(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 607 795**

(51) Int. CI.:

C12P 7/26	(2006.01)	***C10G 2/00***	(2006.01)
C12P 7/52	(2006.01)	***C10L 1/182***	(2006.01)
C07C 29/143	(2006.01)		
C07C 49/04	(2006.01)		
C07C 31/125	(2006.01)		
C10L 10/10	(2006.01)		
C10L 1/02	(2006.01)		
C10L 1/18	(2006.01)		
C07C 45/48	(2006.01)		
C10L 1/185	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2008 PCT/US2008/007368**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2008 WO08156651**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2008 E 08768411 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2635691**

(54) Título: **Producción de gasolina a partir de materias primas fermentables**

(30) Prioridad:

12.06.2007 US 934299 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2017

(73) Titular/es:

CPS BIOFUELS, INC. (100.0%)
1225 Duplin Road
Raleigh, NC 27607-3718, US

(72) Inventor/es:

BRADIN, DAVID

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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

Producción de gasolina a partir de materias primas fermentables

Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para producir un producto combustible que puede quemarse en un motor de gasolina, a partir de materias primas que consisten en, o que pueden transformarse en, fructosa, sacarosa, y/o xilosa. En particular, la invención se refiere a un método para fermentar azúcares a ácido butírico, transformar el ácido butírico en heptan-4-ona, y añadir la heptan-4-ona a gasolina convencional para su uso en motores de gasolina.

Antecedentes de la invención

En la actualidad se están llevando a cabo numerosos esfuerzos para generar combustibles renovables a partir de biomasa ("biocombustibles"). Un enfoque es generar combustible biodiésel (predominantemente ésteres etílicos o metílicos de ácidos grasos) a partir de triglicéridos. Otro enfoque es usar el glicerol para formar éteres de glicerol, que pueden añadirse a combustible biodiésel y/o diésel. Aún otro enfoque es transformar material celulósico o amiláceo en azúcares fermentables, fermentar los azúcares para formar alcohol, y añadir el alcohol a gasolina, tal como E85 (una combinación de etanol/gasolina de 85/15).

Cada uno de estos enfoques se asocia con determinadas limitaciones. Hasta la fecha, la biomasa no se ha transformado en hidrocarburos en la gama de gasolina, sólo combustible biodiésel, éteres de glicerol, etanol y butanol. Puesto que la mayoría de coches funcionan con gasolina, ésta es una gran limitación. El etanol funciona bastante bien como aditivo de la gasolina, pero la producción energética en millas por galón ("MPG") es mucho más baja para combinaciones de gasolina/alcohol que para gasolina.

Además, las levaduras tienen una capacidad limitada para usar azúcares distintos de glucosa. La glucosa es sólo uno de los azúcares disponibles a partir de la hidrólisis de almidón o a partir de la despolimerización de la celulosa o la hemicelulosa. Los residuos agrícolas, tales como rastrojo de maíz y paja de arroz, y cultivos de biomasa, tales como pasto varilla o álamos, e incluso periódicos usados, pueden transformarse en etanol. Sin embargo, una gran limitación de estos procedimientos es que estas materias primas incluyen también grandes cantidades de otros azúcares, tales como xilosa, cuya levadura no puede metabolizarse fácilmente.

LIU X *et al.*: "Butyric acid and hydrogen production by *Clostridium* tyrobutyricum ATCC 25755 and mutants", ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY, STONEHAM, MA, EE.UU, vol. 38, n.º 3-4, 1 de febrero de 2006 (01-02-2006), páginas 521-528, ISSN: 0141-0229, DOI: 10.1016/J.ENZMICTEC.2005.07.008] da a conocer una producción de ácido butírico usando la bacteria *Clostridium tyrobutyricum* ATCC 25755 modificada genéticamente partiendo de glucosa. La producción de ácido butírico se mejora durante la producción de ácido acético.

El objeto de esta invención es proporcionar un método alternativo para preparar heptan-4-ona, en el que el método parte de xilosa y/o fructosa.

Este objeto se consigue mediante el contenido de la reivindicación independiente.

Son realizaciones preferidas de la invención los contenidos de las reivindicaciones dependientes.

Para facilitar la adopción de combustibles alternativos, sería ventajoso proporcionar combustibles alternativos y aditivos de combustibles que puedan usarse en la infraestructura de energía que existe en el mundo. La presente invención proporciona tales procedimientos y combustibles alternativos y aditivos de combustibles.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para transformar biomasa en heptan-4-ona, y usar la heptan-4-ona como un combustible alternativo o aditivo de combustible.

Los azúcares representativos que pueden fermentarse incluyen sacarosa, fructosa y xilosa. Partiendo del azúcar, el procedimiento para producir heptan-4-ona comprende dos etapas principales. La primera etapa es la fermentación del azúcar a ácido butírico o (ion butirato), y la segunda etapa es la conversión de ácido butírico a heptan-4-ona, con pérdida de una molécula de agua y una molécula de dióxido de carbono, sobre un catalizador adecuado. Opcionalmente, la química puede llevarse a cabo sobre una base conjugada del ácido butírico, tal como butirato de calcio.

Los azúcares pueden derivarse de la hidrólisis de hidratos de carbono, de la despolimerización de celulosa y/o hemicelulosa u otros medios para producir azúcares. Como tales, los azúcares pueden derivarse de prácticamente cualquier material celulósico o amiláceo. Los ejemplos incluyen bagazo de azúcar de caña, pulpa de madera, serrín

y virutas de madera, papel reciclado, pasto varilla, maíz, farfollas de maíz y otros materiales vegetales. Muchos de estos materiales son materiales lignocelulósicos, que incluyen una combinación de lignina, celulosa y hemicelulosa. Debido a que la xilosa se transforma en etanol de manera ineficaz, este procedimiento puede ser complementario a la producción de etanol. Xilosa es una materia prima preferida.

Se conoce que existen varias bacterias que fermentan monosacáridos a ácido butírico, cualquiera de las cuales puede usarse. La fermentación se realiza normalmente en condiciones anaerobias, ya que las bacterias/levadura son de naturaleza anaerobia. Una manera de garantizar que no se produzca fermentación aerobia, tal como la que produciría etanol, es burbujear dióxido de azufre en el medio de fermentación. Los ejemplos de bacterias productoras de butirato incluyen *Clostridium tyrobutyricum, Clostridium butyricum, Clostridium kluyveri, Clostridium pasteurianum, Fusobacterium nucleatum, Butyrivibrio fibrisolvens* y *Eubacterium limosum.* Muchas de estas también producen subproductos, tales como ácido acético, que disminuye el rendimiento global. Por esta razón, puede preferirse usar bacterias que han sido criadas y/o modificadas genéticamente para producir menos o nada de ácido acético u otros subproductos que bacterias de tipo salvaje.

El ácido butírico, cuando se somete a las condiciones de reacción descritas en el presente documento para formar heptan-4-ona, produce un producto (heptan-4-ona) que es inmiscible con el caldo de fermentación, y por tanto, puede separarse fácilmente. Alternativamente, el ácido butírico puede extraerse del caldo de fermentación, por ejemplo, usando hexano como disolvente, y entonces hacerse reaccionar sobre un catalizador adecuado para formar la heptan-4-ona. La heptan-4-ona puede usarse como disolvente, como combustible o aditivo de combustible, que puede usarse directamente en motores de gasolina o como aditivo de combustible de alto octanaje.

Se conoce en la técnica la conversión de ácido butírico a heptan-4-ona, y se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 4.311.854.

Los materiales lignocelulósicos incluyen celulosa, hemicelulosa y una gran cantidad de lignina. La celulosa es un polímero de glucosa y la hemicelulosa es un copolímero de glucosa. Estos materiales poliméricos pueden degradarse, por ejemplo, usando degradación enzimática, para formar monosacáridos fermentables. Estos sacáridos incluyen principalmente xilosa, cualquiera o ambos de los que pueden usarse para producir heptan-4-ona. La lignina puede quemarse, y la energía del quemado de la lignina puede alimentar muchas de las operaciones, tales como destilación, reformado catalítico e isomerización, usadas en los procedimientos descritos en el presente documento. Puede generarse electricidad del quemado de la lignina. La lignina también puede transformarse en gas de síntesis, y someterse a la síntesis de Fischer-Tropsch. La síntesis de Fischer-Tropsch puede usarse para producir hidrocarburos adicionales adecuados para su uso como materias primas para producir diésel o gasolina, como se conoce en la técnica.

En una realización, los materiales lignocelulósicos se usan para producir lignina, hemicelulosa, y celulosa como fracciones separadas. Existen varios métodos conocidos para separar celulosa y hemicelulosa de lignina, tal como los usados en la industria del papel y la pulpa. Puede usarse cualquiera de éstos. La celulosa puede despolimerizarse para formar glucosa, y la hemicelulosa puede despolimerizarse para formar xilosa. La xilosa puede usarse en el procedimiento descrito en el presente documento para formar heptan-4-ona. La lignina puede transformarse en gas de síntesis, y el gas de síntesis en otros productos, tales como gasolina, diésel o combustible de reactor.

Algunas especies de algas son adecuadas de manera idónea para la producción de biodiésel debido a su alto contenido en aceite (algunas más del 50% de aceite) y sus tasas de crecimiento sumamente rápidas. El dióxido de carbono formado durante la fermentación inicial de azúcares a ácido butírico, y opcionalmente, la etapa de cetonización, puede usarse para alimentar algas, cuando las algas generan triglicéridos. Normalmente, se usa un disolvente tal como heptan-4-ona para extraer los triglicéridos de las algas. La heptan-4-ona para esta extracción puede derivarse del procedimiento descrito en el presente documento. Por tanto, el procedimiento descrito en el presente documento para producir heptan-4-ona es complementario al procedimiento para producir triglicéridos a partir de algas, en la medida en que la materia prima para las algas que crecen y el agente de extracción para los triglicéridos así formados pueden derivarse del procedimiento.

El procedimiento descrito en el presente documento proporciona también una fuente de hidrógeno, derivada de ambas etapas de fermentación. El hidrógeno producido por el procedimiento puede usarse en pilas de combustible, en un reactor de Fischer-Tropsch, como combustible, o cualquier otro uso apropiado para el hidrógeno. La gasolina, el combustible de reactor y el combustible diésel derivados de la síntesis de Fischer-Tropsch se conocen todos bien por los expertos en la técnica. El dióxido de carbono producido por el procedimiento puede atraparse mediante algas, y usarse para producir triglicéridos (que puede extraerse usando la heptan-4-ona producida por el procedimiento descrito en el presente documento). Los triglicéridos pueden usarse, por ejemplo, para producir combustible biodiésel. Por tanto, a partir de materiales lignocelulósicos, pueden producirse productos útiles en motores de gasolina, de reacción y diésel, con mucho del dióxido de carbono que se forma secuestrándose en forma de producto combustible.

Existen numerosas ventajas de este procedimiento frente a los procedimientos convencionales para transformar

materiales fermentables en etanol. Mientras que las combinaciones de gasolina/alcohol proporcionan menos millas por galón que la gasolina, el presente procedimiento proporciona hidrocarburos en la gama de gasolina, a partir de los mismos materiales de partida que los usados para formar etanol, pero que tienen una energía superior por unidad de volumen. El rendimiento global, cuando se calcula el rendimiento global de los productos, y el BTU/unidad de volumen de estos productos(es decir, etanol y heptan-4-ona), es similar al obtenido cuando se forma etanol.

Descripción detallada de la invención

La presente invención somete azúcares, tales como los derivados de biomasa, residuo de pulpa de madera, virutas de madera, productos de papel y otras fuentes de azúcares fermentables, a condiciones de fermentación anaerobia que favorecen la síntesis de ácido butírico y/o ácido isobutírico. Entonces el ácido butírico puede hacerse reaccionar catalíticamente, con escisión de dióxido de carbono y agua, para formar heptan-4-ona, que puede reducirse, si se desea, hasta heptan-4-ol, y cualquiera de estos productos (heptan-4-ona y heptan-4-ol) puede usarse directamente como gasolina, o como componentes de una composición de gasolina.

Usar los métodos descritos en el presente documento con fuentes abundantes de azúcares fermentables, puede sintetizarse suficiente gasolina para reemplazar una porción sustancial de la cantidad consumida que se deriva actualmente del petróleo crudo. Los métodos para transformar azúcares fermentables en heptan-4-ona y/o heptan-4-ol, gasolina, y/o componentes de gasolina se describen a continuación en más detalle.

I. Fuentes de azúcares fermentables

Existen muchas fuentes de azúcares fermentables. Éstas incluyen jarabe de maíz, aguas de remojo, azúcar derivado de remolacha y/o azúcar de caña, materiales celulósicos y materiales lignocelulósicos. Los materiales de lignocelulosa incluyen pasto varilla, pulpas de coníferas, pulpas de frondosas y pulpas de plantas no madereras, por ejemplo, pulpas de plantas de kenaf, lino, bagazo y arroz.

Por otro lado, los materiales lignocelulósicos deben deslignificarse primero. Los expertos en la técnica conocen bien los métodos de deslignificación, e incluyen el uso de diversos enzimas, tales como xilanasas, y agentes oxidantes tales como ozono, oxígeno, peróxido de hidrógeno, cloro y dióxido de cloro. La pulpa de madera que se ha sometido a deslignificación se define a menudo como “pulpa química.” Las pulpas químicas representativas incluyen pulpas kraft y pulpas a la sosa, que pueden ser pulpas kraft de frondosas o pulpas kraft de coníferas. La pulpa se digiere opcionalmente, o se digiere y blanquea con oxígeno, antes del tratamiento enzimático.

Las enzimas representativas para la deslignificación enzimática y para la despolimerización de hemicelulosa incluyen hemicelulasas, tales como sistemas mediadores de xilanasa, peroxidasa de manganeso y lacasa. Numerosas hemicelulasas están comercialmente, cualquiera de las cuales puede usarse. Por ejemplo, pueden usarse agentes que contienen hemicelulasa disponibles en el comercio con la marca comercial CALTAZYME, fabricado por CLARIANT CO., ECOPULP, fabricado por RHOM ENZIMA FINLAND OY, o SUMIZYME, fabricado por SHINNIHON CHEMICAL CO., y xilanasa producida por los microorganismos del género *Tricoderma,* género *Termomyces,* género *Aureobasidium,* género *Streptomyces,* género *Aspergillus,* género *Clostridium,* género *Bacillus,* género *Dermatoga,* género *Thermoascus,* género *Cardoceram* y género *Thermomonospora*. Tal hemicelulasa contribuye a intensificar la eficiencia del blanqueamiento en la etapa de tratamiento enzimático mediante descomposición y eliminación de la hemicelulosa en la pulpa química.

Para formar xilosa a partir de pulpa química, la pulpa puede someterse a un tratamiento enzimático usando hemicelulasa, y después de completarse un tratamiento de permeación usando la membrana de separación, puede recogerse la fracción no permeada resultante. En la fracción no permeada, el complejo xilooligosacárido-lignina puede concentrarse y separarse de la fracción no permeada. Puede aislarse un xilooligosacárido de un complejo de xilooligosacárido-lignina ajustando el valor de pH de la fracción no permeada a de 2 a 4 y calentando el complejo durante una cantidad apropiada de tiempo a una temperatura apropiada. Durante el procedimiento de calentamiento, el complejo de xilooligosacárido se transforma en una mezcla de mono- a decámeros de xilosa. Los di- a decámeros de xilosa se recuperan junto con el xilooligosacárido restante de la fracción no permeada calentada. El procesamiento adicional por ejemplo, con hemicelulasas, transforma los di- a decámeros de xilosa a xilosa, tal como se conoce en la técnica. La mezcla de reacción suministrada a partir del sistema de tratamiento enzimático puede filtrarse para recuperar la pulpa tratada enzimáticamente, y puede recogerse un filtrado que contiene diversos sacáridos. En algunos procedimientos, cuando se usa una pulpa kraft de frondosas, el filtrado no contiene sustancialmente ni glucosa ni arabinosa, y se obtiene xilosa cerca del 100% de los sacáridos en el filtrado.

II. Selección de bacterias para fermentar los azúcares a ácido butírico

El butirato se produce como producto final de un procedimiento de fermentación realizado únicamente por bacterias anaerobias obligadas. Los ejemplos de especies que producen butirato incluyen *Clostridium tyrobutyricum, Clostridium butyricum, Clostridium kluyveri, Clostridium pasteurianum, Fusobacterium nucleatum, Butyrivibrio fibrisolvens* y *Eubacterium limosum.*

Hay varias cepas conocidas de bacteria *Clostridium* que transforman, en condiciones anaerobias, fructosa y xilosa en ácido butírico, entre otros productos de fermentación. El ácido acético es uno de los otros productos que se producen comúnmente.

Muchos clostridia pueden formar ácido butírico como producto final de su metabolismo, el cual tiene un aroma rancio diferenciado y se asocia a menudo con este género. Se han establecido cuatro grupos nutritivos de clostridia basados en sus sustratos de crecimiento preferidos: sacarolítico, proteolítico, sacarolítico y proteolítico y los denominados especialistas. Los clostridia sacarolíticos usan hidratos de carbonos tales como xilosa, manitol, fructosa, lactosa o rafinosa como su fuente primaria de carbono y energía. Algunas especies sacarolíticas se especializan en la degradación de polímeros, tales como celulosa, quitina y pectina, a través de la secreción de exoenzimas en el entorno. Las especies proteolíticas excretan proteasas en el entorno que degradan proteínas a péptidos y aminoácidos, que después se transportan dentro de la célula. El tercer grupo de clostridia puede utilizar para su crecimiento tanto rutas proteolíticas como sacarolíticas. Los especialistas son los clostridia que se restringen a la degradación de sólo uno o algunos compuestos. Por ejemplo, *Clostridium acidiurici* crece sobre purinas tales como adenina o uridina, pero no sobre azúcares o aminoácidos, mientras que *Clostridium cochlearium* sólo puede usar para su crecimiento glutamato, glutamina e histidina. Sin embargo, como grupo, los clostridia pueden atacar una amplia variedad de sustratos y desempeñan un papel importante en la degradación de compuestos orgánicos en muchos entornos anaerobios.

Clostridium tyrobutyricum es un anaerobio que produce ácido butírico, ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono. Los investigadores han modificado mediante ingeniería las bacterias *Clostridium* que incluyen mutaciones en diversos genes necesarios para producir ácido acético, para maximizar los rendimientos de ácido butírico. Estos genes incluyen ack y pta, que codifican las enzimas AK y PTA, que están cada una de ellas implicadas en la ruta de formación del acetato. Se realizaron experimentos con genes desactivados en cepas con una sobreproducción y se publicaron los resultados (Biotechnol. Bioeng. 90:154-166 (2005).

Un ejemplo de un *Clostridium tyrobutyricum* modificado genéticamente adecuado es el *Clostridium tyrobutyricum* ATCC 25755, una bacteria acidogénica, que produce ácido butírico, ácido acético, dióxido de carbono e hidrógeno como sus productos principales de fermentación. En estas bacterias, se alteraron los genes en la ruta de formación del ácido acético en C. *tyrobutyricum* con el fin de intensificar la producción de butirato e hidrógeno. http://www.ct.ornl.gov/symposium/index_files/5abstracts/5_11.htm

Estos investigadores produjeron dos mutantes, el mutante (PPTA-Em) que carece de gen fosfotransacetilasa (*pta*) y el mutante que produce hidrógeno superior (HydEm), que pueden producir ácido butírico e hidrógeno a partir de xilosa, formándose ambos a partir de materiales lignocelulósicos. De estos dos, PPTA-Em produjo una concentración superior (>50 g/l) de ácido butírico con un rendimiento superior (>50%) que los de *Clostridium tyrobutyricum* de tipo salvaje. La xilosa es una materia prima preferida para estas bacterias, que producen rendimientos significativamente superiores de ácido butírico que de glucosa.

La capacidad de minimizar o interrumpir eficazmente la producción de ácido acético es un componente importante para la presente invención. Es decir, el ácido butírico puede someterse a condiciones de cetonización (y descarboxilación simultánea), igual que el ácido acético, dando acetona. Mientras la acetona se separa fácilmente de la heptan-4-ona, se reduce el rendimiento de heptan-4-ona. Por consiguiente, se prefieren bacterias que formen predominantemente ácido butírico (o butirato) sobre ácido acético (o acetato). Idealmente, las bacterias forman ácido butírico predominantemente sobre ácido acético (es decir, una razón de ácido butírico/ácido acético de al menos 2:1, preferiblemente 3:1, más preferiblemente 4:1 o más).

III. Condiciones de fermentación.

Idealmente, las bacterias se restringen en biorreactores de células inmovilizadas, tales como biorreactores de lecho fibroso (FBB), para llevar a cabo la fermentación. Sin embargo, puede usarse cualquier tipo de fermentador. El uso de biorreactores de células inmovilizadas ayuda a reutilizar las bacterias. El caldo de fermentación puede retirarse, conservando las bacterias. El ácido butírico en el caldo de fermentación puede extraerse, con el agente de extracción calentado sobre un catalizador de ácido de Lewis para dar 4-heptanona, o puede calentarse el caldo de fermentación con el agua eliminado, aunque se prefiere el anterior.

La decantación continua, la eliminación evaporativa o la extracción del ácido butírico permite al medio de fermentación esterilizarse continuamente y minimiza el uso de agua. La naturaleza sin interrupción del procedimiento de fermentación permite mantener las concentraciones de sustrato a niveles óptimos de manera constante y por tanto se maximiza la eficiencia de fermentación.

Las variedades mejoradas de levadura, producidas a través de técnicas de selección de clones, pueden aumentar los niveles de tolerancia de la levadura y/o bacteria a concentraciones de ácido butírico, lo cual mejorarán también la eficiencia. Dicho esto, variantes de *Clostridium* conocidas actualmente pueden producir hasta 50 g/litro de ácido butírico, que es un nivel de tolerancia bastante elevado.

IV. Conversión de ácido butírico a heptan-4-ona

El ácido butírico y/o el ácido isobutírico formados durante la fermentación pueden ser transformados catalíticamente en heptan-4-ona, con pérdida de dióxido de carbono y agua. Se conocen en la técnica catalizadores y condiciones de reacción adecuadas (véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.311.854). Algunas de éstas incluyen, calentar el ácido butírico a una temperatura de desde 300-525ºC, dependiendo del catalizador, sobre una variedad de catalizadores de ácido de Lewis, tales como cloruro de aluminio, dióxido de manganeso, óxido de cerio, óxido de lantano y similares.

Además, la "destilación seca" de butirato de calcio puede realizarse a esas temperaturas, dando 4-heptanona y carbonato de calcio. El butirato de calcio puede producirse, por ejemplo, extrayendo el caldo de fermentación con un disolvente adecuado para obtener el ácido butírico, extrayendo el disolvente con hidróxido de calcio para formar el butirato de calcio, y por ejemplo, eliminando el agua por evaporación, o añadiendo un codisolvente en el que el butirato de calcio sea insoluble, para aislar el butirato de calcio.

Además, el butirato de calcio es uno de los pocos compuestos que presenta "solubilidad inversa," en la medida en que éste precipita en agua caliente, pero se redisuelve cuando se coloca en agua fría. Por tanto, el caldo de fermentación puede tratarse con hidróxido de calcio suficiente para formar una disolución de butirato de calcio, la disolución puede calentarse para precipitar el butirato de calcio, puede aislarse el butirato de calcio y transformarse en 4-heptanona, y la disolución (menos el butirato de calcio precipitado) puede reutilizarse como un caldo de fermentación. De esta manera, se minimiza el uso de agua y el dióxido de carbono, que de otro modo se liberaría como gas, se captura en forma de carbonato de calcio que puede usarse comercialmente. El carbonato de calcio precipitado presenta usos comerciales variados, que incluyen la fabricación de papel, caucho, plásticos, vidrio, textiles, masillas, tizas, sellantes, adhesivos, pinturas, tintas, barnices, alimentos, cosmética, dentífricos, productos químicos y productos farmacéuticos.

Se proporciona una revisión de los catalizadores y las condiciones para realizar la conversión en Renz, Ketonization of Carboxilic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope, European Journal of Organic Chemistry, volumen 2005, edición 6, 979-988 (25/1/2005).

Un conjunto de condiciones adecuadas es tal como se describe a continuación:

Se llena un tubo de cuarzo de 120 cm de longitud y 28 mm de diámetro interno con 300 ml de catalizador correspondiente a un lecho de altura de aproximadamente 80 cm. El catalizador consiste en el 2% en peso de lantano en forma de trióxido de dilantano sobre bolas de alúmina de tipo Pechiney A (de 2 a 4 mm de diámetro). Una capa de 30 cm de anillos Raschig (4 mm de diámetro) funcionando como zona de evaporación se dispone por encima del catalizador. Se calienta el tubo hasta una temperatura de alrededor de 350ºC, por ejemplo, en un horno eléctrico. Puede conectarse un condensador intenso que termina en un receptor con una válvula de drenaje a la salida inferior del reactor. Después de que se ha alcanzado una temperatura de alrededor de 350ºC, se introduce n-ácido butírico en la parte más alta del tubo de reacción a una velocidad controlada. Al mismo tiempo, se aumenta la temperatura hasta 450ºC. El ácido butírico se evapora en la zona de anillos Raschig, y se pone en contacto con el lecho catalítico en forma gaseosa y se hace reaccionar, con escisión de agua y dióxido de carbono, para formar la cetona correspondiente. Después de emerger del reactor, el vapor condensa en el condensador intenso dispuesto aguas abajo del reactor. Se recoge el producto líquido resultante en un receptor.

El producto de reacción se obtiene a una velocidad de 75 ml por hora correspondiente a una velocidad espacial de 0,25. Se separan la fase orgánica y la fase acuosa. La conversión es del 92% y la selectividad (basada en heptanona-4) >99%. La heptanona-4 se obtiene con una pureza del 99%.

Estas u otras condiciones pueden ampliarse a escala para producir heptan-4-ona a escala comercial.

La heptan-4-ona tiene un punto de ebullición de 145ºC, una densidad de 0,817 g/ml a 20ºC, es insoluble en agua, pero soluble en disolventes orgánicos, etanol y éteres, y tiene categoría GRAS (generalmente reconocido como seguro) (FEMA GRAS n.º. 2546). Debido a que la heptanona es GRAS y que si se desea puede usarse incluso como aromatizante en productos alimenticios, ofrece una ventaja significativa sobre otros productos combustibles, tales como la gasolina convencional, que es tóxica si se ingiere.

Si se desea, la heptan-4-ona puede transformarse en heptan-4-ol mediante hidrogenación catalítica. Aunque se conoce una variedad de condiciones de hidrogenación, un conjunto de condiciones implica usar un catalizador de níquel que contiene el 55% de Ni sobre tierra de diatomeas. La heptan-4-ona puede reducirse en un rendimiento cercano a cuantitativo en el plazo de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 150ºC y 100 bar de presión.

V. Formación de un aditivo de combustible o un producto combustible

La heptan-4-ona y/o heptan-4-ol puede usarse sola, o bien como disolvente, un combustible, o un aditivo de combustible, o bien puede combinarse con otros componentes de gasolina deseados para formar una composición

de gasolina. La composición de gasolina puede incluir diversos aditivos, tales como lubricantes, emulsionantes, agentes humectantes, densificadores, aditivos de pérdida de fluidos, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la oxidación, modificadores de la fricción, desemulsionantes, agentes antidesgaste, agentes antiespumantes, detergentes, inhibidores de óxido y similares. Otros hidrocarburos, tales como los descritos en la patente estadounidense n.º 5.096.883 y/o patente estadounidense n.º 5.189.012, pueden combinarse con el combustible, siempre que la combinación final tenga los valores de octano, fluidez, puntos de turbidez y congelación, viscosidad cinemática, punto de ignición y propiedades de toxicidad necesarios.

Los aditivos de detergentes se usan normalmente en el intervalo de concentración de 50 ppm a 300 ppm. Los ejemplos de detergentes e inhibidores de oxidación de metal incluyen las sales de metal de ácidos sulfónicos, alquilfenoles, alquilfenoles sulfurados, salicilatos de alquilo, naftenatos y ácidos mono- y dicarboxílicos solubles en aceite tales como anhídrido tetrapropilsuccínico. Frecuentemente se usan como tales detergentes, sales de metal altamente básicas o neutras tales como sulfonatos de metales alcalinotérreos altamente básicos (especialmente sales de calcio y magnesio). También es útil el sulfuro de nonilfenol. Se pueden fabricar materiales similares haciendo reaccionar un alquilfenol con dicloruro de azufre comercial. También pueden prepararse sulfuros de alquifenol adecuados haciendo reaccionar alquilfenoles con azufre elemental. También son adecuadas como detergentes las sales neutras y básicas de fenoles, conocidas generalmente como fenatos, en las que el fenol generalmente es un grupo fenólico sustituido con alquilo, donde el sustituyente es un grupo de hidrocarburo alifático que tiene aproximadamente de 4 a 400 átomos de carbono.

Algunos compuestos organometálicos, por ejemplo, organometálicos de bario, actúan como catalizadores de la combustión y pueden usarse como supresores de humo. Añadiendo estos compuestos al combustible, se pueden reducir las emisiones de humo negro que resultan de una combustión incompleta. También pueden usarse supresores de humo basados en otros metales, por ejemplo, hierro, cerio o platino.

Pueden usarse aditivos antiespumantes, tales como compuestos de organosilicona, normalmente a concentraciones de 10 ppm o menos. Los ejemplos de agentes antiespumantes incluyen polisiloxanos, tales como aceite de silicona y polidimetilsiloxano; también son adecuados polímeros de acrilato.

Pueden añadirse antioxidantes a la composición de combustible o aditivo de combustible para neutralizar o minimizar la química de degradación. Los antioxidantes adecuados incluyen, por ejemplo, fenoles impedidos y determinadas aminas, tales como fenilendiamina. Se usan normalmente en el intervalo de concentración de 10 ppm a 80 ppm. Los ejemplos de antioxidantes incluyen los descritos en la patente estadounidense n.º 5.200.101, que da a conocer determinados amina/fenol impedido, anhídrido de ácido y productos derivados de tioésteres.

Los envases de estabilizador de combustible multicomponente pueden contener un dispersante. Los dispersantes se usan normalmente en el intervalo de concentración de 15 ppm a 100 ppm.

Los ejemplos de modificadores de la fricción incluyen ésteres de ácidos grasos y amidas, ésteres de glicerol de ácidos grasos dimerizados y ésteres de succinato o sales de metal de los mismos.

Los ejemplos de agentes antidesgaste incluyen dialquilditiofosfato de zinc, difosfato lácteo de zinc e isobutileno sulfurado. Los aditivos adicionales se describen en la patente estadounidense n.º 5,898,023 de Francisco *et al.*

VI. Métodos para transformar lignina en hidrocarburos

Tal como se describió anteriormente, el uso de materiales lignocelulósicos proporciona, además de azúcares fermentables, una cantidad significativa de lignina. La lignina simplemente puede quemarse, y la energía térmica usarse para proporcionar energía para otras etapas descritas en otra parte del presente documento. La lignina también puede transformarse en energía eléctrica, por ejemplo, cuando su energía térmica se hace pasar a través de una turbina de vapor para generar electricidad.

La lignina también puede transformarse en gas de síntesis, y el gas de síntesis usarse para generar alcoholes, tales como metanol o etanol, o hidrocarburos. Los hidrocarburos pueden transformarse, usando etapas conocidas, en combustible de reactor, combustible diésel, y/o gasolina, entre otros productos. La conversión del gas de síntesis se realiza normalmente a altas temperaturas, a menudo usando “licor negro” que resulta de la deslignificación de materiales lignocelulósicos. El licor negro incluye productos químicos de desfibrado inorgánicos y lignina, entre otras sustancias. A altas temperaturas, se produce una mezcla de gas compleja que incluye principalmente monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono y metano, y los productos químicos inorgánicos pueden aislarse y reutilizarse, por ejemplo, en operaciones de desfibrado. Debido a que su contenido en azufre es relativamente alto, esta mezcla de gas puede desulfurarse antes de usarse en la síntesis de Fischer-Tropsch. Los expertos en la técnica conocen bien la síntesis de Fischer-Tropsch y por tanto no se describe aquí en detalle.

VII. Uso combinado de componentes de material lignocelulósico para producir combustible

Usando el procedimiento descrito en el presente documento, se puede tomar un material lignocelulósico, y después

de su conversión en cada una de las partes de componente, lignina, celulosa y hemicelulosa, puede producir una variedad de productos combustibles en las gamas de gasolina, combustible de reactor y diésel. Es decir, tal como se trata en el presente documento, la hemicelulosa puede despolimerizarse para formar xilosa, y la xilosa transformarse en heptan-4-ona y/o heptan-4-ol. La lignina puede transformarse, mediante la síntesis de Fischer-Tropsch, en hidrocarburos en las gamas de gasolina, combustible de reactor y diésel. La celulosa puede transformarse, por ejemplo, en etanol. Finalmente, tal como se trata a continuación en más detalle, incluso el dióxido de carbono formado durante las etapas de fermentación y Fischer-Tropsch puede reutilizarse para hacer crecer algas, produciendo dichas algas triglicéridos (que pueden usarse para formar biodiésel, o, tal como se describe en el documento PCT WO 2007/027955, transformarse en una variedad de productos en las gamas de gasolina, combustible de reactor y diésel mediante hidrólisis, descarboxilación térmica y diversas etapas aguas abajo, tales como isomerización, hidrocraqueo e hidroterminación.

VIII. Uso del procedimiento en combinación con algas para formar triglicéridos/biodiésel

En una realización separada, el dióxido de carbono producido durante las etapas de fermentación y/o de cetonización puede usarse para hacer crecer algas, idealmente las variedades de algas que producen volúmenes relativamente altos de triglicéridos (es decir, mayores del 30% en peso). Los triglicéridos pueden extraerse opcionalmente usando la heptan-4-ona o los isómeros de heptan-4-ona producidos usando el procedimiento descrito en el presente documento.

IX. Uso del hidrógeno formado durante la etapa de fermentación

Puede aislarse al menos una parte del hidrógeno formado durante la fermentación y usarse en las reacciones de hidrogenación, las pilas de combustible, la síntesis de Fischer-Tropsch, el hidrocraqueo, u otros usos para el hidrógeno, tales como se conocen en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar heptan-4-ona, que comprende las etapas de:

a) someter una disolución acuosa que consiste en xilosa y/o fructosa a condiciones de fermentación usando una levadura o una bacteria que produce, como producto de fermentación, predominantemente ácido butírico,

b) someter el ácido butírico a condiciones de catálisis adecuadas para formar heptan-4-ona, con liberación de dióxido de carbono y agua.

2. Método según la reivindicación 1, en el que la disolución acuosa que comprende xilosa y/o fructosa se obtiene a partir de una material lignocelulósico por etapas que comprende:

a) deslignificación, y

b) despolimerización de celulosa y/o hemicelulosa.

3. Método según la reivindicación 1, en el que la fuente de la xilosa y/o la fructosa comprende jarabe de maíz u otros subproductos de maíz.

4. Método según la reivindicación 1, en el que la fuente de la xilosa y/o la fructosa comprende pasto varilla o bagazo de azúcar de caña, y en el que la fuente de la xilosa y/o la fructosa comprende madera, serrín, virutas de madera, pulpa, y/o papel.

5. Método según la reivindicación 1, en el que la fuente de la xilosa y/o la fructosa se deriva del maíz.

6. Método según la reivindicación 1, en el que la bacteria se selecciona del grupo que consiste en *Clostridium tyrobutyricum*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium kluyveri*, *Clostridium pasteurianum*, *Fusobacterium nucleatum*, *Butyrivibrio fibrisolvens*, *Eubacterium limosum*, y bacterias modificadas en estas familias que se modifican genéticamente para reducir la formación de ácido acético.

7. Método según la reivindicación 1, en el que la bacteria es *Clostridium tyrobutyricum* ATCC 25755.

8. Método según la reivindicación 1, en el que la heptan-4-ona se somete además a hidrogenación catalítica para formar heptan-4-ol.

9. Método según la reivindicación 2, en el que lignina obtenida del material lignocelulósico se transforma en gas de síntesis.

10. Método según la reivindicación 9, en el que el gas de síntesis se somete a la síntesis de Fisher-Tropsch.

11. Método según la reivindicación 1, en el que el dióxido de carbono producido durante las etapas de fermentación y/o cetonización se secuestra con algas, y en el que las algas producen triglicéridos.

12. Método según la reivindicación 11, en el que se extraen los triglicéridos de las algas usando al menos una parte de la heptan-4-ona producida en el procedimiento según la reivindicación 1.

13. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador usado en la etapa b) según la reivindicación 1 consiste en el 2% en peso de lantano en forma de trióxido de dilantano sobre bolas de alúmina de tipo Pechiney A que tienen de 2 a 4 mm de diámetro.

14. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido butírico se pone en contacto con el catalizador usado en la etapa b) según la reivindicación 1 en forma gaseosa.

15. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador usado en la etapa b) según la reivindicación 1 se calienta hasta una temperatura de 350ºC.