

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 507 240**

51 Int. Cl.:

C12P 5/00	(2006.01) <i>B01D 53/02</i>	(2006.01)
C12P 5/02	(2006.01) <i>B01J 29/06</i>	(2006.01)
C12P 7/02	(2006.01) <i>B01J 29/40</i>	(2006.01)
C12P 7/10	(2006.01)	
C12P 7/16	(2006.01)	
C12P 7/24	(2006.01)	
C12P 7/28	(2006.01)	
C12P 7/40	(2006.01)	
B01D 3/00	(2006.01)	
C07C 29/76	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2010 E 10196776 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2468874**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos a través de fermentación de biomasa y catálisis zeolítica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.10.2014

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)
Brüningstrasse 50
65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**ZAVREL, MICHAEL, DR.;
FRANKE, OLIVER, DR.;
RICHTER, OLIVER, DR. y
KRAUS, MICHAEL, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 507 240 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 la preparación de compuestos orgánicos a través de fermentación de biomasa y catálisis zeolítica

5

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos a partir de biomasa.

10 Estado conocido de la técnica

A partir de la bibliografía se conocen procesos que posibilitan la preparación de compuestos orgánicos a partir de alcohol obtenido por vía fermentativa. Estos procesos se componen, básicamente, de las etapas fermentación de azúcares, destilación del medio de fermentación, reacción catalítica del alcohol térmicamente separado para formar compuestos orgánicos y separación de los compuestos orgánicos del agua del proceso, (véanse, p. ej. los documentos US 3936353; CA 2360981).

15

Apartándose de lo anterior, de acuerdo con el documento de patente US 4690903, el alcohol obtenido por fermentación puede ser obtenido por sorción en un adsorbedor a partir del caldo de fermentación, teniendo lugar la sorción directamente en el caldo de fermentación. En el caso de una zeolita en calidad de adsorbedor es opcionalmente posible transferir las zeolitas cargadas a una zona de reacción en la que el alcohol sorbido se hace reaccionar catalíticamente con la zeolita para formar compuestos orgánicos.

20

Para una reacción de alcoholes para formar compuestos orgánicos con una baja relación oxígeno a carbono se adecúan, en particular, reacciones de deshidratación. Para esta deshidratación de alcoholes (la mayoría de las veces etanol) se describen en la bibliografía zeolitas del tipo MFI en la forma H (H-ZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$) en calidad de catalizador (véanse, p. ej., los documentos US 3936353; US 4690903; US 4621164; Oudejans et al. App. Catalysis Vol. 3, 1982, pág. 109; Aguayo et al., J. Chem. Technol. Biotechnol. Vol. 77, 2002, pág. 211). Además, se conocen también modificaciones de la zeolita H-ZSM-5, p. ej. mediante impregnación con metales/óxidos de metales o ácido fosfórico, a través de las cuales se puede influir sobre la selectividad de la reacción para dar eteno (documento US 4698452), o también sobre la selectividad de la reacción para formar compuestos aromáticos (documento WO 2007/137566 A1). Junto a zeolitas H-ZSM-5 se han investigado, como otros catalizadores para la deshidratación de etanol, también otros tipos de zeolita (documento US 4621164; Oudejans et al., App. Catalysis Vol. 3, 1982, pág. 109), tamices moleculares mesoporosos (Varisli et al., Chem. Eng. Sci. Vol. 65, 2010, pág. 153) e hidroxiapatito (Tsuchida et al., Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 47; 2008, pág. 1443).

25

30

35

Conforme al estado conocido de la técnica, la deshidratación tiene lugar en un reactor de lecho fijo a temperaturas entre 150°C y 500°C, presiones absolutas de 1 bar a 100 bar y velocidades espaciales horarias de líquido (LHSV = caudal de precursor líquido/volumen de catalizador) en el intervalo de 0,5 h⁻¹ a 50 h⁻¹ (véase, p. ej., el documento US 4621164; Oudejans et al., App. Catalysis Vol. 3, 1982, pág. 109).

40

Mediante la mezcladura de la corriente de entrada de etanol con agua, puede aumentarse la proporción de componentes aromáticos en la corriente de producto y puede reducirse la desactivación del catalizador en virtud de una coquización (Oudejans et al., App. Catalysis Vol. 3, 1982, pág. 109). El rendimiento de compuestos orgánicos líquidos puede verse asimismo afectado por la variación de la proporción de agua (documento US 4621164). Una baja proporción de agua determina una elevada proporción de los compuestos orgánicos, y viceversa.

45

El documento WO 2008/066581 A1 describe un procedimiento para la preparación de al menos un buteno a partir de 2-butanol acuoso en presencia de agua; para ello, el butanol y el agua se hacen reaccionar entre sí. El reactivo de butanol/agua puede proceder, opcionalmente, del caldo de fermentación. Además, se propone que el caldo de fermentación clarificado sea tratado, por ejemplo mediante arrastre por gas. En este caso, se genera un gas de soporte enriquecido que comprende 2-butanol y agua. Este gas de soporte enriquecido puede emplearse directamente en la reacción para formar hidrocarburos, o puede someterse a una destilación, de manera que se obtiene una corriente acuosa de 2-butanol que puede ser empleada para la reacción para formar hidrocarburos. No obstante, no se enseña desorción alguna de compuestos orgánicos volátiles en el prelude de la reacción catalítica.

50

55

El documento WO 2010/037635 A1 describe un procedimiento de arrastre por gas con la adsorción a un

adsorbedor, así como la desorción del mismo. La desorción cumple el objetivo de poder utilizar de nuevo el adsorbedor. Sin embargo, no se enseña qué medidas se han de tomar con el fin de mejorar una eventual reacción catalítica dispuesta a continuación.

5 Lo desventajoso en todos los procedimientos correspondientes al estado conocido de la técnica para la preparación de compuestos orgánicos a partir de azúcares es que los productos secundarios de la fermentación volátiles (p. ej. furanos) así como los aditivos volátiles empleados habitualmente en la fermentación (p. ej. amoníaco en calidad de agente ajustador del pH) no pueden ser separados selectivamente. Estos conducen en la subsiguiente reacción catalítica a una desactivación del catalizador (de zeolita) y, por consiguiente, a una
10 reducción de la actividad del catalizador y de la selectividad (véase, p. ej. Hutchings, *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol. 61, 1991, pág. 405).

Asimismo, es desventajoso que conforme al estado conocido de la técnica, la fermentación necesaria para la preparación del alcohol no pueda ser acoplada directamente con la reacción catalítica. Sin embargo, la fermentación es inhibida, por norma general, a concentraciones elevadas del producto intermedio, con lo cual se delimita el rendimiento y la productividad (rendimiento espacio-tiempo) de compuestos orgánicos. Por ejemplo, Domínguez et al. (*Biotech. Bioeng.*, 2000, Vol. 67, págs. 336-343) muestran que la reacción de azúcares C5 para formar etanol con la levadura *Pichia stipitis* es inhibida en el caso de etanol sólo al 2% (p/v). Asimismo, en el caso de la fermentación con clostridios para formar acetona, butanol y etanol, se observa una influencia inhibidora y
15 crecientemente tóxica de los productos formados, de manera que no se superan, por norma general, concentraciones de butanol de 1,5% (p/v) (Häggström L., *Biotech. Adv.*, 1985, Vol. 3, págs., 13-28).

En el caso de empleo de zeolitas para la sorción del alcohol en el medio de fermentación es adicionalmente desventajoso que el comportamiento de sorción de la zeolita disminuya con un tiempo de permanencia creciente en virtud de procesos de formación de incrustaciones. Asimismo, la separación de la zeolita de otros sólidos contenidos en el medio de fermentación (p. ej., células, productos secundarios del metabolismo, componentes de medios nutricios) es técnicamente compleja. Además, en el caso de los procedimientos de separación térmicos descritos en el estado conocido de la técnica para la separación del alcohol a partir del medio de fermentación es desventajoso el que en el caso de una simple destilación, la composición de la corriente de destilado quede limitada por la concentración de partida y por el equilibrio termodinámico de sustancias. Mediante la aplicación de una destilación o bien rectificación múltiple puede variarse la composición de la corriente de destilado. Sin embargo, en este caso es particularmente desventajoso que, en virtud de la condensación múltiple del destilado condicionada por el procedimiento sea necesario un elevado consumo de energía.

35 Sumario de la invención

Ante estos antecedentes, la misión de la presente invención estriba en desarrollar un procedimiento rentable para la preparación de compuestos orgánicos a partir de biomasa que elimine los inconvenientes del estado conocido de la técnica y permita un elevado rendimiento de compuestos orgánicos con una complejidad de aparatos lo más
40 baja posible.

Este problema pudo resolverse, sorprendentemente, mediante la combinación de una fermentación con separación del producto a través de arrastre por gas, adsorción, desorción y reacción catalítica, con lo que es posible una transformación de biomasa en compuestos orgánicos, y en donde todas las etapas del procedimiento pueden
45 discurrir en paralelo.

Por consiguiente, de acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, que comprende las siguientes etapas:

- 50 a. la reacción fermentativa de biomasa para formar compuestos orgánicos volátiles en un biorreactor;
b. la separación de los compuestos orgánicos volátiles mediante arrastre por gas con ayuda de un gas de soporte;
c. la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles a partir de la corriente de gas;
d. la desorción del adsorbedor de los compuestos orgánicos volátiles adsorbidos;
55 e. la reacción catalítica de los compuestos orgánicos volátiles.

En la etapa d del procedimiento, la proporción de compuestos orgánicos volátiles en la corriente de material desorbido oscila preferiblemente entre 10% (p/p) y 90% (p/p), de manera particularmente preferida entre 30% (p/p)

y 70% (p/p), y aún de manera más preferida entre 35% (p/p) y 60% (p/p).

Los productos de la reacción catalítica pueden elaborarse a continuación, por ejemplo, mediante condensación de la corriente de producto y separación de fases, preferiblemente a través de decantación.

5

Descripción detallada de la invención

En el marco de esta invención se habilita un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, que comprende las siguientes etapas de procedimiento:

10

- a. la reacción fermentativa de la biomasa para formar compuestos orgánicos volátiles en un biorreactor;
- b. la separación de los compuestos orgánicos volátiles mediante arrastre por gas con ayuda de un gas de soporte;
- c. la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles a partir de la corriente de gas;
- d. la desorción del adsorbedor de los compuestos orgánicos volátiles adsorbidos;
- e. la reacción catalítica de los compuestos orgánicos volátiles.

15

A continuación se describen de manera más detallada las distintas etapas del procedimiento:

20 a. Fermentación

Para la fermentación se habilita una disolución con biomasa. Por biomasa se entiende en este caso material biológico que comprende uno o varios de los siguientes componentes: celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, almidón, sacarosa, quitina, proteínas y otros biopolímeros, así como grasas y aceites. Además, este término incluye también materiales biológicos que contienen azúcares, en particular azúcares C5 y C6, aminoácidos, ácidos grasos y otros monómeros biológicos, o bien a partir de los cuales pueden obtenerse estos monómeros, preferiblemente mediante hidrólisis. Preferiblemente, la disolución contiene al comienzo de la fermentación menos de 200 g/L de azúcares, de manera particularmente preferida menos de 100 g/L de azúcares. En una forma de realización preferida, la disolución contiene azúcares que se obtienen a partir de biomasa lignocelulósica, de manera particularmente preferida éstos se obtienen mediante previa hidrólisis enzimática. Un modo de proceder asimismo preferido es la combinación de la fermentación con la hidrólisis enzimática, de modo que la hidrólisis y la fermentación tienen lugar de manera simultánea. Esto significa que, en el caso de que, como en la forma de realización preferida que se describe más adelante, la fermentación discurra simultáneamente con las etapas siguientes, también es posible una combinación de estas formas de realización, es decir, tanto la hidrólisis como la fermentación discurren simultáneamente con las etapas siguientes.

35

En otra forma de realización preferida, la disolución de fermentación contiene una o varias fuentes de carbono de bajo peso molecular, así como, opcionalmente, una o varias fuentes de nitrógeno de bajo peso molecular. Fuentes de carbono de bajo peso molecular preferidas son monosacáridos tales como glucosa, fructosa, galactosa, xilosa, arabinosa, manosa, disacáridos tales como sacarosa, lactosa, maltosa, celobiosa, ácidos de azúcares tales como ácido galacturónico, ácido glucónico, polioles tales como glicerol, sorbitol, así como aceites, grasas y ácidos grasos. Fuentes de nitrógeno preferidas son amoníaco, sales de amonio, sales nitrato, aminoácidos, urea e hidrolizados de proteínas. Por bajo peso molecular se entiende que el peso molecular es preferiblemente menor que 2500, y de manera particularmente preferida menor que 1000. En este caso, se ha de preferir particularmente amoníaco como fuente de nitrógeno, dado que éste sirve al mismo tiempo como agente ajustador del pH, es decir, puede añadirse en el caso de que el valor del pH antes de la fermentación sea demasiado bajo. Además, en una forma de realización particular, el amoníaco puede añadirse también durante la fermentación, en el caso de que el valor del pH disminuya por la selectividad metabólica de los microorganismos fermentados. Con ello, el pH puede ser ajustado o bien regulado a lo largo de todo el tiempo que dure la fermentación. A la disolución de fermentación pueden añadirse, junto a microorganismos y enzimas, otros aditivos tales como otros agentes ajustadores del pH y agentes antiespumantes. En calidad de microorganismos se adecúan levaduras, hongos y/o bacterias. Se prefieren microorganismos que formen alcoholes, cetonas, aldehídos y/o ácidos orgánicos. Productos particularmente preferidos son compuestos orgánicos ligeramente volátiles tales como etanol y/o acetona y/o butanoles. Por compuesto volátil se entiende en este caso un compuesto que a 20°C tenga una presión de vapor de más de 1,0 hPa, preferiblemente de más de 5,0 hPa. Éste incluye compuestos que, a 20°C, tienen una presión de vapor igual o mayor que la del 1-butanol tales como, por ejemplo, 2-butanol, butanol terciario, etanol, 1-propanol, isopropanol y acetona. Es decir, en una forma de realización preferida, la presente invención comprende un procedimiento el cual se caracteriza, además, porque en el caso de los compuestos orgánicos volátiles se trata de alcoholes y/o cetonas

55

y/o aldehídos y/o ácidos orgánicos, preferiblemente de etanol y/o butanol y/o acetona. En la medida en que no se especifique adicionalmente, butanol incluye todos los butanoles, siendo particularmente preferido sin embargo, 1-butanol.

- 5 La fermentación tiene lugar típicamente a temperaturas entre 10 y 70°C, preferiblemente entre 20 y 60°C, de manera particularmente preferida entre 30 y 50°C. La fermentación tiene lugar preferiblemente en un funcionamiento por tandas. En otra forma de realización preferida, durante la fermentación se aporta continuamente medio nutricio (régimen por lotes alimentados). Además, se prefiere un régimen continuo de la fermentación. Se prefieren, además, los modos de régimen por lotes repetidos y por lotes alimentados repetidos, así como modos de proceder de dos etapas y cascadas.

La fermentación puede llevarse a cabo mediante enzimas aisladas que son adecuadas para la solución de fermentación. Se prefiere, sin embargo, llevar a cabo la fermentación con ayuda de al menos un microorganismos. Este al menos un microorganismo se elige preferiblemente de microorganismos mesófilos y termófilos. Los organismos mesófilos, así como los organismos termófilos pueden elegirse de nuevo del grupo consistente en bacterias, arqueas y eucariotas, siendo preferidos en el caso de los eucariotas particularmente los hongos y de manera muy particularmente preferida las levaduras. De manera muy particularmente preferida, se utilizan levaduras mesófilas tales como, por ejemplo, *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis*, *Pichia segobiensis*, *Candida shenatae*, *Candida tropicalis*, *Candida boidinii*, *Candida tenuis*, *Pachysolen tatanophilus*, *Hansenula polymorpha*, *Candida famata*, *Candida parapsilosis*, *Candida rugosa*, *Candida sonorensis*, *Issatchenkia terricola*, *Kloeckera apis*, *Pichia barken*, *Pichia cactophila*, *Pichia deserticola*, *Pichia norvegensis*, *Pichia membranaefaciens*, *Pichia Mexicana* y *Torulaapora delbrueckii*. Bacterias mesófilas son, por ejemplo, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerincki*, *Clostridium saccharobutylicum*, *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*, *Escherichia coli*, *Zymomonas mobilis*. En una realización alternativa, particularmente preferida, se utilizan organismos termófilos. Levaduras termófilas son, por ejemplo, *Candida bovina*, *Candida picachoensis*, *Candida emberorum*, *Candida pintolopesii*, *Candida thermophila*, *Kluyveromyces marxianus*, *Kluyveromyces fragilis*, *Kazachstania telluris*, *Issatchenkia orientalis* y *Lachancea thermolerans*. Bacterias termófilas son, entre otras, *Clostridium thermocellum*, *Clostridium thermohydrosulphuricum*, *Clostridium thermosaccharolyticum*, *Thermoanaerabium brockii*, *Thermobacteroides acetoethylicus*, *Thermoanaerobacter ethanolicus*, *Clostridium thermoaceticum*, *Clostridium thermoautotrophicum*, *Acetogenium kivui*, *Desulfotomaculum nigrificans* y *Desulfovibrio thermophilus*, *Thermoanaerobacter tengcongensis*, *Bacillus stearothermophilus* y *Thermoanaerobacter mathranii*. En una forma de realización alternativa, adicionalmente preferida, se utilizan microorganismos que fueron modificados por métodos genéticos.

35 b. Arrastre por gas

Conforme a la presente invención tiene lugar una transferencia de los componentes volátiles, en particular de los productos orgánicos volátiles, mediante arrastre con un gas de soporte en la fase gaseosa. En el caso del arrastre por gas, también denominada expulsión, se extraen de la fase líquida, mediante el paso de gas, compuestos volátiles y se transfieren a la fase gaseosa. Esta transferencia puede tener lugar de manera continua en una forma de realización preferida. La separación continua de los componentes volátiles designa en este caso la retirada de los componentes volátiles mediante arrastre por gas, paralelamente a su preparación fermentativa. En calidad de gas de soporte entran en consideración gases inertes tales como, por ejemplo, dióxido de carbono, helio, hidrógeno, nitrógeno o aire, así como mezclas de estos gases. Como inertes se consideran en este caso los gases que son muy poco reactivos, es decir, que sólo pueden participar en unas pocas reacciones químicas. Particularmente preferidos son dióxido de carbono y mezclas de dióxido de carbono y aire, pudiendo ajustarse en caso necesario condiciones microaerobias. Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que los gases de escape de la fermentación formados durante la fermentación pueden ser utilizados directamente como gas de soporte. Por lo tanto, en una forma de realización particular se prefiere que los gases de escape de la fermentación sean empleados como gas de soporte.

De manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención, la fermentación y la separación con gas tienen lugar en un reactor que se elige preferiblemente del grupo consistente en un reactor con caldera con agitador, un reactor de bucle, un reactor de elevación por aire o un reactor de columna de burbujas. Particularmente preferida es la dispersión de las burbujas de gas que se obtiene, por ejemplo, mediante un burbujeador y/o un agitador adecuado. Además, el arrastre por gas es posible a través de una columna de arrastre por gas externa unida con el biorreactor, la cual es opcionalmente alimentada de forma continua con la disolución de fermentación, y cuya salida puede ser devuelta de nuevo al biorreactor. De manera particularmente preferida,

una columna de arrastre por gas externa de este tipo se hace funcionar en contracorriente y/o en combinación con cuerpos de relleno, preferiblemente con anillos Raschig, para un aumento de la tasa de intercambio de sustancias.

5 La tasa de gasificación específica (caudal volumétrico de gas) oscila preferiblemente entre 0,1 y 10 vvm, de
 10 manera particularmente preferida entre 0,5 y 5 vvm (vvm significa volumen de gas/volumen del
 biorreactor/minuto). El arrastre por gas se lleva a cabo preferiblemente a una presión entre 0,05 y 10 bar, de
 manera particularmente preferida entre 0,5 y 1,3 bar. De manera muy particularmente preferida, el arrastre por gas
 se lleva a cabo a depresión (o a una sobrepresión negativa), es decir, a una presión que es menor que la presión
 de referencia del entorno que se encuentra, típicamente, en aprox. 1 bar. Preferiblemente, el arrastre por gas tiene
 lugar a la temperatura de fermentación. En una forma de realización alternativa, adicionalmente preferida, el
 arrastre por gas tiene lugar de manera que la disolución de fermentación se calienta adicionalmente. Esto puede
 suceder mediante una estructura en la que una parte de la disolución de fermentación es conducida a una columna
 externa en la que se aumenta la temperatura y en la que tiene el arrastre por gas, con lo cual el arrastre por gas es
 más eficaz que en el caso de la temperatura de fermentación.

15 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que la entalpía de evaporación, evacuada
 por la transferencia de los compuestos volátiles desde el líquido a la fase gaseosa, coopera en la refrigeración del
 biorreactor y, por consiguiente, se reduce la potencia frigorífica necesaria para mantener constante la temperatura
 en el biorreactor. En una forma de realización particularmente preferida del procedimiento de acuerdo con la
 20 invención ya no se requiere potencia frigorífica alguna adicional, dado que la suma a base de la entalpía de
 evaporación evacuada y la pérdida de calor al entorno es mayor que el calor producido biológicamente.

c. Adsorción

25 Conforme al procedimiento de acuerdo con la invención, la corriente de gas que abandona el biorreactor es
 conducida a través de una o varias columnas que están rellenas de uno o varios adsorbentes. En calidad de
 adsorbentes se adecúan zeolitas, sílice, bentonitas, silicalitas, arcillas, hidrotalcitas, silicatos de aluminio, polvos
 de óxido, mica, vidrios, aluminatos, clinoptolitas, gismondina, cuarzos, carbonos activos, carbón de huesos,
 30 montmorillonita, poliestirenos, poliuretanos, poliacrilamidas, polimetacrilatos y polivinilpiridinas o mezclas de los
 mismos. En una forma de realización preferida se utilizan zeolitas en calidad de adsorbentes. Particularmente
 preferidas son zeolitas del tipo beta o MFI. Preferiblemente, la zeolita presenta una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5 a 1000
 y, de manera particularmente preferida, una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 100 a 900. Particularmente preferidas son las
 zeolitas sintéticas de acuerdo con el documento US 7.244.409.

35 La relación másica de adsorbente a etanol adsorbido oscila preferiblemente entre 1 y 1000, de manera
 particularmente preferida entre 2 y 20. La temperatura en el caso de la adsorción del etanol oscila preferiblemente
 entre 10 y 100°C, de manera particularmente preferida entre 20 y 70°C. La presión oscila preferiblemente entre 0,5
 y 10 bar, de manera particularmente preferida entre 1 y 2 bar.

40 El material adsorbente puede estar contenido en una o varias columnas. Preferiblemente, se utilizan varias, de
 manera particularmente preferida 2 o más, de manera muy particularmente preferida 2 a 6 columnas. Estas
 columnas pueden estar conectadas en serie o en paralelo. La ventaja de la conexión en paralelo es que se
 posibilita un funcionamiento casi continuo, al alternar dos o más columnas entre la adsorción y la desorción
 descrita más adelante bajo el punto d, es decir, la adsorción y desorción pueden llevarse a cabo de manera
 45 simultánea en diferentes columnas. Las columnas se habilitan preferiblemente en una disposición de revólver. En
 una forma de realización particularmente preferida, 2 a 6 columnas se conectan de manera que la columna o bien
 columnas en las que discurre la adsorción está o están conectadas paralela a la o bien a las columnas en las que
 discurre la desorción. Si la adsorción discurre en más de una columna, entonces estas columnas pueden estar
 conectadas en serie o en paralelo. Así, p. ej. en el caso de utilizar 6 columnas en la configuración de "revólver", en
 50 las columnas 1 a 3 puede discurrir la adsorción, la columna 4 puede ser calentada para la desorción, en la
 columna 5 puede discurrir la desorción y la columna 6 se deja enfriar. La columna de adsorción se sustituye
 cuando la carga del adsorbedor ha alcanzado un valor previamente establecido, pero a lo más tardar cuando se ha
 alcanzado una carga completa y los compuestos orgánicos volátiles se rompen en el extremo de la columna, es
 decir, ya no pueden ser adsorbidos por completo.

55 Típicamente, la corriente de gas contiene más agua que compuestos orgánicos volátiles, de modo que el
 adsorbedor se satura primeramente con el agua. La carga con los compuestos orgánicos volátiles aumenta
 entonces continuamente en un segundo espacio de tiempo, hasta que también aquí se haya alcanzado la

5 saturación. En este segundo espacio de tiempo, aumenta continuamente la relación de los compuestos orgánicos volátiles a agua. En relación con la subsiguiente reacción catalítica, una forma de realización particularmente preferida del procedimiento consiste en que mediante la elección de un tiempo de cadencia adecuado y/o de una cantidad de adsorbedor adecuada, esta relación entre los compuestos orgánicos volátiles y el agua se ajusta de manera que se produce una relación de mezcla particularmente adecuada, es decir, una proporción particularmente adecuada u óptima de los compuestos orgánicos volátiles para la reacción catalítica. Los tiempos de cadencia y/o las cantidades de adsorbedor particularmente favorables u óptimas para ello pueden determinarse mediante ensayos previos. Proporciones particularmente adecuadas de compuestos orgánicos volátiles oscilan entre 10% (p/p) y 90% (p/p), de manera particularmente preferida entre 30% (p/p) y 70% (p/p), y todavía más preferiblemente entre 35% (p/p) y 60% (p/p). Las restantes porciones se componen de agua y/o gas de soporte.

15 El material de adsorción utilizado está preferiblemente capacitado para la adsorción selectiva. Por adsorción selectiva a un material de adsorción se entiende en este caso que el material de adsorción a base de una corriente gaseosa puede adsorber una proporción en masa mayor del compuesto deseado que del compuesto no deseado. Compuestos deseados en el sentido de esta invención son los compuestos orgánicos volátiles. Compuestos indeseados en el sentido de esta invención son, tal como se especifica en el siguiente párrafo, por ejemplo venenos de catalizador tales como amoníaco. Es decir, cuando la corriente gaseosa se compone de proporciones en masa iguales a base del compuesto orgánico volátil y el compuesto indeseado se adsorbe una mayor cantidad del compuesto orgánico volátil que del compuesto indeseado. Se prefiere una relación de compuesto orgánico volátil al compuesto indeseado de al menos 5:1, de manera particularmente preferida de al menos 20:1.

25 En una forma de realización preferida, el material del adsorbedor se elige de manera que para la subsiguiente reacción catalítica, los compuestos indeseados tales como, por ejemplo, venenos de catalizador, son adsorbidos sólo en cantidades despreciables o no medibles. Compuestos indeseados típicos que pueden manifestarse solos o en combinación como venenos de catalizador son amoníaco, furanos, furfural, así como sus derivados tal como hidroximetilfurfural (HMF). En una forma de realización particularmente preferida, la adsorción de amoníaco se evita ampliamente o por completo cuando se emplea un material del adsorbedor que presenta pocos centros ácidos. Son adecuadas para ello, por ejemplo, zeolitas que presentan una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de al menos 100. Por lo tanto, estas zeolitas son particularmente preferidas como material del adsorbedor para esta forma de realización.

35 La corriente gaseosa empobrecida en compuestos orgánicos volátiles puede conducirse de vuelta al biorreactor después de la salida de la columna de adsorción, y se encuentra entonces de nuevo a disposición para el arrastre por gas. La adsorción puede llevarse a cabo en un régimen en lecho fluido. Asimismo, pueden emplearse adsorbedores radiales o adsorbedores de rotación. Dado que la corriente gaseosa retornada está empobrecida en compuestos orgánicos en esta forma de realización, la concentración de los compuestos orgánicos volátiles puede mantenerse baja en el medio de fermentación a pesar del retorno de gas.

40 Con la combinación de acuerdo con la invención a base de arrastre por gas in situ y adsorción a zeolita, la concentración de los compuestos orgánicos volátiles en la disolución de fermentación puede mantenerse por debajo de un determinado valor a lo largo de todo el tiempo de fermentación. Esto se prefiere particularmente cuando los compuestos orgánicos volátiles ejercen un efecto inhibitorio o tóxico sobre los microorganismos tal como, por ejemplo, en el caso de etanol, butanol o acetona. La adsorción se lleva a cabo preferiblemente al menos durante todo el tiempo de la producción de los compuestos orgánicos volátiles, es decir, durante el tiempo en el que se formen estos compuestos orgánicos volátiles. Una baja concentración de los compuestos orgánicos volátiles en el medio de fermentación significa, por ejemplo, una cantidad total menor que 10% (p/v) de compuestos orgánicos volátiles en el medio de fermentación, preferiblemente menor que 5% (p/v) de compuestos orgánicos volátiles en el medio de fermentación, de manera particularmente preferida menor que 3,5% (p/v) de compuestos orgánicos volátiles en el medio de fermentación, y lo más preferido menor que 2% (p/v) de compuestos orgánicos volátiles en el medio de fermentación. En relación con los componentes individuales se prefiere menos de 10% (p/v) de etanol, preferiblemente menos de 5% de etanol en el medio de fermentación, o bien preferiblemente menos de 3% (p/v), preferiblemente menos de 2%, y todavía más preferiblemente menos de 1,5% (p/v) de butanol en el medio de fermentación, comprendiendo butanol en el sentido de lo dicho en esta frase la suma de todos los butanoles, es decir, 1-butanol, 2-butanol y butanol terciario.

55 d. Desorción

El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita la desorción de los compuestos orgánicos volátiles a partir

del adsorbente. En este caso, la proporción de compuestos orgánicos volátiles en la etapa d. del procedimiento de acuerdo con la invención en la corriente de material desorbido se encuentra preferiblemente entre 10% (p/p) y 90% (p/p), de manera particularmente preferida entre 30% (p/p) y 70% (p/p), y todavía más preferiblemente entre 35% (p/p) y 60% (p/p).

5 La desorción puede tener lugar mediante el aumento de la temperatura y/o la reducción de la presión dentro de la columna. Se prefieren temperaturas entre 25 y 300°C y presiones absolutas entre 0 y 10 bar. Particularmente preferidas son temperaturas entre 80 y 300°C, así como presiones absolutas entre 0,1 y 3 bar.

10 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, para la retirada de los compuestos orgánicos volátiles desorbidos de la columna se utiliza un gas de soporte. De manera particularmente preferida, se utiliza en este caso el mismo gas de soporte inerte que el empleado también para el arrastre por gas. En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la temperatura y la presión absoluta del gas de soporte se ajustan de manera correspondiente a las temperaturas y presiones absolutas arriba descritas dentro de la columna. Para este fin se adecuan intercambiadores de calor y/o estranguladores o bien compresores antepuestos.

15 La desorción puede llevarse a cabo en un régimen en lecho fluido. Asimismo, pueden emplearse adsorbentes radiales o adsorbentes de rotación.

20 e. Reacción catalítica

De manera correspondiente a la presente invención, la corriente de material desorbido descrita en el apartado d. es transferida a uno o varios reactores cargados con catalizador, en donde opcionalmente, mediante intercambiadores y calor y estranguladores o bien compresores antepuestos se puede llevar la corriente de entrada a la temperatura de reacción y la presión de reacción. Dependiendo de las condiciones de reacción elegidas, en el reactor se forman compuestos orgánicos individuales o mezclas de los mismos, que pueden asignarse, entre otros, a los grupos de las olefinas, compuestos alifáticos, compuestos aromáticos, compuestos oxigenados.

30 Como reactores pueden emplearse preferiblemente reactores de lecho fluido, reactores de flujo radial, reactores de flujo aéreo, reactores de lecho de traslación, reactores en circuito o reactores de lecho fijo. Estos reactores se describen brevemente en el marco de las formas de realización preferidas de esta invención. Asimismo, es posible combinar varios reactores de una forma constructiva igual o diferente.

35 En calidad de catalizadores se adecúan materiales ácidos de Brönsted y/o de Lewis tales como, p. ej., zeolitas, sílice-alúminas, alúminas, tamices moleculares mesoporosos, hidroxapatitos, bentonitas, zirconias sulfatadas y aluminofosfatos de silicio. En una forma de realización preferida se utilizan zeolitas como catalizador. Zeolitas preferidas son zeolitas del tipo MFI en forma H (H-ZSM-5). Preferiblemente, la zeolita dispone de un relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5 a 1000, y de manera particularmente preferida de una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20 a 200.

40 Condiciones de reacción preferidas para la reacción catalítica son una temperatura de 150 a 500°C, presiones absolutas de 0,5 a 100 bar y una velocidad espacial horaria de gas (GHSV = caudal volumétrico de precursor gaseoso/volumen de catalizador) de 100 a 20000 h^{-1} . En una forma de realización particularmente preferida, la temperatura se encuentra en un intervalo de 250 a 350°C, la presión absoluta en un intervalo de 1 a 5 bar y la GHSV en un intervalo de 2000 a 8000 h^{-1} .

45 Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto al estado conocido de la técnica se encuentra en la combinación de la adsorción/desorción descrita en el párrafo c/d, con la reacción catalítica aquí descrita. Mediante una elección preestablecida de las condiciones de adsorción o bien desorción, es posible por vez primera ajustar la proporción de los compuestos orgánicos volátiles en la corriente de material desorbido y, por consiguiente, en la corriente de entrada de la reacción catalítica. Mediante la elección adecuada de la proporción de los compuestos orgánicos volátiles se influye significativamente sobre el rendimiento de compuestos orgánicos volátiles y, mediante la proporción de agua, sobre el comportamiento de desactivación del catalizador.

55 La reacción catalítica tiene lugar preferiblemente a una temperatura de 150 a 500°C, preferiblemente entre 250 y 350°C, una presión absoluta de 0,5 a 100 bar, preferiblemente entre 1 y 5 bar, y una GHSV de 100 a 20000 h^{-1} , preferiblemente entre 2000 y 8000 h^{-1} .

En una forma de realización preferida, la proporción de compuestos orgánicos volátiles en la corriente de entrada es de 10 a 90% (p/p), en una forma de realización particularmente preferida es de 30 a 70% (p/p), y en una forma de realización todavía más preferida es de 35 a 60% (p/p). Las porciones en cada caso restantes hasta 100% (p/p) se componen de la porción del agua o bien del gas de soporte.

5

f. Condensación

El procedimiento de acuerdo con la invención puede caracterizarse en una forma de realización preferida, además, porque a continuación de las etapas a hasta e de procedimiento arriba descritas tiene lugar una condensación de la corriente de producto, lo cual puede suceder opcionalmente mediante un descenso de la temperatura y/o un aumento de la presión. En este caso, se prefiere un descenso de la temperatura hasta un nivel de temperatura por debajo de la temperatura ambiente, de manera particularmente preferida por debajo de 10°C. Para este enfriamiento pueden emplearse intercambiadores de calor que son hechos funcionar en isocorriente, contracorriente o en corriente cruzada. De manera correspondiente a una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la condensación tiene lugar escalonadamente, de manera que se obtienen varias fracciones con diferentes composiciones de sustancias.

La presente invención abarca también un procedimiento que se caracteriza, además, por que el gas de soporte o bien los gases de soporte pueden ser retornados después de la adsorción y/o después de la reacción catalítica. Se prefiere que en este caso los gases de escape de la fermentación sean empleados como gas de soporte. Las porciones no condensables de la corriente gaseosa son hechas reaccionar ulteriormente de preferencia de manera catalítica, preferiblemente retornando éstas a la columna de la reacción catalítica.

De acuerdo con otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, estas porciones no condensables se pueden utilizar como precursores para otra reacción química o bien otras reacciones químicas tales como reacciones de polimerización. Particularmente preferida es la polimerización de etileno para dar polietileno o de propeno para dar polipropileno. De acuerdo con otra forma de realización preferida, las porciones no condensables se utilizan térmicamente, calcinando a éstas. En el caso de todas estas formas de realización también es posible, para el enriquecimiento de los componentes, llevar a cabo una adsorción ulterior con subsiguiente desorción. En calidad de adsorbente se emplea en este caso preferiblemente un material zeolítico. Particularmente preferido es en este caso el mismo material que el empleado para las etapas de procedimiento descritas bajo los apartados c y/o e.

De manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención, se recoge el condensado resultante. En una forma de realización preferida, el condensado resultante se mantiene frío con el fin de evitar una pérdida por evaporación.

g. Separación de fases

El procedimiento descrito bajo el apartado f puede caracterizarse, además, en otra forma de realización preferida, por que a continuación de la condensación tiene lugar una separación de fases. En virtud del vacío de mezcla entre los compuestos orgánicos y el agua se forman después de la condensación preferiblemente dos fases, una fase orgánica y una fase acuosa. Conforme al procedimiento de acuerdo con la invención, las fases se separan una de otra. Esto puede tener lugar mediante una simple decantación o bien mediante centrifugación o mediante otros procedimientos de separación líquido-líquido que son conocidos por el experto en la materia. En una forma de realización particularmente preferida, en el caso de la decantación los compuestos orgánicos se separan como fase más ligera, es decir, más ligera que la fase acuosa. Una particular ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que, por consiguiente, se puede separar del producto una gran cantidad de agua sin un elevado consumo de energía.

La fase acuosa puede devolverse a otras etapas del procedimiento en forma de agua del proceso. De acuerdo con una forma de realización preferida, la fase acuosa se libera mediante arrastre por gas de hidrocarburos volátiles eventualmente todavía disueltos en la misma. De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida del procedimiento, estos hidrocarburos volátiles son retornados, a saber a la adsorción del apartado c o a la reacción catalítica del apartado e, utilizándose como corriente de gas de soporte la misma corriente de gas de soporte que para el arrastre por gas del biorreactor o que para la reacción catalítica.

La fase orgánica puede obtenerse como producto directamente o después de un tratamiento ulterior. Un tratamiento ulterior preferido es la separación de la mezcla orgánica en varias fracciones y/o componentes que en

cada caso pueden ser utilizados de manera distinta.

Particularmente ventajoso es el uso del producto o fracciones del mismo como combustible o como aditivo para combustibles. Combustibles pueden ser combustibles Otto, combustibles Diesel, gasolinas para aviones o combustibles similares. Además de ello, es posible un uso del producto como combustible, por ejemplo como fuelóleo. Un uso de acuerdo con la invención alternativo es el aprovechamiento ulterior para reacciones consecutivas químicas, de manera particularmente preferida para la preparación de polímeros.

Conexión en paralelo

El procedimiento de acuerdo con la invención en general, al igual que también para sus formas de realización que contienen adicionalmente las etapas f y g arriba descritas, puede caracterizarse, además, por que las etapas a hasta e del procedimiento discurren de forma paralela. Formas de realización preferidas, pero no limitantes para ello se reproducen en lo que sigue:

Formas de realización particularmente preferidas

La Figura 1a muestra una posible forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Una corriente de gas de soporte (1) inerte es insuflada en biorreactor (2) para el arrastre por gas. Dentro del biorreactor, la biomasa se fermenta para formar compuestos orgánicos volátiles, añadiéndose coadyuvantes (3) tales como agentes ajustadores del pH. El gas que abandona el biorreactor, que contiene compuestos orgánicos volátiles y otros componentes volátiles, es conducido a través de la columna de adsorción (4) a la que los compuestos orgánicos volátiles son adsorbidos de forma selectiva. La corriente de gas empobrecida es retornada entonces al biorreactor. Con el fin de garantizar un régimen casi continuo, se conectan en paralelo y/o en serie dos o varias columnas. Una parte de la corriente de gas de soporte se evacúa (5) en virtud de los gases de escape de fermentación formados de manera fermentativa. Para la desorción de los compuestos orgánicos adsorbidos, la temperatura y/o la presión se modifica dentro de las columnas (4). La corriente de gas de soporte (10) necesaria para la expulsión de los compuestos orgánicos volátiles desorbidos se ajusta de manera correspondiente a través de un intercambiador de calor (6) y/o estrangulador.

El gas que abandona la columna durante la desorción se hace reaccionar catalíticamente a continuación en uno en varios reactores (7). Los productos orgánicos formados en este caso se condensan a través de un intercambiador de calor (8). El condensado es sometido entonces a una separación de fases (9). La fase orgánica es evacuada en forma de producto (11), y la fase acuosa (12) puede ser aportada para otros usos. Se retorna la corriente de gas de soporte (10) regenerada.

La Figura 1b muestra otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención, teniendo lugar en este caso el arrastre por gas en una columna de arrastre por gas (13) externa unida con el biorreactor. En este caso, disolución de fermentación es aportada a una columna externa de arrastre por gas, y la disolución arrastrada es retornada entonces de nuevo al biorreactor. Todas las demás etapas del procedimiento son análogas a la Figura 1a.

De manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención, en una forma de realización particularmente preferida, para la adsorción y la reacción catalítica se utiliza como soporte y catalizador el mismo material activo. Con ello, son posibles las siguientes formas de realización adicionales, particularmente preferidas, del procedimiento de acuerdo con la invención:

La Figura 2 muestra otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención: la solución de revólver, en la que se emplean cuatro columnas (A-D) o más. Primeramente, las columnas A y B se encuentran en la adsorción (1), pudiendo estar conectadas las columnas en serie, pero también en paralelo. La columna C se encuentra en la desorción (2), insuflando una corriente de gas de soporte a temperaturas elevadas o a presión reducida. En la columna D tiene lugar la reacción catalítica, insuflándose la corriente de gas desorbida. Al final del tiempo de cadencia, la columna B accede a la desorción (2), la C a la reacción catalítica (3) y la B a la adsorción (1). Para la adsorción están conectadas entonces las columnas D y A. Después de los mismos tiempos de cadencia que columnas estén presentes se desorbe de nuevo la misma columna que al comienzo, de modo que se completa un ciclo y comienza uno nuevo.

La Figura 3 muestra otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención, en la que se

emplean tres columnas (A-C) o más, y en la que la desorción y la reacción catalítica tienen lugar al mismo tiempo en la misma columna. Primeramente, las columnas A y B, se encuentran en la adsorción (1), en donde las columnas pueden estar conectadas en serie, pero también en paralelo. En la columna C, a través de un aumento de la temperatura, se desorben los compuestos orgánicos volátiles y, al mismo tiempo, se hacen reaccionar (3) catalíticamente. Con el fin de poder ajustar una distribución del tiempo de permanencia determinado, se retorna a la columna C una parte de la corriente de gas de material desorbido. Al término del tiempo de cadencia, la columna B accede a la desorción y reacción catalítica (2) y C a la adsorción (1). Para la adsorción, están entonces conectadas las columnas C y A. Después de los mismos tiempos de cadencia que columnas estén presentes se desorbe de nuevo la misma columna que al comienzo, de modo que se completa un ciclo y comienza uno nuevo.

La Figura 4 muestra otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención utilizando un adsorbedor radial que se compone de dos zonas. En la zona A tiene lugar la adsorción a partir de la corriente de gas (1) que contiene los compuestos orgánicos volátiles, en la zona B tienen lugar la desorción y la reacción catalítica simultánea para dar la corriente de gas producto (2). Mediante la rotación del aparato, material de adsorción cargado de forma continua accede desde la zona de adsorción (A) a la zona de desorción y de reacción catalítica (B), y a la inversa.

La Figura 5 muestra otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención utilizando un reactor de lecho aéreo que dispone de una zona de adsorción (A) y una zona de reacción (B). En la zona de adsorción (A) tiene lugar la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles a partir de la corriente gaseosa (1), en la zona B tiene lugar el insuflado de una corriente de gas de soporte (2) caliente, la desorción y la reacción catalítica, arrastrando la corriente de gas de soporte caliente a las partículas y transportándolas hacia arriba dentro del denominado elevador. En este caso, el gas (línea discontinua) y las partículas (línea continua) son transportados en isocorriente. En la parte superior del elevador tiene lugar una separación de partículas. Las partículas acceden entonces de nuevo a la zona de adsorción (A), de modo que se forma en conjunto una conducción en circuito de las partículas.

La Figura 6 muestra otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención utilizando un reactor de lecho de traslación que dispone de una zona de adsorción (A) y una zona de reacción (B). En la zona de adsorción (A) más fría tiene lugar la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles procedentes de la corriente de gas de soporte (1). Las partículas cargadas se trasladan entonces a la zona de reacción (B) más caliente en la que tienen lugar la desorción y la reacción catalítica. Con ayuda de una corriente de gas de soporte (2), los productos orgánicos son expulsados del reactor. Las partículas son retiradas del reactor detrás de la zona de reacción y son transportadas de nuevo a la zona de adsorción (A) a través de técnicas de transporte de sólidos adecuadas, de modo que en conjunto resulta una conducción en circuito de las partículas.

En otra forma de realización preferida, el procedimiento conforme a esta invención se caracteriza, además, por que se lleva a cabo una, preferiblemente dos, todavía más preferiblemente tres, todavía más preferiblemente cuatro, todavía más preferiblemente cinco o más de las distintas etapas de procedimiento individuales bajo las siguientes condiciones:

- a. la fermentación tiene lugar a temperaturas entre 10 y 70°C, preferiblemente entre 20 y 60°C, de manera particularmente preferida entre 30 y 50°C,
- b. en el caso del arrastre por gas, la tasa de gasificación específica oscila entre 0,1 y 10 vvm, preferiblemente entre 0,5 y 5 vvm,
- c. la temperatura en el caso de la adsorción oscila entre 10 y 100°C, preferiblemente entre 20 y 70°C, y la presión oscila entre 0,5 y 10 bar, preferiblemente entre 1 y 2 bar,
- d. la desorción tiene lugar a través de un aumento de la temperatura y/o un descenso de la presión,
- e. la reacción catalítica tiene lugar a una temperatura de 150 a 500°C, preferiblemente entre 250 y 350°C, una presión absoluta de 0,5 a 100 bar, preferiblemente entre 1 y 5 bar y una GHSV de 100 a 20000 h⁻¹, preferiblemente entre 2000 y 8000 h⁻¹,
- f. la condensación tiene lugar a través de un descenso de la temperatura y/o un aumento de la presión,
- g. en el caso de la decantación, los compuestos orgánicos se separan en forma de la fase más ligera.

De acuerdo con la invención, es posible combinar la o las condiciones recogidas en el párrafo anterior con el uso de uno de los reactores preferidos de acuerdo con las Figuras 1 a 6.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 (a y b) muestra ejemplos de realización del procedimiento de acuerdo con la invención con arrastre por gas en el biorreactor (1a) y con arrastre por gas en una columna de arrastre por gas (1b) externa.

5 La Figura 2 muestra una forma de realización de acuerdo con la invención, con una configuración de revólver.

La Figura 3 muestra una forma de realización de acuerdo con la invención, con retorno de la corriente de gas del material desorbido a la misma columna.

10 La Figura 4 muestra una forma de realización de acuerdo con la invención, con un adsorbedor radial.

La Figura 5 muestra una forma de realización de acuerdo con la invención, con un reactor de flujo aéreo.

15 La Figura 6 muestra una forma de realización de acuerdo con la invención, con un reactor de lecho de traslación.

La Figura 7 muestra el ajuste de la porción de etanol y de la porción de agua a través de diferentes temperaturas de adsorción conforme al Ejemplo 1.

20 La Figura 8 muestra la comparación de dos fermentaciones con *Pachysolen tannophilus* (arriba) y con separación continua de etanol a través arrastre por gas y adsorción conforme al Ejemplo 2 (abajo, la curva sumatoria de etanol de líneas discontinuas cortas tiene en cuenta la suma a base de etanol en la disolución y en el adsorbedor unidos).

25 La Figura 9 muestra la influencia de la porción de etanol en la corriente de material desorbido gaseosa sobre el rendimiento de la fase orgánica líquida, referido a la cantidad empleada de etanol conforme al Ejemplo 3.

Ejemplos

Ejemplo 1: Arrastre por gas y adsorción a diferentes temperaturas

30 500 mL de una disolución de etanol-agua al 5% (p/v) se separaron por arrastre durante 24 horas con un caudal volumétrico de 1 L/min. Se utilizaron una bomba de membrana (KNF, Alemania), un regulador del caudal volumétrico (Swagelok, Alemania) y un frasco lavador de gas (VWR, Alemania). La corriente de gas se condujo a través de una columna de vidrio (VWR, Alemania) que estaba empacada con 200 g de granulado de zeolita (ZSM-5, forma H; SiO₂/Al₂O₃ = 200; aglutinante: bentonita; diámetro 2-4 mm; fabricante: Süd-Chemie AG, Alemania). La corriente de gas se devolvió al frasco lavador de gas en el marco de una conducción en circuito, de modo que el sistema estaba cerrado. La columna de vidrio se calentó a través de una guarnición calefactora (Mohr & Co GmbH, Alemania) a diferentes temperaturas. El arrastre por gas en el frasco lavador de gas tuvo lugar a 30°C. Al término del ensayo, se determinó la concentración de etanol a través de cromatografía de gases (Trace GC, Thermo-Fischer, Alemania) en la disolución. Además, se determinó el aumento de peso de la zeolita y de la disolución. A través de un balance de masas se calcularon entonces las cargas de la zeolita con agua y etanol y, a partir de ello, la porción de agua y la porción del compuesto orgánico volátil etanol.

45 La Figura 7 muestra las porciones de agua y las porciones de compuestos orgánicos volátiles obtenidas en función de la temperatura de adsorción. De manera correspondiente, la porción de agua o bien la porción de los compuestos orgánicos volátiles puede ser ajustada a través de la temperatura de adsorción.

Ejemplo 2: Fermentación in situ con arrastre por gas y adsorción

50 *Pachysolen tannophilus* (DSM 70352, DSMZ, Braunschweig) se fermentó con y sin separación continua de etanol a través del arrastre por gas y adsorción bajo condiciones por lo demás idénticas durante 100 horas a 30°C y pH 6. Como sustrato se empleó biomasa lignocelulósica previamente tratada e hidrolizada, que contenía aprox. 70 g/L de glucosa y aprox. 30 g/L de xilosa. Como biorreactor se utilizaron biorreactores con una volumen de carga de en cada caso 0,8 L. En la fermentación con separación continua, el arrastre por gas tuvo lugar con una tasa de gasificación específica de 1 vvm con ayuda de una bomba de membrana (KNF, Alemania). Al igual que en el Ejemplo 1, la corriente de gas se hizo pasar a través de una columna de vidrio y luego se retorno. La columna de vidrio estaba empacada con 535 g de granulado de zeolita (ZSM-5, forma H; SiO₂/Al₂O₃ = 200; aglutinante: bentonita; diámetro 2-4 mm; fabricante: Süd-Chemie AG, Alemania). Durante la fermentación se tomaron

muestras, y el contenido en etanol se cuantificó por cromatografía de gases y los azúcares a través de HPLC. Además, el aumento de peso de la zeolita y de la porción de agua de la mezcla adsorbida se determinó a través de titulación según Karl-Fischer (Schott Instruments, Alemania). De ensayos previos se conoce que únicamente el agua y el etanol son adsorbidos bajo las condiciones dadas. Con ello, a partir del contenido en agua se puede deducir la porción de etanol.

La Figura 8 muestra los transcurso de concentraciones obtenidos. En este caso, se puede observar que es ventajosa la realización simultánea de fermentación, arrastre por gas y adsorción y que bajo las condiciones dadas de fermentación con separación continua de los compuestos volátiles se alcanzan elevados rendimientos espacio-tiempo.

Ejemplo 3: Reacción catalítica

Para la reacción catalítica se utilizó un reactor de lecho fijo (longitud = 50 cm, diámetro interno = 2,5 cm) de la razón social ILS – Integrated Lab Solutions GmbH. El material desorbido modelo líquido (40% en peso de EtOH, 60% en peso de agua) se dosificó con una bomba de HPLC (Smartime Pump 100, Wissenschaftliche Gerätebau Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH) en el tubo de reacción, en donde se evaporó mediante un pre-empacado caldeado a base de SiC inerte, se mezcló con nitrógeno de manera que estaba presente 4% en peso de nitrógeno, y se llevó a la temperatura de reacción de 300°C y a la presión absoluta de 3 bar. La corriente de material desorbido gaseosa, así obtenida, se condujo finalmente con una velocidad espacial horaria de gas (GHSV) de 5800 h⁻¹ a través de una carga a base de 10 g de material extrudido de zeolita (zeolita ZSM-5, forma H; SiO₂/Al₂O₃ = 90; aglutinante: Al₂O₃; diámetro 1/16 pulgadas (1,6 mm); fabricante: Süd-Chemie AG, Alemania). La corriente de producto gaseosa se enfrió a 10°C en un separador de gas/líquido dispuesto a continuación del reactor de lecho fijo, condensándose los productos líquidos y separándose de los productos gaseosos. A continuación, la fase orgánica líquida se separó por decantación de la fase acuosa. El ensayo se llevó a cabo en conjunto a lo largo de un tiempo en corriente (TOS – siglas inglesas) de 24 h.

La fase orgánica líquida que precipita durante este espacio de tiempo se analizó a continuación mediante cromatografía de gases con espectrometría de masas acoplada (composición, véase la Tabla 1). Tal como demostró la evaluación, bajo estas condiciones del ensayo se alcanzó una conversión de etanol de > 99% y un rendimiento de la fase orgánica líquida, referida a la cantidad empleada de etanol, de 34% en peso.

Tabla 1: Composición de la fase orgánica, líquida

Clase de sustancia	Proporción [% de superficie de área por GC]
Alcanos no ramificados (< C5)	1,6
Alcanos no ramificados (C5-C10)	3,8
Alcanos ramificados (C5-C10)	30,3
Olefinas ramificadas (C5-C10)	2,7
Hidrocarburos cíclicos	2,9
Benceno	0,3
Tolueno	3,8
Xilenos	10,8
Compuestos aromáticos alquilados de manera sencilla (sin tolueno, xilenos)	43,8

En otro experimento, bajo condiciones por lo demás idénticas, se varió la proporción de etanol en la corriente de material desorbido gaseosa, evaporando diferentes materiales desorbidos modelo en el empacado previo empleado y se mezclaron con diferentes cantidades de nitrógeno. La Figura 9 muestra la influencia de la proporción de etanol en la corriente de material desorbido gaseosa sobre el rendimiento de la fase orgánica líquida, referida a la cantidad empleada de etanol. Se puede reconocer que una elevada proporción de etanol repercute ventajosamente sobre el rendimiento de la fase orgánica líquida.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a. la reacción fermentativa de biomasa para formar compuestos orgánicos volátiles en un biorreactor;
b. la separación de los compuestos orgánicos volátiles mediante arrastre por gas con ayuda de un gas de soporte;
c. la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles a partir de la corriente de gas;
d. la desorción del adsorbedor de los compuestos orgánicos volátiles adsorbidos;
10 e. la reacción catalítica de los compuestos orgánicos volátiles.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa d del procedimiento, la proporción de compuestos orgánicos volátiles en la corriente de material desorbido oscila entre 10% (p/p) y 90% (p/p).
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que a continuación de las etapas a hasta e del procedimiento tiene lugar una condensación de la corriente de producto.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las etapas a hasta e del procedimiento discurren en paralelo.
- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en el caso de los compuestos orgánicos volátiles se trata de alcoholes y/o cetonas y/o aldehídos y/o ácidos orgánicos.
- 6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas de soporte o bien los gases de soporte son retornados después de la adsorción y/o después de la reacción catalítica.
- 25 7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado por que, además, se llevan a cabo una o más de las etapas de procedimiento individuales bajo las siguientes condiciones:
- 30 a. la fermentación tiene lugar a temperaturas entre 10 y 70°C,
b. en el caso del arrastre por gas, la tasa de gasificación específica oscila entre 0,1 y 10 vvm,
c. la temperatura en el caso de la adsorción oscila entre 10 y 100°C, y la presión oscila entre 0,5 y 10 bar,
d. la desorción tiene lugar a través de un aumento de la temperatura y/o un descenso de la presión,
e. la reacción catalítica tiene lugar a una temperatura de 150 a 500°C, una presión absoluta de 0,5 a 100
35 bar y una GHSV de 100 a 20000 h⁻¹,
f. la condensación tiene lugar a través de un descenso de la temperatura y/o un aumento de la presión,
g. en el caso de la decantación, los compuestos orgánicos se separan en forma de la fase más ligera.
- 8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que el adsorbedor es una zeolita.
- 40 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el catalizador es una zeolita.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el adsorbedor es una zeolita que presenta una relación SiO₂/Al₂O₃ de al menos 100.
- 45 11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en el caso del adsorbedor de zeolita y en el caso del catalizador de zeolita se trata del mismo material.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el material de zeolita se carga en varias columnas paralelas que, en el sentido de una configuración en revólver, desplazadas una de otra en el tiempo, alternan entre varias etapas del procedimiento, eligiéndose estas etapas del procedimiento a partir de adsorción, desorción, reacción catalítica así como, posiblemente, regeneración.
- 50 13.- Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la desorción y la reacción catalítica desplazadas en el tiempo tienen lugar en cada caso en la misma columna.
- 55 14.- Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la adsorción, desorción y reacción catalítica tienen lugar en un único aparato.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, en el que en caso del aparato se trata de un adsorbedor radial, reactor de lecho de traslación o de un reactor de flujo aéreo.

Figura 1a

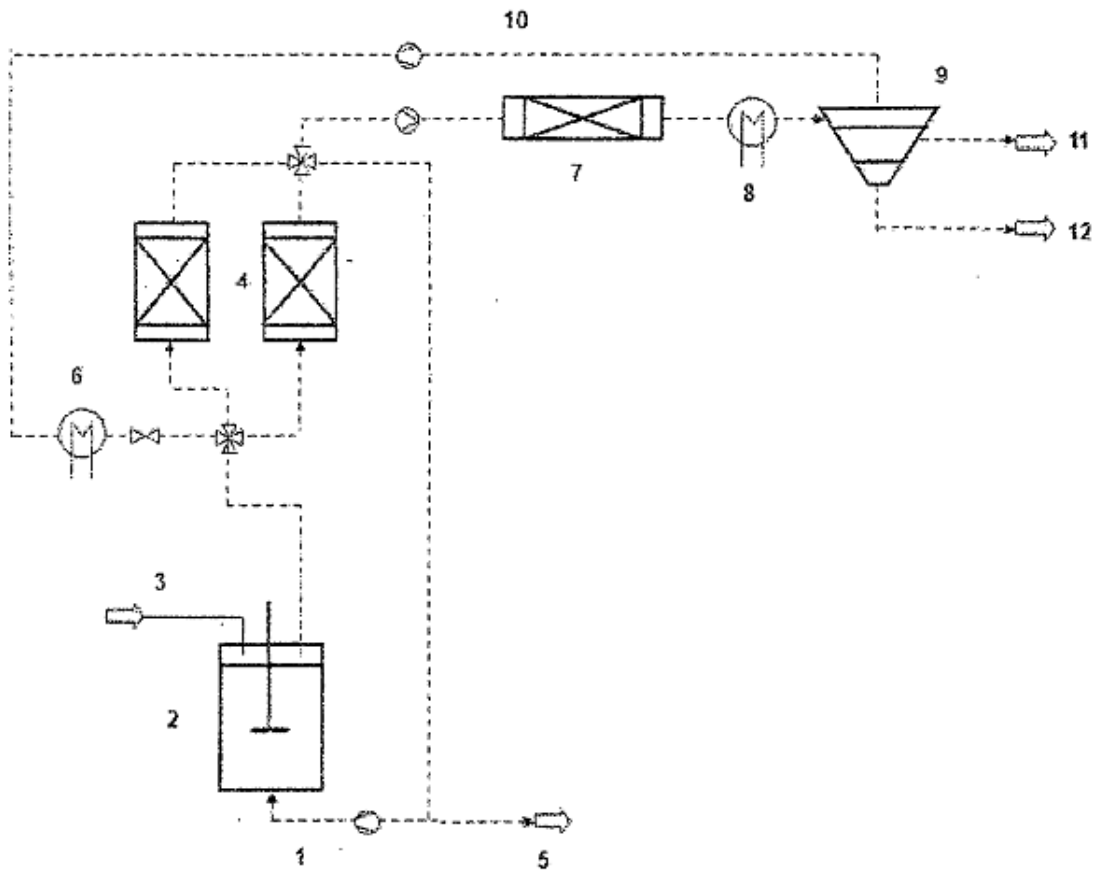


Figura 1b

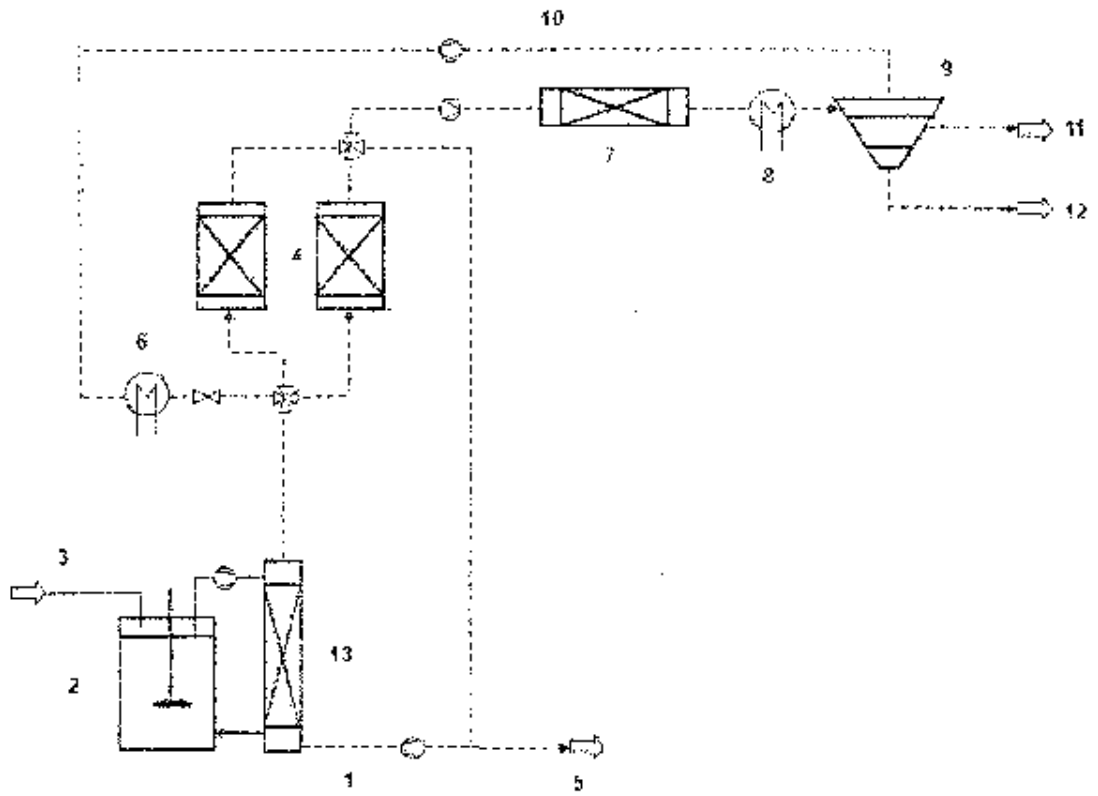


Figura 2

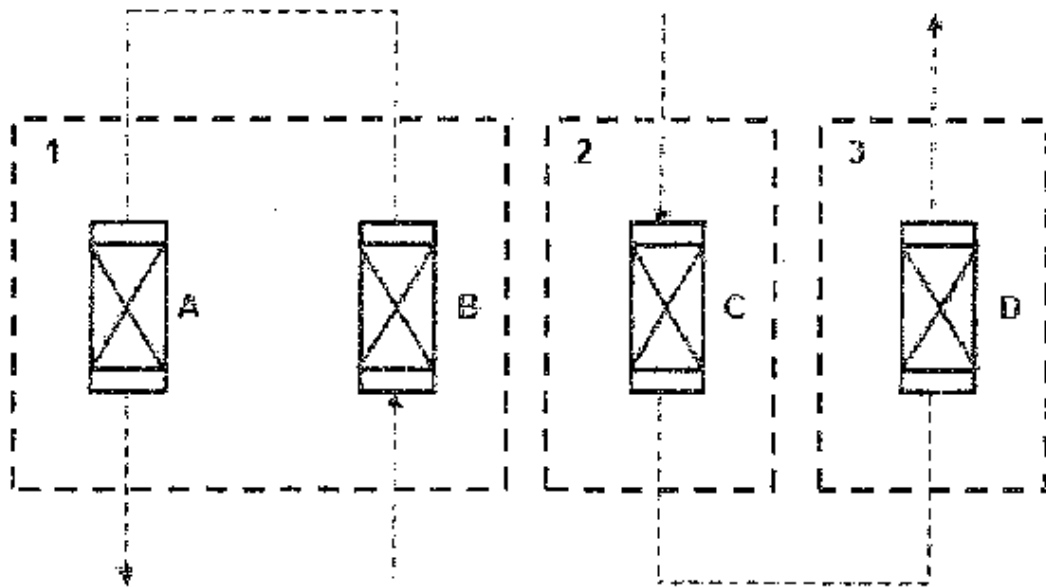


Figura 3

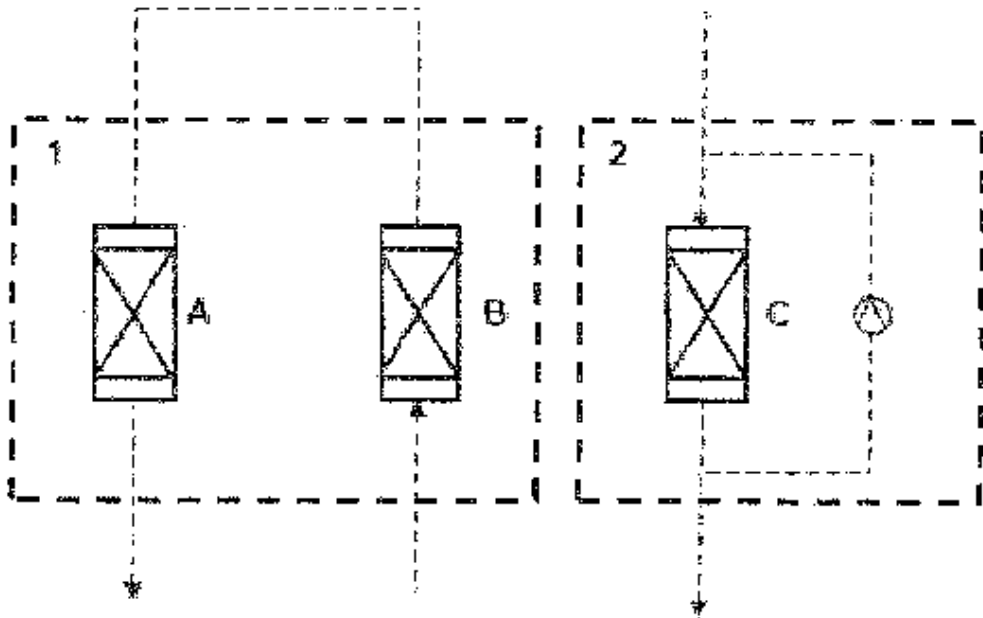


Figura 4

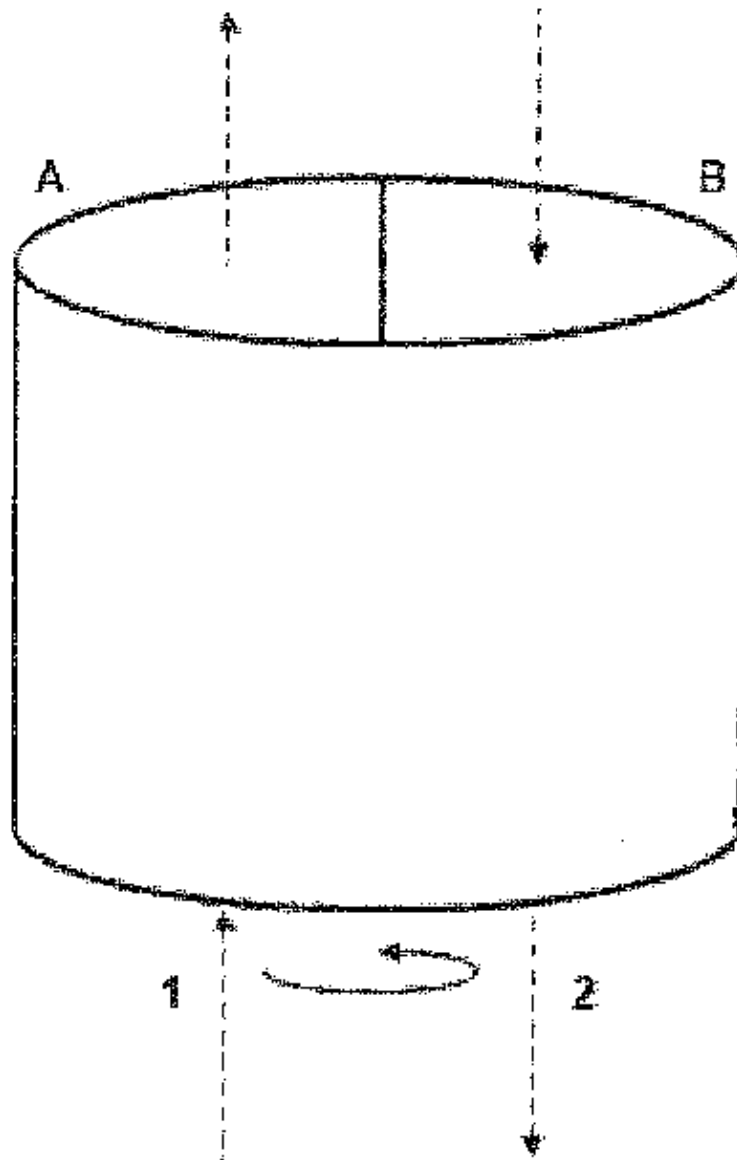


Figura 5

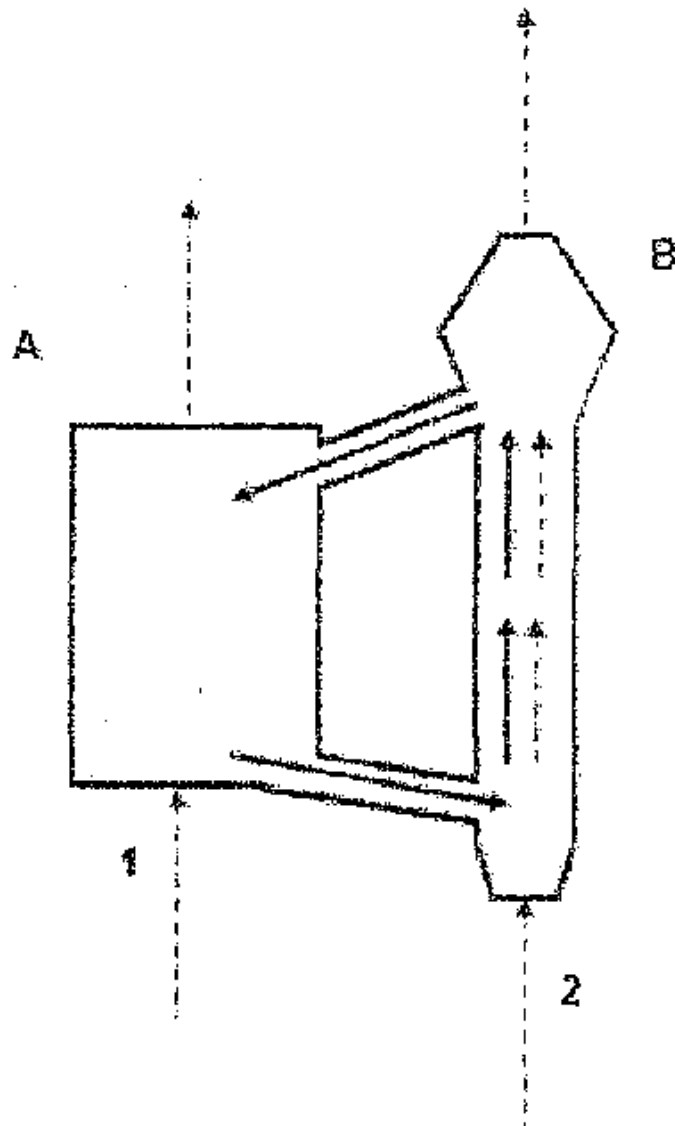


Figura 6

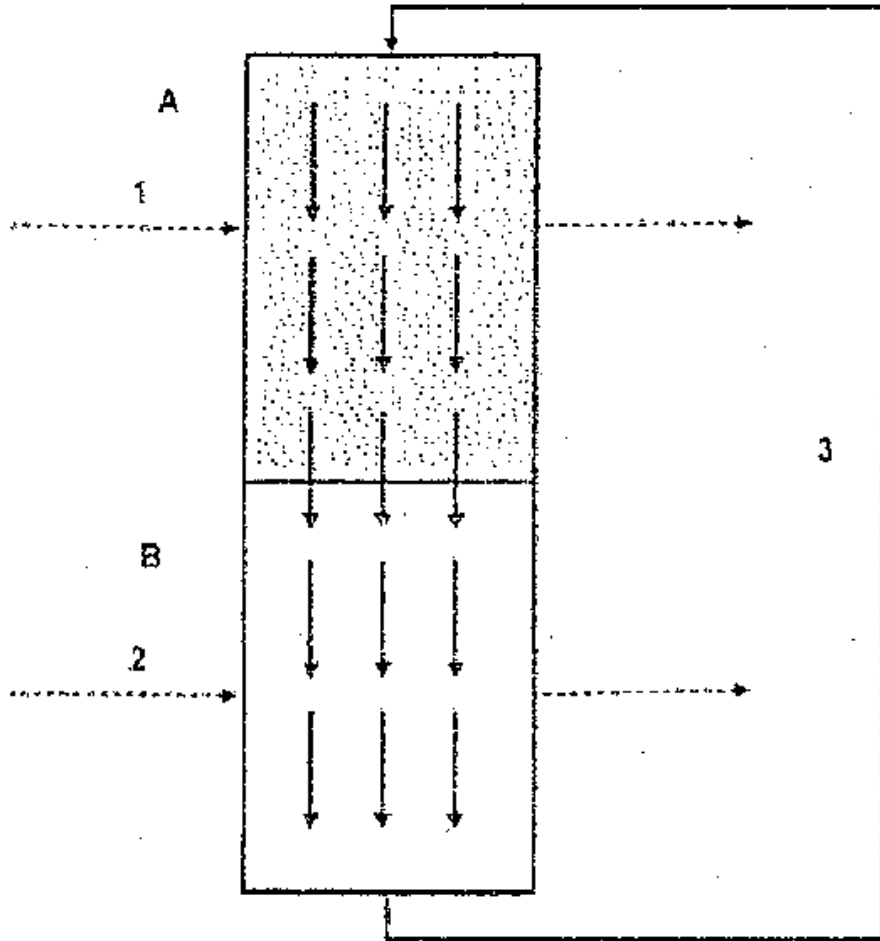


Figura 7

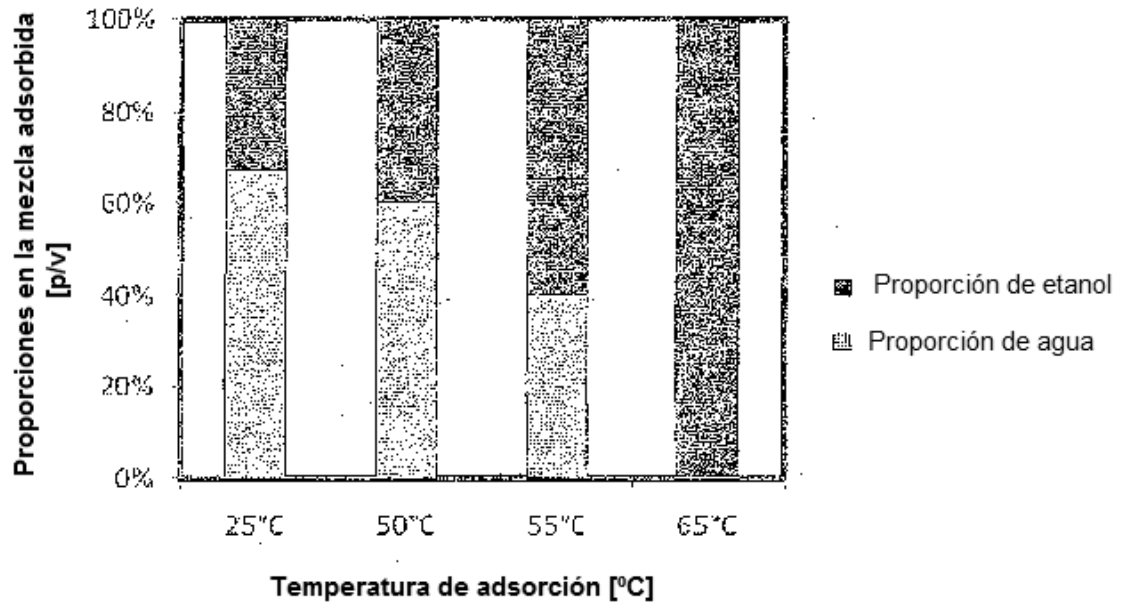


Figura 8

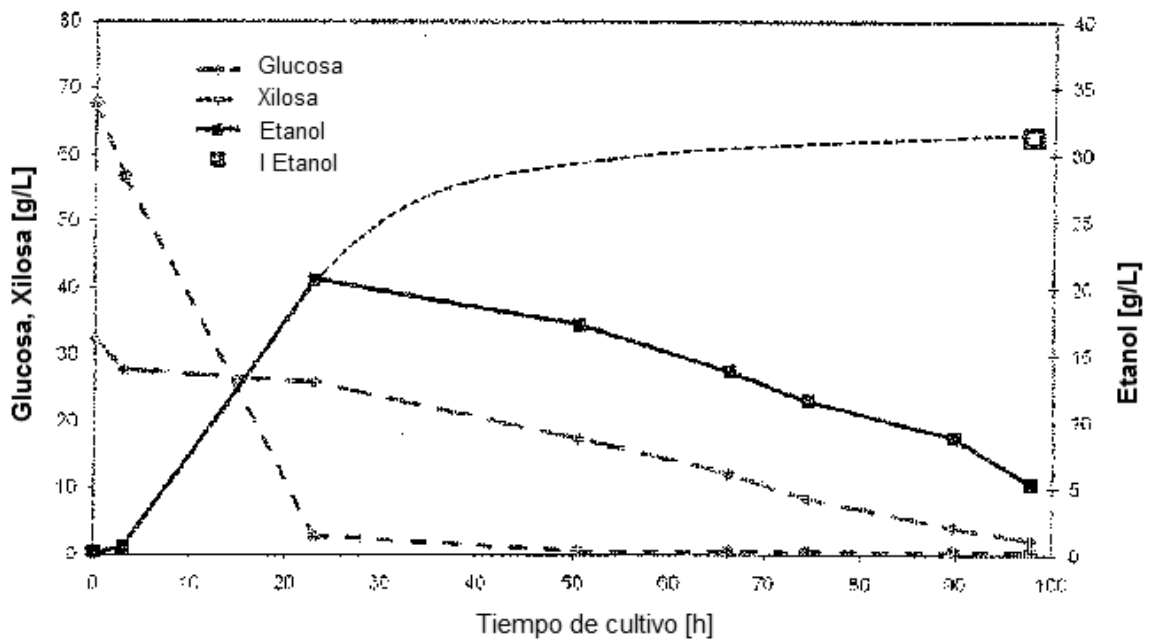
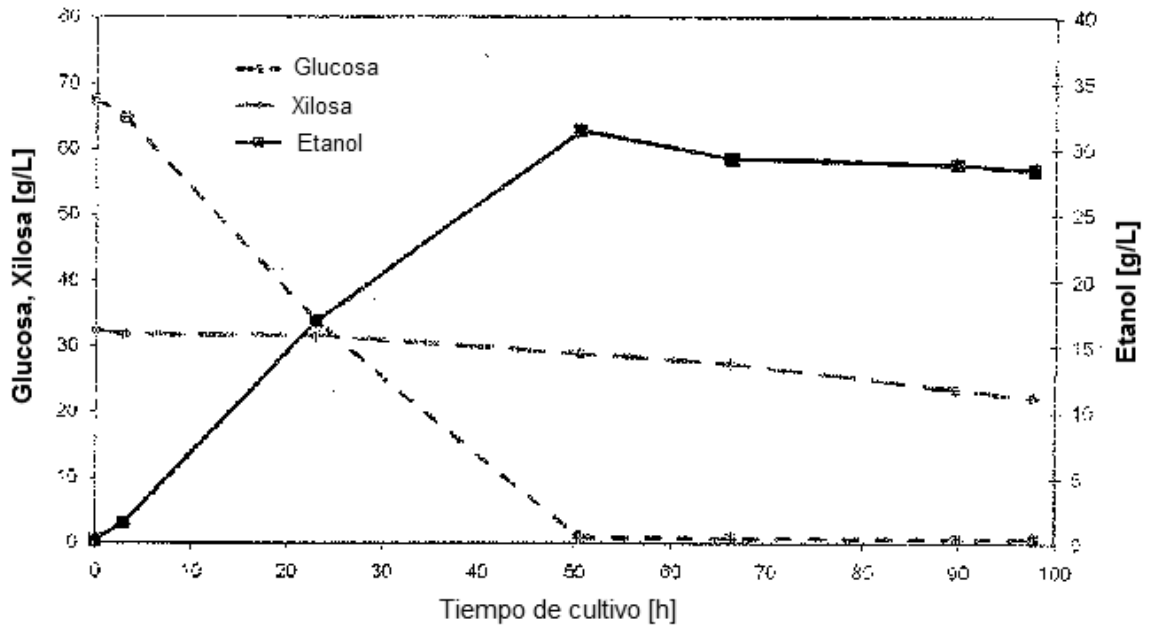


Figura 9

