

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 020**

51 Int. Cl.:

C07D 307/50 (2006.01)

C07C 59/185 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016 E 16204224 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3184518**

54 Título: **Producción combinada de ácido levulínico y furfural a partir de biomasa**

30 Prioridad:

23.12.2015 FI 20156010

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

27.02.2020

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)
Keilaranta 21
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

PASANEN, ANTTI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 745 020 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

Producción combinada de ácido levulínico y furfural a partir de biomasa

5 Campo de la invención

La invención generalmente se refiere a la conversión de materia prima a base de biomasa en componentes clasificables como renovables, tales como componentes de combustible renovable para vehículos. En particular, pero no exclusivamente, la invención se refiere a un proceso para la producción combinada de ácido levulínico y furfural. En particular, pero no exclusivamente, la invención se refiere a un reactor combinado de ácido levulínico y furfural.

Antecedentes de la invención

15 El ácido levulínico se ha identificado como una materia prima química adecuada que se puede procesar a partir de hexosas derivadas de la biomasa.

La publicación US2813900 desvela un proceso para la producción continua de ácido levulínico. En dicho proceso, la alimentación es biomasa de la cual se recuperaron las pentosas por primera vez, más específicamente, la alimentación es un residuo de un proceso de furfural. Dicho proceso se basa en la hidrólisis ácida, en el que los polímeros de celulosa se degradan en monómeros de hexosa en el primer reactor y la reacción de hexosas a ácido levulínico en el segundo reactor, que es una cámara alargada dispuesta horizontalmente diseñada para crear turbulencias en el flujo.

25 La publicación de patente US5608105 desvela un proceso en el que se mezclan materia prima de carbohidratos y solución de catalizador de ácido sulfúrico, y la suspensión se suministra continuamente a un reactor tubular. Este reactor funciona a una temperatura típica de 210-220 °C para hidrolizar los polisacáridos de carbohidratos en sus monómeros solubles (hexosas y pentosas). Esta reacción de hidrólisis es rápida, después de lo cual el flujo de salida del primer reactor se alimenta a un reactor de tanque agitado continuamente que funciona a una temperatura más baja (190-200 °C) con un tiempo de residencia más largo de 20 minutos. El ácido levulínico se elimina extrayendo líquido del segundo reactor. Los subproductos sólidos se eliminan de la solución de ácido levulínico en una unidad de filtro-prensa.

35 El documento US 20150080602A1 es otro ejemplo de procesos dirigidos únicamente a la recuperación de ácido levulínico. El ácido levulínico se produce en un reactor tubular, que puede combinarse con un segundo reactor, como se explica en el párrafo [0032]. La producción de furfural no interesa a los inventores de esta publicación.

40 Se han sugerido varios procesos para la producción de furfural. Cuando el objetivo es una inversión baja y bajos costes de operación, la producción puede basarse en ácidos orgánicos formados a partir de biomasa intrínsecamente por calentamiento. Tal proceso es relativamente lento y normalmente permite solo la recuperación de furfural. Para desarrollar aún más la efectividad y acelerar la conversión, se puede añadir un catalizador ácido al proceso para reemplazar o actuar junto con ácidos orgánicos naturales.

45 El proceso del documento EP2537841 A1 desvela la producción combinada de furfural y ácido levulínico. La disposición del proceso se basa en una serie de evaporaciones para separar los vapores de la biomasa suspendida, en consecuencia, requiere una serie de reactores en serie. La disposición en serie permite diferentes condiciones, es decir, temperaturas, en diferentes reactores. Las reacciones no tienen lugar en un reactor.

50 La solicitud de patente US 20120083611A1 desvela la producción de furfural a partir de biomasa sólida mediante hidrólisis catalizada por ácido gaseoso y deshidratación. La corriente gaseosa que contiene furfural se recircula para ponerla en contacto adicional con la biomasa sólida calentada. El objetivo principal es enriquecer con furfural la corriente de gas para mejorar la recuperación de furfural a partir de dicha corriente de gas. La parte central de este proceso es mantener el catalizador ácido en la fase gaseosa. El párrafo [0054] enumera una gama muy amplia de posibles productos secundarios obtenibles por métodos conocidos, tales como azúcares, ácidos y alcoholes. Dichas conversiones se realizan después de recuperar el furfural, no de forma simultánea.

60 La publicación WO89/10362 desvela un proceso de dos etapas para el procesamiento de materias primas lignocelulósicas. En la primera etapa, en un reactor tubular, los azúcares C5 se convierten en furfural por degradación ácida. Se enfatiza la necesidad de condiciones específicas y un tiempo de residencia muy rápido para el éxito de dicha etapa. A continuación, los azúcares C6 se convierten en ácido levulínico en un segundo reactor a una temperatura diferente, del cual se recupera el furfural de la fase de vapor y el ácido levulínico del líquido. El furfural formado en el primer reactor se transfiere inevitablemente al segundo reactor y solo se recupera después de eso.

65 El documento WO 2014176531A2 describe varias realizaciones y opciones para la recuperación de furfural y ácido levulínico. Sin embargo, la enseñanza central es el uso de un disolvente orgánico en el proceso, preferentemente,

tetrahidrofurano (THF), que es un derivado de furfural.

El documento US2013/0168227 desvela un proceso para la producción de furfural a partir de biomasa, tal como de mazorca de maíz, bagazo y bambú. En dicho método, inicialmente biomasa, catalizador de ácido, sulfolano como disolvente miscible en agua y agua se introdujo en el reactor. El furfural formado junto con el agua, que forman una mezcla azeotrópica, se extrajeron mediante destilación dejando el disolvente y los productos secundarios residuales, tales como ácido levulínico en el reactor. Huminas y lignina que son solubles en sulfolano, se precipitaron mediante la adición de agua y se separaron de los productos secundarios.

Por lo tanto, es necesario simplificar el proceso de producción de ácido levulínico. Otra necesidad es convertir la biomasa en ácido levulínico y furfural de una manera más efectiva. Existe una necesidad adicional de optimizar el rendimiento tanto del ácido levulínico como del furfural como productos de reacción. El objetivo de la invención es proporcionar un proceso combinado para la conversión de hexosas y pentosas en ácido levulínico y furfural, respectivamente. Otro objetivo es mejorar la recuperación tanto de ácido levulínico como de furfural en dicho proceso.

Sumario

Según el primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para convertir biomasa en ácido levulínico y furfural en un reactor, en el que las condiciones del proceso en dicho reactor comprenden

una temperatura de 150 a 200 °C
 un tiempo de residencia a dicha temperatura de 30 a 480 min
 un contenido de H₂SO₄ de 3-5 % en peso de la alimentación
 extracción continua de vapor.

El objetivo es hacer reaccionar tanto las hexosas como las pentosas presentes en la biomasa de alimentación. En el presente proceso, las condiciones del reactor se seleccionan para permitir que las reacciones produzcan ácido levulínico y furfural de este reactor sin necesidad de dos reactores separados con diferentes condiciones de reacción, tales como la temperatura. Cuando se aplica la extracción de vapor, el vapor de agua rociado lleva efectivamente furfural a la fase gaseosa.

Según una realización preferida del presente proceso, las condiciones en dicho reactor comprenden además uno o más de los parámetros seleccionados de

una presión de 0,3 a 1,4 MPa (3 a 14 bar),
 mezcla,
 materia seca del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 20 % de la alimentación.

El proceso puede comprender además la recuperación del ácido levulínico de la fase acuosa (suspensión espesa) de dicho reactor de forma continua o discontinua. El proceso puede comprender además la recuperación del furfural del flujo de vapor de dicho reactor. El inventor ha descubierto, sorprendentemente, que estas condiciones del proceso permiten reacciones, en las que los monómeros hexosa y pentosa reaccionan al ácido levulínico y al furfural respectivamente en un reactor. De acuerdo con una realización, en la que el material de partida en la alimentación comprende oligosacáridos o polisacáridos, tal como biomasa lignocelulósica, los enlaces glucosídicos entre los monómeros de azúcar se hidrolizan primero para despolimerizar las cadenas de carbohidratos y, a continuación, las hexosas y pentosas liberadas reaccionan en un reactor de acuerdo con el presente proceso.

En la parte experimental, se han demostrado ciertos beneficios utilizando biomasa lignocelulósica.

El método puede comprender además procesos en los que el ácido levulínico obtenido mediante el presente proceso se convierte adicionalmente en productos del mismo, tales como resinas, plastificantes, especialidades químicas, herbicidas o un expansor de combustible.

Se ilustrarán diferentes realizaciones de la presente invención o se han ilustrado solamente en conexión con algunos aspectos de la invención. Una persona experta aprecia que cualquier realización de un aspecto de la invención puede aplicarse al mismo aspecto de la invención y a otros aspectos

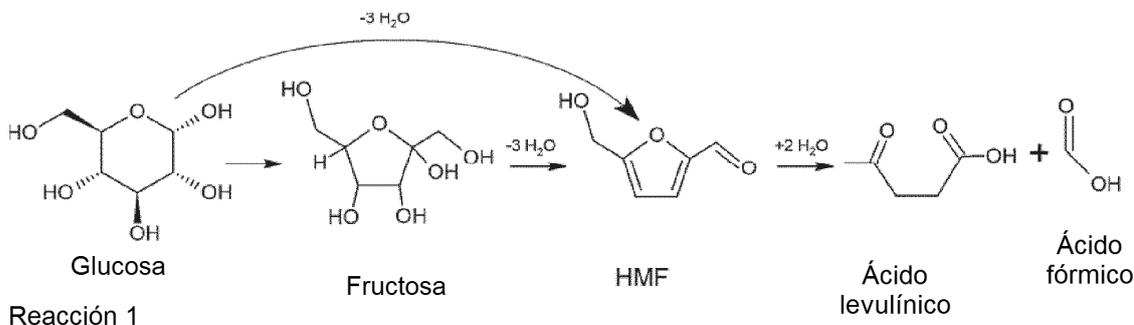
Breve descripción del dibujo

La invención se describirá, a modo de ejemplo, haciendo referencia al dibujo adjunto, la figura 1, que muestra una vista simplificada de un diagrama de flujo de ejemplo del proceso y el equilibrio de masa del presente proceso.

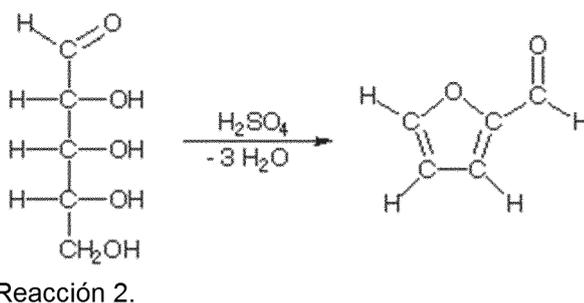
Descripción detallada

El ácido levulínico producido a partir de biomasa ha demostrado actuar como un precursor prometedor para varios

compuestos de base biológica. El ácido levulínico es un reactivo utilizado a menudo para mejorar o modificar la solubilidad, la plasticidad, la moldeabilidad, etc. propiedades en diferentes aplicaciones. Además del propio ácido levulínico, sus ésteres y la gamma valerolactona son compuestos especialmente interesantes derivados del mismo. Las hexosas abundantes como diferentes polímeros y oligómeros en la naturaleza pueden convertirse en ácido levulínico mediante una reacción simple. A partir de un mol de hexosa, se produce un mol de ácido levulínico y ácido fórmico. Dicha reacción puede ser catalizada por ácido. La reacción se da como "reacción 1" a continuación:



10 Otra reacción que convierte los componentes del azúcar de la biomasa en compuestos de base biológica es la reacción de las pentosas en furfural. El furfural es un compuesto fácilmente volátil en las presentes condiciones de reacción. La reacción a través de la cual las pentosas se convierten en furfural se da como "reacción 2" a continuación.



15 En la literatura, se publican algunos procesos en los que no se añade ácido. Estos procesos se basan en la actividad de los ácidos formados como productos de dichas reacciones. Sin embargo, el inicio de la reacción es lento y los tiempos de residencia pueden ser largos sin ácido añadido. Por lo tanto, la eliminación de ácidos (por ejemplo, ácido fórmico) durante el proceso puede no parecer atractiva.

20 Preferentemente, se suministra ácido al reactor. Puede impregnarse la alimentación de la biomasa, mezclarse con agua añadida, alimentarse directamente al reactor, preferentemente diluido, o cualquier combinación de los mismos. Se conocen muchos ácidos adecuados para catalizar reacciones que tienen lugar en el presente proceso. Se prefieren ácidos minerales, tal como HCl, H₃PO₄ y H₂SO₄, dado que toleran condiciones de alta temperatura y de otros tipos mejor que los ácidos orgánicos, tales como los ácidos carboxílicos. Es beneficioso usar ácidos, que no se evaporan en condiciones del reactor. Algunos metales y sales, tales como FeCl₂, también se sabe que catalizan las reacciones anteriores 1 y 2.

30 El presente proceso se beneficia de la multipotencia del catalizador ácido en las condiciones actuales. La hidrólisis ácida de enlaces glucosídicos entre monómeros de azúcar, hexosas, pentosas y combinaciones de las mismas, es una reacción rápida. Dado que los ácidos inorgánicos que se usan con frecuencia son estéricamente pequeños, alcanzan sitios en todas las estructuras de carbohidratos de la biomasa. A medida que avanza la hidrólisis y la biomasa polimérica se degrada en unidades poliméricas u oligoméricas más pequeñas, la escisión de los enlaces glucosídicos hace que los enlaces sean más fáciles de acceder, mejora la solubilidad en medio acuoso y, por lo tanto, contribuye a la reología del proceso; mezcla de la suspensión espesa, transferencia de material, eliminación de compuestos volátiles de la suspensión espesa, etc. Como se muestra en las reacciones 1 y 2 anteriores, el catalizador ácido también contribuye a las formaciones de ácido levulínico y furfural.

40 El uso de ácido sulfúrico, H₂SO₄, como el catalizador, ha demostrado ser preferible para el presente proceso. No es volátil, es estéricamente relativamente pequeño y muy efectivo. La cantidad de ácido sulfúrico en la suspensión espesa de la reacción es un equilibrio entre una corrosión tolerable y la velocidad de reacción. Sin embargo, dado

que no se consume en la reacción, la elección de otros parámetros de reacción puede equilibrar la necesidad de una concentración alta. Dado que las reacciones catalizadas por el ácido sulfúrico en las condiciones del proceso actual producen agua, esto debe tenerse en cuenta al calcular los equilibrios. La condensación de la extracción de vapor también puede diluir la suspensión espesa y, por lo tanto, disminuir la concentración de ácido sulfúrico. La cantidad en la entrada al reactor puede variar entre 1 y 10 % en peso, pero, preferentemente, es del 1 al 5 % en peso del ácido sulfúrico calculado en relación con la masa total de la alimentación al mismo. Tras la reacción, el ácido sulfúrico es recuperable desde la suspensión espesa y reutilizable en el proceso.

La composición química de la biomasa natural depende de su fuente. En general, la biomasa lignocelulósica consiste en 38-50 % de celulosa, 23-32 % de hemicelulosa y 15-25 % (peso seco) de lignina. Puede contener además otros componentes, por ejemplo, almidón, que es una fuente de hexosa igualmente útil. La celulosa es un polisacárido insoluble en agua no ramificado que consiste en varios cientos a decenas de miles de unidades de glucosa. Con la despolimerización produce oligómeros de glucosa y, eventualmente, hexosas, también conocido como azúcares C6. La celulosa es el biopolímero más abundante sintetizado por la naturaleza. La hemicelulosa tiene normalmente un peso molecular más bajo que la celulosa. La hemicelulosa es un material polimérico, a menudo ramificado, que comprende tanto hexosas (glucosa, manosa y galactosa) como pentosas (principalmente arabinosa y xilosa). El tercer componente principal en la biomasa lignocelulósica, la lignina, es un polímero altamente reticulado hecho de unidades de fenilpropano sustituido.

En el contexto de esta invención, la biomasa puede referirse a material obtenido directamente de fuentes naturales, es decir, biomasa natural, u opcionalmente puede tratarse previamente. Normalmente, un proceso se adapta según el tipo y las propiedades de la biomasa utilizada, pero es aplicable la variación y mezcla de biomasa de diferentes fuentes. Tales pretratamientos comprenden, pero no se limitan a los mismos, lavados, molienda, trituración, molturación, etc. Las fuentes típicas de biomasa también son corrientes de residuos de diferentes procesos que utilizan biomasa. Las corrientes de residuos adecuadas que pueden usarse en la alimentación del presente proceso comprenden, pero no se limitan a los mismos, bagazo similar, paja, combustible recuperado sólido (= residuos de envases comerciales e industriales), residuos forestales, y así sucesivamente. En realizaciones en las que la biomasa se considera residuos o se recicla de otro proceso, se pueden encontrar beneficios ambientales. Las más preferidas ambiental y éticamente son realizaciones en las que la biomasa no tiene un uso alternativo y no es adecuada para la producción de alimentos.

Cuando se usa biomasa de alimentación sólida en el presente proceso, el material de alimentación de biomasa se tritura, preferentemente, a un diámetro medio de partícula de 0,5 a 10 mm, más preferentemente de 1 a 2 mm. Las reacciones 1 y 2 están limitadas en parte por la transferencia de masa y el tamaño de partícula de 1 a 2 mm proporciona rendimientos y tasas factibles, especialmente cuando se utiliza biomasa de alimentación leñosa y de paja.

El presente proceso proporciona beneficios inesperados cuando la biomasa comprende al menos celulosa y hemicelulosa. Como alternativa, puede comprender celulosa y hemicelulosa que han sido tratadas antes de este proceso. Los pretratamientos típicos comprenden tratamientos químicos, bioquímicos, mecánica o combinaciones de los mismos. Los pretratamientos comunes comprenden, pero no se limitan a los mismos, empapamiento, esponjamiento, ablandamiento para mejorar la permeabilidad, disminución mecánica del tamaño de partícula e hidrólisis, mediante enzimas o ácidos.

Los mejores resultados con el presente proceso pueden obtenerse cuando la biomasa tratada de acuerdo con el presente proceso comprende tanto hexosas como pentosas o precursores de las mismas, siendo la relación hexosa:pentosa de 33:1 a 1:2.

Dentro del contexto de la presente invención, los monosacáridos derivables de material vegetal, la cadena principal de carbono consiste en 5 átomos de carbono y que comprenden al menos dos grupos hidroxilo, aquí se conocen como pentosas. A menudo también se conocen como azúcares C5. Las pentosas típicas presentes en las plantas varían según la especie, la estación, las condiciones de crecimiento, etc. Sin embargo, considerando el proceso actual, la composición exacta no es crítica. Los monómeros de pentosas están normalmente unidos a monómeros de azúcar iguales u otros que forman oligómeros o polímeros. La hidrólisis de enlaces entre unidades de pentosa libera monómeros, que puede procesarse de acuerdo con el presente proceso.

Como se usa en el presente documento, una fuente de pentosa se refiere al material del que pueden derivarse los monómeros de pentosa. Dichas fuentes comprenden además los materiales que comprenden pentosas como tales, también los derivados poliméricos y oligoméricos en los que dichos monómeros de pentosa están unidos a los mismos o diferentes monómeros de azúcar. Por ejemplo, en caso de xilosa, el derivado polimérico correspondiente es xilano y los oligómeros xilooligómeros.

Siempre que se refiera a la "alimentación" en esta descripción, se considera que comprende al menos agua alimentada, biomasa y ácido sulfúrico, alimentados juntos o por separado, necesaria en la reacción. Sin embargo, el vapor de extracción no se incluye en este total a pesar de que parte del vapor puede condensarse y aumentar el contenido de agua de la suspensión espesa. Si se define un porcentaje en peso de esta alimentación, la cantidad de

componente individual se compara con dicha masa total. Por ejemplo, la cantidad de ácido sulfúrico se da del 1 al 5 % en peso de la alimentación, en el que se compara con el total de agua, biomasa y ácido sulfúrico alimentados al proceso. Dentro de la presente invención, el flujo de la alimentación o el catalizador no son críticos. Por lo tanto, la alimentación y el catalizador se pueden suministrar al reactor de forma continua, semicontinua o discontinua.

5 El contenido de materia seca de la alimentación se refiere a la relación entre los líquidos totales (suma de al menos agua y solución de ácido sulfúrico-agua) a la materia sólida alimentada al reactor. En los casos en que la alimentación de biomasa haya sido sometida a un pretratamiento, dicha materia sólida normalmente contiene algo de agua y esto se añade al contenido de agua total. Para un experto en la técnica, hay diferentes medios disponibles para obtener una suspensión espesa. De acuerdo con una realización, dichos líquidos y materia sólida se alimentan por separado al reactor. Otra opción es utilizar parte del agua y/o ácido sulfúrico para el pretratamiento, por ejemplo, rociando la biomasa y alimentando la biomasa húmeda o mojada y el resto de los líquidos por separado. Otra opción es mezclar toda el agua o toda el agua y el ácido sulfúrico antes del reactor y alimentar la suspensión espesa en el reactor.

15 El contenido de materia seca de dicha suspensión espesa puede variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 % en peso y, más preferentemente, de aproximadamente 15 a 20 % en peso de la masa total de la suspensión espesa calculada basándose en la alimentación. Lo más preferentemente, el contenido de materia seca es aproximadamente el 20 % en peso de la masa total de la suspensión espesa calculada basándose en las alimentaciones. Dicho contenido de materia seca de aproximadamente 20 % en peso es sorprendentemente alto en comparación con el contenido de materia seca de los procesos típicos de producción de ácido levulínico, donde se sugiere un contenido de materia seca de 5-10 % en peso. El alto contenido de materia seca contribuye a la economía del proceso.

25 En el reactor hay dos fases principales que tienen sus propias entradas y salidas: la fase de vapor y la suspensión espesa acuosa. Con respecto al presente proceso, la fase acuosa, es decir, la suspensión espesa acuosa, se refiere a componentes no vaporizables en el reactor que permanecen suspendidos o disueltos en agua en las presentes condiciones de reacción. Dichos componentes comprenden al menos ácido sulfúrico, biomasa y algunos derivados de la misma, especialmente ácido levulínico y una parte de ácido fórmico. El flujo de vapor se refiere a componentes que son o se vuelven volátiles en las presentes condiciones de reacción. El flujo de vapor incluye al menos el vapor de extracción, furfural y ácido fórmico.

35 Según las características de los compuestos presentes en el reactor, permanecen en la suspensión espesa acuosa, se vaporizan y fluyen con la fase gaseosa del reactor o se dividen entre dichas dos fases. Los componentes típicos de la suspensión espesa son todos los componentes sólidos de la alimentación (biomasa antes de la degradación) o formados a través de reacciones en el reactor, tales como las huminas. Dicha suspensión espesa también se denomina fase acuosa, porque el principal disolvente y vehículo es agua en forma líquida. Sin embargo, el agua también está presente en el flujo de vapor, donde el vapor actúa como vehículo principal y medio de extracción.

40 Según una realización preferida, el agua es el único disolvente añadido al reactor y las reacciones se llevan a cabo en ambiente acuoso. Como tal, los procesos libres de disolventes son deseables. Usando agua como único disolvente, el presente proceso proporciona más beneficios tanto para la ejecución de las operaciones como para el equipo, evitando posibles manipulaciones, recuperación y reciclaje de segundos o más disolventes en el sistema.

45 La biomasa alimentada al reactor es normalmente el primer sólido, antes de que los polímeros de sacárido se degraden. Sin embargo, a medida que las cadenas de azúcar se acortan como resultado de la catálisis ácida, aumenta la solubilidad en agua. Ni siquiera los monómeros liberados son fácilmente volátiles, pero permanecen en la suspensión espesa y tienen un buen contacto con el catalizador. Además, el ácido levulínico formado por conversión de hexosas permanece disuelto en la fase acuosa también en las presentes condiciones de reacción.

50 Como se explica, la conversión de un mol de monómero de hexosa en un mol de ácido levulínico produce un mol de ácido fórmico como producto secundario. En las condiciones del reactor, el ácido fórmico es algo volátil y se divide entre flujos acuosos y de vapor. Debido a los equilibrios de presión parcial, se puede liberar más ácido fórmico desde la suspensión espesa con extracción continua de lo que sería posible mediante métodos que solo ventilan parte del flujo de vapor o lo liberan en el tanque de evaporación siguiente. Esto proporciona más beneficios en comparación con los procesos actuales de ácido levulínico. En primer lugar, la eliminación de uno de los productos de reacción acelera el proceso sobre la base los principios básicos de los equilibrios de reacción. En segundo lugar, dado que la cantidad de ácido fórmico disuelto en la fase acuosa es menor, las etapas de separación más adelante se benefician de este equilibrio.

60 Por lo tanto, al menos el ácido fórmico y el agua se dividen en ambas fases (vapor y suspensión espesa). El agua actúa como disolvente y dispersante en la fase acuosa o suspensión espesa y, por otro lado, como gas portador en el flujo de vapor. Parte del ácido fórmico se vaporiza y se elimina del reactor a través de la fase gaseosa, mientras que parte del ácido fórmico permanece disuelto en la parte acuosa. Los experimentos realizados para estudiar el presente proceso muestran que aproximadamente el 20-25 % del ácido fórmico formado durante la reacción fluye fuera del reactor transportado por el vapor de extracción y aproximadamente el 70-80 % permanece en la

suspensión espesa. Esto es un alivio considerable para la recuperación de ácido levulínico de la suspensión espesa. En la reacción de referencia, donde las condiciones eran las mismas, pero el reactor no estaba provisto de extracción de vapor, todo el ácido fórmico permaneció en la suspensión espesa.

5 Los parámetros del proceso están optimizados para permitir un tiempo de residencia suficiente para convertir las hexosas presentes en la fase acuosa del reactor en ácido levulínico. Se ha definido experimentalmente que el tiempo de residencia preferido es de al menos 30 minutos. Sin embargo, un tiempo de residencia demasiado largo puede conducir a la formación de productos secundarios no deseados. También debe considerarse que el tiempo del reactor es un factor de coste, que preferentemente es solo el tiempo que sea necesario. Por lo tanto, el tiempo de
10 residencia preferido a la temperatura de 150 a 200 °C es entre 30 y 480 minutos, más preferible entre 60 y 240 minutos, y, lo más preferentemente, entre 60 a 120 minutos.

De acuerdo con una realización, el proceso es continuo y el diseño del reactor proporciona el tiempo de residencia suficiente.

15 Según otra realización, el proceso es semicontinuo, en el que la fase acuosa se trata por lotes, alimentando la biomasa, agua y ácido sulfúrico al reactor y vaciando la suspensión espesa sustancialmente de una vez después del tiempo deseado. Por lo tanto, el tiempo de residencia necesario para la producción de ácido levulínico puede controlarse por medios rutinarios de producción discontinua. Sin embargo, la extracción de vapor se realiza de forma
20 continua durante toda la estancia de la biomasa en el reactor.

Es esencial para la presente invención ajustar las condiciones de manera que se cree una corriente de gas continua que elimine el furfural del reactor tan pronto como sea posible después de su formación. Por lo tanto, el vapor que entra en el reactor debe seleccionarse de manera que permita que al menos parte de él salga del reactor en fase gaseosa. En otras palabras, no debe condensarse por completo en el proceso.

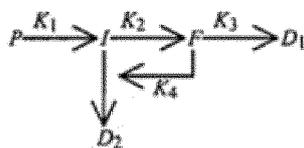
Para cumplir con estos requisitos, se dispone de las siguientes alternativas.

30 El presente inventor ha descubierto que una relación en peso preferible entre el vapor de extracción y la materia seca alimentada en el reactor es de 5:1 a 1:3, preferentemente de 3:1 a 1:2 y, lo más preferentemente, de aproximadamente 1:1.

35 La temperatura del vapor es, preferentemente, a una presión de equilibrio saturada de al menos 10 °C y, más preferentemente, al menos aproximadamente 20 °C más alta que la temperatura del reactor.

De acuerdo con otra realización, se utiliza el vapor de extracción sobrecalentado, teniendo dicho vapor sobrecalentado una presión más baja que la presión de equilibrio saturada y más alta que la presión del reactor.

40 Se ha demostrado que la creación de un flujo continuo de vapor a través del reactor mejora la recuperación de furfural en la parte experimental de la presente descripción. Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que la eliminación rápida de furfural de las condiciones del reactor contribuye a disminuir la pérdida de furfural a los productos secundarios. Dicha formación de producto secundario se describe, por ejemplo, en la publicación US4533743.



45 donde:

- 50 P representa pentosa
- I un intermedio pentosa-furfural
- F furfural
- D_1 y D_2 Productos de descomposición
- K_1, K_2, K_3 las constantes de la velocidad de reacción de primer orden
- 55 K_4 la constante de la velocidad de reacción de segundo orden

El intermedio I no se ha aislado ni identificado, porque una vez formado desaparece muy rápidamente (es decir, $K_2 \gg K_1$).

60 El presente inventor ha descubierto sorprendentemente que la extracción continua de la suspensión espesa de reacción del ácido levulínico con vapor contribuye a la recuperación del furfural. De este modo, el furfural se elimina

rápida de las condiciones del reactor ácido y se condensa de los vapores. Según el conocimiento actual, no se ha notificado ninguna recuperación de furfural del flujo de vapor de la producción de ácido levulínico. Aunque, parte del gas de ventilación en los procesos de la técnica anterior se ha eliminado del reactor convirtiendo las hexosas en ácido levulínico intermitente en la fase gaseosa liberada, dicha salida del reactor no permite la recuperación de furfural. Dichas condiciones son perjudiciales para el furfural, que reacciona a productos secundarios no deseados y se autopolimeriza. Adicionalmente, se cree que la eliminación de furfural y otros compuestos volátiles en condiciones de reactor favorecen las reacciones del ácido levulínico. Por lo tanto, ambas conversiones se benefician de una manera sinérgica imprevista basada en la técnica anterior para cualquier proceso.

10 Configuración del proceso

Con referencia a la figura 1 adjunta, se proporciona aquí una realización del presente proceso. En la siguiente descripción, los números similares denotan elementos similares. Debe apreciarse que las figuras ilustradas no están completamente a escala y que las figuras sirven principalmente para ilustrar realizaciones de la invención.

15 En la figura 1, se da la configuración básica para la reacción. La alimentación al reactor de ácido levulínico (1) que comprende biomasa y agua, se alimenta al reactor (10). El agua puede mezclarse con el material de alimentación (1) o el catalizador (2) antes del reactor (10) o ambos, para cumplir con la consistencia aplicable en el reactor (10), preferentemente de aproximadamente 65 a 75 % de agua en el reactor (10). El catalizador de la reacción de ácido levulínico (2), H_2SO_4 , se alimenta al reactor (10). El catalizador (2) puede ser H_2SO_4 fresco diluido, recirculado del proceso de purificación de ácido levulínico o una combinación de los mismos. El material de alimentación (1) y el catalizador (2) pueden mezclarse previamente antes del reactor (10). El reactor de ácido levulínico (10) se suministra con vapor, denominado vapor de extracción (3). El flujo de masa del vapor de extracción (3) depende de la biomasa de alimentación (1) y de la temperatura del catalizador (2) y la temperatura del reactor (10). La extracción se realiza a contracorriente con respecto a la dirección del flujo de la suspensión espesa en el reactor. Por ejemplo, la relación 1: 1 el vapor de extracción y la materia seca de alimentación del reactor puede usarse cuando la biomasa de alimentación (1) y las temperaturas del catalizador (2) son de aproximadamente 130 °C y la temperatura del reactor (10) es de 180 °C. Es una optimización de rutina para un experto encontrar otras combinaciones de condiciones del proceso que cambien las temperaturas de la biomasa de alimentación (1), el catalizador (2), el reactor (10) y el vapor (3) para proporcionar aproximadamente el 80 % de vapor (3) que fluya a través del reactor con vapor (3) para alimentar la biomasa (1) en una relación de aproximadamente 1:1.

La temperatura del vapor de extracción (3) es aproximadamente de 10 °C a 20 °C más alta que la temperatura del reactor (10). La presión del vapor de extracción (3) es una presión de equilibrio saturada o, si se usa vapor sobrecalentado, por tanto es más baja que la presión de equilibrio saturada pero aún más alta que la presión del reactor (10). Los requisitos de pureza para el vapor de extracción permiten que el vapor utilizado también sea vapor del proceso recuperado o vapor del proceso normal relativamente puro. Sin embargo, el vapor de extracción debe estar relativamente limpio del furfural para recuperar el furfural de manera efectiva. Con esta disposición, el furfural formado se transporta principalmente (> 90 %) con el vapor de extracción y se recupera con flujo de vapor a través de la salida y la corriente de vapor (4). Para la recuperación en furfural es ventajoso recuperarlo rápidamente después de su formación y eliminarlo de las condiciones del proceso en el reactor (10). Sin embargo, algo de furfural permanece en el flujo de salida del reactor (5). El ácido levulínico y el 5-hidroxi-metil furano no se evaporan con la corriente de vapor, pero salen del reactor en fase acuosa, como una suspensión espesa, a través del flujo de salida (5).

Se toma un flujo de vapor (4) continuamente desde la fase gaseosa del reactor. El flujo de vapor (4) recupera el furfural formado instantáneamente a medida que se forma. El ácido levulínico y el 5-hidroximetilfurfural permanecen completamente en la solución del reactor (10) y se extraen dentro del flujo de salida del reactor (5) para su recuperación y purificación. La mayor parte del ácido fórmico formado también se recupera dentro del flujo (3) y aproximadamente el 20-25 % del ácido fórmico formado se evapora en flujo de vapor (4). El flujo de vapor (4) y la presión del reactor (10) se controlan con una válvula (14). Con el fin de mejorar la extracción y la evaporación del furfural y ácido fórmico del reactor (1), la presión del reactor (10) es, preferentemente, mayor que la del exterior, por ejemplo, en la línea (4), cuya diferencia de presión es proporcionada por la válvula de control (14). Preferentemente, dicha presión exterior es de 0,05 a 0,2 MPa (0,5 a 2 bar) de presión absoluta, lo más preferentemente aproximadamente la presión atmosférica, es decir, aproximadamente 0,1 MPa (1 bar) de presión absoluta.

El flujo de vapor se lleva a un procesamiento adicional, del cual se recuperan furfural (24) por destilación (20) y parte del ácido fórmico (27).

60 El proceso dado en la figura 1 después del flujo de salida (5) que comprende una válvula de control (15), salida instantánea y salida de vapor (16), separador sólido-líquido (17) se configura de acuerdo con los procesos de ácido levulínico publicados en la técnica anterior. Después del rechazo de los sólidos (26), los líquidos (25) se tratan adicionalmente para recuperar el ácido sulfúrico (22) para su reutilización en el proceso y, finalmente, el ácido levulínico.

65 El proceso se presenta además a través de valores numéricos de equilibrio de masa que aclaran las reacciones que

tienen lugar en el reactor. Estos valores se dan en la tabla 1 a continuación. Como una de las principales reacciones, la reacción de formación de ácido levulínico continúa produciendo como un producto secundario, un mol de ácido fórmico por un mol de ácido levulínico formado. Simultáneamente, el furfural también se forma a partir de los componentes de pentosa presentes en la alimentación.

5 Según las pruebas de laboratorio, la recuperación instantánea de furfural mejora también la formación de ácido levulínico en comparación con el rendimiento de ácido levulínico en las mismas condiciones de reacción sin extracción de vapor.

10 **Tabla 1.** Un ejemplo de equilibrio de masas de acuerdo con los resultados de las pruebas de laboratorio del presente proceso. Los números de flujo/unidad corresponden a los números de referencia dados en la figura 1. El flujo de "salida de agua" se refiere al agua condensada de los procesos que tienen lugar siguiendo la línea de vapor (4). En la tabla, ds se refiere a sólidos secos y significa "no especificado", y puede tener un valor teórico, dependiendo del proceso de purificación de ácido levulínico, por ejemplo.

15

	flujo/ unidad 1	4	5	24	salida de agua	26	2	3	10	16	25
T,C'	130	180	180	-	-	-	130	190	180	100	100
p, bar	11	11	11	-	-	-	11	13,5	11	1	-
kg/h	100	60	122,5	3,4	42,5	40	22,5	50	-	12,3	70,3
% p de agua	50	91	65	0,2	98	50	65	100	75	90	64
% p de LA	0	0	9	0	0	4	-	0	9	0	13
% p de FF	0	5,8	0,1	99	0,0	0	-	0	0,1	0,2	0,0
% p de FA	0	1,5	2,6	0	1,2	2	-	0	1,8	1,1	4,8
% p de H ₂ SO ₄	0	0	4,5	0	0	0	24,5	0	4,5	0	4,6
% p de sólidos secos	50	0	20	0	0	50	-	0	20	0	-
% p de hexosas ds	50	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0
% p de pentosas ds	15	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0

SECCIÓN EXPERIMENTAL

20 La descripción anterior proporciona ejemplos no limitantes de algunas realizaciones de la invención. Está claro para un experto en la técnica que la invención no se limita a los detalles presentados, pero que la invención puede implementarse en otros medios equivalentes. Algunas de las características de las realizaciones anteriormente divulgadas pueden utilizarse con ventaja sin el uso de otras características.

Configuración de prueba

25 Las condiciones experimentales se establecieron para medir si la extracción continua con vapor mejoraba el rendimiento del ácido levulínico en comparación con las mismas condiciones del reactor sin extracción con vapor. Se midió el rendimiento furfural y se comparó con las cifras de un proceso publicado que no tiene extracción de vapor pero que se evapora rápidamente después del reactor de ácido levulínico. Los porcentajes dados en el presente documento se refieren al % en peso.

30

Las condiciones de prueba del reactor fueron las siguientes:

material de alimentación	pulpa kraft (pulpa kraft de abedul, 100 g seco/1000 g lote)
temperatura objetivo	175 °C
presión de equilibrio	~ 12 ... 16 barg
H ₂ SO ₄ de alimentación	4,51 % en peso
materia seca de suspensión espesa de alimentación	15 % en peso
tiempo de residencia a la temperatura objetivo	60 - 90 min
mezcla	encendido

Las pruebas se realizaron en un reactor por lotes comercial de 2000 ml, que estaba equipado con un mezclador (hasta 1450 rpm), bobinas de calentamiento de cerámica en la camisa, (2,5kW) y bobinas enfriadoras extraíbles en el reactor.

5 La primera prueba (referencia) se realizó sin extracción de vapor. Tanto el furfural como el ácido levulínico se formaron y acumularon en la suspensión espesa. A continuación se recuperó la suspensión espesa y se destiló el furfural. En el segundo ciclo, se configuró la extracción continua con vapor de acuerdo con el presente proceso con los siguientes parámetros:

10 El flujo de vapor se proporcionó inyectando 10 ml/min de vapor en el reactor y la salida de 10 ml/min de condensado de vapor. El vapor de extracción se calentó en una unidad de calentamiento que comprende dos unidades de bobina de calentamiento separadas (1,7 kW/unidad). Se usó una bomba con 600 bar y un máximo de 20 ml/minutos como bomba de agua de alimentación en bobinas de calentamiento. El flujo de vapor hacia el reactor se abrió cuando la temperatura del vapor/agua fue de 200 °C y cuando la temperatura interior del reactor alcanzó los 150 °C.

15 La válvula de salida de vapor se ajustó para mantener el flujo de condensado 1,1 veces mayor o igual que el flujo de entrada de vapor/agua y manteniendo la presión del reactor estable ~ 10 barg.

20 Los medios para la recuperación de furfural se estudiaron más a fondo. Por lo demás, las condiciones de reacción se mantuvieron iguales, pero se compararon dos métodos diferentes de recuperación de furfural. La recuperación de furfural al hervir el reactor se comparó con la recuperación mediante diferentes alimentaciones de vapor, proporcionando vapor ya sea 10 % o 20 % del flujo de alimentación en el punto de ebullición. Las condiciones del reactor fueron 170 °C y 8 barg, y el vapor de extracción 250 °C y 25 barg. El objetivo era demostrar las diferencias en la recuperación, aceptando que el rendimiento como tal podría mejorarse aún más mediante optimización. Los resultados que mostraban un menor consumo de energía para el vapor extraído que para las disposiciones de ebullición se compilan en la tabla 2.

Tabla 2. Equilibrio termodinámico para el efecto de extracción de vapor en la recuperación de furfural del reactor.

Método de recuperación de furfural	% de recuperación de furfural	Uso de energía y extracción en ebullición, MP, para 1 kg/s de alimentación
Ebullición del 20 % de la masa de alimentación (sin vapor de extracción)	49	0,40
Vapor de extracción 10% del flujo de alimentación en el punto de ebullición	63	0,22
Vapor de extracción 20 % del flujo de alimentación en el punto de ebullición	72	0,44

30 *Conclusiones*

El rendimiento de ácido levulínico (41,21 %) se mejoró debido al vapor de extracción (ciclo de prueba 2) en comparación con la prueba de referencia sin vapor de extracción (31,32 % mol, ciclo de prueba 1). Sin embargo, la conversión a ácido levulínico en el reactor de vapor de extracción no fue completa (el tiempo de residencia fue demasiado corto). Después de la conversión continua, las conversiones finales de ácido levulínico con pulpa Kraft de abedul fueron 42,93 % mol con la suspensión espesa del ciclo 2 (con extracción de vapor) y 43,75 % mol con la suspensión espesa del ciclo 1 (sin vapor de extracción). Se puede concluir que se logró prácticamente el mismo rendimiento de ácido levulínico con extracción con vapor y sin extracción con vapor. Sin embargo, con la conversión de extracción de vapor fue más rápida.

40 Con el vapor de extracción, el rendimiento de furfural en condensado fue del 42 % en peso, es decir, 65 % mol. En comparación con los valores notificados en la literatura, este es un buen rendimiento y demostró que el presente proceso es viable.

45 Aunque la conversión de ácido levulínico no fue óptima, este par de experimentos muestra que la configuración del proceso que permite la recuperación de furfural del mismo reactor que el ácido levulínico no disminuye el rendimiento del ácido levulínico, según lo previsto basándose en la literatura.

50 La conversión por extracción con vapor proporcionó más beneficios sobre la prueba de referencia (ebullición). Cuando se comparó la recuperación de furfural por diferentes entradas de vapor (10 y 20 % del flujo de alimentación) con la recuperación por ebullición, fue un resultado claro que muestra rendimientos mejorados y disminución del consumo de energía para el presente proceso.

55 En otros experimentos (resultados no mostrados) la conversión de ácido levulínico se mejoró con la presente

alimentación. Esos resultados confirmaron que el presente proceso es aplicable a la producción combinada de ácido levulínico y furfural con rendimientos comparables a los notificados en la literatura para procesos optimizados por separado para cada uno.

- 5 Como tal, la descripción anterior se considerará meramente ilustrativa de los principios de la presente invención y no como limitación de la misma. Por lo tanto, el alcance de la invención solo está restringido por las reivindicaciones de patente adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para convertir biomasa en ácido levulínico y furfural en un reactor, en el que las condiciones del proceso en dicho reactor comprenden
- 5
- i. temperatura de 150 a 200 °C
 - ii. tiempo de residencia a dicha temperatura de 30 a 480 minutos
 - iii. un contenido de H₂SO₄ del 1 al 5 % en peso de la alimentación
 - iv. extracción continua con vapor,
- 10
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que las condiciones del proceso en dicho reactor comprenden además uno o más de los parámetros seleccionados de
- v. una presión de 0,3 a 1,4 MPa
 - vi. mezcla
 - vii. materia seca del 5 al 30 % en peso de la alimentación
 - viii. suspensión espesa acuosa.
- 15
3. El proceso de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la temperatura del vapor de extracción es de aproximadamente 10 °C a 20 °C mayor a la presión de equilibrio saturada que la temperatura del reactor.
- 20
4. El proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión del vapor de extracción es menor que la presión de equilibrio saturada y mayor que la presión del reactor.
- 25
5. El proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que la biomasa comprende tanto hexosas como pentosas o precursores de las mismas, siendo la relación hexosa:pentosa de 33:1 a 1:2.
6. El proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de residencia a la temperatura de 150 a 200 °C está entre 60 y 240 minutos, y más preferentemente entre 60 y 120 minutos.
- 30
7. El proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el agua es el único disolvente.
8. El proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido levulínico se recupera de la suspensión espesa de salida de dicho reactor.
- 35
9. El proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el furfural se recupera continuamente del flujo de vapor de salida de dicho reactor.
- 40
10. El proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que comprende además etapas de conversión del ácido levulínico en productos del mismo.

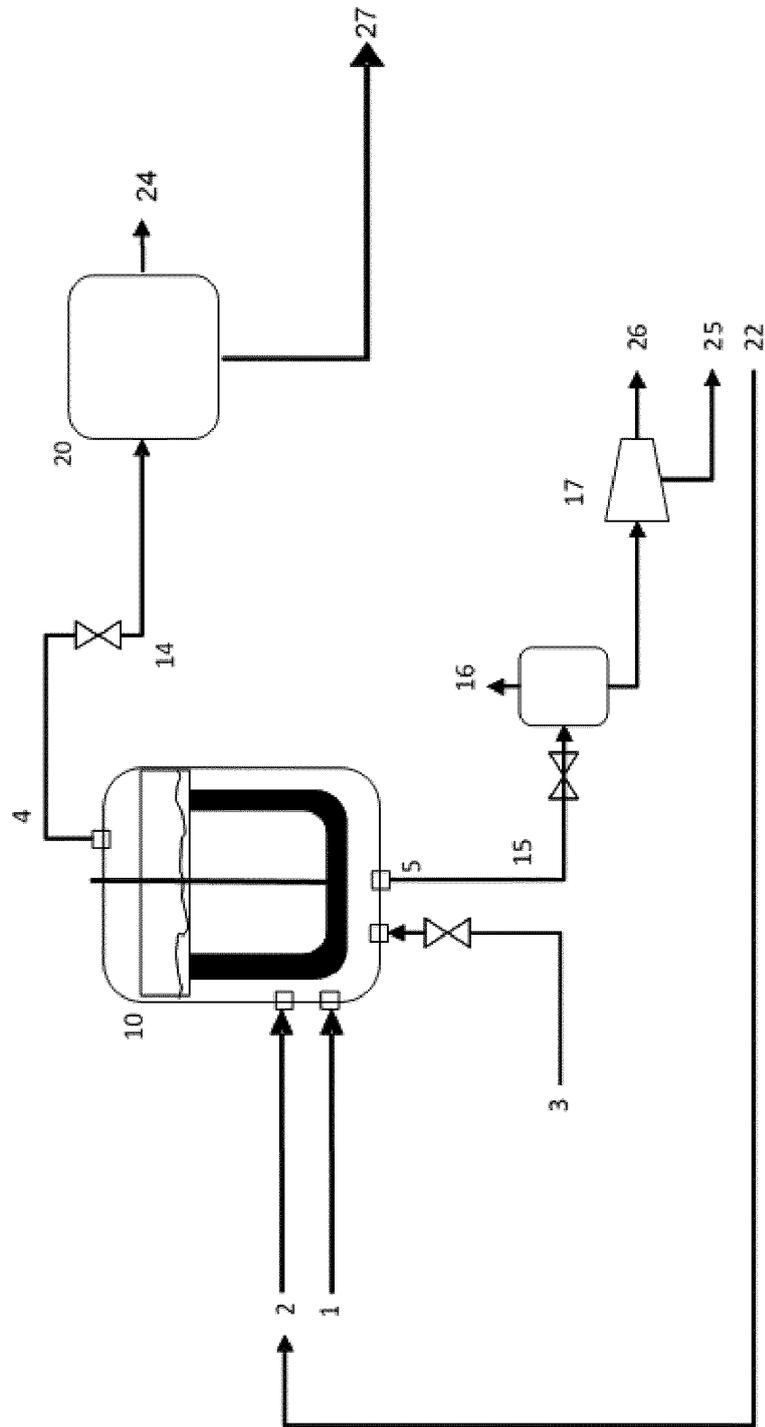


Fig 1.