

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 169**

51 Int. Cl.:

C10L 1/00 (2006.01)

C11B 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2008 E 08868965 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2231830**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácidos y ésteres carboxílicos de cadena corta de biomasa y producto del mismo**

30 Prioridad:

31.12.2007 US 009663 P

20.06.2008 US 074206 P

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

11.03.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF NORTH DAKOTA (100.0%)
264 CENTENNIAL DRIVE TWAMLEY HALL RM.
102, STOP 7095
GRAND FORKS, NORTH DAKOTA 5820, US**

72 Inventor/es:

**KUBATOVA, ALENA;
SEAMES, WAYNE y
TANDE, BRIAN M.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 531 169 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de ácidos y ésteres carboxílicos de cadena corta de biomasa y producto del mismo

Antecedentes

5 Uno de los desafíos clave que aborda la sociedad industrializada moderna es el rápido agotamiento del petróleo, que es la fuente primaria de la mayor parte de los combustibles para el transporte y muchos productos químicos orgánicos. La industria petroquímica representa un beneficio sustancial para la sociedad humana y la invención y comercialización de fuentes alternativas para los productos químicos es de gran importancia.

10 Dos categorías de productos químicos orgánicos que se producen frecuentemente a partir de petróleo son ácidos carboxílicos de cadena corta y ésteres carboxílicos de cadena corta. Estos productos químicos presentan un amplio intervalo de usos, que incluyen servir como monómeros para muchos tipos de polímeros, pinturas, recubrimientos y fuentes de fragancia para perfumes y otros artículos.

15 El uso de ácidos carboxílicos de cadena corta como monómeros es de particular importancia. Se han realizado esfuerzos sustanciales en los años recientes para desarrollar polímeros de utilidad a partir de ácidos grasos unidos dentro de triacilglicéridos. Procedimientos tales como el procedimiento Soyol incorporan ácidos grasos de triacilglicérido directamente en polímeros. Una desventaja de estos procedimientos es que los polímeros resultantes presentan propiedades que son diferentes y en muchos casos inferiores a los polímeros existentes producidos a partir de monómeros basados en la petroquímica.

20 De forma sorprendente se han realizado muy pocos trabajos para modificar químicamente triacilglicéridos para producir monómeros basados en ácido graso más útiles y otros productos químicos de utilidad que sean idénticos, o casi idénticos, a los monómeros existentes. Por tanto, persiste una necesidad de proporcionar una fuente alternativa para estos productos químicos de modo que se pueda satisfacer la demanda cuando el material fuente, petróleo, disminuya.

Sumario

25 La invención descrita en el presente documento en las reivindicaciones adjuntas 1 a 17 proporciona un procedimiento de producción de ácidos carboxílicos de cadena corta de calidad comercial y ésteres carboxílicos de cadena corta a partir de triglicéridos, ácidos grasos de cadena larga, lípidos de cadena larga, o productos químicos similares.

30 Una realización de la presente invención es un procedimiento de producción de una mezcla de ácidos carboxílicos de cadena corta a partir de biomasa. El procedimiento incluye añadir biomasa a un vaso de reactor, calentamiento de la biomasa para craquearla, eliminar materiales no deseados y no reaccionados y productos finales ligeros de biomasa craqueada, y eliminación de una mezcla que contiene ácidos carboxílicos que presentan longitudes de cadena de carbono entre C2 y C16.

35 Otra realización de la presente invención es una composición que incluye un compuesto que contiene grupo carboxilo derivado del craqueo de la biomasa y que presenta una longitud de cadena de carbono de carboxilo entre C2 y C16.

En un primer aspecto de la invención, se añade un aceite que contiene principalmente ácidos grasos embebidos dentro de triacilglicérido obtenido de plantas, expresadas de algas, derivado de biomasa animal, o derivado de otras fuentes, a un vaso de reactor.

40 En un segundo aspecto de la invención, el aceite se calienta en el vaso del reactor a una temperatura de aproximadamente 100° C a aproximadamente 600° C a una presión que varía de aproximadamente condiciones de vacío a aproximadamente 20,4 MPa durante un tiempo suficiente para craquear el aceite. Durante el procedimiento se elimina del aceite craqueado material no deseado, aceite no reaccionado, y productos finales ligeros. El material purificado contiene compuestos químicos que son deseables para aislamiento como ácidos carboxílicos de cadena corta y combustibles.

45 En un tercer aspecto de la invención, se extraen compuestos de ácido carboxílico de cadena corta de compuestos de combustibles y se purifican. Los ácidos carboxílicos de cadena corta incluyen por lo general ácidos grasos con 2 a 12 átomos de carbono (C2-C12). Componentes de combustible deseables incluyen por lo general alcanos C4-C16, alquenos, compuestos aromáticos, cicloparafinas y alcoholes.

50 En un cuarto aspecto de la invención, se lleva a cabo la extracción preferente de ácidos grasos seleccionados mediante extracción líquido-líquido usando un disolvente acuoso básico tal como una amina como trimetilamina. El disolvente rico en ácido graso se regenera para liberar los ácidos grasos del disolvente. Se obtienen ácidos grasos C2-C12 individuales en forma purificada mediante separación física y/o química.

En un quinto aspecto de la invención, se lleva a cabo la extracción preferente de ácidos grasos seleccionados mediante un procedimiento de extracción líquido-líquido secuencial en donde se usa agua a temperatura ambiente

para extraer preferentemente ácidos grasos C2-C5, luego se usa agua a mayor temperatura o una solución acuosa básica para extraer de forma selectiva ácidos grasos C4-C7, y finalmente se usa agua caliente presurizada u otro disolvente para extraer preferentemente ácidos grasos C6-C12. Tras extracción de ácidos grasos C2-C12 individuales se obtienen en forma purificada mediante separación física y/o química.

- 5 En un sexto aspecto de la invención, se lleva a cabo la esterificación de uno más ácidos grasos de cadena corta C2-C12 individuales o una mezcla de los mismos usando un alcohol o una mezcla de alcoholes. La esterificación de alcoholes usada para la esterificación incluye, pero sin limitarse a estos, metanol, etanol, propanol normal, iso-propanol, butanol normal, iso-butanol, alcohol alílico y otros alcoholes. Tras esterificación el material esterificado se separa del material no reaccionado.

10 Breve descripción de los dibujos

FIG. 1 es un diagrama de bloques simplificado que ilustra una realización de un procedimiento de producción de ácido carboxílico de cadena corta.

FIG. 2 es un diagrama de bloques simplificado que ilustra una realización de un procedimiento de extracción de ácido carboxílico de cadena corta.

- 15 FIG. 3 es un diagrama de bloques simplificado que ilustra una realización de un procedimiento de purificación de ácido carboxílico de cadena corta.

FIG. 4 es un gráfico que ilustra la extracción de ácido graso con trimetilamina.

FIG. 5 ilustra un modelo de simulación ASPEN Plus para una serie de columnas de destilación para separar y purificar ácidos carboxílicos de cadena corta.

20 Descripción detallada

Con el fin de describir de forma exacta la invención, se definen los siguientes términos que presentan los siguientes significados asociados:

"Biocombustible" significa cualquier combustible que se deriva de biomasa de plantas o animal.

- 25 "Biomasa" significa cualquier material orgánico, no fósil que se deriva de la masa de cualquier organismo biológico excluyendo masa que se ha transformado mediante procedimientos geológicos en sustancias tales como carbón o petróleo.

"Aceite de biomasa" significa cualquier aceite derivado de una fuente de biomasa.

- 30 "Grupo carboxilo" significa una parte de una molécula química que contiene un átomo de carbono con una conexión por enlace doble con un átomo de oxígeno y donde el mismo átomo de carbono está también conectado a un grupo hidroxilo, y donde no hay otros átomos conectados por un enlace químico al átomo de oxígeno unido doblemente. Esta estructura es ácida debido a que en ciertas soluciones el átomo de hidrógeno en el grupo hidroxilo se disocia fácilmente de la molécula química, formando un catión (el átomo de hidrógeno) y un anión (el resto de la molécula química).

"Catalizador" significa aquellas sustancias que aceleran la velocidad o facilidad de una reacción química.

- 35 "Craqueo catalítico" significa un proceso de craqueo que usa un catalizador.

"Craqueo" significa cualquier proceso que cambie la composición química de una mezcla química orgánica o química mediante escisión de uno o más enlaces carbono-carbono en una o más moléculas.

"Cultivo" significa cualquier planta.

"Diésel" significa un combustible fabricado comercialmente para vehículos de motor diésel.

- 40 "Éster de ácido carboxílico" es un compuesto químico formado por la reacción de un ácido carboxílico y un alcohol, donde un átomo de hidrógeno terminal del grupo carboxilo está reemplazado por una cadena de carbonos (radical) del alcohol.

"Ácido graso" significa un ácido carboxílico con una parte alifática saturada o insaturada.

- 45 "Grupo hidroxilo" significa una parte de una molécula química que contiene un átomo de oxígeno conectado por un enlace simple a un átomo de hidrógeno y por tanto conectado con un enlace simple al resto de la molécula química, no estando conectado el átomo de hidrógeno a alguno de los otros átomos.

"Productos finales ligeros" significa productos químicos que se encuentran en la fase gaseosa en condiciones de temperatura y presión a las que los destilados medios están en la fase líquida.

“Destilado medio” significa un producto químico que presenta propiedades susceptibles para la inclusión en un combustible de tipo gasolina, queroseno o diésel o que presentan una volatilidad similar a la de parafinas y/o olefinas que son susceptibles de inclusión en un combustible de tipo gasolina, queroseno o diésel. Un destilado medio puede contener también ácidos carboxílicos.

5 “Planta” significa cualquier organismo vivo que es un miembro del reino de las plantas o de la división *Chlorophyta* (algas verdes).

“Aceite de planta” significa lípidos que se derivan de fuentes de planta. Ejemplos de aceite de planta incluyen aceites de cultivo o aceites de semillas y vegetales.

10 “Ácido carboxílico de cadena corta” significa un compuesto químico con no más de 12 carbonos que contiene un grupo carboxilo.

“Éster carboxílico de cadena corta” significa un compuesto químico derivado de un ácido carboxílico de cadena corta en el que el grupo ácido carboxílico se reemplaza con un grupo éster.

“Alquitranes” son compuestos químicos de cadena muy larga generados durante la reacción de craqueo.

15 “Craqueo térmico” significa un proceso de craqueo que implica el aporte de energía en la forma de energía térmica medida por un aumento en la temperatura de la sustancia que se va a craquear.

“Triacilglicérido” o “TG” es un componente principal de aceites de plantas no modificadas, es un éster de glicerol y tres ácidos grasos.

20 “Material de partida no reaccionado” es el material en la corriente de producto del reactor de craqueo que presenta una composición química que no es susceptible de ser un componente de mezcla del destilado medio y puede exponerse adicionalmente a las condiciones del reactor de craqueo y transformarse en destilado medio y/o productos finales ligeros y/o alquitranes. Estos compuestos pueden ser químicamente idénticos al material de partida original, un ácido graso cuya longitud es idéntica o similar a las cadenas de ácido graso en un triacilglicérido original (cuando los triacilglicéridos se encuentran en las materias primas) o una parafina parcialmente craqueada, olefina o ácido carboxílico que no presenta demasiados átomos de carbono en la cadena de carbono primaria que sean susceptibles de un componente de mezcla del destilado medio.

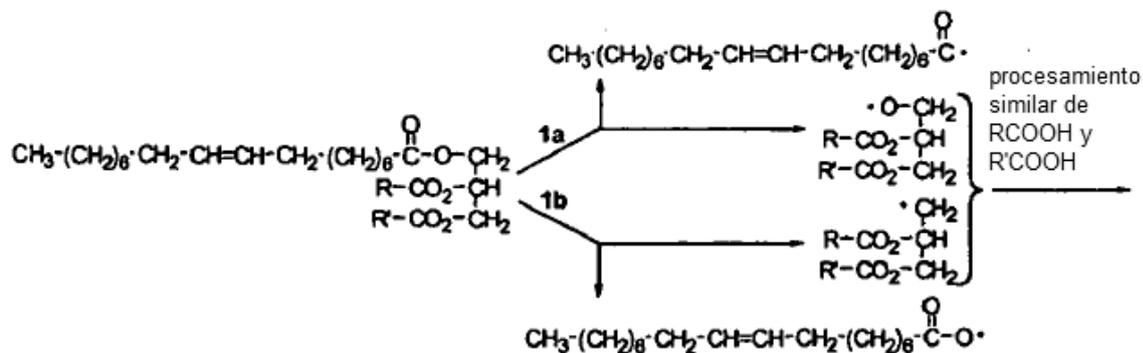
25 No se ha identificado invención o trabajo publicado previo que describa el uso de craqueo térmico y catalítico para la formación de ácidos carboxílicos de cadena corta y/o ésteres. Por tanto hay una necesidad de desarrollar un procedimiento que permita que un aceite de cultivos, lípido generado biológicamente, o materia prima de aceite de grasa animal sea transformado en estos productos químicos importantes y valiosos. La invención actual usa técnicas de separación acopladas con técnicas que craqueo térmico/catalítico con el fin de desarrollar productos químicos basados en aceite de cultivos, lípido generado biológicamente, o basados en grasa animal que puedan reemplazar productos químicos comercialmente disponibles generados a partir de otras fuentes de materias primas.

30 La presente invención se dirige a la producción y purificación de ácidos carboxílicos de cadena corta C2 a C16 con conversión subsiguiente potencialmente en ésteres carboxílicos de cadena corta a partir de aceites de plantas, lípidos generados biológicamente o grasas animales. De forma específica las materias primas son compuestos de triacilglicérido. Esta invención proporciona un medio para producir estos productos químicos valiosos y necesarios a partir de nuevas materias primas, no usadas en la actualidad en su producción. Las modificaciones químicas, basadas en el uso de técnicas de craqueo y de separación, se diseñan para producir productos químicos de ácidos carboxílicos de cadena corta de calidad comercial que puedan reemplazar directamente productos químicos comparables generados de otras fuentes de materias primas.

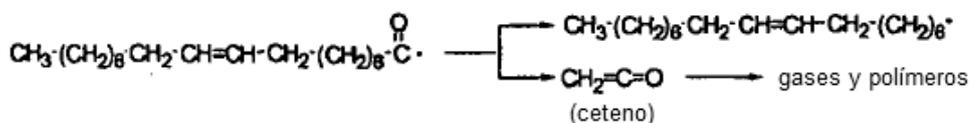
40 La investigación en relación al craqueo térmico y catalítico de triacilglicéridos (triacilglicéridos individuales y aceites vegetales) ha tenido lugar de forma esporádica en las últimas décadas. A partir de estos trabajos se ha identificado un conjunto de reacciones orgánicas que tienen lugar durante el craqueo térmico/catalítico de triacilglicéridos. Estas reacciones se ilustran en la tabla 1 siguiente.

45 Tabla 1

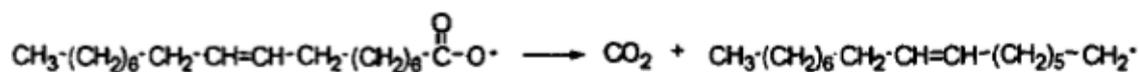
1. Termólisis del enlace éster del TG



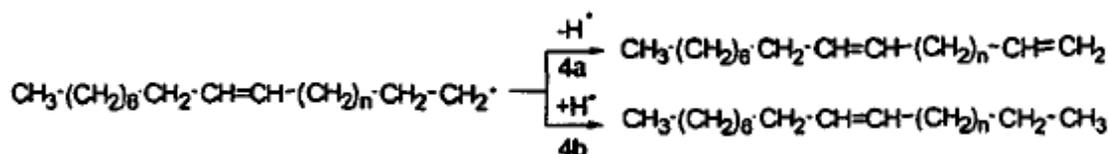
2. Decetenización (continuación de la reacción 1a)



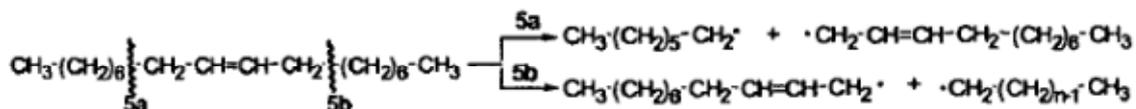
3. Descarboxilación (continuación de la reacción 1a)



4. Estabilización de radicales

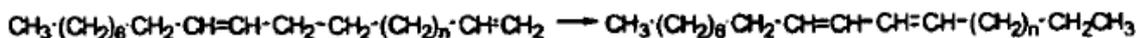


5. Craqueo de hidrocarburos insaturados (mostrado para la posición alilo predominante)



6. Isomerización

6a. Movimiento del enlace doble

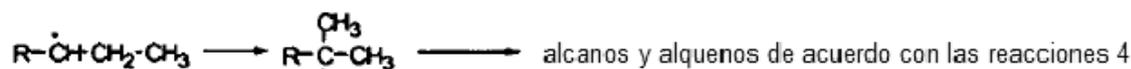


6b. Formación de radicales más estables

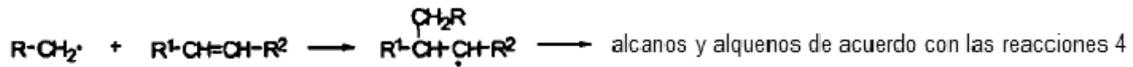


7. Formación de radicales modificados

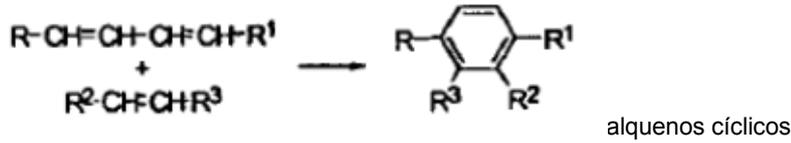
7a. Isomerización directa para formar radicales más estables



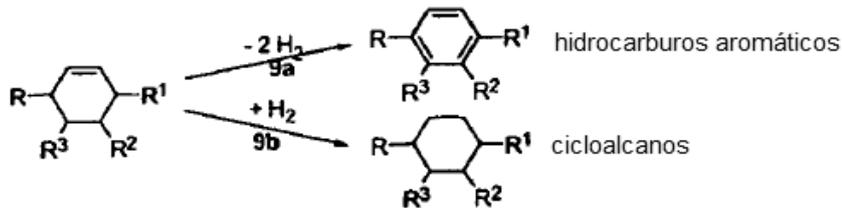
7b. Reacciones de radicales con enlaces dobles



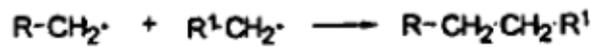
8. Reacción de Diels-Alder



9. Deshidrogenación e hidrogenación

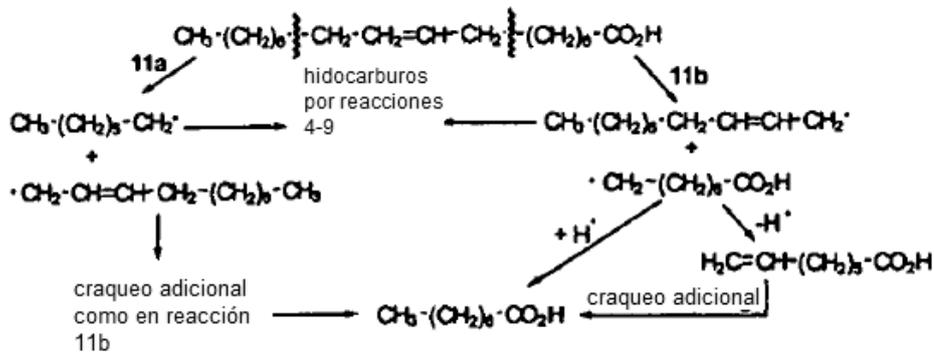


10. Terminación



Reacciones previamente desconocidas y no comunes

11. Craqueo de ácido graso



La composición química de los craqueados generados, obtenidos de forma típica a partir de aceite vegetal fresco o usado, se describe en una pluralidad de estudios. Las rutas de proceso generalmente conocidas se representan de forma esquematiza a continuación en la tabla 2.

Tabla 2

Condiciones de craqueo	Ruta 1 ^a (aceite de piqui) 300° C catalizada % (en p/p)	Ruta 2 ^b (aceite de colza) 450° C catalizado % (en p/p)	Ruta 3 ^c (aceite de cártamo, alto contenido en ácido oleico) 300-360° no catalizado % (en p/p)
Productos			
Alcanos C ₃ -C ₅	0		
Alcanos C ₆ -C ₁₀	14,2		Algunos (C ₆ -C ₉)
Alcanos C ₁₁ -C ₁₆	25,3		Mayor parte (C ₁₅ -C ₁₈)
Alcanos C ₁₇ -C ₂₄	2,4		

(continuación)

Total alcanos lineales	41,09		Mayor parte
Total alcanos ramificados	2,6		
Total alcanos identificados	44,5		37,5
Olefinas C ₃ -C ₅	12,0		
Olefinas C ₁₁ -C ₁₆	14,3		
Olefinas C ₁₇ -C ₂₄	0		
Dienos	0		8,1
Total olefinas lineales	26,3		Mayor parte
Total olefinas ramificadas	1,3		
Total olefinas identificadas	27,6		22*
Total hidrocarburos alifáticos identificados	72,1	7,2	> 57,5*
Total BTEX	0	28,1	Abundante
Otros compuestos aromáticos identificados	0	10,3	
Total compuestos aromáticos identificados	0	38,4	2,2
Furanos y cetonas		8,8	
Alcoholes y cetonas		5,8	
Ácidos grasos C ₂ -C ₃	0		Trazas
Ácidos grasos C ₄ -C ₉	0		Algunos (C ₇ -C ₉)
Ácidos grasos C ₁₀ -C ₁₁	0		Trazas excepto para C ₁₀
Ácidos grasos C ₁₆	0		Mayor parte (ácidos TG)
Total ácidos grasos identificados	0		11,5
Ácidos (no especificados) y ésteres		2,2	
Total	72,1	62,9	81,4

Donde

^a Ruta 1 es craqueo catalítico a baja temperatura: Alencar, 1983; a 300° C;^b Ruta 2 es craqueo catalítico a alta temperatura: Katikaneni, 1995; a 450° C;^c Ruta 3 es craqueo no catalítico a baja temperatura: Schwab, 1988; a 300-360° C;

* Un 9,7-10,1% adicional se indica como "insaturados no resueltos".

5

De forma sorprendente se descubrieron condiciones que permiten la generación de concentraciones comercialmente viables de ácidos carboxílicos de cadena corta. Cuando se purifica para eliminar productos finales ligeros, productos finales pesados, y material no reaccionado, el destilado medio resultante contiene 5% o más de ácidos carboxílicos de cadena corta, preferiblemente 20% o más de ácidos carboxílicos de cadena corta, más preferiblemente 30% o más de ácidos carboxílicos de cadena corta, y lo más preferiblemente 60% o más de ácidos carboxílicos de cadena corta. La presente invención usa técnicas de craqueo térmico o catalítico conocidas en la técnica acopladas con técnicas de separación tales como destilación, filtración, extracción con disolvente, y técnicas relacionadas, para el

fin específico de producir ácidos carboxílicos de cadena corta de calidad comercial a partir de biomasa. Previamente estos mismos ácidos carboxílicos de cadena corta fueron producidos a partir de fuentes distintas de la biomasa.

- Se ha descubierto adicionalmente que hay una ventaja económica para procesar adicionalmente algo o todos los ácidos carboxílicos de cadena corta purificados o una mezcla de los mismos con el fin de producir ésteres de ácido carboxílico de cadena corta. Este aspecto de la invención usa reacciones de esterificación con uno o más alcoholes, estas reacciones son conocidas en la técnica, están acopladas con técnicas de separación tales como destilación, filtración, extracción con disolvente y técnicas relacionadas, para el fin específico de producir ésteres de ácidos carboxílicos de cadena corta de calidad comercial que se deriven de la biomasa. Los ésteres de ácidos carboxílicos de cadena corta que se pueden producir con este procedimiento varían de 2 a 16 átomos de carbono en longitud.
- El material de partida para este nuevo procedimiento es cualquier triacilglicérido, ácido graso libre u otro ácido carboxílico que represente un grupo de compuestos químicos que se puedan encontrar en plantas o aceites de plantas o ácidos grasos de cadena media (C10-C14) y más larga (más de C16) que se sintetizan de forma natural y se encuentra en la biomasa tales como algas, grasas animales, o materiales modificados. Los triacilglicéridos en aceites de plantas contienen por lo general tres ácidos grasos (carboxílicos sintetizados naturalmente) de cadena media (C10-C14) y/o larga (más de C16) conectados por un grupo glicerol. Estos ácidos grasos de cadena media y/o larga se pueden purificar, separar y modificar químicamente para uso como una fuente alimentaria o materia prima química o como un potencial combustible para transporte. Las plantas y aceites de planta incluyen, pero sin limitarse a estas, lino, haba de soja, cártamo, girasol, sésamo, colza, semilla de colza, jatrofa, onagra, amapola, camelina, crambe, oliva, coco, palma, algodón, maíz, haba de soja, jojoba, carraspique, tomate y nueces. Las composiciones de algunos de los principales aceites de cultivos comercialmente disponibles se indican en la tabla 3.

Tabla 3

Cultivo		% Poliinsaturado			% Mono	% Saturado		
Nombre	% Lípido	18:3	18:2	22:1	18:1	18:0	16:0	Total
Maíz	4	-	59	-	24	17	-	17
Crambe	26-38	5	9	55-60	17	-	-	3
Lino	35	58	14		19	4	5	9
Haba de soja	20	0,5	50	-	26	3	12	15
Haba de soja de medio contenido en oleico	20	-	28	-	60	4	9	13
Cártamo	59	-	75	-	13	12	-	12
Girasol	47	-	74	-	23	3-4	7	10-11
Girasol NuSun	45-50	-	15-35	-	50-75	3-4	4-5	7-9
Girasol de alto contenido en oleico	45-50	-	7	-	83	4	5	9
Onagra	17	-	81	-	11	2	6	8
Sésamo	49,1	-	45	-	42	13	-	13
Colza	30-35	8	22	1	64	3	1	4
Semilla de colza	30-35	8	22	30-45	19	4	1	5
Oliva	20	-	8	-	75	16	-	16
Coco	35	-	3	-	6	-	91	91
Palma	35	-	2	-	13	-	85	85
Camelina	31	31,2	23,1	2,8	16,8	3,0	7,8	10,8

Ácidos grasos típicos contenidos en aceites de cultivos incluyen ácidos grasos saturados e insaturados. Ácidos grasos saturados no contienen enlaces doble u otros grupos funcionales. Ácidos grasos insaturados contienen dos o más átomos de carbono que presentan un enlace doble carbono-carbono. Ácidos saturados incluyen esteárico (C18; 18:0), palmítico (C16; 16:0), mirístico (C14; 14:0), y láurico (C12; 12:0). Ácidos insaturados incluyen aquellos tales como linoléico (cis, cis, cis C18; 18:3), linoleico (cis, cis C18; 18:2), oleico (cis C18; 18:1), hexadecanoico (cis, cis C16; 16:2), palmitoleico (cis C16; 16:1), y miristoleico (cis C14; 14:1).

Se sabe que el craqueo térmico y catalítico de ácidos grasos (carboxílicos sintetizados de forma natural) de cadena media (C10-C14) y/o larga (más de C16), acoplada con técnicas de separación y purificación, puede producir una mezcla de productos químicos adecuados para uso como un combustible o una mezcla combustible, lo más específicamente como componentes en combustibles diésel, queroseno, combustibles para turbina de aviación y gasolinas para motores. Un ejemplo de un procedimiento para la derivación de combustible de biomasa se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 11/824.644 (Seames), la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 11/824.644 describe un procedimiento para la producción de un combustible a partir de biomasa con un punto de turbidez por debajo de -10° C. La presente invención describe un procedimiento que puede producir ácidos carboxílicos de cadena corta y ésteres de ácido carboxílico mientras que también se produce materiales adecuados para uso como combustibles o mezclas combustibles. La producción combinada de ácidos carboxílicos de cadena corta y ésteres de ácido con combustible y productos combustibles ofrece la capacidad de producir no uno sino dos productos beneficiosos usando un conjunto de parámetros de craqueo.

En el proceso de craqueo se usa energía para romper los enlaces de carbono-carbono. Una vez rotos, cada átomo de carbono queda con un electrón único y radicales libres. Las reacciones de los radicales libres pueden conducir a los diversos productos ilustrados en la tabla 1. La ruptura de moléculas orgánicas grandes en pequeñas, y más usualmente, moléculas puede conseguirse con uso de altas presiones y/o temperaturas con un catalizador (craqueo catalítico) o sin él (craqueo térmico). La investigación previa han mostrado que ácidos grasos (carboxílicos sintetizados de forma natural) de cadena media (C10-C14) y larga (más de C16) son compatibles para los procesos de craqueo, usando bien craqueo térmico o bien catalítico. Estas técnicas se han usado en invenciones y estudios previos para modificar la composición química de aceites de cultivos o biodiesel. Sin embargo no se han usado para producir ácidos carboxílicos de cadena corta y/o ésteres de calidad comercial.

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de bloques simplificado de una realización del procedimiento de producción de ácido carboxílico de cadena corta. Biomasa (que incluye materias primas de aceites de cultivos, lípidos y de grasa animal) 10 se produce mediante procedimientos no disponibles o que se pueden descubrir en el futuro. La biomasa 10 se puede precalentar o alimentar directamente a un reactor de craqueo para la etapa 12 de craqueo térmico. Mediante la variación del tiempo, temperatura, y presión bajo la cual una materia prima particular se mantiene en condiciones de craqueo, se pueden controlar el grado deseado de craqueo (conversión). La temperatura y el tiempo (tiempo de residencia) son las variables de proceso más importantes con la presión jugando un papel secundario. Los productos del proceso de craqueo dependen de las condiciones de craqueo y la composición original de biomasa 10 y el ambiente gaseoso presentes en el reactor de craqueo. Por lo general la biomasa 10 se calienta a una temperatura que varía de 100° C a 600° C a presiones que varían de condiciones de vacío a 20,4 MPa en el reactor de craqueo durante tiempos de residencia que varían de uno a 180 minutos. El intervalo de temperatura del presente procedimiento es de 390° C a 440° C. Las condiciones de craqueo son variadas en base a análisis químicos detallados con el fin de producir la mezcla óptima de ácidos carboxílicos de cadena corta y componentes combustibles.

Se puede usar un catalizador para mejorar el rendimiento de productos deseados, reducir la formación de productos no deseados o aumentar la eficiencia de la reacción de craqueo debido a la baja presión, temperatura o requerimientos de tiempo de residencia. Los catalizadores incluyen, pero sin limitarse a estos, zeolitas, carbono y metales raros tales como paladio, niobio, molibdeno, platino, titanio, aluminio, cobalto, oro y mezclas de los mismos.

La salida del craqueo se somete a una variedad de etapas de procesamiento y purificación 14 en función del material generado. La salida del reactor de craqueo depende del diseño de reactor específico usado. Los siguientes son ejemplos de tipos de reactor conocidos por los especialistas en la técnica: discontinuo, flujo continuo, flujo por lecho fijo, y lecho fluidizado. El material generado en el reactor de craqueo se puede definir en general como productos finales ligeros 16, materiales de partida no reaccionados (reciclables) 18, materiales residuales o residuo (alquitranes) 20, y destilados medios 22.

Productos finales ligeros 16 son materiales en fase vapor no reaccionados que se añadieron al reactor para manipular la reacción de craqueo, tales como hidrógeno, nitrógeno, o vapor de agua, además de productos químicos orgánicos de pequeño peso molecular e hidrocarburos generados en el reactor de craqueo. Los productos químicos orgánicos de pequeño peso molecular e hidrocarburos, tales como metano, metanol, etano, etanol, n-pentano, i-pentano, penteno, pentanol, n-butano, i-butano, butanol, butano, éster metílico, éster etílico, etc., presentan propiedades químicas y físicas que no son deseables (tales como ser demasiado volátiles) cuando están presentes en concentraciones sustanciales de extractos de ácido carboxílico de cadena corta o componentes combustibles de destilado medio. Productos finales ligeros se separan del otro material que sale del reactor mediante separación en fase gas-líquida, destilación, condensación u otros procesos en la etapa de purificación 14.

5 Materiales de partida 18 no reaccionados son productos químicos que entran al reactor de craqueo pero que no se transforman en compuestos químicos con cadenas de carbono más cortas de C16. Estos materiales presentan algunas propiedades químicas y físicas que son indeseables en los productos combustibles. Los materiales de partida no reaccionados se separan de los componentes de destilado medio por destilación u otras técnicas de separación en la etapa de purificación 14. Los materiales de partida 18 no reaccionados o no craqueados se pueden retornar al reactor de craqueo, alimentarse a un segundo reactor de craqueo o usarse para algunos otros fines.

10 El material residual o alquitranes residuo 20 son productos químicos producidos durante las reacciones de craqueo que presentan un peso molecular mayor, menor volatilidad y/o menor valor de calentamiento de lo que es deseable en el destilado medio 22. Algunos de los componentes residuales 20 se pueden separar del destilado medio 22 junto con materiales de partida 18 no reaccionados y procesarse con estos materiales de partida 18 no reaccionados. Otros componentes de residuo 20, de forma típica aquellos de mayor peso molecular, estarán en la forma de material sólido (a temperatura ambiente) tras la reacción de craqueo. Estos compuestos son conocidos de forma típica como "alquitranes". Los alquitranes 20 pueden contener compuestos químicos valiosos, tales como combustible de caldera u otros subproductos que se pueden extraer del material residual 20 por diversos procedimientos incluyendo la extracción con disolvente, destilación, etc. o pueden contener productos químicos que se pueden transformar por reacciones químicas en compuestos químicos de valor. En función del diseño del reactor de craqueo los alquitranes 20 pueden no ser susceptibles de posterior procesamiento. Tales alquitranes 20 se pueden oxidar, quemar o eliminar de otra forma del reactor de craqueo o catalizadores de craqueo mediante procedimientos conocidos en la técnica.

20 Los componentes 22 del destilado medio son compuestos de ácido carboxílico de cadena corta generados en el reactor de craqueo así como también aquellas porciones del material restante que contribuyen a las propiedades químicas y físicas deseables del producto combustible o productos en mezcla combustibles.

25 Se eliminan ácidos carboxílicos de cadena corta 28 del destilado medio 22 usando uno o más procedimientos (etapa 24) incluyendo extracción con disolvente, destilación, etc. Se ilustra una realización de tal procedimiento en la FIG. 2. El destilado medio 22 entra a una columna de extracción de ácido graso de cadena corta (SCFA) en la etapa 30. El disolvente, tal como una solución acuosa al 40% de trimetilamina, agua caliente o NaHO acuoso, se libera a la columna de extracción. El disolvente absorbe ácidos grasos de cadena corta cuando pasa a través de la columna, lo que genera un disolvente rico en SCFA mientras que otros componentes (por ejemplo, componentes de biocombustible 26) quedan en una fase líquida a parte y se eliminan de la columna por separado. Se separan del disolvente ácidos grasos de cadena corta 28 mixtos. El disolvente se puede regenerar luego (etapa 32) y liberar de nuevo a la columna de extracción.

35 Una vez que los ácidos (grasos) carboxílicos de cadena corta 28 se aíslan del destilado medio 22, estos se pueden procesar y purificar posteriormente. Etapas de purificación adicionales producen corrientes de producto que contienen principalmente componentes simples o grupos específicos de ácidos carboxílicos de cadena corta 28. Se muestra en la FIG. 3 una realización de un esquema de purificación típico. Se separan ácidos grasos ligeros (C5 y más cortos) y ácidos grasos pesados (C6 a C16) de ácidos grasos de cadena corta 28 mixtos mediante separador de SCFA mixto 34. Los ácidos grasos separados se separan luego usando columnas de destilación para extraer ácidos grasos de longitudes de cadena de carbono determinada. Por ejemplo, los ácidos grasos de cadena corta ligeros se liberan a una serie de columnas de destilación. El ácido acético se aísla en la columna de ácido acético 36, ácido propanoico se aísla en la columna de ácido propanoico 38, ácido butírico se aísla en la columna de ácido butírico 40 y ácido valérico se aísla en la columna de ácido valérico 42. Los ácidos grasos de cadena corta menos volátiles (pesados) se aíslan de una forma similar usando la columna de ácido hexanoico 44, columna de ácido heptanoico 46 y separador de SCFA pesado 48 (para ácidos grasos que presentan ocho o más átomos de carbono en la cadena de carbono). El proceso de purificación seleccionado depende la técnica usada para aislar ácidos carboxílicos de cadena corta 28 de los componentes combustibles del destilado medio 22.

50 Ácidos carboxílicos de cadena corta 28 individuales o mezclas de los mismos producidos en este procedimiento se pueden procesar en ésteres de ácido carboxílico de cadena corta mediante reacción del ácido carboxílico de cadena corta con uno o más alcoholes. El material no reaccionado y/o el material subproducto se eliminan luego de los ésteres de ácido carboxílico de cadena corta producto para obtener ésteres de ácido carboxílico de cadena corta de calidad comercial.

55 En una realización de la invención, se calienta un aceite de cultivo con triacilglicérido, lípido generado biológicamente, aceite de grasa animal o un derivado transesterificado de cualquiera de estos aceites (biomasa 10) a una temperatura que varía de 300° C a 500° C, en un reactor de craqueo, a presiones que varían de condiciones de vacío a 20,4 MPa, en presencia de un ambiente gaseoso que puede contener un gas inerte tal como nitrógeno, vapor de agua, hidrógeno, una mezcla de productos químicos orgánicos en fase vapor o cualquier otra sustancia gaseosa, con tiempos de residencia que varían de uno a 180 minutos para afectar a las reacciones de craqueo de modo que cambian la composición química de los contenidos del reactor de craqueo. El vapor que abandona el reactor de craqueo (craqueado) se somete a procesamiento aguas abajo que puede incluir enfriamiento y condensación parcial, separación vapor/líquido, extracción de productos químicos subproducto mediante extracción con disolvente u otra manipulación apropiada química/física, reacción in situ, destilación o separación instantánea para producir un combustible de transporte aceptable, tal como combustible para turbina de aviación o combustible

diésel. El líquido y sólidos que abandonan el reactor (residuo) se someten a procesamiento aguas abajo que puede incluir enfriamiento o calentamiento, separación líquido/sólido, separación vapor/líquido, separación vapor/sólido, extracción de productos químicos subproducto mediante extracción con disolvente u otra manipulación apropiada química/física para producir un subproducto o subproductos combustibles aceptables. El material 22 no reaccionado o parcialmente reaccionado separado del craqueo o del residuo puede reciclarse al reactor de craqueo, enviarse a reactores de craqueo adicionales o usarse en otros procesos.

Ejemplo 1: producción de ácido graso de cadena corta a partir de aceite de haba de soja

Se usó un sistema de reactor de craqueo continuo de dos litros por hora como el reactor de craqueo. Se aplicó el craqueo térmico en condiciones de vacío a aceite de haba de soja. La salida del reactor de craqueo (craqueados) se analizó y luego se procesó adicionalmente. Se eliminaron los hidrocarburos ligeros en una columna de destilación empaquetada, y se eliminaron los más pesados usando una segunda columna de destilación empaquetada. Esto produjo un líquido destilado medio que contiene un alto porcentaje de ácidos carboxílicos de cadena corta. El destilado medio se mezcló luego con una cantidad igual de agua purificada a temperatura ambiente y se separaron luego las fases de aceite y agua. Esta etapa eliminó la mayor parte de los ácidos grasos C2-C4. El aceite de esta extracción se mezcló luego con una cantidad igual de NaOH 1M en agua purificada y se separaron luego las fases de aceite y acuosa. La tabla 4 resume los resultados de las extracciones de ácido graso de cadena corta con agua y NaOH. Las cantidades de ácidos grasos de cadena corta (SCFA) extraídas se representan en % (p/p) de destilado medio 18.

Tabla 4

Longitud de cadena de carbono FA	SCFA en el destilado		SCFA extraído con agua		SCFA extraído con NaOH	
	% medio (p/p)	SD	% medio (p/p)	SD	% medio (p/p)	SD
2	2,84	0,13	2,84		2,84	
3	3,32	0,19	3,32		3,32	
4	1,33	0,03	1,05	0,01	1,30	
5	1,64	0,03	0,51	0,03	1,49	0,01
6	2,14	0,05	0,05	0,06	1,88	0,04
7	3,06	0,06			1,88	0,13
8	2,66	0,05			0,41	0,14
9	2,55	0,03				
10	2,70	0,08				
11	0,31	0,01				
16	0,04	0,001				

Ejemplo 2: producción de ácido graso de cadena corta a partir de aceite de haba de soja usando amina acuosa

Como en el ejemplo 1, se produce un destilado medio 18 que contiene un alto porcentaje de ácidos carboxílicos de cadena corta a partir de aceite de haba de soja. Se mezcla luego el destilado medio 18 en un embudo de separación con una solución acuosa al 25% (p/p) de trimetilamina a temperatura ambiente. La cantidad de la solución de amina acuosa añadida fue tal que estaban presentes 0,002 moles de trimetilamina por cada gramo de destilado medio 18. Las fases acuosa y orgánica se separaron luego y se midió el número de ácido del destilado medio 18 de acuerdo con el procedimiento de ASTM D3242. La FIG. 4 ilustra los resultados de la extracción de ácido graso de cadena corta con amina acuosa. Como se muestra el número de ácido del destilado medio 18 tras extracción cae a cerca de cero, lo que indica que virtualmente todos los ácidos grasos fueron extraídos a la fase acuosa.

Usando los datos recabados de estos experimentos se generó un modelo de simulación ASPEN Plus para una serie de columnas destilación para separar y purificar los ácidos carboxílicos de cadena corta en base a su volatilidad. Los resultados de la simulación se ilustran en la FIG. 5. Se libera una mezcla de ácidos grasos (carboxílicos) mediante la bomba P100 a través del intercambiador de calor HX a la columna de destilación T100. Ácidos grasos que presentan dos a cinco átomos de carbono en la cadena de carbono se separan de la mezcla y se envía a la columna de

destilación T200. Ácidos grasos que presentan dos o tres átomos de carbono se separan y se envía a la columna de destilación T300. La columna de destilación T300 separa el ácido graso de dos carbonos (ácido acético) del ácido graso de tres carbonos (ácido propanoico). Igualmente, ácidos grasos que presentan cuatro o cinco átomos de carbono se envían desde la columna de destilación T200 a la columna de destilación T500. La columna de destilación T500 separa el ácido graso de cuatro carbonos (ácido butírico) del ácido graso de cinco carbonos (ácido valérico). De una forma similar, la columna de destilación T800 separa ácidos grasos que presentan seis o siete átomos de carbono de aquellos de ocho o más. Ácidos grasos que presentan seis o siete átomos de carbono se envían a la columna de destilación T900 donde el ácido graso de seis carbonos (ácido hexanoico) se separa del ácido graso de siete carbonos (ácido heptanoico). Se indican rendimientos estimados en la FIG. 5 para la purificación simulada.

El procedimiento de producción de ácidos carboxílicos de cadena corta y ésteres de ácido descritos en la presente invención proporciona una herramienta útil para generar compuestos químicos de valor a partir de biomasa más que de precursores de petróleo. El procedimiento también permite la coproducción de compuestos químicos útiles en aplicaciones de combustible usando los mismos parámetros de craqueo. El aumento de eficiencia se realiza siendo capaz de generar dos conjuntos de compuestos químicos útiles usando etapas que comparten algunas de las mismas condiciones de procesamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de una mezcla de ácidos carboxílicos de cadena corta a partir de biomasa, comprendiendo el procedimiento:
- 5 añadir un aceite de biomasa que contiene un compuesto que presenta un grupo carboxilo a un vaso de reactor; calentarel aceite de biomasa en el vaso de reactor a una temperatura que varía de 390° C a 440° C durante un tiempo suficiente para craquear el aceite de biomasa; eliminar materiales no deseados, material no reaccionado, y productos finales ligeros de la biomasa craqueada; y
- 10 eliminar una mezcla que contiene al menos aproximadamente 5% de ácidos carboxílicos que presentan longitudes de cadena de carbono entre C2 y C16.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla eliminada contiene 20% o más de ácidos carboxílicos, preferiblemente contiene 30% o más de ácidos carboxílicos, más preferiblemente contiene 60% o más de ácidos carboxílicos.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la purificación de la mezcla en uno o más ácidos carboxílicos que presenta longitudes de cadena de carbono entre C2 y C16, en el que la purificación es seleccionada de un grupo que consiste en la extracción de disolvente, destilación y combinaciones de las mismas.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la mezcla purificada se hace reaccionar con un alcohol para producir uno o más ésteres de ácido carboxílico que presenta longitudes de cadena de carbono entre C2 y C16, en el que preferiblemente el alcohol es seleccionado de un grupo que consiste en metanol, etanol, propanol normal, isopropanol, butanol normal, iso-butanol, alcohol alílico y combinaciones de los mismos.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la biomasa es seleccionada del grupo que consiste en aceite de haba de soja, aceite de canola, aceite de palma, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de semilla de lino, aceite de jatrofa, aceite de semilla de algodón, aceite de cártamo, aceite de crambe, aceite de onagra, aceite de sésamo, aceite de semilla de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de coco, camelina, jojoba, carraspique, tomate y combinaciones de los mismos.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el aceite es calentado en el vaso del reactor durante un tiempo que varía de un minuto a 180 minutos.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el calentamiento en el vaso del reactor tiene lugar en un ambiente gaseoso, en el que el ambiente gaseoso incluye al menos uno de un gas inerte, nitrógeno, vapor de agua, hidrógeno o una mezcla de productos químicos orgánicos en fase vapor.
- 40 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el vaso del reactor es de un tipo seleccionado del grupo que consiste en lotes, flujo continuo, flujo por lecho empaquetado y lecho fluidizado.
- 45 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla incluye alcanos, alquenos, compuestos aromáticos, cicloparafinas o alcoholes que presentan longitudes de cadena de carbono entre C4 y C12 y ácidos carboxílicos que presentan longitudes de cadena de carbono entre C2 y C16, en el que la mezcla incluye alcanos, alquenos, compuestos aromáticos, cicloparafinas, o alcoholes que presentan longitudes de cadena de carbono entre C4 y C8 y ácidos carboxílicos que presentan longitudes de cadena de carbono entre C2 y C10.
- 50 10. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la extracción con disolvente comprende:
- poner en contacto la mezcla con un disolvente seleccionado de un grupo que consiste en agua, una solución acuosa básica, o una solución de amina acuosa;
- eliminación de uno o más de ácidos carboxílicos y el disolvente de la mezcla; y
- separación de uno o más de ácidos carboxílicos del disolvente.
- 55 11. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que los ácidos carboxílicos son recuperados del disolvente por destilación, evaporación, pervaporación, ajuste del pH u otro principio de separación físico o químico.
- 60 12. Un procedimiento de producción de ácidos carboxílicos de cadena corta y una composición de combustible que presenta un punto de turbidez bajo a partir de un aceite de biomasa que comprende un compuesto que presenta un grupo carboxilo, comprendiendo el procedimiento:
- el procedimiento de la reivindicación 1 así como también las etapas de:
- recoger fracciones del aceite de biomasa craqueado incluyendo al menos uno de los alcanos, alquenos, compuestos aromáticos, cicloparafinas o alcoholes C4 a C16;
- ácidos grasos C2 a C16;
- o ésteres metílicos de ácido graso C2 a C16; y

combinación de las fracciones recogidas de aceite de biomasa craqueada para producir una composición de combustible que presenta un punto de turbidez inferior a -10°C .

- 5 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los ácidos carboxílicos en la mezcla son ácidos carboxílicos saturados.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la mezcla contiene ácidos carboxílicos saturados seleccionados del grupo que consiste en ácido acético, ácido propanoico, ácido butírico, ácido valérico, ácido hexanoico, ácido heptanoico y combinaciones de los mismos.
- 10 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el aceite de biomasa comprende un triacilglicérido.
16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el aceite de biomasa es aceite de soja.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el aceite de biomasa se calienta en el vaso del reactor a una presión que varía de condiciones de vacío a 20,4 MPa.

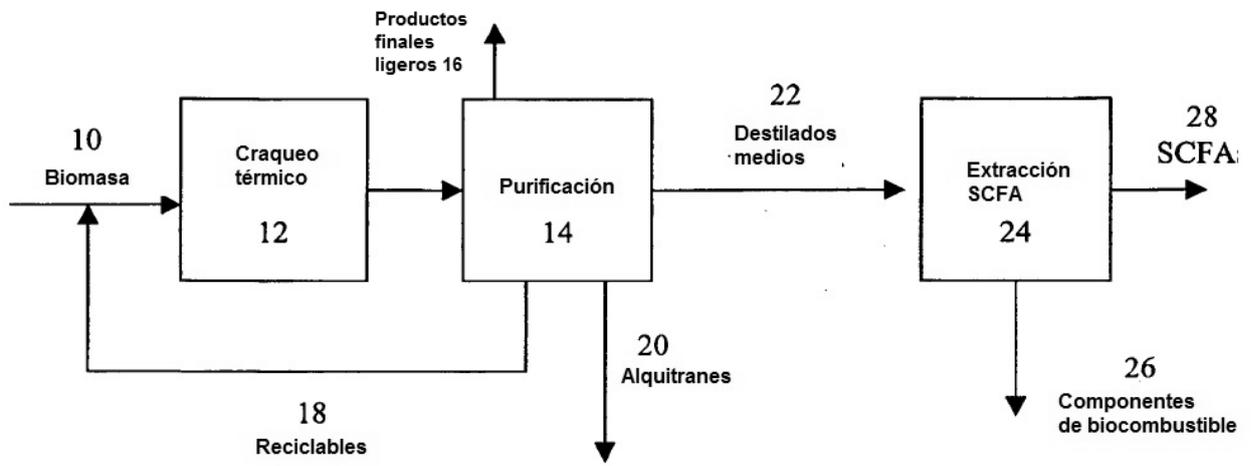


FIG. 1

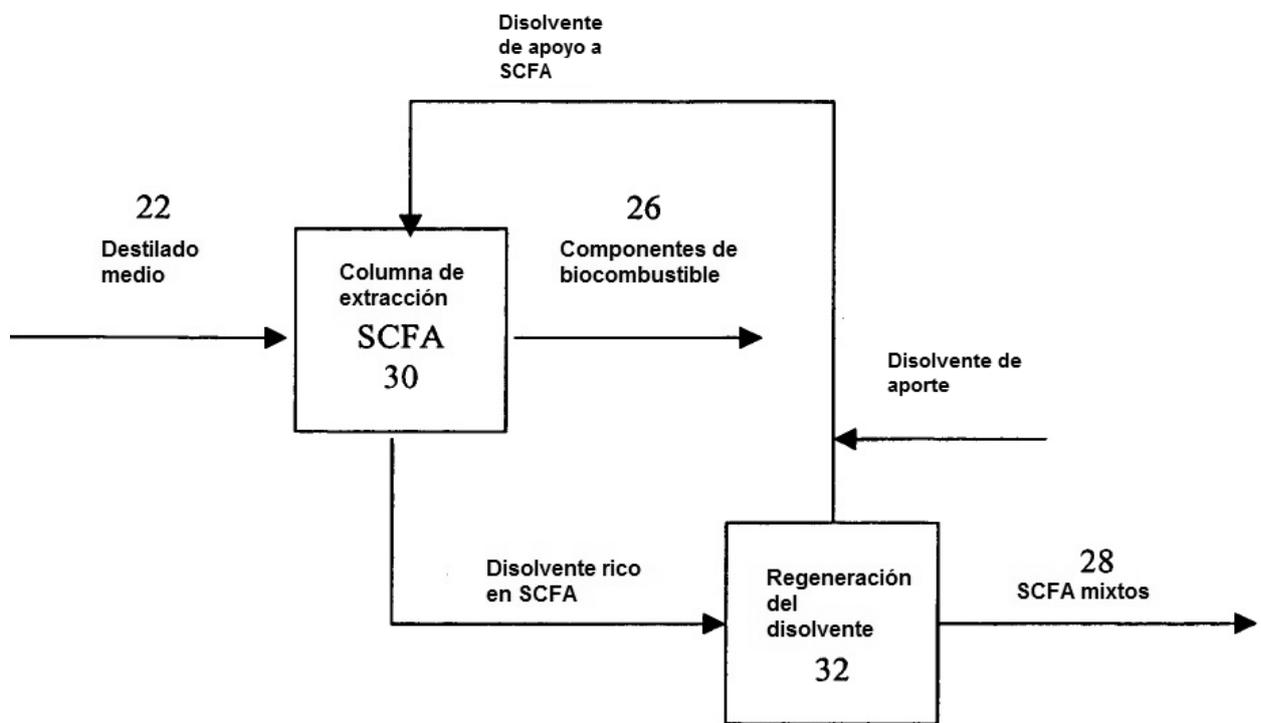


FIG. 2

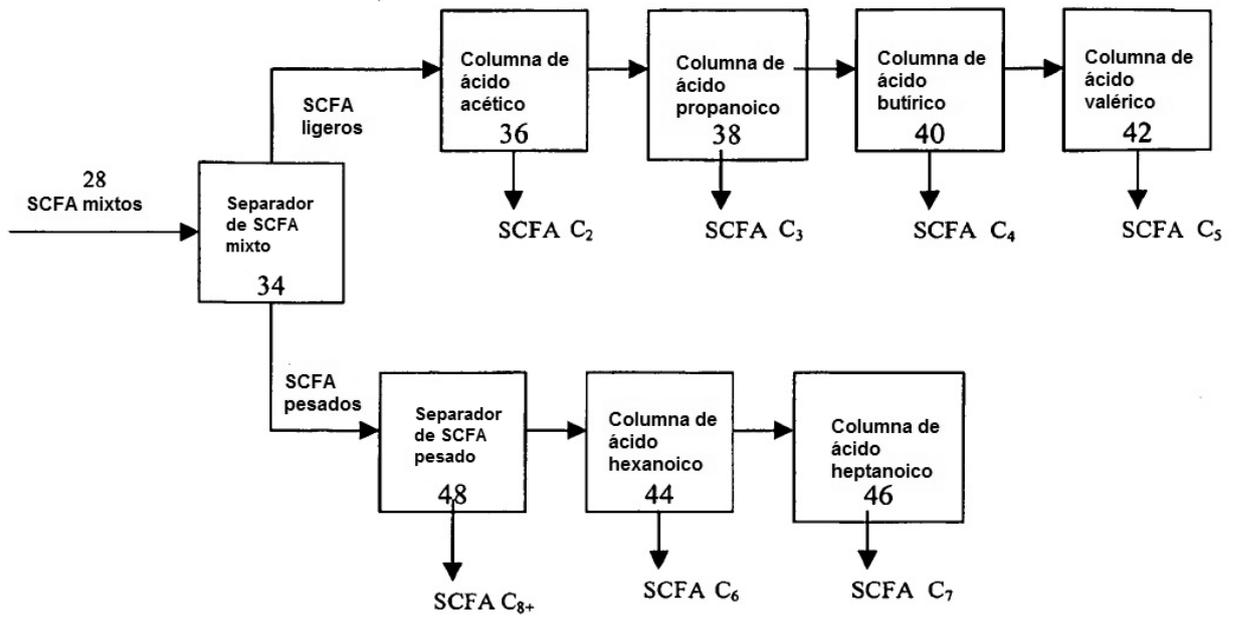


FIG. 3

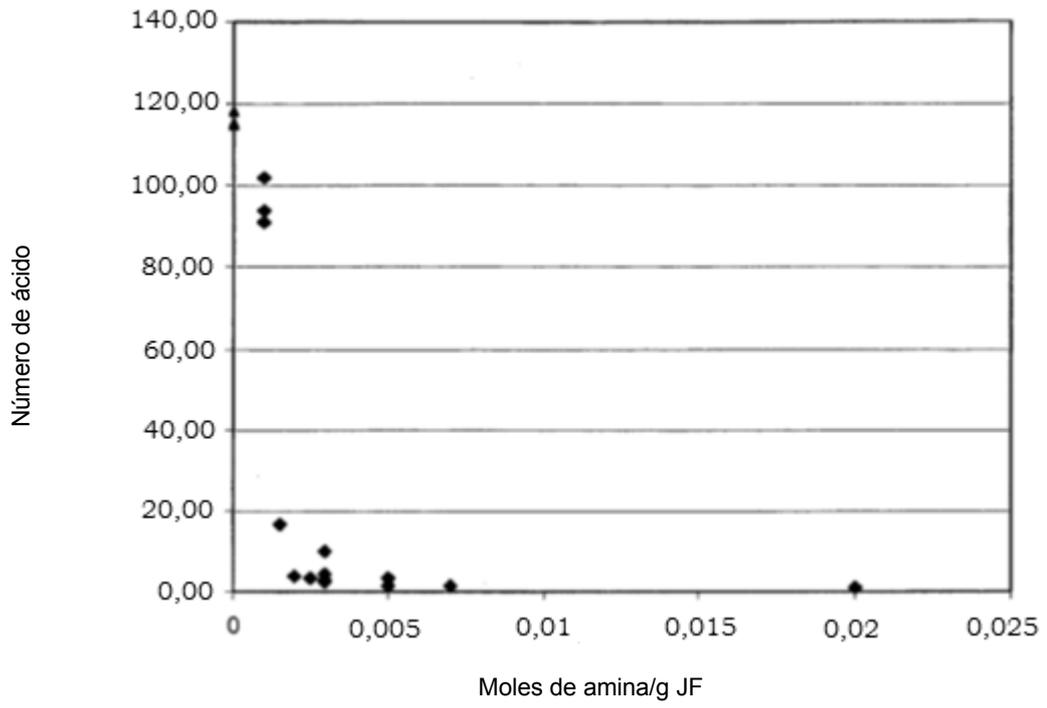


FIG. 4

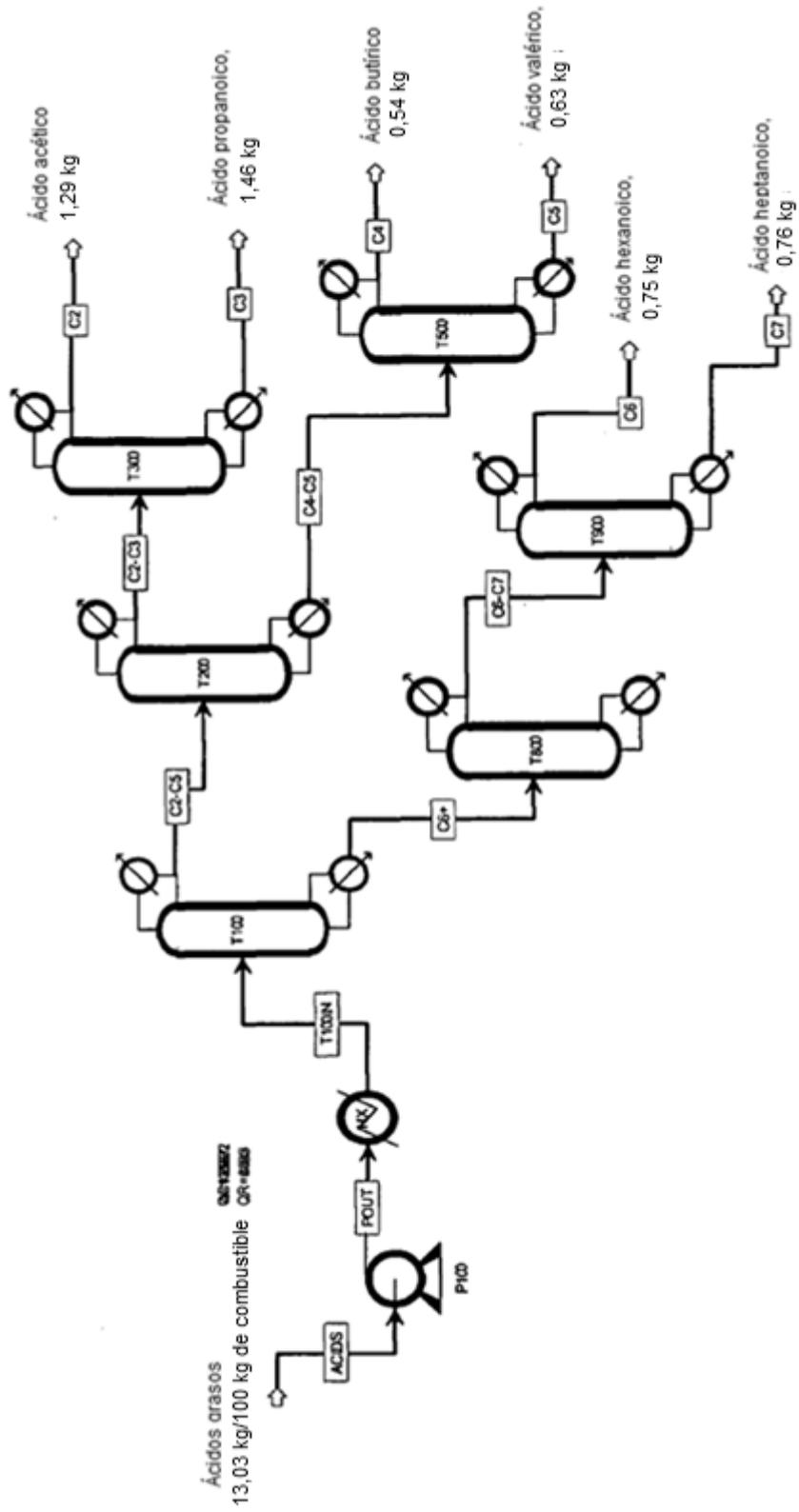


FIG. 5