil que el agua. Además, en realizaciones particulares, la amina de PMB puede ser una amina terciaria, lo que ayuda a evitar la posible formación de amida. Independientemente de la amina de PMB seleccionada, la parte superior de la columna 308 tiene un condensador parcial que envía reflujo (principalmente agua) de nuevo a la columna para prevenir la pérdida de vapores de amina de PMB. El amoníaco y el agua que no se envían de nuevo a la columna 308, se envían a una columna de relleno 314 en la que reaccionan con el dióxido de carbono de los fermentadores 302 para formar bicarbonato de amonio o carbonato de amonio, dependiendo del pH mantenido con la columna, que se pueden usar como un tampón en los fermentadores 302. En realizaciones particulares, se puede concentrar este bicarbonato de amonio o el carbonato de amonio antes de que se envíe a los fermentadores 302 para ayudar a reducir la carga de agua enviada a los fermentadores.

Los residuos de la columna de destilación 308 se envían a la columna de destilación 310, en la que la amina de PMB en la sal de carboxilato de amina de PMB se cambia por una amina de PMA para producir sales de carboxilato de amina de PMA y amina de PMB. La amina de PMB sale de la parte superior de columna 310 y se recicla a la columna 308. En realizaciones particulares, para evitar el craqueo térmico o la formación de amida, se puede hacer funcionar la columna 308 a vacío para reducir la temperatura dentro de la columna. Las sales de carboxilato de amina de PMA salen del fondo de la segunda columna y entran en la columna de destilación reactiva 312.

Dentro de la columna de destilación reactiva 312, se craquean térmicamente las sales de carboxilato de amina de PMA para producir ácidos carboxílicos, que salen de la parte superior de la columna, y amina de PMA, que sale del fondo de la columna y se recicla en la columna de destilación 310. A 1 atm, las temperaturas de craqueo típicas son de desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 200°C, dependiendo del peso molecular del ácido carboxílico. Cuanto mayor sea el peso molecular del ácido, mayor será la temperatura requerida para que se produzca el craqueo térmico.

Se puede tener una mejor comprensión del procedimiento empleado por el sistema de fermentación 300 haciendo referencia a la FIGURA 4, que ilustra un organigrama 400 de un procedimiento de producción de ácidos carboxílicos a partir de biomasa utilizando el equipo que se muestra en la FIGURA 3. El organigrama 400 comienza en la etapa 402. En la etapa 404, se fermenta la biomasa para producir dióxido de carbono y un caldo de fermentación que comprende sales de carboxilato de amonio. En general, esto se realiza usando una pluralidad de fermentadores en contracorriente que utilizan un tampón de carbonato de amonio o bicarbonato de amoníaco. El caldo de fermentación producido por la pluralidad de fermentadores se desespuma después en la etapa 406. En realizaciones particulares, esto se puede

realizar usando un ultrafiltro que retira por filtrado la espuma o un coagulante o floculante que provoca que la espuma forme un precipitado que después se puede retirar por filtrado.

En la etapa 408, el caldo de fermentación desespumado se concentra entonces usando un sistema de deshidratación, tal como un sistema de compresión de vapor. Este sistema de deshidratación concentra el caldo de fermentación en una solución casi saturada (*es decir*, aproximadamente del 50%) de sales de carboxilato de amonio. Esta solución casi saturada de sales de carboxilato de amonio se hace reaccionar después con amina de PMB para producir sales de carboxilato de amina de PMB en la etapa 410. Como parte de este procedimiento, también se desprenden agua y amoniaco. Esta agua y el amoniaco se pueden hacer reaccionar con dióxido de carbono de los fermentadores en la etapa 416 para producir carbonato de amonio o bicarbonato de amonio que se puede usar para tamponar la reacción de fermentación dentro de los fermentadores.

Después, la amina de PMB en las sales de carboxilato de amina de PMB de la etapa 410 se cambia por la amina de PMA en la etapa 412 para producir sales de carboxilato de amina de PMA y amina de PMB. Después, esta amina de PMB se puede usar para producir más sales de carboxilato de amina de PMB en la etapa 410. Después, las sales de carboxilato de amina de PMA se craquean térmicamente en una columna de destilación reactiva para producir ácido carboxílico y amina de PMA. La amina de PMA sale del fondo de la columna y se puede usar para reaccionar con las sales de carboxilato de amina de PMB en la etapa 412. El ácido carboxílico sale de la parte superior de la columna de destilación y se puede recoger. En la etapa 418, finaliza el organigrama 400.

A diferencia de los sistemas 100 (FIGURA 1) y 300 (FIGURA 3), que convierten biomasa en ácidos carboxílicos, se pueden utilizar otras realizaciones para convertir biomasa en alcoholes. La FIGURA 5 ilustra un sistema de fermentación 500 de acuerdo con una realización de este tipo. Tal como se muestra en la FIGURA 5, el sistema de fermentación 500 comprende uno o más fermentadores 502, un sistema de deshidratación, columnas de destilación 508 y 512, un reactor de hidrogenación 510 y una columna de relleno 514.

Aunque se puede usar cualquier número de disposiciones y geometrías de fermentadores adecuadas, la FIGURA 5 ilustra el sistema de fermentación 500 que comprende cuatro fermentadores en contracorriente 502a-d en los que se añade biomasa recién preparada a la parte superior de fermentador 502a y se añade agua dulce al fondo del fermentador 502d. Finalmente se recoge el caldo de fermentación del fermentador 502a. Estos fermentadores 502 se pueden hacer funcionar de manera similar a los fermentadores 102 y 302 discutidos anteriormente con respecto a las FIGURAS 1 y 3, respectivamente.

El caldo de fermentación recogido del fermentador 502a se envía para procesamiento aguas abajo. En realizaciones particulares, este caldo de fermentación también puede incluir espuma que no es deseable en la etapas de procesamiento aguas abajo. En realizaciones particulares, se puede retirar esta espuma usando cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, en realizaciones particulares, se puede bombear el caldo de fermentación a través de un ultrafiltro 504 que tiene un peso molecular de corte que permite que las sales de ácido carboxílico de amonio pasen pero que retiene la espuma. En otras realizaciones, se puede añadir un coagulante o floculante, tal como los empleados para aclarar el zumo de azúcar extraído de caña de azúcar, al caldo de fermentación para provocar que se forme un precipitado que se pueda retirar mediante filtración.

El caldo de fermentación desespumado de los fermentadores 502 se hace pasar a un sistema de deshidratación 506, que retira el agua del caldo para formar una solución casi saturada (*es decir*, aproximadamente del 50%) de sales de carboxilato de amonio. Aunque se puede usar una diversidad de sistemas de deshidratación, la FIGURA 5 ilustra el sistema de deshidratación 506 como un sistema de compresión de vapor que funciona de manera similar a los sistemas de compresión de vapor discutidos anteriormente con respecto a las FIGURAS 1 y 3.

Las sales de carboxilato de amonio concentradas del sistema de deshidratación 506 se envían a una columna de destilación reactiva 508 en la que se mezclan con un alcohol de PMA que tiene cuatro o más carbonos. En la columna de destilación reactiva 508, las sales de carboxilato de amonio se hacen reaccionar con el alcohol para formar un éster de PMA, que permanece en el fondo de la columna. Normalmente, esta reacción se hace funcionar en condiciones básicas. El reflujo ayuda a reducir la pérdida de alcohol de PMA y de éster de PMA de la parte superior de la columna. El agua y el amoniaco que salen de la parte superior de la columna 508 se envían a una columna de relleno 514, en la que se hacen reaccionar con el dióxido de carbono de los fermentadores 502 para formar bicarbonato de amonio o carbonato de amonio, dependiendo del pH mantenido con la columna, que se puede usar para tamponar la soluciones en los fermentadores 502. Los ésteres de PMA salen del fondo de la columna de destilación reactiva 508 y se envían a un reactor de hidrogenación 510 en el que se convierten en alcoholes de PMB y de PMA. Para promover la hidrogenación, las realizaciones particulares de la presente invención pueden emplear un catalizador adecuado, tal como níquel Raney, platino o paladio. Estos alcoholes se envían a la columna de destilación 512, en la que se separan. Los alcoholes de PMB salen de la parte superior de la columna de destilación 512 en la que se pueden recoger, mientras que los alcoholes de PMA salen del fondo de columna 512 y se reciclan a la columna de destilación reactiva 508.

Se puede tener una mejor comprensión del procedimiento empleado por el sistema de fermentación 500 haciendo referencia a la FIGURA 6, que ilustra un organigrama 600 de un procedimiento de producción de ácidos carboxílicos a partir de biomasa utilizando el equipo que se muestra en la FIGURA 5. El organigrama 600 comienza en la etapa 602.

- En la etapa 604, se fermenta la biomasa para producir dióxido de carbono y un caldo de fermentación que comprende sales de carboxilato de amonio. En general, esto se realiza usando una pluralidad de fermentadores en contracorriente que utilizan un tampón de carbonato de amonio o bicarbonato de amoniaco. El caldo de fermentación producido por la pluralidad de fermentadores se desespuma después en la etapa 606. En realizaciones particulares, esto se puede realizar usando un ultrafiltro que retira por filtrado la espuma o un coagulante o floculante que provoca que la espuma forme un precipitado que después se puede retirar por filtrado.
- En la etapa 608, el caldo de fermentación desespumado se concentra entonces usando un sistema de deshidratación, tal como un sistema de compresión de vapor. Este sistema de deshidratación concentra el caldo de fermentación en una solución casi saturada (*es decir*, aproximadamente del 50%) de sales de carboxilato de amonio. Esta solución casi saturada de sales de carboxilato de amonio se hace reaccionar después con alcoholes de PMA para producir ésteres de PMA en la etapa 610. Como parte de este procedimiento, también se desprenden agua y amoniaco. Esta agua y el amoniaco se pueden hacer reaccionar con dióxido de carbono de los fermentadores en la etapa 616 para producir carbonato de amonio o bicarbonato de amonio que se puede usar para tamponar las reacciones de fermentación dentro de los fermentadores.
- Los alcoholes de PMA de la etapa 610 se hidrogenan después en la etapa 612 para producir tanto alcohol de PMA como alcohol de PMB. Después se separan estos alcoholes una columna de destilación en la etapa 614. El alcohol de PMA sale del fondo de la columna y se puede usar para reaccionar con las sales de carboxilato de amonio en la etapa 610. Los alcoholes de PMB salen de la parte superior de la columna y se pueden recoger. En la etapa 618, finaliza el organigrama 600.
- Tamponando la reacción de fermentación usando carbonato de amonio o bicarbonato de amonio, el procedimiento de la presente invención ofrece beneficios significativos sobre otros procedimientos. Por ejemplo, si se añadió amoniaco directamente a los fermentadores, el pH dentro de los fermentadores podría llegar a ser demasiado alto y dañar los microorganismos usados para fermentar la biomasa. Adicionalmente, el uso de tampones de carbonato de amonio o bicarbonato de amonio permite el procesamiento aguas abajo simplificado del caldo de fermentación, en comparación con sistemas tampón basados en calcio en los que se pueden recoger sales de calcio sobre las superficies de los intercambiadores de calor y otros equipos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de conversión de biomasa que comprende:
fermentar biomasa en al menos un fermentador para producir un caldo de fermentación que comprende sal de carboxilato de amonio;
- 5 hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio con una amina de peso molecular alto para producir sal de carboxilato de amina; y
 craquear térmicamente la sal de carboxilato de amina para producir ácido carboxílico;
 en el que los fermentadores contienen un tampón seleccionado del grupo constituido por carbonato de amonio y bicarbonato de amonio.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el al menos un fermentador comprende una pluralidad de fermentadores en contracorriente.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además producir el tampón haciendo reaccionar dióxido de carbono con agua y amoníaco liberados durante la reacción de la sal de carboxilato de amonio con la amina de peso molecular alto.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además concentrar el caldo de fermentación para concentrar la sal de carboxilato de amonio antes de hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio con la amina de peso molecular alto.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además desespumar el caldo de fermentación.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los fermentadores contienen un cultivo mezclado de microorganismos que forman ácido.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que los microorganismos son al menos uno de:
 - (i) adaptados a ambientes de alto contenido en sal;
 - (ii) nativos del inóculo; y
 - (iii) nativos del suelo o rumen de ganado vacuno.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los fermentadores se mantienen a un pH entre aproximadamente 6,5 y aproximadamente 7,5.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los fermentadores contienen un inhibidor de metano.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el inhibidor de metano es yodoformo, bromoformo o ácido bromoetanosulfónico.
- 30 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la amina de peso molecular alto comprende trioctilamina o trietanolamina.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio incluye
hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio con una amina de peso molecular bajo para producir una sal de carboxilato de amina de peso molecular bajo;
- 35 cambiar la amina de peso molecular bajo en la sal de carboxilato de amina de peso molecular bajo por una amina de peso molecular alto para formar una sal de carboxilato de amina de peso molecular alto.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, que comprende además producir el tampón haciendo reaccionar dióxido de carbono con agua y amoníaco liberados durante la reacción de la sal de carboxilato de amonio con la amina de peso molecular bajo.
- 40 14. El procedimiento de la reivindicación 12, que comprende además concentrar el caldo de fermentación para concentrar la sal de carboxilato de amonio antes de hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio con la amina de peso molecular bajo.
15. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la amina de peso molecular bajo es al menos una de:
 - (i) una amina terciaria;
 - 45 (ii) soluble en agua; y

(iii) trietilamina, metildietilamina, dimetiletanolamina o etanolamina.

16. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la amina de peso molecular bajo amina tiene un punto de ebullición estándar por encima de aproximadamente 100°C.

17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio incluye:

5 hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio con un alcohol de peso molecular alto para producir un éster de peso molecular alto; e hidrogenar el éster de peso molecular alto para producir alcohol.

18. El procedimiento de la reivindicación 17, que comprende además separar el alcohol en alcohol de peso molecular bajo y alcohol de peso molecular alto.

10 19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el alcohol de peso molecular alto comprende al menos cuatro carbonos.

20. El procedimiento de la reivindicación 17, que comprende además producir el tampón haciendo reaccionar dióxido de carbono con agua y amoníaco liberados durante la reacción de la sal de carboxilato de amonio con el alcohol de peso molecular alto.

15 21. El procedimiento de la reivindicación 17, que comprende además concentrar el caldo de fermentación para concentrar la sal de carboxilato de amonio antes de hacer reaccionar la sal de carboxilato de amonio con el alcohol de peso molecular alto.

22. El procedimiento de la reivindicación 17, que comprende además mantener los fermentadores a un pH entre aproximadamente 6,5 y aproximadamente 7,5.

20 23. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que hidrogenar el éster de peso molecular alto para producir alcohol comprende utilizar un catalizador.

24. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que el catalizador es níquel Raney, platino o paladio.

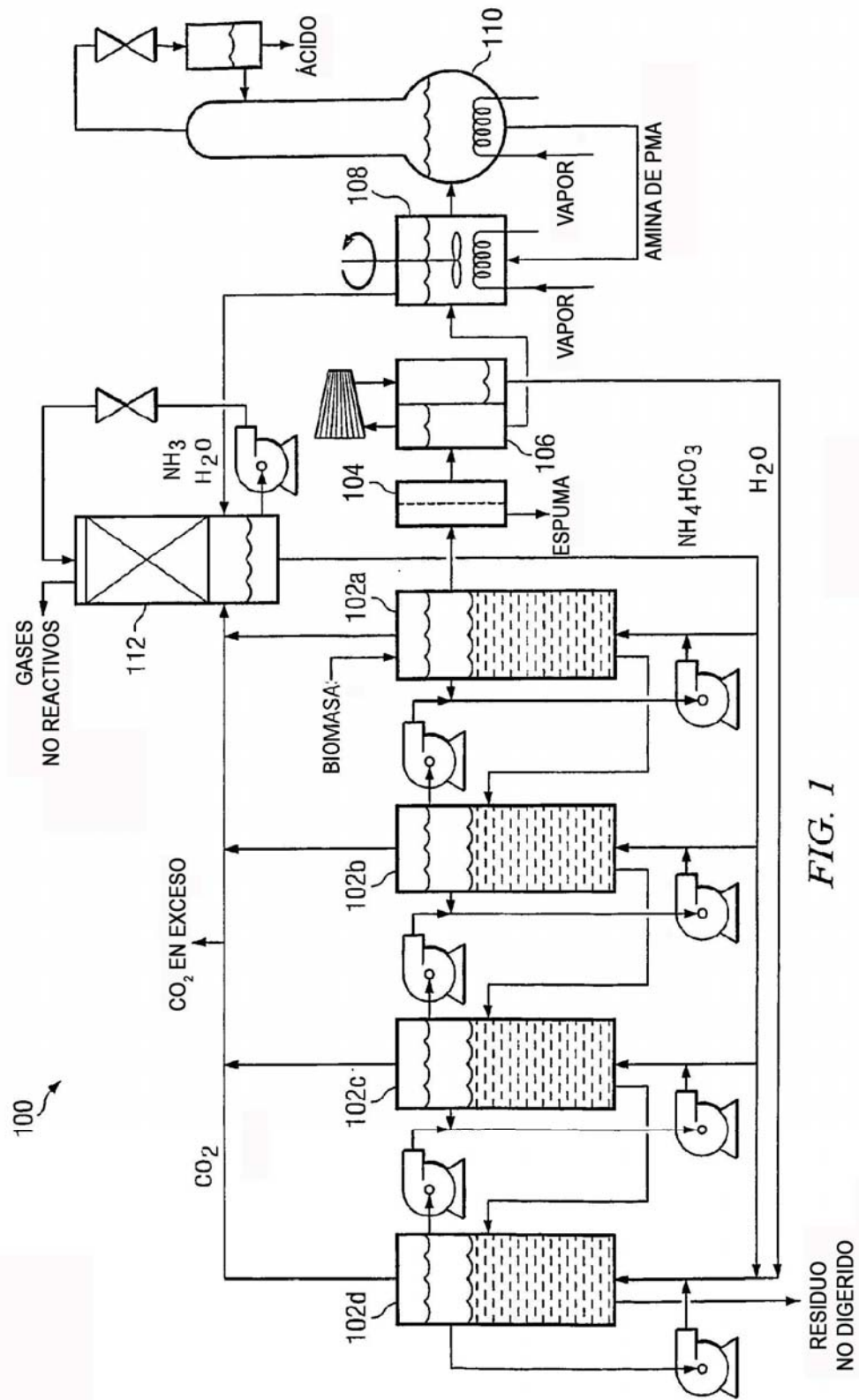


FIG. 1

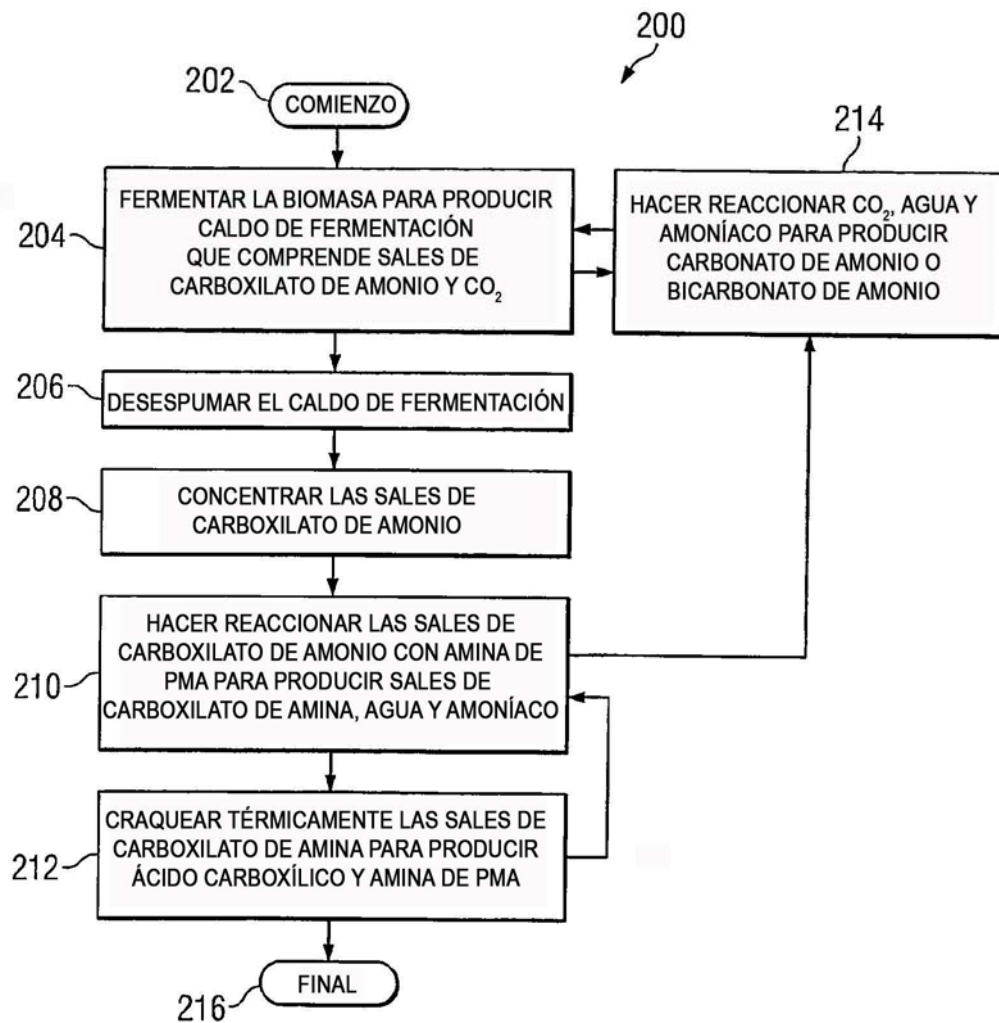


FIG. 2

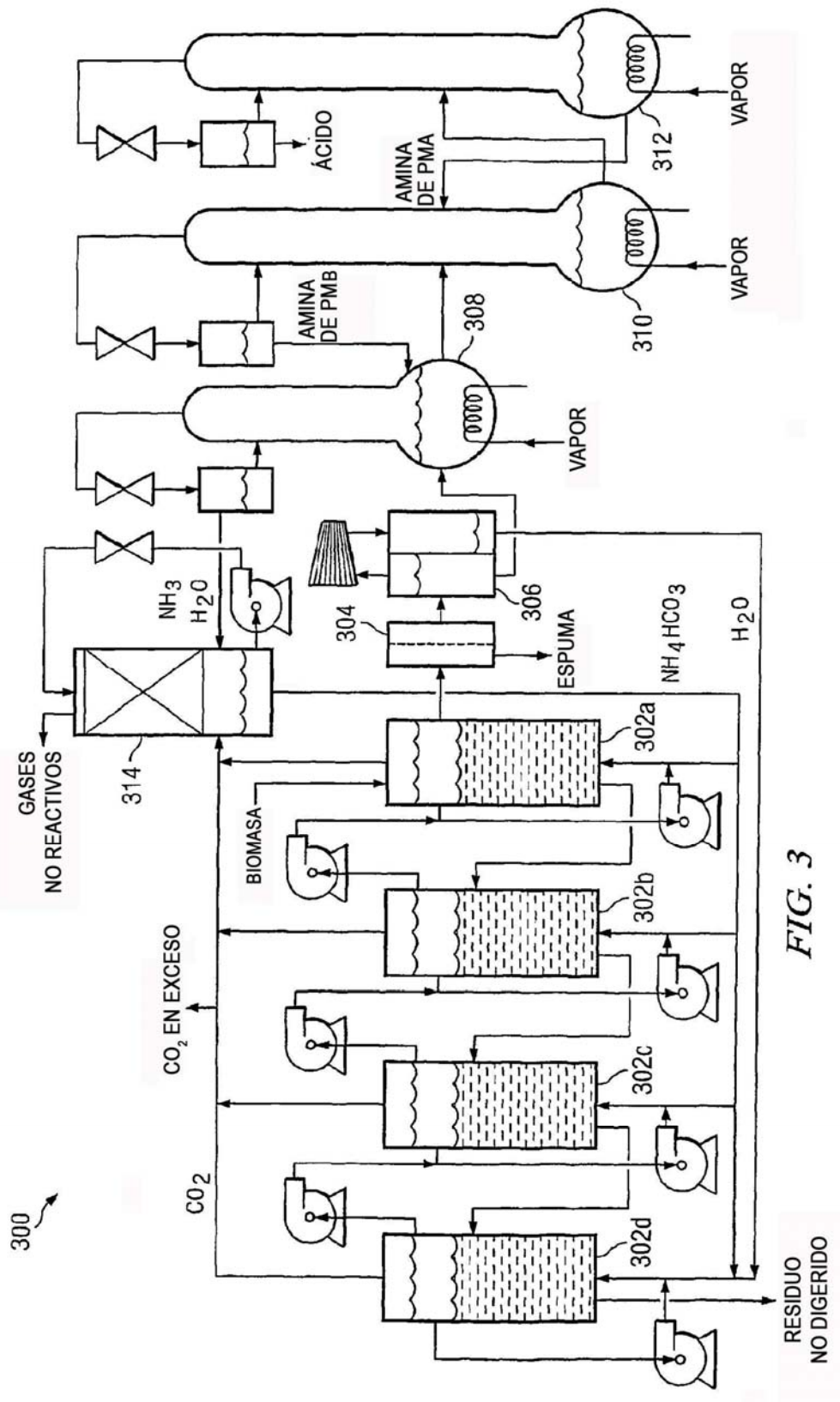


FIG. 3

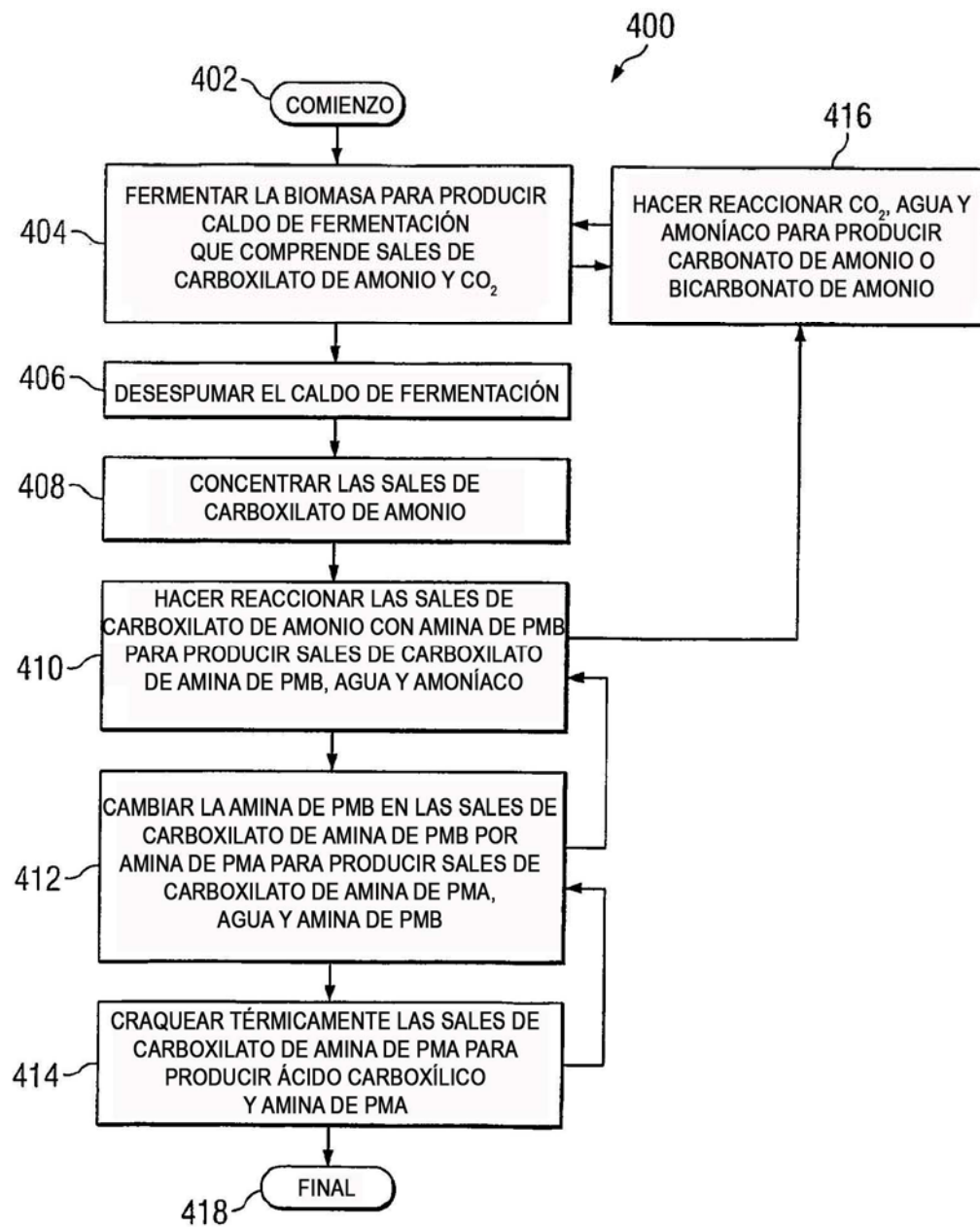


FIG. 4

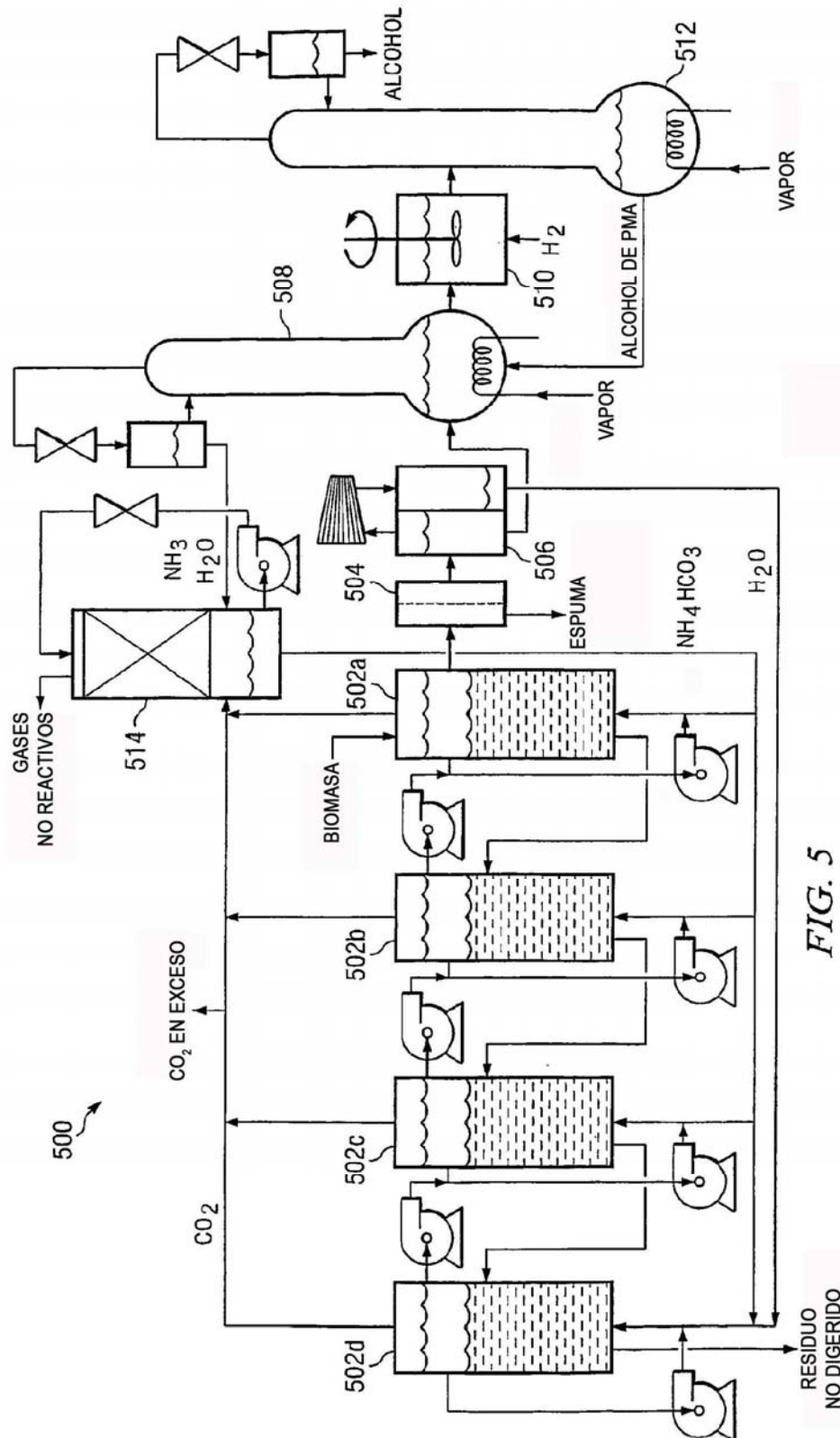


FIG. 5

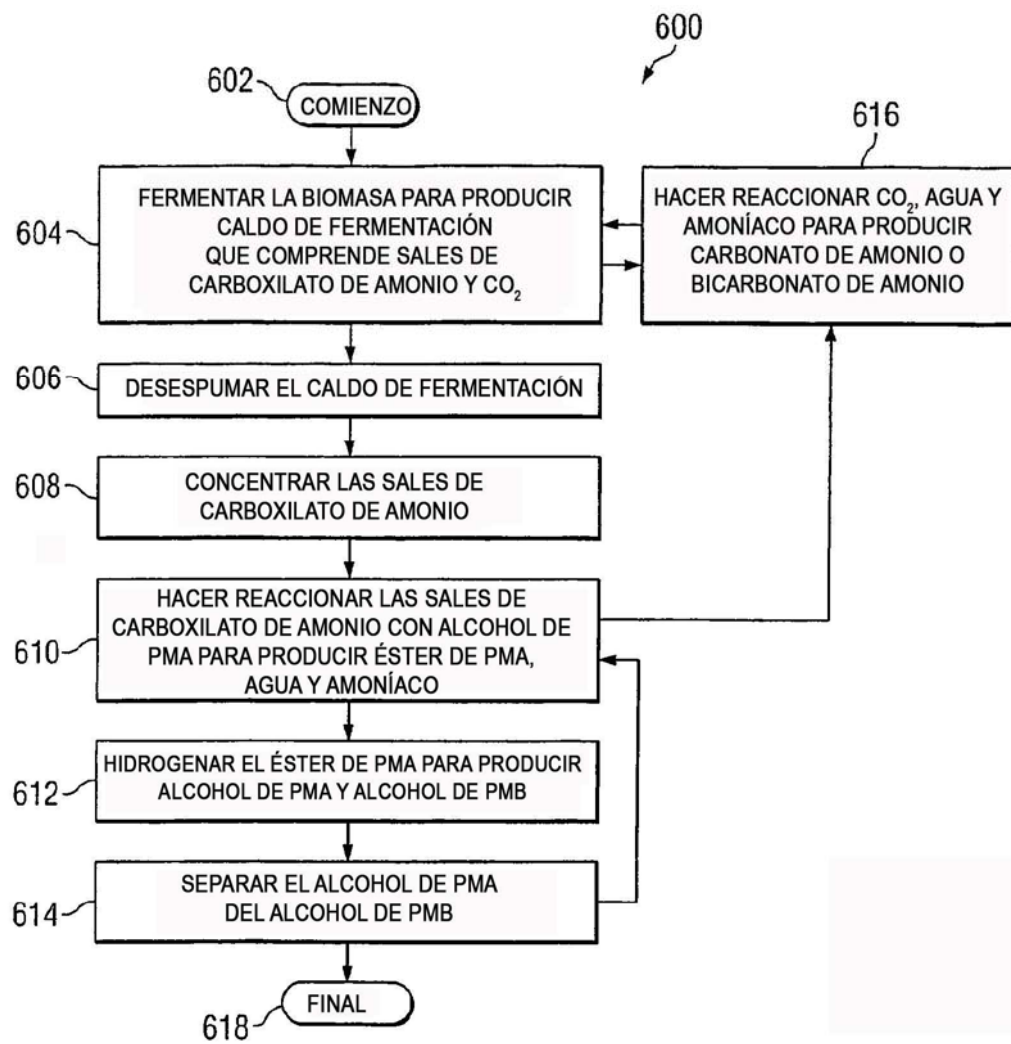


FIG. 6