(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 378 406**

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **11161435 .0**
(96) Fecha de presentación: **19.02.2009**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2336345**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de etanol**

(30) Prioridad:
11.03.2008 EP 08102478
19.05.2008 EP 08156460

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2012

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

(72) Inventor/es:
Bell, Peter Simpson;
Benstead, Stephen John y
Turnbull, Neil

(74) Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 378 406 T3

DESCRIPCION

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.

Ha sido dado a conocer durante muchos años que las bacterias causan la fermentación o digestión anaeróbica de biomasa dando lugar ello a diversos gases que pueden ser utilizados. Ya desde el siglo XIX los productos de la digestión anaeróbica fueron utilizados para generar gas metano de utilidad en alumbrado público. Más recientemente, la fermentación anaeróbica ha sido considerada como un medio para reducir la cantidad de materia orgánica que se envía a los vertederos y también como un método alternativo para la producción de productos químicos útiles, tales como alcoholes.

Por ejemplo, en US 5.753.474 se describe un procedimiento continuo de fermentación anaeróbica en dos etapas para producir butanol empleando dos cepas diferentes de bacterias.

También se conocen procedimientos de fermentación anaeróbica para la producción de alcoholes a partir de materiales de alimentación de biomasa por medio de gasificación del material de alimentación para producir monóxido de carbono e hidrógeno, seguido por fermentación a alcoholes C2+ empleando bacterias anaeróbicas. Ejemplos de procedimientos de fermentación de monóxido de carbono adecuados pueden encontrarse, por ejemplo, en US 20030211585 y US 2007/0275447 y también se describen en informes de DOE bajo el Número de Contrato DOE DEAC22-92PC92118, tal como "Bench-scale Demonstration of Biological Production of Ethanol from Coal Synthesis Gas", Topical Report 5, Noviembre1995.

Se conoce un número de bacterias que pueden producir etanol a partir de óxidos de carbono e hidrógeno en dicho procedimiento, y la selectividad a etanol puede ser controlada por selección de bacterias y también por el control de las condiciones de reacción, generalmente para mantener las bacterias funcionando y para favorecer la producción de etanol respecto a productos competitivos, tal como ácido acético. Ejemplos específicos de bacterias y procedimientos pueden encontrarse en US 2003/0211585 y US 2007/0275447.

Se ha comprobado ahora que puede producirse ventajosamente etanol a partir de materiales de alimentación de biomasa por medio de un procedimiento en donde se aplican tanto una etapa de gasificación como una primera etapa de fermentación a la biomasa inicial, aplicándose entonces al menos otra etapa de fermentación a los productos de la etapa de gasificación y de la primera etapa de fermentación, para producir así etanol.

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

tratar una alimentación de residuos mezclados para separar un primer material de alimentación que comprende componentes fermentables para su uso como material de alimentación de biomasa y un segundo material de alimentación que comprende materiales de alimentación gasificables:

a) pasar el primer material de alimentación de biomasa a una primera etapa de fermentación en donde se somete a fermentación anaeróbica a un pH por debajo de 6,0 y a una temperatura del orden de 20 a 70º C para convertir la biomasa a una solución que comprende ácido acético como el producto predominante,

b) pasar el segundo material de alimentación a una etapa de gasificación en donde se somete a gasificación para producir una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, y

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

La presente invención proporciona diversas ventajas respecto a los procedimientos conocidos para la producción de etanol a partir de biomasa por medio de gasificación, especialmente como se describe en US 2003/0211585 y US 2007/0275447.

En particular, los procedimientos para la producción de etanol a partir de biomasa por medio de gasificación, tal como se describen en US 2003/0211585, tienden a ser productores netos de CO_2. La producción de CO_2 puede surgir realmente de cualquier etapa del procedimiento. Así, la propia etapa de gasificación produce generalmente CO_2 así como CO y H_2. Sin embargo, además, aunque las vías de fermentación a alcoholes superiores (etanol y alcoholes más pesados) a partir de monóxido de carbono pueden, en teoría, utilizar CO_2 como un reactante 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.

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

(1) $6CO + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$

(2) $2CO_2 + 6H_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$

Sin embargo, la conversión de CO es habitualmente de 70-90% por paso mientras que la conversión de H_2 es generalmente menor que la conversión de CO, con lo que la fermentación es también un productor neto de CO_2, tendiendo los procedimientos globales de gasificación y fermentación de singas a producir varios moles de CO_2 por cada mol de etanol producido.

En contraste, la fermentación de material de alimentación de biomasa bajo condiciones que convierten la biomasa (o al menos la porción fermentable de la misma) a un producto que comprende ácido acético (la primera etapa de fermentación de la presente invención), que se convierte entonces a etanol, constituye un uso mucho más eficiente del contenido en carbono del material de alimentación de biomasa en comparación con la gasificación.

En un procedimiento de fermentación “convencional” por vía de ácido acético, la reacción neta que ocurre puede ser considerada como:

(3) $C_6H_{12}O_6 \Longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$.

Si bien esta reacción también genera CO_2, la cantidad producida es de solo un CO_2 por cada etanol.

En consecuencia, resulta ventajoso pasar tanta biomasa fermentable como sea posible a dicho procedimiento en lugar de pasarla a la gasificación, puesto que ello se traduce en una reducción del dióxido de carbono producido.

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

El material de alimentación de biomasa pasado a la primera etapa de fermentación y el material de alimentación gasificable pasado a una etapa de gasificación provienen de una sola alimentación de residuos mezclados que comprenden ambos componentes fermentables y gasificables.

En particular, el uso de tanto una primera etapa de fermentación como de una etapa de gasificación en el procedimiento de la presente invención resulta particularmente ventajoso ya que así es posible utilizar eficientemente una alimentación de residuos mezclados que comprende tanto componentes fermentables como gasificables (pero no fermentables), al tiempo que se reduce al mínimo el impacto medioambiental en comparación con el uso de gasificación de dichos materiales de alimentación por sí solos. De acuerdo con un ejemplo general, una alimentación de residuos mezclados, después de la separación para retirar materiales reciclables tal como vidrio, puede ser tratada para separar un primer material de alimentación que comprende componentes fermentables para su uso como el material de alimentación de biomasa para la primera etapa de fermentación de la presente invención, y un segundo material de alimentación que comprende componentes gasificables para su uso como el material de alimentación gasificable para la etapa de gasificación de la presente invención.

Alternativa o adicionalmente, el material de alimentación gasificable para la etapa de gasificación de la presente invención puede comprender componentes residuales, por ejemplo componentes no fermentables, de la primera etapa de fermentación, es decir, un material de alimentación de biomasa puede ser sometido a la primera atapa de fermentación para producir una solución que comprende ácido acético y residuos sólidos cuyos sólidos son pasados como el material de alimentación gasificable para la etapa de gasificación de la presente invención.

De este modo, 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 utiliza justo un gasificador con fermentación del monóxido de carbono e hidrógeno producidos en el material de alimentación inicial.

El material de alimentación de biomasa en la etapa (a) puede ser cualquier material de alimentación de biomasa adecuado incluyendo, pero no de forma limitativa, residuos sólidos urbanos, biomasa lignocelulósica, lixiviados de vertederos, carbohidratos, grasas y proteínas. Ejemplos específicos son la porción biodegradable de residuos urbanos e industriales, bio-lodo, cosechas energéticas y residuos agrícolas.

El material de alimentación puede ser tratado por medios convencionales, tal como molienda, para que pueda ser digerido más fácilmente durante la fermentación. Convenientemente, el material de alimentación no es pasteurizado o esterilizado para separar bacterias del mismo, siendo innecesario dicho procedimiento en la presente invención.

Tal como aquí se emplea, el término “esterilizar” significa un tratamiento para destruir eficientemente todas las bacterias presentes. Esto se consigue normalmente por aplicación de calor, aunque también se conocen otros medios, tal como irradiación.

Tal como aquí se emplea, el término “pasteurizar” significa un tratamiento con la finalidad de destruir bacterias y conseguir una reducción de 5-log (0,00001 veces del original) en el número de bacterias vivas. De este modo, la pasteurización se puede distinguir de la esterilización en el hecho de que algunas bacterias sobreviven al procedimiento. La pasteurización también se realiza habitualmente por aplicación de calor, generalmente a temperatura más baja y/o durante un periodo de tiempo más corto que la correspondiente esterilización. De nuevo, también se conocen otros medios, tal como irradiación.

El pre-tratamiento del material de alimentación se selecciona generalmente en función del material de alimentación específico y como sea necesario o ventajoso para que el material de alimentación resulte más adecuado para la fermentación. Normalmente, esto implica métodos para efectuar una reducción de tamaño con el fin de proporcionar un acceso mejorado para las bacterias y mejorar la velocidad de conversión. Ejemplos de técnicas conocidas son desmenuzamiento, molienda, ultrasonido, hidrotrituración, explosión de vapor de agua.

El tratamiento puede también incluir un tratamiento para separar o reducir componentes gasificables pero no fermentables que pueden ser entonces pasados a la etapa de gasificación de la presente invención.

El material de alimentación de biomasa se somete a fermentación anaeróbica bajo condiciones que convierten la biomasa (fermento) a una solución que comprende ácido acético.

Se puede emplear una sola cepa bacteriana, pero generalmente los procedimientos más efectivos utilizan una mezcla de cepas bacterianas. Una ventaja particular del uso de una mezcla de cepas bacterianas es que la primera etapa de fermentación puede ser aplicada ampliamente a diferentes tipos de biomasa debido a la mezcla de cepas bacterianas presentes. En la presente invención, la mezcla de cepas bacterianas puede incluir cepas bacterianas presentes en el material de alimentación de biomasa. Por tanto, como se ha indicado anteriormente, el material de alimentación no necesita ser pasteurizado o esterilizado para separar bacterias del mismo.

Existen cuatro etapas clave en la digestión anaeróbica normal: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. A través de la hidrólisis, se rompen moléculas orgánicas complejas a moléculas simples de azúcares, ácidos y aminoácidos. Las bacterias convierten estas moléculas a ácidos grasos volátiles a través del procedimiento de acidogénesis. En la tercera etapa, ocurre la acetogénesis de los ácidos grasos volátiles y los mismos son convertidos a ácidos carboxílicos, tales como ácido acético y ácido butírico. La etapa final en la digestión anaeróbica normal es la metanogénesis, en donde se rompe ácido acético para formar metano y dióxido de carbono.

Generalmente, las bacterias presentes en la digestión anaeróbica pueden ser clasificadas por el producto final bien como acetógenos o bien como metanógenos. Ambos tipos es probable que estén presentes en la etapa (a) de la presente invención.

En general, en un procedimiento de fermentación en donde está presente una mezcla de cepas bacterianas, ciertas bacterias “prosperarán”, mientras que otras no lo harán. Las bacterias que prosperarán serán aquellas que pueden crecer en las condiciones de la fermentación. Otras bacterias pueden sobrevivir (pero ser “inhibidas”) o pueden morir. En cualquiera de tales fermentaciones, puede ser difícil determinar la mezcla exacta de cepas bacterianas presentes, y las poblaciones de ciertas bacterias pueden variar significativamente al producirse cambios considerados de otro modo como menores en las condiciones de fermentación. No obstante, mediante la selección de condiciones que se han comprobado que favorecen la producción del producto o productos deseados, las bacterias que producen dicho producto o dichos productos se mantendrán selectivamente en el reactor. El uso de una mezcla de cepas bacterianas presentes en la primera etapa de fermentación también permitirá que las poblaciones bacterianas se regulen (o “se desarrollen”) cuando se cambia el material de alimentación para favorecer aquellas que prosperarán en el material de alimentación particular. Procedimientos en los cuales se emplean 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 cual quiere dar a entender de un modo efectivo condiciones que inhiben cualquier bacteria metanogénica, pero que permiten prosperar a las 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, preferentemente a un pH del orden de 3 a 5,5. A este pH las bacterias metanogénicas son inhibidas en cuanto a su actividad y reproducción. En general, las bacterias acetogénicas también prefieren temperaturas más elevadas que las bacterias metanogénicas. Por tanto, si bien se pueden emplear temperaturas del orden de 20 a 70º C, con preferencia la temperatura en la primera etapa de fermentación está en el intervalo de 40 a 60º C, lo cual inhibe aún más a la bacteria metanogénica y favorece a la bacteria acetogénica.

Bajo tales condiciones, la producción de ácido se ve favorecida mientras que la producción de metano es inhibida. También puede ocurrir un “lavado” de los metanógenos de la masa bacteriana (el drenaje de bacterias metanogénicas a través de la salida del reactor/digestor a una velocidad más rápida que su regeneración). Aunque también se producen ácidos “superiores”, tales como ácidos propiónico y butírico, por digestión de la biomasa, estos se pueden romper adicionalmente a ácido acético. En contraste, el ácido acético no se rompe adicionalmente, por ejemplo, para formar ácido fórmico y, de este modo, aunque de la presente invención se obtienen ácido butírico y otros ácidos “superiores”, los mismos se obtienen generalmente en cantidades más pequeñas que el ácido acético. En el procedimiento de la presente invención, el ácido acético es el producto predominante de la etapa (a), por lo cual se quiere decir que el ácido acético está presente en una concentración más elevada que cualesquiera otros productos. La distribución de productos en la corriente producto puede ser controlada por las condiciones en la primera etapa de fermentación. Con preferencia, el ácido acético está presente en una concentración de al menos 60% en peso, preferentemente al menos 80% en peso del peso total de ácidos carboxílicos en la corriente producto. El segundo producto más predominante es normalmente ácido butírico. Usualmente la corriente producto comprende al menos una relación de 2:1 en peso de ácido acético a ácido butírico.

Deberá observarse que el ácido acético, ácido butírico y otros “ácidos” producidos pueden no estar realmente presentes en el caldo de fermentación exclusivamente en forma del ácido, sino que, por ejemplo, pueden estar presentes como acetato u otros compuestos relacionados, los cuales solo se convierten formalmente a ácido acético si se “elaboran” adecuadamente a partir del caldo de fermentación. No obstante, es usual en la técnica de la fermentación utilizar el término “ácidos” para referirse a todos esos compuestos, y los rendimientos de los mismos, incluso si no están en la forma del ácido libre en el caldo de fermentación. Para evitar cualquier duda, tal como aquí se utiliza, 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.

También se ha observado que la temperatura puede ser empleada para controlar las cantidades relativas de varios ácidos formados en la etapa (a). En particular, las temperaturas del orden de 50 a 60º C incrementan de manera importante la producción de ácido acético respecto a ácido butírico y otros ácidos “superiores” incluso en comparación con temperaturas más bajas en el intervalo preferido de 40 a 60º C, y de este modo se prefieren incluso más. Bajo tales condiciones, la corriente producto puede comprender al menos una relación 4:1 en peso 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 producto.

Se pueden añadir nutrientes a la primera etapa de fermentación tal como se requiera. Por ejemplo, mientras que la mayoría de los abonos y materiales de alimentación complejos contienen normalmente de forma inherente nutrientes suficientes para las bacterias en la etapa (a), otros materiales de alimentación, tales como residuos industriales y residuos de cosechas, pueden ser deficientes. Las necesidades de los nutrientes habituales incluyen nitrógeno, fósforo, magnesio, sodio, manganeso, calcio y cobalto. Los nutrientes se añaden preferentemente mediante mezcla de materiales de alimentación ricos en nutrientes, tal como abono, con aquellos que pueden ser deficientes en nutrientes.

Un ejemplo de un procedimiento de fermentación adecuado para la etapa (a) es la fermentación en masa de una pila o montón de biomasa como se describe en US 2006/0024801, pero también se puede emplear cualquier tanque o recipiente de fermentación adecuado. En el comercio pueden encontrarse un número de tanques/recipientes de fermentación, tal como el Reactor De Manto Inducido suministrado por Andigen LC de Ohio, USA.

La etapa (a) produce una solución producto inicial que comprende ácido acético, bacterias y sólidos residuales que se pueden retirar de la primera etapa de fermentación. Habitualmente, la solución producto se separa de cualesquiera sólidos residuales para producir una solución que comprende el ácido acético adecuado para su uso en la etapa (c).

Un medio adecuado para separar cualesquiera sólidos residuales es la filtración. En una modalidad, los sólidos residuales separados pueden ser pasados como la totalidad o parte del material de alimentación gasificable en la etapa (b).

Opcionalmente, también se separan las bacterias procedentes de la primera etapa de fermentación. Por ejemplo, las bacterias pueden ser separadas por filtración con un filtro de malla adecuadamente pequeña. Alternativamente, o además de la filtración para separar bacterias, la solución puede ser pasteurizada o esterilizada.

La corriente producto de la etapa (a) se separa en forma de una solución diluida en agua. La solución tiene preferentemente una concentración de ácido acético en solución de 1 a 5% en peso, más habitualmente de 2 a 5% en peso. La concentración de productos en dicha corriente puede ser controlada por la velocidad a la cual la corriente producto se retira de la fermentación.

A las concentraciones más altas de ácido acético, el ácido acético puede inhibir la formación de más ácido, incluso hasta el grado de que los ácidos pueden destruir las bacterias. Aunque la solución retirada de la etapa (a) está relativamente diluida, no se requiere concentración antes de la posterior fermentación para producir etanol a partir de la misma.

En la etapa (b) del procedimiento de la presente invención se pasa un material de alimentación gasificable a una etapa de gasificación y se somete a gasificación para producir una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno.

El material de alimentación gasificable comprende residuos de material plástico y/o componentes no fermentables de una alimentación de residuos mezclados, cuyos componentes fermentados se pasan a la primera etapa de fermentación como el material de alimentación de biomasa en la etapa (a).

También se pueden alimentar a la etapa de gasificación de la etapa (b) co-alimentaciones tales como metano o carbón. El metano, por ejemplo, puede ser alimentado a la etapa de gasificación para incrementar la relación H_2:CO obtenida en la gasificación.

Según un ejemplo, aunque la primera etapa de fermentación se lleva a cabo para favorecer la formación de ácido e inhibir la formación de metano, en el caso de que se forme cualquier metano en la primera etapa de fermentación este puede ser ciclado a la etapa de gasificación.

En una modalidad particularmente preferida, el procedimiento de la presente invención se aplica a una alimentación de residuos mezclados obtenida a partir o en un punto de vertedero. Dicho punto produce lo que se denomina “gas de vertedero” que es una mezcla de predominantemente metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, y que normalmente debe ser reformado o combustionado en una instalación situada en ese punto. En el procedimiento de la presente invención, este gas de vertedero puede ser pasado como una co-alimentación a la etapa de gasificación (b) junto con los componentes no fermentables de la alimentación de residuos mezclados procedente del vertedero (material de alimentación gasificable).

El gas de vertedero puede ser pasado a la etapa de gasificación sin tratamiento alguno.

Esto no solo puede evitar la necesidad de un tratamiento por separado del gas de vertedero, sino que también dará lugar a una generación incrementada de hidrógeno en la etapa de gasificación. Un incremento de hidrógeno favorece generalmente la purificación de etanol respecto al ácido acético en la posterior fermentación de monóxido de carbono e hidrógeno a etanol.

En la etapa de gasificación se puede emplear cualquier procedimiento de gasificación adecuado. El experto en la materia es conocedor de un gran número de procedimientos de gasificación. Por ejemplo, ejemplos representativos de tales procedimientos adecuados incluyen aquellos descritos en WO 2007/143673, WO 2007/131241 y US 6.817.388.

En la etapa (c) del procedimiento de la presente invención, la solución que comprende ácido acético de la etapa (a) y la mezcla gaseosa de la etapa (b) se pasan a una o más etapas de fermentación adicional en donde se someten a fermentación para producir etanol.

Según una modalidad, la solución que comprende ácido acético de la etapa (a) y la mezcla gaseosa de la etapa (b) se pasan a etapas de fermentación separadas. Así, la solución que comprende ácido acético de la etapa (a) puede ser pasada a una etapa de fermentación en donde se pone en contacto con una bacteria capaz de convertir ácido acético a etanol, mientras que la mezcla gaseosa de la etapa (c) es pasada a una etapa de fermentación para la producción de etanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno utilizando una bacteria acetogénica anaeróbica. La conversión de ácidos carboxílicos a sus correspondientes alcoholes, conocida como solventogénesis, se describe, por ejemplo, en US 5.853.474. Se conocen ya varias bacterias, definidas de aquí en adelante como bacterias solventogénicas, que son capaces de convertir ácidos carboxílicos a sus correspondientes alcoholes, y cualquiera de tales bacterias solventogénicas puede ser utilizada. Ejemplos de bacterias solventogénicas adecuadas que pueden ser utilizadas incluyen Acetogenium kivui, Acetobacterium woodii, Acetoanaerobium noterae,

Clostridium aceticum, Butyribacterium methylotrophicum, Clostridium acetobutylicum, Clostridium thermoaceticum, Eubacterium limosum, Clostridium ljumgdahlii, Peptostreptococcus productus, Clostridium carboxydivorans, Clostridium beijerinkii, Clostridium aurantibutyricum, y Clostridium tetanomorphum. Ejemplos particularmente adecuados son Clostridium ljungdahlii, Clostridium carboxydivorans, Clostridium acetobutylicum, Clostridium beijerinkii, Clostridium aurantibutyricum, y Clostridium tetanomorphum. Son sumamente preferidas Clostridium ljungdahlii, Clostridium carboxydivorans y Clostridium acetobutylicum.

La conversión de mezclas gaseosas que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno para producir etanol utilizando una bacteria acetogénica anaeróbica también ya se conoce y se describe, por ejemplo, en las referidas US 2003/0211585 y US 2007/0275447. Las condiciones en la etapa de fermentación se seleccionan para favorecer la producción de etanol respecto a ácido acético, como se describe en US 2003/0211585.

Las bacterias acetogénicas anaeróbicas para esta etapa no quedan limitadas especialmente en tanto en cuanto las mismas sean capaces de convertir CO y H_2 a etanol. Bacterias adecuadas incluyen, sin limitación, aquellas descritas en US 2003/0211585 y US 2007/0275447 especialmente Acetogenium kivui, Acetobacterium woodii, Acetoanaerobium noterae, Clostridium aceticum, Butyribacterium methylotrophicum, Clostridium acetobutylicum, Clostridium thermoaceticum, Eubacterium limosum, Clostridium ljungdahlii (especialmente cepas Clostridium ljungdahlii PETC, Clostridium ljungdahlii ERl2, Clostridium ljungdahlii C-01 y Clostridium ljungdahlii O-52), Peptostreptococcus productus y Clostridium carboxydivorans especialmente cepas P7 y P11).

Bacterias particularmente preferidas son Clostridium ljungdahlii y Clostridium carboxydivorans.

Puede ser apreciado que las bacterias acetogénica anaeróbicas que son adecuadas para la conversión de mezclas gaseosas que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno para producir etanol son también bacterias que han sido indicadas anteriormente como bacterias solventogénicas, las cuales son capaces de convertir ácidos carboxílicos a sus correspondientes alcoholes.

De este modo, en la presente invención tanto la solución que comprende ácido acético de la etapa (a) como la mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno de la etapa (b) se pasan a una etapa de fermentación común (segunda) en la etapa (c).

Así, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de etanol como se ha definido anteriormente.

Una ventaja evidente de la invención es que solo se requiere una etapa de fermentación adicional en el procedimiento en lugar de dos. Además, sin embargo, no solo las bacterias acetogénicas anaeróbicas adecuadas para la producción de etanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno pueden tolerar el ácido acético, sino que esta modalidad se traduce realmente en un incremento todavía mayor en la selectividad a etanol por unidad de material de alimentación convertido. En particular, se sabe que las bacterias acetogénicas anaeróbicas adecuadas para la producción de etanol a partir de monóxido de carbono e hidrógeno, aunque altamente selectivas para etanol, también producen generalmente productos competitivos, tal como ácido acético, cuya producción generalmente es deseable que se reduzca al mínimo. La US 2003/0211585, por ejemplo, persigue el control de las condiciones en el procedimiento de fermentación para favorecer la producción de etanol respecto a ácido acético, y en dicho procedimiento cualquier ácido acético formado se recicla a la etapa de fermentación. En la presente invención el ácido acético es introducido de manera deliberada 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, resultando ello en una conversión neta de ácido acético, más que en una producción, en esta etapa.

Además, el H_2 presente en la mezcla gaseosa procedente de la etapa de gasificación (b) puede también ser utilizada para convertir el ácido acético de la etapa (a) a etanol, siguiendo las siguientes ecuaciones para la conversión de los componentes fermentables del material de alimentación inicial:

(4) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_3COOH$

(5) $3CH_3COOH + 6H_2 \rightarrow 3C_2H_5OH + 3\ H_2O$

La reacción neta para esta vía es:

(6) $C_6H_{12}O_6 + 6H_2 \rightarrow 3C_2H_5OH + 3\ H_2O$

En efecto, la presencia de hidrógeno se traduce en una reducción de CO_2 y en un incremento de etanol en comparación con la vía de fermentación global “convencional” representada por la ecuación (3) anterior. De este

modo, la presente invención se traduce en una selectividad a etanol aún mayor por unidad de material de alimentación convertido.

Por último, el monóxido de carbono presente en la corriente de alimentación a la segunda etapa de fermentación constituye un veneno para muchas bacterias, incluyendo aquellas presentes en la primera etapa de fermentación. Otra ventaja de la invención es que puede evitar se la pasteurización o esterilización por separado 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.

La segunda etapa de fermentación, incluyendo las condiciones preferidas para favorecer la producción de etanol respecto a ácido acético, son preferentemente como se describe en US 2003/0211585, incluyendo las bacterias útiles, sin limitación, aquellas descritas en US 2003/0211585 y US 2007/0275447, concretamente Acetogenium kivui, Acetobacterium woodii, Acetoanaerobium noterae, Clostridium aceticum, Butyribacterium methylotrophicum, Clostridium acetobutylicum, Clostridium thermoaceticum, Eubacterium limosum, Clostridium ljungdahlii (especialmente cepas Clostridium ljungdahlii PETC, Clostridium ljungdahlii ERl2, Clostridium ljungdahlii C-01 y Clostridium ljungdahlii O-52), Peptostreptococcus productus y Clostridium carboxydivorans especialmente cepas P7 y P11).

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

Como se describe en US 2003/0211585, la relación de etanol respecto a acetato puede incrementarse manipulando la bacteria en el biorreactor, en particular reduciendo el potencial redox o incrementando la relación de NAD(P)H a NAD(P) en el caldo de fermentación una vez que dicha bacteria consigue una concentración de células estable en dicho biorreactor. Esta manipulación puede lograrse alterando al menos uno de los parámetros seleccionados del grupo consistente en contenido en medio nutriente, velocidad de alimentación de nutrientes, velocidad de alimentación de agua, presión operativa, pH operativo, contenido en sustrato gaseoso, velocidad de alimentación de gas, velocidad de agitación del caldo de fermentación, etapa de inhibición de producto, densidad de células, inhibición de sustrato y combinaciones de tales parámetros. Ejemplos prácticos de esto son, por ejemplo, el suministro de un exceso de H_2 o un ligero exceso de CO o limitación de 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 cuando en la etapa (c) se emplean dos o más etapas de fermentación adicionales, pero que preferentemente se combinan antes del tratamiento/separación de etanol). En general, la corriente producto de etanol diluido se trata para concentrar y separar el etanol. La pureza real final de etanol deseada dependerá del uso posterior al que se destine, pero habitualmente es de al menos 90% en peso, con preferencia al menos 95% en peso y más preferentemente al menos 99% en peso.

La técnica preferida para el tratamiento/purificación consiste en utilizar destilación. Sin embargo, el etanol en agua no puede ser purificado por simple destilación en más de 95% en peso aproximadamente, a presión atmosférica, debido a la formación de un azeótropo con agua. Habitualmente, por tanto, el etanol producto se purifica a 90-95% en peso aproximadamente por destilación seguido por una etapa de secado, por ejemplo sobre tamiz molecular, para proporcionar un producto con una pureza >99% en peso.

También pueden ser separados otros alcoholes en la corriente producto, tal como butanol, según se requiera, por medios convencionales, la extracción de la columna de destilación como una o más corrientes laterales es un ejemplo preferido.

La corriente producto de etanol de la etapa (c) comprende normalmente etanol en una concentración de etanol en solución de 1 a 5% en peso, más generalmente del orden de 2 a 5% en peso. El butanol es normalmente el siguiente alcohol más predominante y generalmente está presente en una concentración de butanol en solución de hasta 1% en peso, por ejemplo de 0,2 a 1% en peso, más normalmente del orden de 0,2 a 0,75% en peso, tal como de 0,4 a 0,75% en peso.

En particular, cuando el tratamiento/purificación posterior comprende destilación, como se ha descrito anteriormente, es sumamente preferible que la concentración inicial de etanol sea del orden de 2 a 5% en peso. Aunque dichas soluciones están relativamente diluidas, se ha comprobado de manera sorprendente que solo se obtiene una pequeña penalidad en el rendimiento de destilación mediante el uso de alimentaciones inicialmente relativamente diluidas. En particular, se ha comprobado que cuando se destila a una elevada pureza la línea operativa de rectificación es “pellizcada” próxima a la curva de equilibrio vapor-líquido cerca de la composición de azeótropo. En contraste, se ha comprobado que la línea operativa en el extremo inferior de la curva de equilibrio vapor-líquido no es pellizcada salvo que la concentración de etanol en la corriente inicial se encuentre por debajo de 2% en peso aproximadamente. Para una concentración más alta de alimentación de etanol, el pellizco 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 por tanto el rendimiento de la columna, no cambia de manera importante a medida que se incrementa la composición de alimentación inicial.

Por ejemplo, se ha comprobado de manera sorprendente que para producir una corriente de cabeza que tiene 94,5% en peso de etanol por destilación a partir de una corriente de alimentación con 20% en peso de etanol salva solo justo por encima de 10% de energía en comparación con la producción de una corriente de la misma concentración a partir de una corriente de alimentación con solo 4% en peso de etanol.

Esto es en claro contraste con lo que previamente se había pensado en la técnica, lo que no era comercialmente viable separar etanol de alta pureza a partir de corrientes iniciales en tales bajas concentraciones por destilación. De este modo, como se indicado anteriormente, en la Encyclopedia of Bioprocess Technology - Fermentation, Biocatalysis, and Bioseparation, Vol. 1-5, p.670-687 se estableció que no era viable separar etanol en menos de 6 a 8%.

EJEMPLO

El siguiente ejemplo proporciona una comparación entre la conversión de un residuo sólido urbano típico (MSW) empleando un procedimiento de gasificación seguido por fermentación “solamente” (comparativo), versus una vía en donde el 50% del valor calorífico del MSW se convierte a etanol por vía de una primera etapa de fermentación para producir ácido acético.

Sobre una base en peso, un residuo urbano habitual puede ser representado como:

- 30% de equivalente de celulosa/hemicelulosa, por ejemplo papel (gasificable y digestible)
- 15% de plástico/lignina (gasificable pero no digestible)
- El resto constituido por agua, inertes y reciclables tales como vidrio y metales (por ejemplo, botes) (no gasificable y no digestible)

Sobre una base calórica, el 45% de materiales gasificables en el residuo urbano puede ser representado como:

- 50% de equivalente de celulosa/hemicelulosa
- 17% de biomasa no digestible
- 33% de plástico

Ejemplo comparativo

Como un ejemplo comparativo, la totalidad de los materiales gasificables se sometieron a gasificación seguido por fermentación del singas producido.

La gasificación proporciona (en volumen): 36% de CO, 10% de CO_2, 50% de H_2 y 4% de N_2, lo cual se traduce como 42,5 kT de CO, 4,2 kT de H_2 y 18,6 kT de CO_2 por 100 kT de la alimentación inicial de MSW (una capacidad de procesado anual típica).

En la fermentación del singas, los componentes del singas se convierten a etanol por vía de las siguientes reacciones:

(1) $6CO + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 4CO_2$

(2) $2CO_2 + 6H_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$

Una conversión típica de CO es de 80% y una conversión típica de H_2 es de 40%, lo cual (asumiendo una selectividad del 100% a etanol, es decir sin ácido acético) produce a partir de la fermentación del singas 15,7 kT de etanol y 23,3 kT de CO_2. (Se produce 35,6 kT de CO_2 a partir de la primera reacción anterior y se consume 12,3 kT en la segunda reacción anterior).

Incluyendo el CO_2 generado en la etapa de gasificación, los rendimientos globales de etanol y de CO_2 son de 15,7 kT de etanol y 41,9 kT de CO_2 por 100 kT de la alimentación inicial de MSW. La cantidad de CO_2 producido en comparación con el etanol producido es igual a 2,66 Te de CO_2 por Te de etanol.

Ejemplo 1

En comparación, para ilustrar el procedimiento de la presente invención, el 50% en valor calórico del MSW que es digestible es en su lugar digerido para formar ácido acético, el cual se convierte entonces a etanol por medio de solventogénesis. Para los fines de este ejemplo, el singas procedente de la gasificación y el ácido acético procedente de la digestión se convierten en separado a etanol.

La reacción neta para esta vía únicamente es:

(3) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2\ CO_2$.

Puede apreciarse que el 50% en valor calórico que es digestible es igual realmente a dos tercios (30%) del material gasificable total en peso. Suponiendo una conversión global de 100% de dicha porción a etanol, esto da como resultado una producción neta de 15,3 kT de etanol y 14,7 kT de CO_2 por 100 kT del MSW inicial.

En combinación con los productos de la porción del MSW que todavía es pasada a través del gasificador, las producciones netas de etanol y de CO_2 son de 23,2 kT y 35,7 kT respectivamente. En este ejemplo, la cantidad de CO_2 producido en comparación con el etanol producido es igual a 1,54 Te de CO_2 por Te de etanol.

Aunque lo anterior incluye algunos supuestos, resulta muy claro en comparación con la gasificación de la alimentación entera, el uso de digestión de una porción se traduce en un incremento de etanol producido y en una importante reducción del CO_2 producido.

Ejemplo 2

Para ilustrar un procedimiento preferido de la presente invención se repite el ejemplo 1 excepto que las reacciones de fermentación a etanol del singas procedente de la gasificación y la solventogénesis del ácido acético se combinan en un solo reactor como en la segunda modalidad preferida de la presente invención.

En este escenario, el H_2 presente en el singas puede ser utilizado para convertir el ácido acético a etanol proporcionando las siguientes ecuaciones para el procedimiento:

(4) $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3CH_3COOH$

(5) $3CH_3COOH + 6H_2 \rightarrow 3C_2H_5OH + 3\ H_2O$

(Reacción neta para esta vía: $C_6H_{12}O_6 + 6H_2 \rightarrow 3C_2H_5OH + 3\ H_2O$).

En estas reacciones, la reacción (5) utiliza el hidrógeno presente en el singas para la conversión del ácido acético a etanol. Para los fines de la presente invención, se asume que esto se traduce en una reducción en la fermentación de singas de hidrógeno por vía de la ecuación (2) anterior ($2CO_2 + 6H_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$) como consecuencia de una competición por el hidrógeno disponible, pero incluso en este escenario se traducirá en otro incremento neto en la producción de etanol y en otra reducción neta en la producción de CO_2.

Por ejemplo, suponiendo una conversión de 75% de ácido acético a etanol por vía de la ecuación (5) y que esto reemplaza por completo cualquier producción de etanol por vía de la ecuación (2), las producciones netas de etanol y de CO_2 son de 21,95 kT y 27,1 kT respectivamente.

Si bien la cantidad absoluta de etanol producido se reduce ligeramente en comparación con el ejemplo 1 (debido principalmente a una evaluación prudente de la conversión de ácido acético a etanol por vía de la ecuación (5)), la producción neta de CO_2 se reduce significativamente todavía más. En este ejemplo, la cantidad de CO_2 producido en comparación con el etanol producido es igual a solo 1,23 Te de CO_2 por Te de etanol.

Además, esto asume que la reacción (2) no ocurre. En contraste, si las reacciones (2) y (5) pudieran ocurrir ambas, ello daría lugar a otro incremento neto de etanol y una reducción del CO_2 producido. Esto sería el caso si estuviera disponible suficiente hidrógeno en la segunda etapa de fermentación, lo cual podría conseguirse, por ejemplo, aportando hidrógeno directamente como una alimentación a la segunda etapa de fermentación o, preferentemente, proporcionando una co-alimentación adecuada al procedimiento de gasificación, tal como metano o gas de

vertedero, lo cual incrementaría la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en la mezcla gaseosa obtenida de la gasificación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de etanol, comprendiendo dicho procedimiento:

tratar una alimentación de residuos mezclados para separar un primer material de alimentación que comprende componentes fermentables para su uso como material de alimentación de biomasa y un segundo material de alimentación que comprende materiales de alimentación gasificables:

a) pasar el primer material de alimentación de biomasa a una primera etapa de fermentación en donde se somete a fermentación anaeróbica a un pH por debajo de 6,0 y a una temperatura del orden de 20 a 70º C para convertir la biomasa a una solución que comprende ácido acético como el producto predominante,

b) pasar el segundo material de alimentación a una etapa de gasificación en donde se somete a gasificación para producir una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, y

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

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde un material de alimentación de biomasa se somete a la primera etapa de fermentación (a) para producir una solución que comprende ácido acético y un residuo sólido, cuyo residuo sólido se pasa como el material de alimentación gasificable para la etapa de gasificación (b).

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la primera etapa de fermentación se emplea una mezcla de cepas bacterianas.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en donde el material de alimentación de biomasa para la etapa (a) no se pasteuriza o esteriliza para separar bacterias del mismo.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde 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 se encuentra en el intervalo de 40 a 60º C.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la solución que comprende ácido acético de la etapa (a) comprende de 1 a 5% en peso de solución de ácido acético.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (c) comprende:

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

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde a la etapa de gasificación de la etapa (b) se alimenta una co-alimentación que comprende metano o carbón.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en donde a la etapa de gasificación de la etapa (b) se alimenta “gas de vertedero” consistente en una mezcla de predominantemente metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno obtenida en un punto del vertedero.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (c) se efectúa empleando una bacteria acetogénica anaeróbica seleccionada entre Clostridium ljungdahlii y Clostridium carboxydivorans.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente de etanol producto de la etapa (c) comprende etanol en una concentración de etanol en solución de 1 a 5% en peso.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en donde la corriente de etanol producto de la etapa (c) se purifica a 90-95% en peso de etanol por destilación seguido por una etapa de secado para proporcionar un producto en >99% en peso.