



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 376 709**

⑯ Int. Cl.:
C12P 7/14 (2006.01)
C12P 7/08 (2006.01)
C12P 7/06 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑯ Número de solicitud europea: **09721127 .0**
⑯ Fecha de presentación: **19.02.2009**
⑯ Número de publicación de la solicitud: **2257633**
⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2010**

⑭

Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL.**

⑯ Prioridad:
11.03.2008 EP 08102478
19.05.2008 EP 08156460

⑯ Titular/es:
INEOS Bio Limited
Hawkslease Chapel Lane
Lyndhurst Hampshire SO43 7FG, GB

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2012

⑯ Inventor/es:
BELL, Peter Simpson;
BENSTEAD, Stephen John y
TURNBULL, Neil

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2012

⑯ Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 376 709 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de etanol.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de etanol que comprende tanto la gasificación como la fermentación de materiales de alimentación adecuados.

5 Se sabe desde hace muchos años que las bacterias provocan la fermentación o digestión anaerobia de biomasa que da como resultado diversos gases que pueden utilizarse. Ya a finales del siglo 19 los productos de digestión anaerobia se usaban para generar gas metano para el uso en la iluminación de las calles. Más recientemente, la fermentación anaerobia se ha considerado tanto un medio para reducir la cantidad de materia orgánica que se envía al vertedero como un método alternativo para la producción de productos químicos útiles, tales como alcoholes.

10 Por ejemplo, US 5.753.474 describe un procedimiento continuo de fermentación anaerobia en dos fases para producir butanol usando dos cepas diferentes de bacterias.

También se conocen procedimientos de fermentación anaerobia para la producción de alcoholes a partir de materiales de alimentación biomásicos a través de la gasificación del material de alimentación para producir monóxido de carbono e hidrógeno, seguido por la fermentación hasta alcoholes C2+ usando bacterias anaerobias.

15 Ejemplos de procedimientos de fermentación de monóxido de carbono adecuados pueden encontrarse, por ejemplo, en US 2003/0211585 y US 2007/0275447, y también se describen en informes del DOE bajo el Número de Contrato del DOE DEAC22-92PC92118, tales como "Bench-scale Demonstration of Biological Production of Ethanol from Coal Synthesis Gas", Topical Report 5, noviembre de 1995.

20 Se conoce un número de bacterias que pueden producir etanol a partir de los óxidos de carbono e hidrógeno en tal procedimiento, y la selectividad hacia etanol puede controlarse tanto mediante selección de las bacterias como mediante el control de las condiciones de reacción, generalmente para mantener el funcionamiento de las bacterias y para favorecer la producción de etanol sobre productos competitivos, tales como ácido acético. Ejemplos específicos de bacterias y procedimientos pueden encontrarse en US 2003/0211585 y US 2007/0275447.

25 Se ha encontrado ahora que puede producirse ventajosamente etanol a partir de materiales de alimentación biomásicos a través de un procedimiento en el que se aplican a la biomasa inicial tanto una etapa de gasificación como una primera etapa de fermentación, con al menos una etapa de fermentación adicional aplicada a los productos procedentes de la gasificación y la primera etapa de fermentación para producir etanol.

Así, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de etanol, comprendiendo dicho procedimiento:

30 a) hacer pasar un material de alimentación biomásico hacia una primera etapa de fermentación en la que se somete a fermentación anaerobia a un pH por debajo de 6,0 y a una temperatura en el intervalo de 20 a 70°C para convertir la biomasa en una solución que comprende ácido acético como el producto predominante y un residuo de material de alimentación gasificable sólido,

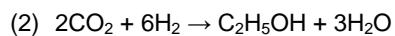
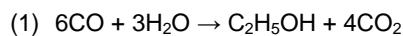
35 b) hacer pasar el material de alimentación gasificable sólido hacia una etapa de gasificación en la que se somete a gasificación para producir una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, y

c) hacer pasar la solución que comprende ácido acético procedente de la etapa (a) y la mezcla gaseosa procedente de la etapa (b) hacia una o más etapas de fermentación adicionales en las que se someten a fermentación para producir etanol.

40 La presente invención proporciona un número de ventajas sobre los procedimientos conocidos para la producción de etanol a partir de biomasa a través de gasificación, especialmente según se describe en US 2003/0211585 y US 2007/0275447.

45 En particular, los procedimientos para la producción de etanol a partir de biomasa a través de gasificación, tales como los descritos en US 2003/0211585, tienden a ser productores de CO₂ netos. Esta producción de CO₂ puede originarse realmente a partir de cualquier etapa del procedimiento. Así, la propia etapa de gasificación produce generalmente CO₂ así como CO y H₂. Sin embargo, además, aunque las rutas de fermentación hasta alcoholes superiores (etanol y alcoholes más pesados) a partir de monóxido de carbono, en teoría, pueden utilizar CO₂ como un reaccionante para la producción de los alcoholes superiores, en la práctica la reacción de fermentación también tiende a ser un productor neto de dióxido de carbono.

50 En particular, las bacterias usadas para la fermentación pueden producir alcoholes de acuerdo con cualquiera de las 2 reacciones siguientes:



Sin embargo, la conversión de CO es típicamente 70-90% por paso, mientras que la conversión de H₂ es típicamente menor que la conversión de CO - por lo tanto, la fermentación también es un productor neto de CO₂, teniendo el procedimiento global de gasificación y fermentación del gas de síntesis a producir varios moles de CO₂ por cada mol de etanol producido. En contraste, la fermentación de material de alimentación biomásico bajo una condición para convertir la biomasa (o al menos parte de la porción fermentable de la misma) en un producto que comprende ácido acético (la primera etapa de fermentación de la presente invención), que a continuación se convierte en etanol, es un uso mucho más eficaz del contenido de carbono del material de alimentación biomásico que la gasificación.

En un procedimiento de fermentación "convencional" a través de ácido acético, la reacción neta que se produce puede considerarse como:



Aunque esta reacción también genera CO₂, la cantidad producida es de solo un CO₂ por cada etanol.

Por lo tanto, es ventajoso hacer pasar tanta biomasa fermentable como sea posible hacia tal procedimiento en lugar de hacia la gasificación, ya que esto da como resultado una reducción del dióxido de carbono producido.

Sin embargo, la etapa de gasificación en el procedimiento de la presente invención todavía es importante ya que muchos materiales de alimentación (o componentes de materiales de alimentación potenciales) no pueden fermentarse, pero son gasificables. Ejemplos de tales materiales de alimentación son materiales de alimentación no biomásicos, tales como plásticos, y materiales de alimentación biomásicos no biodegradables, tales como ligninas.

Preferiblemente, el material de alimentación biomásico que se hace pasar hacia la primera etapa de fermentación y el material de alimentación gasificable que se hace pasar hacia una etapa de gasificación derivan de una sola alimentación de desecho mixta que comprende componentes tanto fermentables como gasificables.

En particular, el uso tanto de una primera etapa de fermentación como de una etapa de gasificación en el procedimiento de la presente invención es particularmente ventajoso ya que es posible utilizar eficazmente una alimentación de desecho mixta que comprende componentes tanto fermentables como gasificables (pero no fermentables), mientras que minimiza el impacto ambiental en comparación con el uso de la gasificación de tales materiales de alimentación solos. Tomando un ejemplo general, una alimentación de desecho mixta, después de la separación para retirar materiales reciclables tales como vidrio, puede tratarse para separar un primer material de alimentación que comprende componentes fermentables para el uso como el material de alimentación biomásico para la primera etapa de fermentación de la presente invención y un segundo material de alimentación que comprende componentes gasificables para el uso como el material de alimentación gasificable para la etapa de gasificación de la presente invención.

El material de alimentación gasificable para la etapa de gasificación de la presente invención comprende componentes residuales, por ejemplo componentes no fermentables, procedentes de la primera etapa de fermentación, es decir, un material de alimentación biomásico se somete a la primera etapa de fermentación para producir una solución que comprende ácido acético y un residuo sólido, sólidos que se hacen pasar como el material de alimentación gasificable para la etapa de gasificación de la presente invención.

Así, en comparación con los procedimientos de US 2003/0211585 y US 2007/0275447, la presente invención utiliza una primera etapa de fermentación para producir un producto que comprende ácido acético, reduciendo la huella de dióxido de carbono de un procedimiento que usa solo un gasificador con fermentación del monóxido de carbono y el hidrógeno producidos sobre el material de alimentación inicial.

El material de alimentación biomásico en la etapa (a) puede ser cualquier material de alimentación biomásico incluyendo, pero no limitado a, desechos sólidos municipales, biomasa lignocelulósica, percolado de vertederos, carbohidratos, grasas y proteínas. Ejemplos específicos son la porción biodegradable de desechos municipales e industriales, biofango, cultivos energéticos y residuos agrícolas.

El material de alimentación puede tratarse por medios convencionales, tales como molienda, para que se digiera más fácilmente durante la fermentación. Ventajosamente, el material de alimentación no se pasteriza o esteriliza para retirar bacterias del mismo, no siendo necesario tal procedimiento en la presente invención.

Según se usa en la presente memoria, "esterilizar" significa tratar para destruir eficazmente todas las bacterias presentes. Esto se consigue típicamente mediante aplicación de calor, aunque también se conocen otros medios, tales como irradiación.

Según se usa en la presente memoria, "pasteurizar" significa tratar con el propósito de destruir bacterias para conseguir una reducción de 5-log (0,00001 veces el original) en el número de bacterias vivas. Así, la pasteurización puede distinguirse de la esterilización en que algunas bacterias sobreviven al procedimiento. La pasteurización también se realiza típicamente mediante la aplicación de calor, generalmente a una temperatura inferior y/o durante un período de tiempo más breve que una esterilización correspondiente. De nuevo, también se conocen otros medios, tales como irradiación.

El pretratamiento del material de alimentación se selecciona generalmente dependiendo del material de alimentación específico y según sea necesario o ventajoso para hacer al material de alimentación más adecuado para la fermentación. Típicamente, esto implica métodos para efectuar la reducción de tamaño a fin de proporcionar un acceso mejorado para las bacterias y mejorar el grado de conversión. Ejemplos de técnicas conocidas son 5 trituración, molienda, ultrasonidos, hidrocompresión, explosión de vapor de agua.

El tratamiento también puede incluir un tratamiento para retirar o reducir componentes gasificables pero no fermentables que a continuación pueden hacerse pasar hacia la etapa de gasificación de la presente invención.

El material de alimentación biomásico se somete a fermentación anaerobia bajo condiciones para convertir (fermentar) biomasa en una solución que comprende ácido acético.

10 Puede usarse una sola cepa bacteriana, peso generalmente los procedimientos más eficaces usan una mezcla de cepas bacterianas. Una ventaja particular del uso de una mezcla de cepas bacterianas es que la primera etapa de fermentación puede aplicarse ampliamente a diferentes tipos de biomasa debido a la mezcla de cepas bacterianas presente. En la presente invención, la mezcla de cepas bacterianas puede incluir cepas bacterianas presentes en el 15 material de alimentación biomásico. Por lo tanto, según se apunta anteriormente, el material de alimentación no necesita pasteurizarse o esterilizarse para retirar bacterias del mismo.

Existen cuatro fases clave en la digestión anaerobia normal: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. A través de la hidrólisis, las moléculas orgánicas complejas se rompen en azúcares simples, ácidos y aminoácidos. Las bacterias convierten estas moléculas en ácidos grasos volátiles a través del proceso de acidogénesis. En la 20 tercera fase, se produce la acetogénesis de los ácidos grasos volátiles y se convierten en ácidos carboxílicos, tales como ácido acético y ácido butírico. La fase final en la digestión anaerobia normal es la metanogénesis, en la que el ácido acético se rompe para formar metano y dióxido de carbono.

Generalmente, las bacterias presentes en la digestión anaerobia pueden clasificarse por el producto final bien como acetógenos o bien como metanógenos. Es probable que ambos tipos estén presentes en la etapa (a) de la presente invención.

25 En general, en un procedimiento de fermentación en el que está presente una mezcla de cepas bacterianas, ciertas bacterias "prosperarán", mientras que otras no lo harán. Las bacterias que prosperen serán las que puedan crecer bajo las condiciones de la fermentación. Otras bacterias pueden sobrevivir (pero estar "inhibidas") o pueden morir. En cualquiera de tales fermentaciones, puede ser difícil determinar la mezcla exacta de cepas bacterianas presente, 30 y las poblaciones de ciertas bacterias pueden variar significativamente con lo que por lo demás pueden parecer pequeños cambios en las condiciones de fermentación. No obstante, mediante la selección de condiciones que se ha encontrado que favorecen la producción del producto o los productos deseados, las bacterias que producen tal producto o productos se mantendrán selectivamente en el reactor. El uso de una mezcla de cepas bacterianas presente en la primera etapa de fermentación también permitirá que las poblaciones bacterianas se ajusten (o se "desarrollen") cuando el material de alimentación se cambia para favorecer las que prosperan sobre el material de 35 alimentación particular. Procedimientos en los que se utilizan tales mezclas de bacterias para producir productos particularmente deseados se describen, por ejemplo, en US 2003/211585 y US 2006/024801.

En el procedimiento de la presente invención, las condiciones en la primera etapa de fermentación se mantienen para favorecer un producto que comprende ácido acético como el producto predominante, lo que significa efectivamente condiciones que inhiben cualquier bacteria metanogénica, pero que permiten que prosperen las 40 bacterias acetogénicas. La condición principal necesaria para esto es el pH, y en el procedimiento de la presente invención el pH se mantiene por debajo de 6,0, preferiblemente a un pH en el intervalo de 3 a 5,5. A este pH las bacterias metanogénicas están inhibidas en su actividad y reproducción. Generalmente, las bacterias acetogénicas también prefieren temperaturas superiores que las bacterias metanogénicas. Por lo tanto, aunque pueden utilizarse 45 temperaturas en el intervalo de 20 a 70°C, preferiblemente la temperatura en la primera etapa de fermentación está en el intervalo de 40 a 60°C, lo que inhibe adicionalmente las bacterias metanogénicas y favorece las bacterias acetogénicas.

Bajo tales condiciones, la producción de ácido está favorecida mientras que la producción de metano está inhibida. También puede producirse el "lavado" de los metanógenos de la masa bacteriana (el drenaje de las bacterias metanogénicas a través de la salida del reactor/digestor a una velocidad más rápida que su generación). Aunque 50 también se producen ácidos "superiores" tales como ácido propiónico y butírico mediante la digestión de la biomasa, estos pueden romperse adicionalmente hasta ácido acético. En contraste, el ácido acético no se rompe adicionalmente, p. ej. hasta ácido fórmico, y así, aunque se obtienen en la presente invención ácido butírico y otros ácidos superiores, generalmente se obtienen en cantidades inferiores que el ácido acético. En el procedimiento de la 55 presente invención, el ácido acético es el producto predominante procedente de la etapa (a), por lo que se entiende que el ácido acético está presente en una concentración superior que cualesquiera otros productos. La distribución de productos en la corriente de productos puede controlarse mediante las condiciones de la primera etapa de fermentación. Preferiblemente, el ácido acético está presente en una concentración de al menos 60% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso del peso total de ácidos carboxílicos en la corriente de productos. El 60 segundo producto más predominante es habitualmente el ácido butírico. Habitualmente, la corriente de productos comprende al menos una relación en peso de 2:1 de ácido acético a ácido butírico.

- Debe apuntarse que el ácido acético, el ácido butírico y otros "ácidos" producidos pueden no estar todos presentes realmente en el caldo de fermentación solamente en la forma del ácido, sino que, por ejemplo, pueden estar presentes como acetato u otros compuestos relacionados, que solo se convierten formalmente en ácido acético si se "manejan" adecuadamente a partir del caldo de fermentación. No obstante, es habitual en la técnica de la fermentación usar el término "ácidos" para referirse a todos estos compuestos, y los rendimientos de los mismos, aun cuando no estén en la forma de ácido libre en el caldo de fermentación. Para evitar dudas, según se usa en la presente memoria, la referencia general a ácido acético, ácido butírico u otros ácidos en un caldo de fermentación incluye sales, compuestos complejados y quelados de las mismas, así como los propios ácidos libres.
- 5 También se ha encontrado que la temperatura puede usarse para controlar las cantidades relativas de diversos ácidos formados en la etapa (a). En particular, las temperaturas en el intervalo de 50 a 60°C incrementan significativamente la producción de ácido acético sobre ácido butírico y otros ácidos "superiores" incluso en comparación con temperaturas inferiores en el intervalo preferido de 40 a 60°C, y así incluso se prefieren más. Bajo tales condiciones, la corriente de productos puede comprender al menos una relación en peso de 4:1 de ácido acético a ácido butírico y una concentración del ácido acético de al menos 90% en peso del peso total de ácidos carboxílicos en la corriente de productos.
- 10 Pueden añadirse nutrientes a la primera etapa de fermentación siempre y cuando se requiera. Por ejemplo, aunque la mayoría de los estiércoles y materiales de alimentación complejos contienen inherentemente suficientes nutrientes para las bacterias en la etapa (a), otros materiales de alimentación, tales como desechos industriales y residuos de cultivos, pueden ser deficientes. Requerimientos de nutrientes típicos incluyen nitrógeno, fósforo, magnesio, sodio, 15 manganeso, calcio y cobalto. Los nutrientes se añaden preferiblemente mediante materiales de alimentación ricos en nutrientes, tales como estiércol, con aquellos que pueden ser deficientes en nutrientes.
- 20 Un ejemplo de un procedimiento de fermentación adecuado para la etapa (a) es la fermentación en masa de una pila de biomasa según se describe en US 2006/0024801, pero también puede usarse cualquier depósito o recipiente de fermentación adecuado. Un número de depósitos/recipientes de fermentación están disponibles comercialmente, tales como el Induced Blanket Reactor disponible de Andigen LC de Ohio, EE. UU. de A.
- 25 La etapa (a) produce una solución de productos inicial que comprende ácido acético, bacterias y sólidos residuales que pueden retirarse de la primera etapa de fermentación. Típicamente, esta solución de productos se separa de cualesquiera sólidos residuales para producir una solución que comprende el ácido acético adecuada para el uso en la etapa (c).
- 30 Un medio adecuado para la separación de cualesquiera sólidos residuales es la filtración. En una realización, los sólidos residuales separados pueden hacerse pasar como la totalidad o parte del material de alimentación gasificable en la etapa (b).
- 35 Opcionalmente, las bacterias procedentes de la primera etapa de fermentación también se separan. Por ejemplo, las bacterias pueden separarse mediante filtración con un filtro de malla adecuadamente pequeña. Alternativamente, o además de una filtración para retirar bacterias, la solución puede pasteurizarse o esterilizarse.
- 40 La corriente de productos procedente de la etapa (a) se retira en forma de una solución diluida en agua. La solución tiene preferiblemente una concentración de ácido acético en solución de 1 a 5% en peso, más típicamente de 2 a 5% en peso. La concentración de productos en dicha corriente puede estar controlada por la velocidad a la que la corriente de productos se retira de la fermentación.
- 45 En la etapa (b) del procedimiento de la presente invención, un material de alimentación gasificable se hace pasar a una etapa de gasificación y se somete a una gasificación para producir una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno.
- También pueden alimentarse coalimentaciones, tales como metano o hulla, a la etapa de gasificación de la etapa (b). El metano, por ejemplo, puede alimentarse a la etapa de gasificación para incrementar la relación de H₂:CO obtenida a partir de la gasificación.
- 50 Como un ejemplo, aunque la primera etapa de fermentación se haga funcionar para favorecer la formación de ácido e inhibir la formación de metano, si se forma metano en la primera etapa de fermentación, este puede circularse a la etapa de gasificación.
- 55 En una realización particularmente preferida, el procedimiento de la presente invención se aplica a una alimentación de desecho mixta obtenida a partir de o en una zona de vertido. Tal zona produce lo que se denomina "gas de vertedero" que es una mezcla predominantemente de metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, y que normalmente debe reformarse o quemarse en una instalación in situ. En el procedimiento de la presente invención, este gas de vertedero puede hacerse pasar como una coalimentación a la etapa de gasificación (b) junto con los

componentes no fermentables de la alimentación de desecho mixta derivada del vertedero (material de alimentación gasificable).

El gas de vertedero puede hacerse pasar a la etapa de gasificación sin tratamiento.

5 Esto no sólo puede evitar la necesidad de un tratamiento separado del gas de vertedero, sino que también dará como resultado una generación de hidrógeno incrementada en la etapa de gasificación. Un incremento en el hidrógeno generalmente favorece la producción de etanol sobre ácido acético en la fermentación subsiguiente de monóxido de carbono e hidrógeno hasta etanol.

10 Cualquier procedimiento de gasificación adecuado puede usarse en la etapa de gasificación. Un gran número de procedimientos de gasificación es conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, ejemplos representativos de procedimientos adecuados incluyen los descritos en WO 2007/143673, WO 2007/131241 y US 6,817,388.

15 En la etapa (c) del procedimiento de la presente invención la solución que comprende ácido acético procedente de la etapa (a) y la mezcla gaseosa procedente de la etapa (b) se hacen pasar hacia una o más etapas de fermentación adicionales en las que se someten a fermentación para producir etanol.

20 En una realización, la solución que comprende ácido acético procedente de la etapa (a) y la mezcla gaseosa procedente de la etapa (b) se hacen pasar hacia etapas de fermentación separadas. Así, la solución que comprende ácido acético procedente de la etapa (a) puede hacerse pasar hacia una etapa de fermentación en la que se pone en contacto con una bacteria capaz de convertir ácido acético en etanol, mientras que la mezcla gaseosa procedente de la etapa (b) se hace pasar hacia una etapa de fermentación para la producción de etanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno utilizando una bacteria acetogénica anaerobia. La conversión de ácidos carboxílicos en sus alcoholes correspondientes, conocida como solventogénesis, se describe, por ejemplo, en US 5.853.474. Se conoce un número de bacterias, definidas posteriormente en la presente memoria como bacterias solventogénicas, que son capaces de convertir ácidos carboxílicos en sus alcoholes correspondientes, y puede usarse cualquiera de tales bacterias solventogénicas. Ejemplos de bacterias solventogénicas adecuadas que pueden usarse incluyen *Acetogenium kivui*, *Acetobacterium woodii*, *Acetoanaerobium noterae*, *Clostridium aceticum*, 25 *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium thermoaceticum*, *Eubacterium limosum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Peptostreptococcus productus*, *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium aurantibutyricum* y *Clostridium tetanomorphum*. Ejemplos particularmente adecuados son *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium aurantibutyricum* y los más preferidos son *Clostridium tetanomorphum*. *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium carboxidivorans* y *Clostridium acetobutylicum*.

30 La conversión de mezclas gaseosas que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno para producir etanol utilizando bacterias acetogénicas anaerobias también se conoce y se describe, por ejemplo, en las US 2003/0211585 y US 2007/0275447 susodichas. Las condiciones en la etapa de fermentación se seleccionan para favorecer la producción de etanol sobre ácido acético, según se describe en US 2003/0211585.

35 Las bacterias acetogénicas anaerobias para esta etapa no están especialmente limitadas con tal de que sean capaces de convertir CO y H₂ en etanol. Bacterias útiles incluyen, sin limitación, las descritas en US 2003/0211585 y US 2007/0275447, a saber *Acetogenium kivui*, *Acetobacterium woodii*, *Acetoanaerobium noterae*, *Clostridium aceticum*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium thermoaceticum*, *Eubacterium limosum*, *Clostridium ljungdahlii* (especialmente las cepas *Clostridium ljungdahlii* PETC, *Clostridium ljungdahlii* ERI2, 40 *Clostridium ljungdahlii* C-01 y *Clostridium ljungdahlii* O-52), *Peptostreptococcus productus* y *Clostridium carboxidivorans* (especialmente las cepas P7 y P11).

Bacterias particularmente preferidas son *Clostridium ljungdahlii* y *Clostridium carboxidivorans*.

45 El procedimiento de esta realización del primer aspecto de la presente invención da como resultado corrientes de productos separadas que comprenden etanol. Preferiblemente, dichas corrientes de productos etanolícos se combinan y se hacen pasar a una sección común de tratamiento/separaciones de etanol, evitando la duplicación innecesaria del equipo.

50 Puede apuntarse que las bacterias acetogénicas anaerobias que son adecuadas para la conversión de mezclas gaseosas que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno para producir etanol también son bacterias que se han listado previamente como bacterias solventogénicas, que son capaces de convertir ácidos carboxílicos en sus alcoholes correspondientes.

Así, en una segunda realización, y la más preferida, de la presente invención tanto la solución que comprende ácido acético procedente de la etapa (a) como la mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno procedente de la etapa (b) se hacen pasar hacia una (segunda) etapa de fermentación común en la etapa (c).

55 Así, en esta segunda realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de etanol, comprendiendo dicho procedimiento:

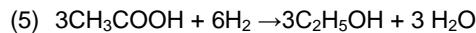
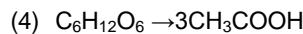
a) hacer pasar un material de alimentación biomásico hacia una primera etapa de fermentación en la que se somete a fermentación anaerobia bajo condiciones para convertir la biomasa en una solución que comprende ácido acético, y un residuo del material de alimentación sólido gasificable.

5 b) hacer pasar el residuo del material de alimentación gasificable a una etapa de gasificación en la que se somete a gasificación para producir una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, y

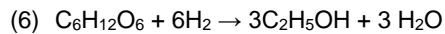
c) hacer pasar tanto la solución que comprende ácido acético procedente de la etapa (a) como la mezcla gaseosa procedente de la etapa (b) hacia una segunda etapa de fermentación en la que se someten a fermentación en presencia de una bacteria acetogénica anaerobia para producir etanol.

10 Una ventaja obvia de esta realización es que solo se requiere una etapa de fermentación adicional en el procedimiento, en lugar de dos. Sin embargo, además, no solo las bacterias acetogénica anaerobias adecuadas para la producción de etanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno pueden tolerar el ácido acético, sino que esta realización realmente da como resultado un incremento adicional más en la selectividad para etanol por unidad de material de alimentación convertida. En particular, se sabe que las bacterias acetogénicas anaerobias adecuadas para la producción de etanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno, aunque son altamente selectivas para etanol, generalmente también producen productos competidores, tales como ácido acético, cuya producción generalmente se desea minimizar. US 2003/0211585, por ejemplo, busca controlar las condiciones en el procedimiento de fermentación para favorecer la producción de etanol sobre ácido acético, y en tal procedimiento cualquier ácido acético formado se recicla a la etapa de fermentación. En este segundo aspecto, se introduce deliberadamente ácido acético en el procedimiento de fermentación (segunda etapa de fermentación) con la mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno para inhibir la formación de ácido en la segunda etapa de fermentación, dando como resultado una conversión, en lugar de una producción, de ácido acético neta en esta etapa.

25 Además, el H₂ presente en la mezcla gaseosa procedente de la etapa de gasificación (b) también puede utilizarse para convertir el ácido acético procedente de la etapa (a) en etanol, dando las siguientes ecuaciones para la conversión de los componentes fermentables del material de alimentación inicial:



La reacción neta para esta ruta es:



30 En efecto, la presencia de hidrógeno da como resultado CO₂ reducido y etanol incrementado en comparación con la ruta de fermentación global "convencional" representada por la ecuación (3) anterior. Así, en comparación con el primer aspecto de la presente invención, el segundo aspecto de la presente invención da como resultado una selectividad para etanol incrementada adicional por unidad de material de alimentación convertida.

35 Finalmente, el monóxido de carbono presente en la corriente de alimentación hacia la segunda etapa de fermentación es un veneno para muchas bacterias, incluyendo las presentes en la primera etapa de fermentación. Una ventaja adicional de esta realización es que puede evitarse la pasteurización o esterilización separada de las bacterias en la solución procedente de la primera fermentación, actuando el monóxido de carbono para esterilizar la solución *in situ* en la segunda etapa de fermentación.

40 Como con la primera realización, la segunda etapa de fermentación, incluyendo las condiciones preferidas para favorecer la producción de etanol sobre ácido acético, es preferiblemente según se describe en US 2003/0211585, incluyendo las bacterias útiles, sin limitación, las descritas en US 2003/0211585 y US 2007/0275447, a saber *Acetogenium kivui*, *Acetobacterium woodii*, *Acetoanaerobium noterae*, *Clostridium aceticum*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium thermoaceticum*, *Eubacterium limosum*, *Clostridium ljungdahlii* (especialmente las cepas *Clostridium ljungdahlii* PETC, *Clostridium ljungdahlii* ER12, *Clostridium ljungdahlii* C-01 y *Clostridium ljungdahlii* O-52), *Peptostreptococcus productus* y *Clostridium carboxydivorans* (especialmente las cepas P7 y P11).

Bacterias particularmente preferidas para la etapa (c) para esta realización son *Clostridium ljungdahlii* y *Clostridium carboxydivorans*.

50 Según se describe en US 2003/211585, la relación de etanol sobre acetato puede incrementarse al manipular las bacterias en el biorreactor, en particular al reducir el potencial redox o incrementar la relación de NAD(P)H a NAD(P) en el caldo de fermentación después de que dichas bacterias alcancen una concentración celular estable en dicho biorreactor. Esta manipulación puede conseguirse al alterar al menos un parámetro seleccionado del grupo que consiste en contenido del medio nutritivo, velocidad de alimentación de nutrientes, velocidad de la alimentación acuosa, presión de trabajo, pH de trabajo, contenido del sustrato gaseoso, velocidad de la alimentación gaseosa, velocidad de agitación del caldo de fermentación, etapa de inhibición del producto, densidad celular, inhibición del

sustrato y combinaciones de los mismos. Ejemplos prácticos de esto son, por ejemplo, suministrar un exceso de H_2 o un ligero exceso de CO o limitar la cantidad de pantotenato cálcico en solución.

El etanol se obtiene de la etapa (c) como una solución diluida en agua (o dos o más soluciones diluidas en agua en las que dos o más etapas de fermentación adicionales se usan en la etapa (c), pero que preferiblemente se combinan antes del tratamiento/las separaciones de etanol). Generalmente, la corriente de productos etanólica diluida se trata para concentrar y separar el etanol. La pureza final real de etanol deseada dependerá del uso pretendido subsiguiente, pero es típicamente al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso y más preferiblemente al menos 99% en peso.

La técnica preferida para el tratamiento/la purificación es usar destilación. Sin embargo, el etanol en agua no puede purificarse mediante destilación simple hasta más de aproximadamente 95% en peso, a presión atmosférica, debido a la formación de un azeótropo con agua. Por lo tanto, típicamente, el producto etanólico se purifica hasta aproximadamente 90-95% en peso mediante destilación seguido por una etapa de secado, por ejemplo sobre un tamiz molecular, para dar un producto de >99% en peso.

Otros alcoholes de la corriente de productos, tales como butanol, también pueden retirarse, según se requiera, por medios convencionales. La retirada de la columna de destilación como una o más corrientes laterales es un ejemplo preferido.

La corriente etanólica de productos procedente de la etapa (c) comprende típicamente etanol a una concentración de etanol en solución de 1 a 5% en peso, más típicamente en el intervalo de 2 a 5% en peso. El butanol es habitualmente el siguiente alcohol más predominante, y está presente típicamente en una concentración de butanol en solución de hasta 1% en peso, por ejemplo de 0,2 a 1% en peso, más típicamente en el intervalo de 0,2 a 0,75% en peso, tal como de 0,4 a 0,75% en peso.

En particular, cuando el tratamiento/la purificación subsiguiente comprende destilación, según se describe anteriormente, se prefiere mucho que la concentración inicial de etanol esté en el intervalo de 2 a 5% en peso. Aunque tales soluciones estén relativamente diluidas, se ha encontrado sorprendentemente que solo se obtiene una pequeña penalización en la función de destilación al usar alimentaciones inicialmente relativamente diluidas. En particular, se ha encontrado que cuando se destila hasta alta pureza, la línea operativa de rectificación se "aplasta" próxima a la curva de equilibrio vapor-líquido cerca de la composición del azeótropo. En contraste, se ha encontrado que la línea operativa de en el extremo inferior de la curva de equilibrio vapor-líquido no se aplasta a no ser que la concentración de etanol en la corriente inicial esté por debajo de aproximadamente 2% en peso. Para una concentración de etanol superior en la alimentación, el aplastamiento permanece en el mismo punto en la parte superior de la curva, y la línea operativa de rectificación cambia mínimamente. Esto significa que la relación de reflujo, y de ahí la función de la columna, no cambia significativamente a medida que se incrementa la composición de alimentación inicial.

Por ejemplo, se ha encontrado sorprendentemente que producir una corriente superior que tenga 94,5% en peso de etanol mediante destilación a partir de una corriente de alimentación con 20% en peso de etanol ahorra sólo justo por encima de 10% de energía en comparación con producir una corriente de la misma concentración a partir de una corriente de alimentación con solo 4% en peso de etanol.

Esto está en claro contraste con lo que se ha pensado previamente en la técnica, que era que no era comercialmente viable separar etanol de alta pureza de corrientes iniciales a tales concentraciones bajas mediante destilación. Así, según se apuntó previamente, en the Encyclopedia of Bioprocess Technology - Fermentation, Biocatalysis, and Bioseparation, Volúmenes 1-5, p.670-687, se indicaba que no era viable separar etanol a menos de 6 a 8%.

Ejemplos

El siguiente ejemplo proporciona una comparación entre la conversión de un desecho sólido municipal (MSW) típico usando un procedimiento de gasificación seguido por una fermentación "sola" (comparativa), frente a una ruta en la que 50% del valor calorífico del MSW se convierte en etanol a través de una primera etapa de fermentación para producir ácido acético.

Sobre una base mísica, un desecho municipal típico puede representarse como:

- 30% de equivalente de celulosa/hemicelulosa, p. ej. papel (gasificable y digerible)
- 15% de plástico/lignina (gasificable pero no digerible)
- El resto está compuesto por agua, materiales inertes y materiales reciclables tales como vidrio y metales (p. ej., latas) (no gasificable y no digerible)

Sobre una base calorífica, el 45% de los materiales gasificables en el desecho municipal puede representarse como:

- 50% de equivalente de celulosa/hemicelulosa,

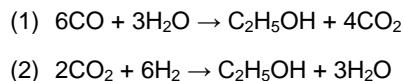
- 17% de biomasa no digerible
- 33% de plásticos

Ejemplo Comparativo

Como un ejemplo comparativo, todos los materiales gasificables se someten a gasificación seguida por fermentación del gas de síntesis producido.

Los rendimientos de gasificación (en volumen): 36% de CO, 10% de CO₂, 50% de H₂ y 4% de N₂, lo que se traduce en 42,5 kt de CO, 4,2 kt de H₂ y 18,6 kt de CO₂ por 100 kt de la alimentación de MSW inicial (una capacidad de procesamiento anual típica).

En la fermentación del gas de síntesis, los componentes del gas de síntesis se convierten en etanol a través de las siguientes reacciones:



Una conversión de CO típica es 80% y una conversión de H₂ típica es 40%, que (suponiendo 100% de selectividad hacia etanol, es decir, sin ácido acético) produce a partir de la fermentación del gas de síntesis 15,7 kt de etanol y 23,3 kt de CO₂ (35,6 kt de CO₂ se producen a partir de la primera reacción anterior, y 12,3 kt se consumen en la segunda reacción anterior).

Incluyendo el CO₂ generado en la etapa de gasificación, los rendimientos globales del etanol y el CO₂ son 15,7 kt de etanol y 41,9 kt de CO₂ por 100 kt de la alimentación de MSW inicial. La cantidad de CO₂ producido comparada con el etanol producido equivale a 2,66 t de CO₂ por t de etanol.

Ejemplo 1

En comparación, para ilustrar el procedimiento de la presente invención, el 50% en valor calorífico del MSW que es digerible se digiere en cambio para formar ácido acético, que se convierte a continuación en etanol a través de solventogénesis. Para el propósito de este Ejemplo, el gas de síntesis procedente de la gasificación y el ácido acético procedente de la digestión se convierten separadamente en etanol.

La reacción neta para esta única ruta es:



Nótese que el 50% en valor calorífico que es digerible equivale realmente a dos tercios (30%) del material gasificable total en masa. Suponiendo una conversión global de 100% de dicha porción en etanol, esto da como resultado una producción neta de 15,3 kt de etanol y 14,7 kt de CO₂ por 100 kt del MSW inicial.

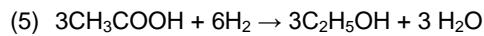
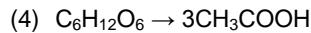
Combinadas con los productos procedentes de la porción del MSW que todavía se hace pasar a través del gasificador, las producciones netas de etanol y CO₂ son 23,2 kt y 35,7 kt respectivamente. En este Ejemplo, la cantidad de CO₂ producido en comparación con el etanol producido equivale a 1,54 t de CO₂ por t de etanol.

Aunque lo anterior incluye algunas suposiciones, está bastante claro que en comparación con la gasificación de toda la alimentación, el uso de la digestión de una porción da como resultado un incremento del etanol producido y una reducción significativa en el CO₂ producido.

Ejemplo 2

Para ilustrar un procedimiento preferido de la presente invención, el Ejemplo 1 se repite, excepto que las reacciones de fermentación hasta etanol del gas de síntesis a partir de la gasificación y la solventogénesis del ácido acético se combinan en un solo reactor como en la segunda realización preferida de la presente invención.

En este marco, el H₂ presente en el gas de síntesis puede utilizarse para convertir el ácido acético en etanol dando las siguientes ecuaciones para el procedimiento:



(Reacción neta para esta ruta: C₆H₁₂O₆ + 6H₂ → 3C₂H₅OH + 3 H₂O)

En estas reacciones, la reacción (5) utiliza el hidrógeno presente en el gas de síntesis para la conversión del ácido acético en etanol. Para los propósitos de la presente comparación, se supone que esto da como resultado una reducción en la fermentación de gas de síntesis de hidrógeno a través de la ecuación (2) anterior (2CO₂ + 6H₂ → C₂H₅OH + 3H₂O) debido a una competición por el hidrógeno disponible, pero incluso este marco dará como

resultado un incremento neto adicional en la producción de etanol y una reducción neta adicional en la producción de CO₂.

Por ejemplo, suponiendo una conversión de 75% de ácido acético en etanol a través de la ecuación (5) y que esto reemplace completamente cualquier producción de etanol a través de la ecuación (2), las producciones netas de etanol y CO₂ son 21,95 kt y 27,1 kt, respectivamente.

Aunque la cantidad absoluta de etanol producido se reduce ligeramente en comparación con el Ejemplo 1 (debido principalmente a una determinación cuidadosa de la conversión de ácido acético en etanol a través de la ecuación (5)), la producción neta de CO₂ se reduce todavía más significativamente. En este Ejemplo, la cantidad de CO₂ producido en comparación con el etanol producido equivale solo a 1,23 t de CO₂ por t de etanol.

- 10 Además, esto supone que la reacción (2) no se produce. En contraste, si pudieran producirse ambas reacciones (2) y (5), esto daría como resultado un incremento aún mayor en el etanol y una reducción en el CO₂ producido. Este sería el caso si estuviera disponible suficiente hidrógeno en la segunda etapa de fermentación, lo que podría conseguirse, por ejemplo, al proporcionar hidrógeno directamente como una alimentación a la segunda etapa de fermentación o, preferiblemente, al proporcionar una coalimentación adecuada al procedimiento de gasificación, tal 15 como metano o gas de vertedero, lo que incrementaría la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en la mezcla gaseosa obtenida a partir de gasificación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de etanol, comprendiendo dicho procedimiento:
 - a) hacer pasar un material de alimentación biomásico hacia una primera etapa de fermentación en la que se somete a fermentación anaerobia a un pH por debajo de 6,0 y a una temperatura en el intervalo de 20 a 70°C para convertir la biomasa en una solución que comprende ácido acético como el producto predominante y un residuo de material de alimentación gasificable sólido,
 - b) hacer pasar el material de alimentación gasificable sólido hacia una etapa de gasificación en la que se somete a gasificación para producir una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, y
- 5 10 15 20 25 30 35 40 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa una mezcla de cepas bacterianas en la primera etapa de fermentación.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de alimentación biomásico para la etapa (a) no se pasteuriza o esteriliza para retirar bacterias del mismo.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el pH en la primera etapa de fermentación se mantiene en el intervalo de 3 a 5,5 y la temperatura en la primera etapa de fermentación está en el intervalo de 40 a 60°C.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución que comprende ácido acético procedente de la etapa (a) comprende de 1 a 5% en peso de solución de ácido acético.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (c) comprende:
 - c) hacer pasar tanto la solución que comprende ácido acético procedente de la etapa (a) como la mezcla gaseosa procedente de la etapa (b) hacia una segunda etapa de fermentación, en la que se someten a fermentación en presencia de una bacteria acetogénica anaerobia para producir etanol.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que una coalimentación que comprende metano o hulla se alimenta a la etapa de gasificación de la etapa (b).
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que se alimenta a la etapa de gasificación de la etapa (b) "gas de vertedero", que es una mezcla predominantemente de metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno obtenida en una zona de vertido.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa (c) se realiza usando una bacteria acetogénica anaerobia seleccionada de *Clostridium ljungdahlii* y *Clostridium carboxidivorans*.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (c) comprende etanol a una concentración de etanol en solución de 1 a 5% en peso.
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la corriente etanólica de productos procedente de la etapa (c) se purifica hasta 90-95% en peso de etanol mediante destilación, seguido por una etapa de secado para dar > 99% en peso de producto.