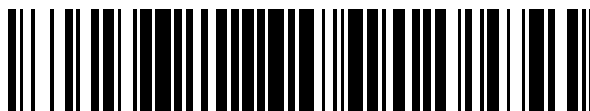


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 881**

51 Int. Cl.:

C02F 1/56 (2006.01)

C02F 103/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05701065 .4**

96 Fecha de presentación: **20.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1711439**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2006**

54 Título: **Producción de un producto de fermentación**

30 Prioridad:
04.02.2004 GB 0402470

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.11.2012

73 Titular/es:
**CIBA SPECIALITY CHEMICALS WATER
TREATMENTS LIMITED (100.0%)
CLECKHEATON ROAD LOW MOOR
BRADFORD, WEST YORKSHIRE BD12 0JZ , GB**

72 Inventor/es:
**HUGHES, JONATHAN;
MISTRY, RAJESH y
SYMES, KENNETH, CHARLES**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 390 881 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producción de un producto de fermentación

La presente invención se relaciona con procesos para tratar un sustrato, y en particular material derivado de plantas, para proporcionar un licor acuoso que contiene azúcares que se utilizan en un proceso de fermentación para generar un producto de fermentación. En particular la presente invención se relaciona con un proceso para deshidratar un residuo de caldo de fermentación, producido como un subproducto de la recuperación de destilación de un producto de fermentación o deshidratar un caldo de fermentación para eliminar sólidos antes de llevar cabo una recuperación de destilación de un producto de fermentación. Normalmente los sólidos deshidratados se secan y utilizan como un combustible sólido. El agua decantada normalmente sería regresada a conductos y/o utilizada como líquido de lavado nuevamente en el proceso.

Normalmente dichos productos de fermentación incluyen por ejemplo etanol, glicerol, acetona, n-butanol, butanodiol, isopropanol, ácido butírico, metano, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido láctico, ácido propiónico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido acético, acetaldehído y ácido 3-hidroxipropiónico, ácido glicónico y ácido tartárico y aminoácidos tales como ácido L-glutámico, L-lisina, y ácido L-aspartico, L-triptófano, L-arilglicinas o sales de cualquiera de estos ácidos.

Se conoce el tratamiento de la biomasa con ácido con el fin de hidrolizar polisacáridos a los azúcares componentes que se pueden utilizar en un proceso de fermentación para producir un producto de fermentación. Por ejemplo el documento US-A-4384897 describe un método para tratar material de biomasa en el que se somete a una hidrólisis de dos etapas en la que los polisacáridos que se hidrolizan más fácilmente, tal como hemicelulosa y luego en una segunda etapa el material que es más difícil de despolimerizar por ejemplo celulosa, se despolimeriza utilizando un tratamiento hidrolítico más severo. Los productos de las primeras y segundas etapas incluyen soluciones de azúcar, ácidos orgánicos y aldehídos. Los monosacáridos se someten a fermentación para producir etanol y la cerveza que resulta de la fermentación luego se puede someter a rectificación para producir etanol de grado comercial. El documento US-A-4384897 pretende ofrecer mejoras más eficientes en lavados de sólidos, el uso de lavado co-corriente o lavado contracorriente de sólidos y propone el uso de iones férricos y/o de aluminio como agentes de floculación para separar sólidos finamente dispersos que resultan de la neutralización de la corriente de licor hidrolizada.

El documento US 4,728,613 describe el uso de un derivado de glicol y una sal inorgánica para recuperar enzimas extracelulares de la cerveza de un derivado de glicol y una sal inorgánica para recuperar enzimas extracelulares de la cerveza de fermentación completa. Se utilizan altas concentraciones del derivado de glicol (1-15 por ciento en peso) y sal inorgánica (8-35 por ciento en peso) para formar un sistema de fase 2 para recuperar la enzima.

El documento US 5,552,316 se relaciona con la combinación de floculantes aniónicos y catiónicos que se utilizan para decantar una solución acuosa que contiene células microbianas (*Escherichia coli*). La *E. coli* se genera en un proceso de fermentación.

También se conoce un informe del Laboratorio National Renewable Energy Laboratory (NREL) titulado "Lignocellulose Biomass to Ethanol Process Design and Economics of Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis Current and Future Scenarios", NREUIP-580-26157 (Julio 1999) para tratar celulosa como el segundo polisacárido mediante una enzima celulasa con el fin de hidrolizar la celulosa en sus azúcares componentes. En una forma de este proceso el residuo de subproducto sólido que resulta de la primera etapa de hidrólisis y que contiene celulosa se divide en una corriente principal y una corriente secundaria. La corriente principal se carga directamente en el recipiente de fermentación y la segunda corriente se pasa a una etapa de producción de celulasa, en la que se deja crecer los hongos y actuar sobre la celulosa, de tal manera que se forman azúcares y celulasa. Luego se cargan en el recipiente los azúcares y celulasa de fermentación y la celulasa actúa sobre la celulosa de la corriente principal y la convierte en los azúcares componentes que a su vez se pueden fermentar para producir el producto de fermentación.

Se conoce el tratamiento de material celulósico triturado utilizando ácido concentrado para proporcionar soluciones acuosas de azúcares, que se pueden utilizar en un proceso de fermentación. Por ejemplo el documento USA-4650689 describe un proceso para preparar etanol a partir de material celulósico al someter el material celulósico a gas de ácido mineral altamente concentrado tal como HCl bajo presión, y a tratamiento con agua caliente para proporcionar un licor que contiene azúcares que se pueden fermentar.

El documento USA-5975439 describe un proceso automatizado para producir etanol al triturar el componente celulósico de los residuos sólidos urbanos y mezclarlos con iguales cantidades de ácido sulfúrico concentrado a alta temperatura para proporcionar una mezcla digerida. La solución de azúcar acuosa se separa de los sólidos mediante un proceso de filtración antes de ser sometida a un proceso de fermentación.

Sin embargo, en la recuperación del producto de fermentación a partir del caldo de fermentación es algunas veces necesario destilar continuamente el producto de fermentación en una etapa de destilación, en donde se elimina una corriente de vinaza, que comprende residuos y subproductos.

5 El documento WO-A-8603514 describe la fabricación de etanol mediante fermentación y luego extracción a partir del etanol del caldo de fermentación. El licor de caldo de fermentación residual contiene levadura y materiales poliméricos disueltos tales como polisacáridos y proteínas. Una ventaja de ubicar la etapa de separación de líquido-sólido después de la etapa de destilación es tal que alguna parte de la proteína disuelta no separable en el licor de fermentación se transfiere en una forma separable a través de coagulación debido al calentamiento en los procesos de destilación e intercambio de calor.

10 En un estudio por Ann C Wilkie et al., (Biomass and Bioenergy 19 (2000) 63-102), se evalúa el tratamiento de vinaza de etanol. Se ha mostrado que la bacteria, *Zymomonas mobilis* produce mayores rendimientos de etanol pero subsisten dificultades en la separación del licor de vinaza del material sólido. El estudio también identifica la dificultad en separar los sólidos suspendidos de los cultivos de azúcar y cultivos celulósicos.

15 En general, la corriente de vinaza o residuos de destilación que resultan de estos procesos se someten a una etapa de separación de sólidos-líquido para producir un producto deshidratado que se puede secar para producir un producto combustible sólido seco. El líquido acuoso separado de los sólidos se devuelve a los conductos y/o se recicla como agua de lavado utilizada en el lavado del material derivado de plantas tratadas con ácido. La corriente de vinaza o residuos de destilación son normalmente altos en la demanda de oxígeno biológico (BOD) y así es importante asegurar que el líquido acuoso se decante de forma efectiva y el agua producida de este esté sustancialmente libre de impurezas con el fin de no envenenar el agua y/o cuando se utiliza como líquido de lavado contaminar el sustrato que se va a lavar.

20 La corriente de vinaza contiene impurezas con base en proteína precipitada y altos niveles de lignina, que hace difícil la floculación y efectúa la separación de líquidos-sólidos. Se conoce a partir de un informe de NREL titulado "Liquid/Solid Separation" 99-10600/14 (Marzo 2001) el tratamiento de la lechada post-destilada con una solución de polímero de concentración de 0.01 a 0.02 % en peso, identificada como Perc-765, en dosis en el rango de 0.4 a 1 kg/tonelada de sólidos secos para efectuar la deshidratación de los sólidos sobre una prensa de banda para un contenido de sólidos final de 26-29 % en peso. Sin embargo, la claridad de filtrado es pobre. Al separar una carga diluida de 3 a 4 % en peso de insolubles se produce un filtrado que contiene sólidos de 0.25 % en peso o más. Observe que cuando se opera con una concentración de carga deseada de 11.7 % en peso, la capacidad de flocular los sólidos puede ser incluso peor y será necesario ya sea diluir la corriente de carga, utilizar mayor intensidad de mezcla y/o incrementar la dosis de polímero. Con base en el contenido de sólidos finales y sólidos del filtrado logrados en estos estudios no recomendamos las prensas de banda para esta solicitud. Normalmente dichos licores se han sometido a temperaturas elevadas, por ejemplo por encima de 50°C y puede ser tan alta como 95° C o 100° C y por razones de tiempo de proceso y eficiencia de energía se puede requerir separación de sólido/líquido a elevadas temperaturas, normalmente por encima de 50°C que se agrega además a la dificultad de optimización de la etapa de separación.

25 La solicitud internacional PCT/ EP 03/08427 (no publicada en la fecha de prioridad de la presente solicitud) aborda la dificultad en la floculación de forma adecuada de tales licores que se han sometido a estas temperaturas elevadas. Las mejoras en la separación de sólido/líquido de un producto de fermentación que comprende lignina se logran utilizando un sistema de tratamiento que comprende un polímero catiónico que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos 4 dl/g. El proceso implica utilizar una dosis de polímero catiónico de más de 2 kg/tonelada con base en el peso seco de la suspensión, o utilizar el polímero catiónico y un co-aditivo seleccionado de polímero aniónico, un polímero catiónico de viscosidad intrínseca por debajo de 4 dl/g y una densidad de carga catiónica de por lo menos 3 meq/g y/o coagulantes inorgánicos y/o material en micropartículas cargado.

40 El término "licor de fermentación" se utiliza aquí para incluir mezclas a menudo mencionadas como "licor de fermentación mezclado", o "caldo de fermentación". Estos licores incluyen aquellos que resultan del material agrícola derivados de plantas que se han sometido a una o más etapas de fermentación.

45 Proporcionamos un proceso para separar los sólidos suspendidos de un licor de fermentación al someter el licor a una etapa de separación de líquidos-sólidos, en donde el licor de fermentación se produce en un proceso de fermentación para la producción de un producto de fermentación y en el que el licor comprende lignina, en donde la etapa de separación de líquidos-sólidos es asistida por un sistema de tratamiento, caracterizado porque el sistema de tratamiento comprende un polímero aniónico, con la condición que el sistema de tratamiento no incluya un polímero catiónico que tenga una viscosidad intrínseca (IV) de por lo menos 4 dl/g.

50 Hemos encontrado de forma sorprendente que el rendimiento y/o eficiencia del proceso se puede mejorar al efectuar una rápida pero eficiente de separación líquida de sólidos de los residuos sólidos de un licor de fermentación acuoso que contiene lignina y otros materiales del tipo ligno-celulósico y que el licor se puede reciclar al proceso de

5 fermentación. De manera general el licor de fermentación también contendrá BOD. El sistema de tratamiento de la presente invención permite separación de licores significativamente mejorada de los residuos sólidos y subproductos. En particular el proceso induce más floculación efectiva y se encuentra que el proceso de separación es significativamente rápido. Adicionalmente los residuos sólidos, que contienen principalmente lignina, que resultan del proceso de separación tienen mayores sólidos de torta que las separaciones convencionales. Tal producto sólido podría tomar menos tiempo y energía para secar y así por ejemplo se puede utilizar de forma más eficiente como un combustible sólido.

10 El licor de fermentación acuoso que contiene biomasa, lignina y otra materia sólida (que ha experimentado fermentación) se puede someter a temperaturas elevadas a través de la inclusión de una etapa de tratamiento con calor. Tal tratamiento con calor puede resultar en temperaturas de por lo menos 50° C o significativamente por encima, por ejemplo 60 o 70° C y especialmente en el rango de 80 a 100° C. En un aspecto de la invención el proceso es particularmente adecuado para procesos de separación en los que el licor de fermentación se ha sometido a una etapa de destilación. El proceso permite la recuperación de los componentes solubles de los licores de residuo de destilación (vinaza) que se producen como un resultado de la fermentación y que se hacen insolubles a través de la destilación del licor de fermentación en la producción de un producto de fermentación, por ejemplo etanol. En otro aspecto de la invención el licor de fermentación acuoso puede no haber sido sometida a una temperatura elevada. Esto puede por ejemplo ser un proceso análogo en el que los sólidos que contienen lignina se separan del licor de fermentación acuoso en una etapa de separación de líquidos-sólidos antes de llevar a cabo la destilación en una recuperación posterior del producto de fermentación.

20 Por lo tanto también proporcionamos un proceso para separar sólidos suspendidos de un licor de fermentación al someter el licor de fermentación a una etapa de separación de sólido-líquido, en donde el licor de fermentación se produce en un proceso de fermentación para la producción de un producto de fermentación, cuyo licor de fermentación comprende lignina y en el que el licor de fermentación no se ha sometido a una temperatura de por lo menos 50° C, en donde la etapa de separación de sólido-líquido es asistida por un sistema de tratamiento, caracterizado porque el sistema de tratamiento comprende un polímero aniónico.

De manera general el licor de fermentación (que contiene biomasa) tiende a estar a un pH por debajo de neutro y a menudo por debajo de 6. El pH puede ser tan bajo como 3 pero normalmente sería por lo menos 4 o 5.

30 El proceso se relaciona con la deshidratación de licor de fermentación que contiene lignina y la separación de sólidos de los mismos, en los que el licor de fermentación puede o no puede ser tratado con calor. Normalmente el licor de fermentación se puede derivar de material tal como lignocelulósicos.

35 El proceso es particularmente adecuado para licores que contienen lignina y que son altos en BOD provocado por la presencia de compuestos orgánicos solubles y en los que la corriente acuosa clarificada recuperada en una etapa más temprana del proceso. El sistema de tratamiento de la presente invención permite una separación de líquido significativamente mejorada de los residuos sólidos y subproductos. En particular el proceso induce más floculación efectiva y se encuentra que el proceso de separación es significativamente más rápido. Adicionalmente cuando el licor de fermentación contiene lignina los residuos sólidos (principalmente lignina), que resultan del proceso de separación tienen más sólidos de torta que aquellos recuperados de las separaciones convencionales. Dicho producto sólido consumiría menos tiempo y energía para secar y así por ejemplo se puede utilizar más eficientemente como un combustible sólido.

40 En un aspecto de la presente invención el licor de fermentación se somete a una etapa de destilación en la que se recupera el producto de fermentación, en donde el licor de fermentación se remueve de la etapa de destilación como una corriente de vinaza y luego someter a la etapa de separación de líquidos-sólidos. Así en esta forma de la invención el licor de fermentación es esencialmente libre del producto de fermentación cuando este se somete a la etapa de separación de líquidos-sólidos.

45 Alternativamente el licor de fermentación contiene el producto de fermentación en donde el licor de fermentación se somete a la etapa de separación de líquidos-sólidos y luego se pasa a una etapa de destilación en donde se recupera el producto de fermentación. Así en esta forma de la invención los sólidos se remueven antes de la etapa de destilación y así la columna de destilación y la corriente de vinaza producida de estos estarán sustancialmente libres de los sólidos.

50 El polímero aniónico puede ser un polímero natural aniónico adecuado, natural modificado (semi-natural) o sintético. Nosotros hemos encontrado que el sistema de tratamiento es particularmente efectivo al utilizar polímeros que tienen una alta carga aniónica. El polímero natural tendrá preferiblemente un peso por debajo de 300 (de manera general este es mayor de 3.3 meq/g) y más preferiblemente por debajo de 240 o 230. El peso equivalente puede ser tan bajo como 150 o menor. El peso equivalente es el peso molecular dividido por el número de cargas aniónicas por molécula de polímero. Esto se puede determinar mediante titulación coloidal. Preferiblemente el polímero aniónico sintético utilizado en el sistema de tratamiento comprendería más del 50% en peso de unidades de monómero

aniónico, (de manera general este es mayor de 5.3 meq/g), especialmente por encima de 60%, sustancialmente entre 65 y 100% en peso. En algunos casos puede ser particularmente deseable utilizar polímeros que comprenden por lo menos un 70 o por lo menos 80% en peso de monómero aniónico.

5 El polímero aniónico puede ser un polímero sintético, natural modificado (semi-natural) o natural. Ejemplos de polímeros naturales adecuados incluyen polisacáridos sulfatados tales como carragenina. Otros polisacáridos adecuados incluyen aquellos que contienen ácidos urónicos tales como alginatos y pectinas.

10 Se pueden derivar los polímeros aniónicos sintéticos de monómero insaturado etilénicamente o mezcla de monómeros que comprenden por lo menos un monómero aniónico. Normalmente el monómero aniónico puede ser cualquier monómero insaturado etilénicamente soluble en agua adecuado y que contiene un grupo ácido pendiente que existe ya sea como el ácido libre o un sal del mismo. El polímero aniónico se puede formar a partir de monómeros aniónicos seleccionados del grupo que consiste de ácido (met) acrílico (o sales), ácido maleico (o sales), ácido itacónico (o sales), ácido fumárico (o sales), ácido vinil sulfónico (o sales), ácido alil sulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil sulfónico (o sales). Las sales adecuadas de los monómeros aniónicos incluyen metales alcalinos y sales de amonio. Los polímeros se pueden formar mediante la polimerización de por lo menos un monómero aniónico opcionalmente en la presencia de otros monómeros adecuados, que pueden por ejemplo ser monómeros no iónicos solubles en agua tales como acrilamida. Por soluble en agua queremos decir que el monómero tiene una solubilidad de por lo menos 5g/100 ml a 25°C. Un polímero particularmente adecuado es acrilato de sodio y su copolímero de acrilato de sodio con acrilamida.

20 Los polímeros pueden ser lineales porque se han preparado sustancialmente en la ausencia de un agente de ramificación o entrecruzamiento. Alternativamente los polímeros se pueden ramificar o entrecruzar, por ejemplo como en el documento EP-A-202780. En la invención el polímero aniónico se puede formar por cualquier proceso de polimerización adecuado. Los polímeros se pueden preparar por ejemplo como polímeros en gel mediante polimerización de solución, polimerización de suspensión agua en aceite o mediante polimerización de emulsión agua en aceite. Al preparar los polímeros en gel mediante polimerización de solución los iniciadores de manera general se introducen en la solución de monómero para iniciar polimerización. Una vez se completa la polimerización y el gel de polímero se ha dejado enfriar suficientemente el gel se puede procesar en una forma estándar al triturar primero el gel en pequeñas piezas, secar el polímero deshidratado seguido por el molido hasta obtener un polvo. Los polímeros se pueden producir como granos mediante polimerización de suspensión o como una emulsión o dispersión agua en aceite mediante polimerización de emulsión agua en aceite, por ejemplo de acuerdo con un proceso definido por los documentos EP-A-150933, EP-A-102760 o EP-A126528.

35 El polímero aniónico es normalmente un polímero de alto peso molecular que tiene un peso molecular por encima de 500,000 y usualmente de varios millones, por ejemplo 5 a 30 millones. Preferiblemente el polímero aniónico exhibe una viscosidad intrínseca de por lo menos 4 dl/g. Una solución de polímero acuosa (0.5-1% p/p) se prepara con base en el contenido activo del polímero. 2 g de este 0.5-1 % de soluciones de polímero se diluye a 100 ml en un matraz volumétrico con 50 ml de solución de cloruro de sodio 2M que se regula a pH 7.0 (utilizando 1.56 g de dihidrógeno fosfato de sodio y 32.26 g de dihidrógeno fosfato de disodio por litro de agua desionizada) y el conjunto se diluye hasta la marca de 100 ml con agua desionizada. Se mide la viscosidad intrínseca utilizando un viscosímetro de nivel suspendido Número 1 a 25°C utilizando la solución de sal amortiguada como una lectura 'blanco'.

40 Particularmente los polímeros preferidos exhiben una viscosidad intrínseca de 6 o 7 dl/g y puede ser tan alto como 20 o 30 dl/g o más. Normalmente pueden estar en el rango de 11 o 12 hasta 26 o 27 dl/g.

LA dosis de polímero aniónico es normalmente por lo menos 50 gramos por tonelada (con base en el peso seco del licor de fermentación). La dosis es usualmente significativamente mayor, y puede ser normalmente hasta 5000 gramos por tonelada. Usualmente una cantidad de polímero se agrega en una cantidad entre 500 y 3000 gramos por tonelada, especialmente alrededor de 750 a 2000 gramos por tonelada.

45 El sistema de tratamiento de forma deseable puede emplear el polímero aniónico como un único agente de tratamiento. Por otro lado para algunos sistemas puede ser apropiado utilizar un agente de floculación adicional o coagulante. El agente de floculación adicional o coagulante puede ser por ejemplo polimérico o no polimérico y puede ser orgánico o inorgánico. Sin embargo, el ingrediente adicional no debe incluir un polímero catiónico que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de por lo menos 4 dl/g. Encontramos que el proceso de separación es particularmente efectivo cuando el sistema de tratamiento comprende un coagulante catiónico como un segundo componente en adición al polímero aniónico. En particular una realización preferida emplea un sistema de tratamiento que comprende (i) el polímero aniónico y (ii) un polímero catiónico de viscosidad intrínseca por debajo de 4 dl/g.

55 En un sistema de tratamiento que comprende polímero aniónico y polímero catiónico de viscosidad intrínseca por debajo de 4 dl/g, este se puede agregar de forma simultánea, ya sea como premezcla o alternativamente de forma separada. En una forma preferida de la invención el polímero aniónico se agrega primero seguido por la adición del

polímero catiónico IV inferior. También es posible el orden inverso de adición y puede ser particularmente adecuado para ciertos casos.

El polímero catiónico puede ser un polímero catiónico natural, semi-natural o sintético IV inferior que exhibe viscosidad intrínseca por debajo de 4 dl/g y una densidad de carga catiónica de por lo menos 3 meq/g.

5 Preferiblemente el polímero IV inferior se selecciona del grupo que consiste de poliaminas, polímeros de adición de amina/epihalohidrina, polímeros de dicianidamida con formaldehído, polímeros de cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), almidón catiónico, insulina catiónica, polímeros de (met) acrilatos de dialquil amino alquilo (o sales) y (met) acrilamidas de dialquil amino alquilo (o sales). Las poliaminas pueden ser poliaminas comercialmente disponibles, por ejemplo polietilenoimina (PEI). El almidón catiónico o insulina catiónica pueden ser productos
10 comercialmente disponibles.

Los polímeros catiónicos preferidos son polímeros de adición de formaldehído con dimetilamina y opcionalmente otras aminas tales como etilenodiamina o polímeros de formaldehído con dicianidamida. Los coagulantes poliméricos IV inferiores incluyen polímeros de monómero catiónico etilénicamente insaturado soluble en agua o mezcla de monómeros de por lo menos un monómero catiónico, no iónico y/o aniónico(s) solo o con otros
15 monómeros solubles en agua, dado que el polímero tiene una cationicidad de por lo menos 3 meq/g. Por soluble en agua se entiende que el monómero tiene una solubilidad de por lo menos 5g/100 ml a 25° C. Particularmente los polímeros preferidos son homopolímeros de cloruro de dialildimetil amonio o copolímeros de cloruro de dialildimetilamónio con hasta 20 mole% de acrilamida. Normalmente dichos polímeros tendrían pesos moleculares de hasta 2,000,000 y usualmente por debajo de 1,000,000, por ejemplo 200,000 hasta 600,000. Los polímeros útiles exhibirían idealmente una viscosidad intrínseca por debajo de 4 dl/g.
20

El polímero catiónico se introduce de forma adecuada en la suspensión acuosa en una cantidad adecuada con el fin de efectuar la floculación o coagulación de los sólidos suspendidos. Usualmente la dosis de polímero es por lo menos 50 gramos por tonelada (con base en peso seco del licor de fermentación). La dosis es usualmente significativamente mayor, y puede ser normalmente hasta 5000 gramos por tonelada. Usualmente se agrega la
25 cantidad de polímero en una cantidad entre 500 y 3000 gramos por tonelada, especialmente alrededor de 750 a 2000 gramos por tonelada.

El sistema de tratamiento de forma deseable puede emplear el polímero aniónico en conjunto con otros aditivos floculantes o coagulantes. Un aditivo particularmente adecuado para ser utilizado como parte del sistema de tratamiento con el polímero aniónico es un material silíceo. El material silíceo se puede agregar de forma simultánea
30 con el polímero aniónico pero usualmente se agregaría de forma secuencial, especial y posteriormente al uso del polímero aniónico. El material silíceo, puede ser cualquiera de los materiales seleccionados del grupo constituido por partículas con base de sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas o arcilla hinchable.

Este material silíceo puede estar en la forma de un material en micropartículas aniónico. Alternativamente, el material silíceo puede ser una sílice catiónica. Deseablemente el material silíceo se puede seleccionar de entre sílices y polisilicatos. La sílice puede ser, por ejemplo, cualquier sílice coloidal, por ejemplo como se describe en el documento WO-A-8600100. El polisilicato puede ser un ácido silícico coloidal como se describe en el documento US-A-4, 388,150.
35

Los polisilicatos se pueden preparar al acidificar una solución acuosa de un silicato de metal alcalino. Por ejemplo los microgeles polisilícicos conocidos de otro modo como sílice activa se pueden preparar mediante acidificación parcial de silicato de metal alcalino a un pH de aproximadamente 8-9 mediante uso de ácidos minerales o resinas de intercambio ácido, sales ácidas y gases ácidos. Puede ser deseable madurar el ácido polisilícico recién formado con el fin de permitir que se forme suficiente estructura de red tridimensional. De manera general, el tiempo de envejecimiento es insuficiente para el ácido polisilícico a gel. El material silíceo particularmente preferido incluye polialuminosilicatos. Los polialuminosilicatos pueden ser, por ejemplo ácido polisilícico aluminado, elaborado al formar primero micropartículas de ácido polisilícico y luego post tratar con sales de aluminio, por ejemplo como se describe en el documento US-A-5,176,891. Dichos polialuminosilicatos consisten de micropartículas silícicas con el aluminio ubicado preferencialmente en la superficie
40
45

Alternativamente los polialuminosilicatos pueden ser microgeles poliparticulados polisilícicos de área de superficie en exceso de 1000 m²/g formados al hacer reaccionar un silicato de metal alcalino con ácido y sales de aluminio solubles en agua, por ejemplo como se describe en el documento US-A-5,482,693. Normalmente los polialuminosilicatos pueden tener una relación molar de alúmina: sílice entre 1:10 y 1:1500.
50

El material silíceo puede ser un borosilicato coloidal, por ejemplo como se describe en el documento WO-A-9916708. El borosilicato coloidal se puede preparar a poner en contacto una solución acuosa diluida de un silicato de metal alcalino con una resina de intercambio catiónico para producir un ácido silícico y luego formar un taco al
55

mezclar una solución acuosa diluida de un borato de metal alcalino con un hidróxido de metal alcalino para formar una solución acuosa que contiene 0.01 a 30% de B₂O₃, que tiene un pH de 7 a 10.5.

5 Cuando el material silíceo es una arcilla hinchable, que puede por ejemplo ser normalmente una arcilla tipo bentonita. Las arcillas preferidas son hinchables en agua e incluyen arcillas que son naturalmente hinchables en agua o arcillas que se pueden modificar, por ejemplo mediante intercambio iónico para hacerlas hinchables en agua. Las arcillas hinchables en agua adecuadas incluyen, pero no se limitan a las arcillas a menudo denominadas como hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas y sepiolitas. Las arcillas hinchables aniónicas típicas se describen en el documento EP-A-235893 y EP-A-335575.

10 La dosis de material silíceo sería normalmente de por lo menos 50 gramos por tonelada (con base en el peso seco de licor de fermentación). La dosis debe ser por lo general significativamente mayor, y puede ser tanto como hasta 10,000 gramos por tonelada o más. Normalmente, la cantidad de polímero se agrega en una cantidad entre 100 y 3000 gramos por tonelada, especialmente alrededor de 500 a 2000 gramos por tonelada.

15 Con el fin de asegurar que los sólidos coagulados o floculados se separen del medio líquido, el residuo sólido de licor de fermentación se somete a una etapa de deshidratación mecánica durante o después de la aplicación del sistema de tratamiento. La etapa de deshidratación mecánica está idealmente seleccionada de por lo menos uno de, una centrífuga, una prensa de tornillo, una prensa de filtro, una prensa de filtro de banda, un filtro de banda horizontal o preferiblemente un filtro de presión.

20 El líquido acuoso separado de los residuos sólidos del licor de fermentación comprende azúcares y/u otros componentes solubles y BOD y las partes acuosas están de forma general libres de sólidos suspendidos no deseados y de forma deseable se reciclan en un proceso de fermentación con el fin de producir un producto de fermentación.

25 El residuo sólido del licor de fermentación deshidratado comprende lignina y este generalmente es difícil de deshidratar nuevamente. De manera general el residuo sólido del licor de fermentación deshidratado se somete a una etapa de secado y el residuo seco puede por ejemplo ser utilizado como un combustible sólido, una fuente de nutrientes para fermentación adicional o una fuente de químicos. El proceso permite la fabricación del producto de fermentación para que sea hecho más eficientemente. Preferiblemente el producto de fermentación se selecciona del grupo que consiste de etanol, glicerol, acetona, n-butanol, butanodiol, isopropanol, ácido butírico, metano, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido láctico, ácido propiónico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido acético, acetaldehído, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido glicónico y ácido tartárico y aminoácidos tales como ácido L-glutámico, L-lisina, ácido L-aspartico, L-triptófano, Larilglicinas o sales de cualquiera de estos ácidos.

30

El siguiente ejemplo ilustra la invención.

Ejemplo

35 Se prueban diversos polímeros aniónicos en un licor de fermentación post-destilación para establecer la eficiencia de filtrabilidad o de deshidratación. Cada polímero aniónico se prueba al medir el tiempo de succión capilar (CST). El CST se basa en la presión de succión creada por los capilares dentro de un papel absorbente. Un área circular de tamaño estándar en el centro de un trozo de papel absorbente se expone a la muestra, mientras que el área restante de papel se utiliza para absorber el filtrado extraído por la succión capilar del papel. El índice al que el filtrado se propaga hacia el exterior de la muestra, saturando progresivamente un área incrementada de papel, se controla predominantemente por la filtrabilidad de la muestra. El aparato CST mide automáticamente el tiempo para la interfaz entre las porciones húmedas y secas del papel para que viaje a una distancia dada. La lectura obtenida es el CST mide en segundos. Cuanto menor sea el CST mejor es la filtrabilidad. Se utiliza una célula de muestra de 10 mm de diámetro. La muestra de licor de fermentación (8% de sólidos secos) de unos residuos de destilación de una destilería de etanol combustible se utiliza como sustrato. El polímero se agrega a la muestra. La muestra se invierte 8 veces y la mezcla se vierte en el aparato de CST. Se determina el índice al cual se extrae el agua libre hacia el exterior de la muestra. Cuanto más rápido sea el índice de deshidratación, menor será el CST obtenido. Los resultados se muestran en la Tabla 1 para CST obtenidos en comparación con (a) el CST Objetivo: desde el concentrado de una muestra centrifugada de licor de fermentación y (b) Control: adición solo de agua a la muestra en lugar de polímero. Las dosis de polímeros mencionadas se basan en la cantidad agregada al licor de fermentación que tiene un contenido de sólidos de 8%

40

45

50

ES 2 390 881 T3

Floculante	Contenido Aniónico (% en peso) ¹	Viscosidad intrínseca (dl/g)	CST (segundos)	Dosis de Polímero (ppm)
Sobrenadante (Objetivo)			35	
Control (Agua)			126	
Polímero 1	20	18	283	30
Polímero 2	30	18	279	30
Polímero 3	40	18	215	30
Polímero 4	40	18	155	30
Polímero 5	50	16	154	15
Polímero 6	52	11	69	30
Polímero 7	55	16	48	30
Polímero 8	70	9	33	120
Polímero 9	100	13	77	240
Polímero 10	100	13	82	120
Polímero 11	100	1	85	120
Carragenina	No medido	No medido	55	180

¹ los polímeros son acrilato de sodio: copolímeros de acrilamida excepto polímeros 4 y 7 que son poli 2-acrilamido-2-metilsulfonato: copolímeros de acrilamida y 11, que es poli 2-acrilamido-2-metilsulfonato

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para separar sólidos suspendidos de un licor de fermentación que tiene un pH por debajo de neutro al someter el licor de fermentación a una etapa de separación de sólidos-líquido,
5 en donde el licor de fermentación se produce en un proceso de fermentación para la producción de un producto de fermentación,
cuyo licor de fermentación comprende lignina,
en donde la etapa de separación de sólido-líquido es asistida por un sistema de tratamiento, caracterizado porque el sistema de tratamiento comprende un polímero aniónico seleccionado de polímeros naturales y polímeros naturales modificados que tienen una carga aniónica de tal manera que el peso equivalente está por debajo de 250, y
10 polímeros sintéticos formados de por lo menos 50% en peso unidades de monómeros aniónicos,
con la condición que el sistema de tratamiento no incluye un polímero catiónico que tiene una viscosidad intrínseca (IV) de por lo menos 4 dl/g.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el licor de fermentación se somete a una etapa de destilación en donde se recupera el producto de fermentación, en donde el licor se recupera de la etapa de destilación como una corriente de vinaza y luego se somete a la etapa de separación de sólido-líquido.
15
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el licor de fermentación contiene el producto de fermentación en donde el licor se somete a la etapa de separación de sólido-líquido y luego se pasa a una etapa de destilación en donde se recupera el producto de fermentación.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el sistema de tratamiento comprende un polímero aniónico seleccionado de polímeros sintéticos formados de por lo menos 65% en peso de unidades de monómero aniónico.
20
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el polímero aniónico se forma a partir de monómeros aniónicos seleccionados del grupo que consiste de ácido (met) acrílico (o sales), ácido maleico (o sales), ácido itacónico (o sales), ácido fumárico (o sales), ácido vinil sulfónico (o sales), ácido alil sulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metil sulfónico (o sales).
25
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que polímero aniónico exhibe una viscosidad intrínseca de por lo menos 4 dl/g (medido en NaCl 1 M a 25°C).
7. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 en el que el sistema de tratamiento comprende adicionalmente la adición de un polímero catiónico que exhibe una viscosidad intrínseca por debajo de 4 dl/g (medido en NaCl 1 M a 25°C).
30
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el polímero catiónico exhibe una densidad de carga de por lo menos 3 meq/g.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8 en el que el polímero catiónico se selecciona del grupo que consiste de poliaminas, amina/polímeros de adición de epihalohidrina, polímeros de diciandiamida con formaldehído, polímeros de cloruro de dialildimetil amonio (DADMAC), almidón catiónico y insulina catiónica, polímeros de (met) acrilatos de dialquil amino alquilo (o sales) y (met) acrilamidas de dialquil amino alquilo (o sales).
35
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 en el que el polímero aniónico y polímero catiónico se agregan de forma secuencial, preferiblemente empleando primero el polímero aniónico.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la dosis de polímero aniónico es por lo menos 50 gramos por tonelada (con base en el peso seco del licor de fermentación).
40
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 en el que la dosis de polímero catiónico es por lo menos 50 gramos por tonelada (con base en el peso seco del licor de fermentación).
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que el sistema de tratamiento adicionalmente comprende la adición de un material silíceo.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 en el que el material silíceo se selecciona del grupo que consiste de partículas con base de sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, sílice catiónica, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas o arcilla hinchable.
- 5 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13 o reivindicación 14 en el que el material silíceo es un material microparticulado aniónico.
16. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 en el que el material silíceo es una arcilla tipo bentonita.
- 10 17. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 en el que el material silíceo se selecciona del grupo que consiste de hectorita, esmectitas, montmorilonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas y sepiolitas.
18. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 en el que el licor de fermentación se somete a una etapa de deshidratación mecánica durante o posterior a la aplicación del sistema de tratamiento.
- 15 19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 18 en el que la etapa de deshidratación mecánica está se selecciona del grupo que consiste de una centrifuga, una prensa de tornillo, una prensa de filtro, una prensa de filtro de banda, un filtro de banda horizontal o un filtro de presión.
20. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 en el que el licor tratado del cual se han eliminado los sólidos suspendidos se recicla y utiliza como agua de lavado.
- 20 21. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 en el que el licor de fermentación comprende lignina y en el que los sólidos separados se deshidratan y luego someten a una etapa de secado para proporcionar un material sólido seco y en el que el material sólido seco se utiliza como un combustible sólido.
22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o cualquiera de las reivindicaciones 3 a 21 en el que el licor de fermentación no se ha sometido a una temperatura de por lo menos 50°C.
- 25 23. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 en el que el producto de fermentación se selecciona del grupo que consiste de etanol, glicerol, acetona, n-butanol, butanodiol, isopropanol, ácido butírico, metano, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido láctico, ácido propiónico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido acético, acetaldehído y ácido 3-hidroxipropiónico, ácido glicónico y ácido tartárico, y aminoácidos tales como ácido L-glutámico, L-lisina, ácido L-aspartico, L-triptófano, Larilglicinas o sales de cualquiera de estos ácidos.