

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 191**

51 Int. Cl.:

C12P 7/10 (2006.01)

C12P 7/06 (2006.01)

C07C 29/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09178390 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012 EP 2333092**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de etanol durante una fermentación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2013

73 Titular/es:

SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)
Lenbachplatz 6
80333 München

72 Inventor/es:

ZAVREL, MICHAEL;
KRAUS, MICHAEL;
HOFMANN, SANDRA;
KOLTERMANN, ANDRE;
OTT, CHRISTIAN;
DRAGOVIC, ZDRAVKO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 396 191 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 obtención de etanol durante una fermentación

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de etanol mediante fermentación.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Durante la fermentación de sustratos brutos que contienen hidratos de carbono, levaduras o bacterias pueden convertir los monómeros de azúcar compuestos por cinco ("azúcares C5", pentosas) y/o por seis átomos de carbono ("azúcares C6", hexosas) en etanol (Huber *et al.*, Chem. Rev., 2006, vol. 106, págs. 4044-4098). El etanol se denomina "bioetanol", siempre que se produzca a partir de materias primas biogénicas. El bioetanol es adecuado como biocombustible, añadiéndose a gasolinas o para el procesamiento adicional químico y se obtiene hasta la fecha principalmente a partir de azúcar así como cereales que contienen almidón, hasta el momento sin embargo no en cantidades dignas de mención a partir de biomasa lignocelulósica (BLC) (Huber *et al.*, Chem. Rev., 2006, vol. 106, págs. 4044-4098; Kamm y Kamm, Chem. Ing. Tech., 2007, vol. 79, págs. 592-603).

20 Para la producción de etanol mediante fermentación es necesario separar el etanol de la disolución de fermentación. A estas técnicas pertenecen la pervaporación, extracción, adsorción, ósmosis inversa y separación por arrastre con gas (Windsperger *et al.*, Verfahrenstechnik, 1989, vol. 23, págs. 16-21; Qureshi *et al.*, Bioprocess Biosyst. Eng., 2005, vol. 27, págs. 215-222). La separación por arrastre con gas es una extracción selectiva de sustancias volátiles de la disolución de fermentación (Ezeji *et al.*, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2007, vol. 34, 771-777).

25 El etanol, tras la separación por arrastre, debe separarse de la mezcla de etanol-gas portador. Para ello están disponibles diferentes técnicas, tales como por ejemplo la condensación o adsorción selectiva del etanol en un adsorbedor. Así el documento CA 1 195 258 describe un procedimiento, en el que tras tener lugar la fermentación se somete la disolución de fermentación a una separación por arrastre con gas y entonces se adsorbe la mezcla de etanol-gas portador en un tamiz molecular en condiciones, en las que se evita la condensación capilar del agua. Sin embargo, este procedimiento no permite controlar la concentración de etanol durante la fermentación.

30 Sin embargo, un control de este tipo de la concentración de etanol en la disolución de fermentación es importante para una producción industrial de bioetanol. Un problema en la producción de bioetanol lo representa el creciente efecto inhibitorio y la influencia tóxica del etanol formado sobre los microorganismos durante la fermentación. Debido al efecto inhibitorio y a la influencia tóxica de los productos formados durante la fermentación se desarrollaron diversas técnicas, para eliminarlos *in situ* durante la fermentación.

35 Así Walsh *et al.* (Biotechnology and Bioengineering Symp., n.º 13, 1983, págs. 629 - 647) describen un procedimiento, en el que se fermenta azúcar C6 para dar etanol y el etanol se separa *in situ* del fermentador mediante separación con arrastre por gas y se adsorben en carbón activado. Este procedimiento permite ajustar la concentración de etanol durante la fermentación en el intervalo alrededor del 6% (p/v).

40 Sin embargo, para la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica, que requiere la fermentación de azúcares C5, un control de este tipo al 6% (p/v) es insuficiente. Por ejemplo Dominguez *et al.* (Biotech. Bioeng., 2000, vol. 67, págs. 336-343) pudieron mostrar que la conversión de azúcares C5 en etanol con la levadura *Pichia stipitis* se inhibe a tan sólo el 2% (p/v) de etanol. Por tanto, Dominguez *et al.* han desarrollado un procedimiento, en el que puede mantenerse la concentración de etanol durante la fermentación de xilosa por debajo del 2% (p/v), condensándose el etanol tras tener lugar la separación con arrastre *in situ* en un fermentador diseñado especialmente con rama lateral en un condensador helado.

45 El documento US4515892A describe un procedimiento para separar etanol de caldos de fermentación mediante la adsorción del etanol en un adsorbedor y una desorción posterior. El documento CN101024846A da a conocer según DATABASE WPI Week 200830 (Thomson Scientific) un procedimiento, en el que se utilizan adsorbedores de zeolita hidrófoba para separar etanol, teniendo lugar la desorción con dióxido de carbono.

50 **Sumario de la invención**

55 Ante estos antecedentes, el objetivo consistía en proporcionar un procedimiento rentable para la producción de etanol mediante fermentación, que permitiera un alto rendimiento de etanol usando mezclas de azúcares C5 y C6, tal como se obtienen por ejemplo a partir de biomasa que contiene lignocelulosa.

60 Se encontró sorprendentemente que mediante la combinación de separación por arrastre *in situ* y un adsorbedor de zeolita puede mantenerse no sólo la concentración de etanol en la disolución de fermentación durante toda la duración de la fermentación por debajo del 5% (p/v), sino que además el uso del adsorbedor de zeolita permite un guiado del procedimiento especialmente eficiente desde el punto de vista energético. Por tanto, se proporciona

según la invención un procedimiento para la producción de etanol que comprende:

- a. convertir por fermentación azúcares C5 o C5 y C6 en etanol en una disolución de fermentación;
- 5 b. extraer *in situ* el etanol mediante separación por arrastre con gas con ayuda de un gas portador, manteniéndose la concentración de etanol en la disolución de fermentación por debajo del 5% (p/v);
- c. hacer pasar la mezcla de etanol-gas portador generada mediante la separación por arrastre con gas a través de un adsorbedor de zeolita con una razón de SiO₂/Al₂O₃ de 200-1000, adsorbiéndose el etanol de la mezcla gaseosa en un adsorbedor; y
- 10 d. desorber el etanol adsorbido del adsorbedor,

recirculándose el gas portador tras su salida del adsorbedor a la disolución de fermentación.

15

Figuras

La figura 1 muestra un ejemplo de realización del procedimiento según la invención.

20 La figura 2 muestra la evolución de la concentración de etanol durante la fermentación según el ejemplo 1.

La figura 3 muestra una comparación entre la zeolita usada según la invención y el carbón activado con respecto a la selectividad de etanol.

25 La figura 4 muestra una forma de realización según la invención con configuración de revólver.

Descripción detallada de la invención

Fermentación de azúcares C5 y C6

30

Para la fermentación se proporciona una disolución con azúcares C5 y C6. Preferiblemente la disolución contiene inicialmente menos de 200 g/l de azúcar, de éstos menos de 100 g/l de azúcar C6, de manera especialmente preferible menos de 80 g/l de azúcar C6, de manera muy especialmente preferible menos de 70 g/l de azúcar C6, y menos de 100 g/l de azúcar C5, de manera especialmente preferible menos de 35 g/l de azúcar C5, de manera muy especialmente preferible menos de 30 g/l de azúcar C5. En una forma de realización especialmente preferible la disolución contiene menos de 120 g/l de azúcar, siendo el 90% o más del azúcar azúcar C6. En una forma de realización especialmente preferible adicional la disolución contiene menos de 120 g/l de azúcar, siendo el 90% o más del azúcar azúcar C5. En una forma de realización especialmente preferible adicional la disolución contiene menos de 120 g/l de azúcar, siendo del 20 al 40% del azúcar azúcar C5 y de manera correspondiente del 60 al 80% azúcar C6. Esta disolución se obtiene regularmente a partir de sustratos brutos que contienen hidratos de carbono. Puede ser necesario disgregar estos sustratos brutos por medio de procedimientos de pretratamiento adecuados y/o hidrolizar los hidratos de carbono enzimáticamente o de manera catalizada con ácido para dar monómeros de azúcar. Antes de la fermentación puede concentrarse opcionalmente la disolución.

35

40

45

El término "sustrato bruto que contiene hidrato de carbono" comprende sustancias puras que contienen hidratos de carbono, mezclas de diferentes hidratos de carbono así como mezclas complejas de sustratos, que contienen hidratos de carbono. El material que contiene hidratos de carbono comprende además productos de desecho de la industria forestal y agrícola y de la industria del procesamiento de alimentos así como residuos municipales. A los materiales que contienen hidratos de carbono pertenece en particular la biomasa lignocelulósica (BLC), que contiene celulosa, hemicelulosa y lignina. La BLC procedente de la agricultura comprende, entre otros, paja y cascarilla de cereales (trigo, centeno, cebada, avena), paja y mazorcas de maíz, estiércol, tortas de prensado de caña de azúcar (bagazo), pulpa de remolacha azucarera (recortes de prensado de remolacha azucarera) y materiales herbáceos y hierbas, tales como hierba de cebada, *Sericea lespedeza*, pasto varilla (*Panicum virgatum*, *switchgrass*), pasto elefante (*Miscanthus*, caña chinesca) y pasto del Sudán (*Sorghum sudanense*, *Sorghum drummondii*). La BLC en forma de productos de desecho de la industria forestal comprende, entre otros, corteza de árbol, virutas de madera y desperdicios de madera. La BLC en forma de sustratos brutos de la industria de los alimentos comprende, entre otros, pulpa de fruta, residuos de agave, residuos de café y desechos de almazaras, tales como tortas de compresión de colza y aguas residuales de molinos. La BLC en forma de sustratos brutos de la industria de la celulosa y del papel comprende, entre otros, pasta de papel y aguas residuales de molinos para la fabricación de papel. La BLC en forma de sustratos brutos de residuos municipales comprende, pero no se limita a, desechos de papel, residuos de verdura y fruta. La disolución de fermentación se obtiene preferiblemente a partir de BLC mediante hidrólisis. A la solución se le pueden añadir aditivos adicionales tales como agentes de ajuste del pH.

55

60

65

Los azúcares C5 liberados durante la hidrólisis, dado el caso junto con azúcar C6, se convierten mediante fermentación en etanol. Según la forma de realización preferida se utilizan a este respecto levaduras o bacterias. Se prefieren especialmente levaduras que metabolizan azúcares C5 y C6 y en particular aquéllas, cuya actividad de

fermentación se inhibe por encima del 5% (p/v).

Según el procedimiento según la invención la temperatura del fermentador se encuentra entre 10 y 50°C, preferiblemente entre 20 y 40°C.

5 La fermentación tiene lugar preferiblemente en un funcionamiento discontinuo (de manera escalonada), en un funcionamiento por lotes alimentados o en funcionamiento continuo. De manera especialmente preferible la fermentación tiene lugar en el funcionamiento discontinuo.

10 *La separación por arrastre in situ*

Según la presente invención tiene lugar *in situ* una transformación de los componentes volátiles, en particular del producto etanol, mediante separación por arrastre con un gas portador inerte en la fase gaseosa. Como gas portador se tienen en cuenta gases tales como dióxido de carbono, helio, hidrógeno, nitrógeno o aire, así como mezclas de estos gases. Se prefieren especialmente dióxido de carbono y mezclas de dióxido de carbono y aire, pudiendo ajustarse en caso necesario condiciones microaerobias. Una ventaja de esta forma de realización del procedimiento según la invención consiste en que el dióxido de carbono formado durante la fermentación puede usarse directamente como gas portador.

20 De manera correspondiente al procedimiento según la invención la fermentación tiene lugar en un reactor de recipiente con agitación, o en un reactor de circulación en bucles o en un reactor de agitación por aire. Además, también es posible el intercambio de gases a través de una columna de separación por arrastre con gas externa, unida con el fermentador, que se alimenta de manera continua con la disolución de fermentación y cuya descarga se recircula de nuevo al fermentador. De manera especialmente preferible una columna de separación por arrastre con gas externa de este tipo se hace funcionar a contracorriente y/o en combinación con cuerpos de relleno para una transferencia de masa elevada, tal como por ejemplo anillos de Raschig.

25 La tasa de gasificación específica se encuentra preferiblemente entre 0,1 y 10 vvm, de manera especialmente preferible entre 0,5 y 5 vvm.

30 La separación por arrastre se realiza preferiblemente a una presión de entre 0,1 y 2 bar, de manera especialmente preferible entre 0,5 y 1,1 bar. De manera especialmente preferible una separación por arrastre es a presión subatmosférica.

35 Para conseguir una separación por arrastre con gas eficaz en el fermentador preferiblemente se dispersan las burbujas de gas. Esto puede tener lugar con un agitador, que está dispuesto de tal manera que se forman burbujas finas del gas portador.

40 En una forma de realización preferida la extracción *in situ* de etanol a partir de la disolución de fermentación tiene lugar a la temperatura de fermentación. Por consiguiente no es necesaria energía térmica adicional para calentar la disolución de fermentación.

45 Una ventaja adicional del procedimiento según la invención consiste en que la entalpía de evaporación evacuada por la transición de las sustancias volátiles del líquido a la fase gaseosa contribuye al enfriamiento del fermentador y por consiguiente se reduce la potencia de enfriamiento necesaria para mantener constante la temperatura en el fermentador.

La adsorción

50 Según el procedimiento según la invención la corriente de gas que abandona el fermentador se conduce a través de una o varias columnas, que están rellenas de uno o varios tipos de adsorbentes. Al menos una de las columnas contiene zeolita con una razón de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 200-1000 como adsorbedor. Como adsorbentes adicionales son adecuados sílice, bentonitas, silicalitas, arcillas, hidrotalcitas, silicatos de aluminio, polvos de óxido, micas, vidrios, aluminatos, clinoptolitas, gismondinas, cuarzos, carbones activados, carbón de huesos, montmorillonitas, poliestirenos, poliuretanos, poliacrilamidas, polimetacrilatos o polivinilpiridinas. En una forma de realización especialmente preferible se usan exclusivamente zeolitas como adsorbentes.

55 Se usan zeolitas, de manera especialmente preferible zeolitas del tipo beta o MFI. La zeolita presenta una razón de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de desde 200 hasta 1000, y de manera especialmente preferible una razón de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de desde 400 hasta 800. Se prefieren especialmente las zeolitas sintéticas según el documento US 7.244.409.

60 La razón másica del adsorbente con respecto al etanol adsorbido se encuentra preferiblemente entre 1 y 1000, de manera especialmente preferible entre 5 y 20.

65 Durante la adsorción de etanol en el adsorbente (los adsorbentes) se libera la entalpía de adsorción, que conduce a un calentamiento de la empaquetadura. Debido a la escasa conductibilidad térmica de los posibles materiales

adsorbentes descritos y del volumen de huecos dentro de la carga, este calor no puede evacuarse de manera eficaz a través de la pared de columna, en particular en el caso de diámetros de columna grandes. En una forma de realización preferida de la presente invención se utilizan por ello adicionalmente espirales de calentamiento dentro de la columna, que posibilitan la evacuación de la entalpía de adsorción que se libera. Una ventaja de esta forma de realización consiste en que por consiguiente puede obtenerse energía para las siguientes etapas de procedimiento que requieren energía.

De manera correspondiente al procedimiento según la invención a través de las espirales de calentamiento dentro de la columna puede influirse en la temperatura y mantenerse constante, con lo que puede influirse en la selectividad del adsorbente. En una forma de realización preferida del procedimiento se controla la selectividad no sólo mediante la temperatura, sino también mediante la presión dentro de la columna.

La temperatura durante la adsorción del etanol se encuentra preferiblemente entre 10-100°C, de manera especialmente preferible entre 20 y 50°C. La presión se encuentra preferiblemente entre 0,5-10 bar, de manera especialmente preferible se encuentra entre 1 y 2 bar.

Se prefiere especialmente realizar la adsorción a una temperatura, que no se encuentre por encima de la temperatura de la mezcla de etanol-gas portador a la salida de la disolución de fermentación. En una forma de realización especialmente preferible no se calientan ni la mezcla de etanol-gas ni el adsorbedor antes de la adsorción. Además se prefiere especialmente que la adsorción tenga lugar a presión hiperatmosférica.

La cantidad del material de adsorbedor usado se adapta preferiblemente a la cantidad del etanol que se genera mediante la fermentación. Preferiblemente la cantidad de etanol adsorbido al final de la fermentación asciende a al menos el 90% de la cantidad de captación de etanol máxima del adsorbedor. Tanto la cantidad de etanol que se genera mediante la fermentación como la cantidad de captación de etanol máxima del adsorbedor pueden determinarse antes de la fermentación. Para determinar ambas magnitudes tiene lugar la separación por arrastre con gas y la adsorción exactamente igual que como se describe en el ejemplo 2, es decir se dispone previamente una disolución con concentración de etanol conocida y luego se separa por arrastre de manera continua. Durante este tiempo se mide cada hora la concentración de etanol en el recipiente. Cuando ésta ya no varía (como muy tarde tras 24 horas) se ha agotado la capacidad del material de adsorbedor. Entonces se finaliza el ensayo y se determina el volumen del recipiente y la concentración del etanol contenido en el mismo, de modo que pueden calcularse las masas de etanol y agua. Las restas entre las masas preestablecidas inicialmente y aquéllas tras el fin del ensayo dan como resultado las masas adsorbidas de etanol y agua (balance de masas). Con ayuda de estos valores pueden determinarse la concentración de etanol adsorbida y la capacidad del material de adsorbedor. La cantidad de etanol máxima formada en la fermentación puede estimarse con ayuda de los coeficientes de rendimiento teóricos. Los coeficientes de rendimiento teóricos se encuentran a 0,51 g de etanol por 1 g de glucosa o 0,46 g de etanol por 1 g xilosa (Lee *et al.*, J. Microbiol. Biotechn., 2001, vol. 11 (3), págs. 384-388). Los rendimientos de etanol alcanzados en la práctica se encuentran al 70-100%, normalmente al 90-95% de los rendimientos teóricos. Con ayuda de la cantidad de etanol que se espera y una adición de normalmente el 10-20% tiene lugar el cálculo de la cantidad de adsorbedor necesaria.

El material de adsorbedor puede estar contenido en una o varias columnas. Preferiblemente se usan varios, de manera especialmente preferible de 2 a 6 columnas. Estas columnas pueden estar conectadas en serie o en paralelo.

Ventajas de la conexión en paralelo son, por un lado, que por consiguiente se posibilita un funcionamiento casi continuo, al alternarse dos o más columnas entre adsorción y desorción, y por otro lado, que la energía térmica que se libera durante la adsorción puede transmitirse para la desorción en otra columna, es decir la adsorción y la desorción pueden realizarse al mismo tiempo en diferentes columnas. Las columnas se proporcionan preferiblemente en una disposición de revólver.

En una forma de realización especialmente preferible se conectan de 2 a 6 columnas de tal manera que la columna o columnas, en la(s) que discurre la adsorción, se conecta(n) en paralelo a la o las columnas, en las que discurre la desorción. Si la adsorción discurre en más de una columna, entonces estas columnas pueden conectarse en serie. Así, usando 6 columnas por ejemplo en la configuración de "revólver", la adsorción puede discurrir en las columnas 1 a 3, la columna 4 calentarse para la desorción, la desorción discurrir en la columna 5 y se deja enfriar la columna 6. La columna de adsorbedor se cambia cuando la cantidad de etanol adsorbido asciende a al menos el 90%, de manera especialmente preferible al menos el 95% de la cantidad de captación de etanol máxima del adsorbedor en esa columna.

El procedimiento según la invención con varias columnas de adsorción abre además la posibilidad de conectar dos o más columnas en serie, que en cada caso están llenas de diferentes adsorbentes, que presentan diferentes selectividades y/o capacidades. En este sentido el gas portador durante la adsorción atraviesa preferiblemente el adsorbedor en una secuencia de selectividades de unión a etanol crecientes (con respecto al agua).

La corriente gaseosa enriquecida en etanol se recircula tras su salida de la columna de adsorción al fermentador y

está entonces de nuevo disponible para la separación por arrastre con gas.

La adsorción puede realizarse en un funcionamiento en lecho fluidizado.

5 Con la combinación según la invención de separación por arrastre con gas *in situ* y adsorción en zeolita puede mantenerse la concentración de etanol en la disolución de fermentación por debajo del 5% (p/v), preferiblemente por debajo del 2% (p/v) durante toda la duración de la fermentación. La fermentación se realiza preferiblemente mientras se genere etanol. Las duraciones de fermentación preferidas ascienden a de 20 a 120 horas, de manera especialmente preferible de 30 a 80 horas.

10 *La desorción*

15 El procedimiento según la invención posibilita la desorción selectiva del etanol a partir del adsorbente aumentando la temperatura y/o reduciendo la presión dentro de la columna. En una forma de realización preferida del procedimiento se aporta la energía térmica a través de la pared de columna y dado el caso adicionalmente a través de las espirales de calentamiento en el interior de la columna directamente a la empaquetadura de adsorbente. Se prefieren temperaturas de entre 25 y 300°C y presiones absolutas de entre 0 y 10 bar. Se prefieren especialmente temperaturas de entre 80 y 180°C, así como presiones absolutas a presión subatmosférica, preferiblemente entre 0,1 y 1 bar.

20 De manera correspondiente al procedimiento según la invención para la evacuación del etanol desorbido de la columna se usa un gas portador. Preferiblemente se usa en este sentido el mismo gas portador inerte, que se utiliza también para la separación por arrastre con gas. En una forma de realización del procedimiento se ajustan la temperatura y la presión absoluta del gas portador de manera correspondiente a las temperaturas y presiones absolutas descritas anteriormente dentro de la columna. Para este fin son adecuados intercambiadores de calor conectados aguas arriba y/o estranguladores o compresores.

25 La desorción puede realizarse en un funcionamiento en lecho fluidizado.

30 *Purificación adicional*

35 Una forma de realización preferida del procedimiento prevé la condensación del gas de etanol desorbido. Según una forma de realización preferida del procedimiento se comprime y/o se enfría para ello la corriente de gas usando uno o varios compresores y/o uno o varios intercambiadores de calor y/o una o varias trampas de enfriamiento. Se prefieren especialmente intercambiadores de calor a contracorriente. En una forma de realización preferida adicional del procedimiento, mediante la conexión en serie de dos o más intercambiadores de calor y/o trampas de enfriamiento con diferentes temperaturas de enfriamiento se obtienen condensados con diferentes concentraciones de etanol. Además esto abre la posibilidad de la condensación selectiva de sustancias acompañantes aún presentes, tales como agua u otras sustancias volátiles.

40 Durante la condensación se libera la entalpía de condensación. Según una forma de realización preferida del procedimiento se transmite esta energía térmica por medio de intercambiadores de calor a etapas de procedimiento previas y/o posteriores posibles, que requieran energía. Según una forma de realización especialmente preferida del procedimiento se trata en el caso de estas etapas de procedimiento que requieren energía de la desorción precedente del etanol y/o una posible rectificación posterior.

45 De manera correspondiente a una forma de realización adicional del procedimiento, el etanol condensado obtenido se purifica y se concentra adicionalmente. Una sustancia acompañante típica del etanol en el condensado es agua. La extracción de agua y/o sustancias acompañantes adicionales puede tener lugar mediante rectificación.

50 En una forma de realización preferida del procedimiento durante la condensación del etanol se mantiene la temperatura justo por debajo del punto de ebullición del condensado que se genera, de modo que la disolución de etanol que debe rectificarse se pasa a la rectificación cerca del punto de ebullición, con lo que se reduce consumo de energía para la rectificación. Por medio de comprensión de vapor puede reducirse aún adicionalmente la demanda de energía de la rectificación.

55 El agua obtenida en las colas de la columna de rectificación puede recircularse al fermentador. En la cabeza de la columna se obtiene el azeótropo entre etanol y agua. Para obtener etanol libre de agua, es posible utilizar a continuación en la medida de lo posible procedimientos de separación adecuados, tal como por ejemplo la extracción de agua por medio de un tamiz molecular o mediante la utilización de procedimientos de membrana selectivos. También es posible desplazar la situación del azeótropo mediante la variación de la presión durante la rectificación.

60 De manera correspondiente a una forma de realización alternativa del procedimiento, antes de la condensación del gas de etanol desorbido, éste se conduce a través de una columna adicional para la extracción de sustancias acompañantes de la fase gaseosa. En este sentido se prefiere la extracción de agua por medio de un tamiz

molecular. Además, en esta forma de realización alternativa es posible la aplicación de permeación de vapor.

Una forma de realización alternativa adicional del procedimiento prevé recircular el condensado obtenido tras la desorción a una pervaporación, de modo que pueda conseguirse etanol absoluto.

5 Según el procedimiento se hace circular la corriente de gas portador, que se recupera mediante la condensación del etanol y otras posibles sustancias acompañantes, de modo que para la separación por arrastre con gas en el fermentador no es necesario ningún suministro o un suministro sólo reducido de gas portador.

10 *Formas de realización especialmente preferidas*

La figura 1 muestra una posible forma de realización del procedimiento según la invención. Se insufla al fermentador (2) una corriente (1) de gas portador inerte para la separación por arrastre con gas. Dentro del fermentador se fermenta BLC para dar etanol, añadiéndose adyuvantes (3) tales como agentes de ajuste de pH.

15 El gas que abandona el fermentador, que contiene etanol y otros componentes volátiles, se conduce a través de una columna (4) de adsorción, que adsorbe el etanol de manera selectiva. Para garantizar un funcionamiento casi continuo, se conectan dos o más columnas en paralelo y/o en serie. Se consigue un intercambio térmico entre las columnas mediante espirales de calentamiento internas.

20 Una parte de la corriente de gas portador se evacua (5) debido al dióxido de carbono formado por fermentación.

Para la desorción del etanol adsorbido se varía la temperatura y/o la presión dentro de las columnas (4). La corriente de gas portador necesaria para la evacuación del etanol desorbido se ajusta de manera correspondiente a través de un intercambiador (6) de calor y/o estranguladores.

25 El gas que abandona la columna durante la desorción se condensa (7) a continuación por medio de compresión y/o enfriamiento. Por consiguiente se recircula la corriente (8) de gas portador regenerada.

30 Se purifica y se concentra adicionalmente el condensado suministrándolo a una columna (9) de rectificación. En las colas de la columna se obtiene agua (10), en la cabeza de la columna el azeótropo entre etanol y agua (11).

La figura 4 muestra la "configuración de revólver", en la que tres columnas (A1-A3) están conectadas en serie para la adsorción a partir del gas de separación procedente del fermentador (F). Las columnas A4 a A6 están conectadas en paralelo. Se calienta la columna A4 (a), se desorbe la columna A5 (b) y se enfría la columna A6 (c). Tras finalizar el tiempo de cadencia la columna A3 llega a la fase de calentamiento (a), A4 se desorbe (b) y A5 se enfría (c). Entonces, las columnas A6, A1 y A2 están conectadas en serie para la adsorción. Tras 6 tiempos de cadencia se desorbe de nuevo la misma columna que al principio, de modo que se completa un ciclo y empieza uno nuevo.

40 Según la invención se prefiere especialmente el siguiente procedimiento:

procedimiento para la producción de etanol que comprende:

- 45 a) convertir por fermentación azúcares C5 y C6 en etanol en una disolución de fermentación;
- b) extraer *in situ* el etanol mediante separación por arrastre con gas con ayuda de un gas portador, manteniéndose la concentración de etanol en la disolución de fermentación por debajo del 5% (p/v);
- 50 c) hacer pasar la mezcla de etanol-gas portador generada mediante la separación por arrastre con gas a través de un adsorbedor, adsorbiéndose el etanol de la mezcla gaseosa en un adsorbedor en una primera columna;
- d) desorber el etanol adsorbido por un adsorbedor en una segunda columna,
- 55 e) aprovechándose el calor generado mediante la adsorción en la primera columna para calentar la segunda columna;
- f) recirculándose el gas portador tras su salida del adsorbedor a la disolución de fermentación; y
- 60 g) concentración del etanol desorbido.

El adsorbedor es una zeolita con una razón de SiO₂/Al₂O₃ de desde 200 hasta 1000. Además se describe el siguiente procedimiento:

65 procedimiento para la producción de etanol que comprende:

- 5 a) convertir por fermentación azúcares C6 en etanol en una disolución de fermentación, que contiene azúcar C5 y C6;
- b) extraer el etanol de la disolución de fermentación mediante separación por arrastre con gas con ayuda de un gas portador,
- 10 c) convertir por fermentación a continuación azúcares C5 en etanol en la disolución de fermentación, realizándose una extracción *in situ* del etanol mediante separación por arrastre con gas con ayuda de un gas portador y manteniéndose la concentración de etanol en la disolución de fermentación por debajo del 5% (p/v);
- d) hacer pasar la mezcla de etanol-gas portador generada mediante la separación por arrastre con gas a través de un adsorbedor, adsorbiéndose el etanol de la mezcla gaseosa en un adsorbedor y recirculándose el gas portador tras su salida del adsorbedor a la disolución de fermentación.

15

Además se describe el siguiente procedimiento:

procedimiento para la producción de etanol que comprende:

- 20 a) convertir por fermentación azúcares C6 en etanol en una disolución de fermentación, que contiene azúcar C5 y C6, en un primer reactor;
- b) suministrar a continuación de manera escalonada o continua la disolución de fermentación que contiene etanol y azúcar C5 a un segundo reactor;
- 25 c) convertir por fermentación el azúcar C5 en la disolución de fermentación en etanol en el segundo reactor;
- d) extraer *in situ* el etanol del segundo reactor mediante separación por arrastre con gas con ayuda de un gas portador;
- 30 e) hacer pasar la mezcla de etanol-gas portador generado mediante la separación por arrastre con gas a través de un adsorbedor, adsorbiéndose el etanol de la mezcla gaseosa en un adsorbedor;
- f) desorber el etanol adsorbido, recirculándose el gas portador tras su salida del adsorbedor a la disolución de fermentación del segundo reactor,
- 35

teniendo lugar el suministro de la disolución de fermentación que contiene etanol y azúcar C5 al segundo reactor de tal manera que la concentración de etanol en la disolución de fermentación en el segundo reactor se mantiene por debajo del 5% (p/v).

40

En este procedimiento se mantiene la concentración de etanol preferiblemente por debajo del 5% (p/v) porque se adaptan la tasa de entrada de la disolución de fermentación que contiene etanol y azúcar C5 en el segundo fermentador y/o la tasa de gasificación durante la separación por arrastre con gas y/o la cantidad de adsorbedor.

45 El adsorbedor contiene zeolita. En una forma de realización especialmente preferible se aprovecha para la desorción el calor liberado durante la adsorción. Además se prefiere mantener la concentración de etanol en la disolución de fermentación por debajo del 5% (p/v).

50 La fermentación, la separación por arrastre con gas, la adsorción y desorción así como la purificación final están preferiblemente vinculadas térmicamente entre sí, de modo que los costes energéticos para la purificación del producto final etanol se reducen claramente con respecto a los procedimientos convencionales.

Ejemplos

55 La invención se explica más detalladamente a continuación mediante ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1- Separación *in situ* de etanol durante la fermentación

60 Se fermentó *Pachysolen tannophilus* (DSMZ n.º 70352, Braunschweig) con y sin separación *in situ* de etanol en condiciones por lo demás idénticas durante 100 horas a 30°C. El medio de fermentación consistía en 5 g/l de Bacto TM Yeast Extract (Becton, Dickinson Co., Francia), 6,7 g/l de 1x Difco Yeast Nitrogen Base w/o Amino Acids (Becton, Dickinson Co., Francia), en 350 ml de H₂O dest. Se prepararon dos cultivos en cada caso de 350 ml en matraces de vidrio Schott de 1 l con distribuidor múltiple para matraces GL 45 hermético (Bola, Grünsfeld), que tenían tres accesos GL14 para enroscar tubos flexibles. Como fuente de carbono se usaron en cada caso 35 g de glucosa en el funcionamiento por lotes alimentados. Se usó un acceso para la toma de muestras. A través de un acceso adicional se introdujo el gas portador (nitrógeno) a través de un tubo flexible PA 12-8x6x1 (Riegler, Bad

65

Urach) y una frita de vidrio en el medio de fermentación. A través de un tercer acceso se condujo el gas portador en un tubo flexible desde la parte superior del matraz a una columna de frita de vidrio de 100 ml, que para la separación *in situ* estaba llena de una zeolita (producida según la patente estadounidense n.º 7.244.409 B2). La columna de frita de vidrio no estaba llena para el experimento de referencia. Se hizo funcionar la circulación de gas mediante una bomba de membrana (KNF, Friburgo), que se dispuso entre la columna de frita de vidrio y los matraces de vidrio Schott, con 1,5 l/min. En cada caso se alimentó un 2,5% (p/v) de glucosa (Sigma-Aldrich, Múnich) a las 0, 24, 48 y 72 horas. Se determinó la cantidad de etanol en el medio de fermentación por medio de cromatografía de gases (Trace GC, Thermo Fisher). El resultado del experimento se representa en la figura 2. Las determinaciones mediante CG de las concentraciones de etanol en los medios muestran que mediante la separación *in situ* puede mantenerse la concentración de etanol del medio de fermentación por debajo del 1% (p/v) de etanol. Por consiguiente se evitan inhibiciones por la concentración de etanol.

En condiciones por lo demás idénticas a las descritas anteriormente, se fermentó además una mezcla de azúcares C5 y C6 con y sin separación *in situ* de etanol. A este respecto se usaron 24,5 g de glucosa y 10,5 g de xilosa como fuente de carbono en el funcionamiento discontinuo.

Ejemplo 2- Concentración de una disolución de etanol-agua al 7,5% (p/v) mediante separación por arrastre con gas, adsorción, desorción y condensación

Se sometieron a separación por arrastre 100 ml de una disolución de etanol-agua al 7,5% (p/v) durante 24 horas con un caudal de 0,5 l/min. de aire. Se usaron una bomba de membrana (KNF Neuberger, Friburgo, Alemania), un regulador del caudal (Swagelok, Garching, Alemania) y un frasco lavador de gases (VWR, Bruchsal, Alemania). Se condujo la corriente de gas a través de una columna de vidrio (VWR, Bruchsal, Alemania), que estaba empaquetada con 91 g de la zeolita (producida según la patente estadounidense n.º 7.244.409 B2). En el interior de la columna se encontraban espirales de calentamiento. La separación por arrastre con gas y la adsorción tuvieron lugar a temperatura ambiente. A continuación se aumentó la temperatura con ayuda de las espirales de calentamiento y a través de la pared de columna en el plazo de 90 minutos de manera lineal hasta 150°C. Se condensó el etanol desorbido en una trampa de enfriamiento a -20°C. La presión absoluta ascendía para la adsorción y desorción en cada caso a 800 mbar. La corriente de gas portador se hizo circular.

Concentraciones de etanol:

Disolución de partida:	7,48% (p/v)
Disolución tras separación por arrastre con gas:	2,15% (p/v)
Condensado:	44,92% (p/v)

Ejemplo 3 - Adsorción selectiva en carbón activado y zeolita

La separación por arrastre con gas y la adsorción tuvieron lugar exactamente igual a como se describió en el ejemplo 2. Sin embargo, el volumen del recipiente se aumentó hasta 1 l, de modo que la variación de la concentración mediante la adsorción de etanol fuera relativamente reducida y con ello aproximadamente constante ("steady state"). Se determinó la concentración de etanol adsorbido mediante cromatografía de gases (Trace GC, Thermo Fisher).

En Walsh *et al.* se indican en la tabla IV, dos ensayos, en los que la concentración de etanol en el líquido se encontraba por debajo del 5% (p/v) (el 4,94%(p/v) y el 3,37% (p/v). Si se calculan los porcentajes máxicos de etanol a partir de las masas adsorbidas, entonces resulta en cada caso el 61% (p/p) y el 21%(p/p) (véase la gráfica, puntos rojos). Por consiguiente, en el procedimiento según la invención con las zeolitas usadas resultan porcentajes máxicos de etileno claramente superiores (véase la figura 3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de etanol que comprende:
 - a. convertir por fermentación azúcares C5 o C5 y C6 en etanol en una disolución de fermentación;
 - b. extraer *in situ* el etanol mediante separación por arrastre con gas con ayuda de un gas portador, manteniéndose la concentración de etanol en la disolución de fermentación por debajo del 5% (p/v);
 - c. hacer pasar la mezcla de etanol-gas portador generada mediante la separación por arrastre con gas a través de un adsorbedor de zeolita, presentando el adsorbedor de zeolita una razón de SiO₂/Al₂O₃ de desde 200 hasta 1000, y adsorbiéndose el etanol de la mezcla gaseosa en un adsorbedor; y
 - d. desorber el etanol adsorbido del adsorbedor, recirculándose el gas portador tras su salida del adsorbedor a la disolución de fermentación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de etanol adsorbido al final de la fermentación asciende a al menos el 90% de la cantidad de captación de etanol máxima del adsorbedor.
3. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la adsorción tiene lugar a una temperatura, que no se encuentra por encima de la temperatura de la mezcla de etanol-gas portador a la salida de la disolución de fermentación.
4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que la separación por arrastre con gas se realiza en una columna de separación por arrastre con gas asociada con el fermentador, que se alimenta de manera continua con la disolución de fermentación y cuya descarga se recircula de nuevo al fermentador.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la columna de separación por arrastre con gas se hace funcionar a contracorriente y/o contiene cuerpos de relleno.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 4 y 5, en el que en la columna de adsorción/desorción tiene lugar el aporte y la evacuación de energía térmica además de la pared de columna y mediante la corriente de gas portador también a través de espirales de calentamiento.
7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que la tasa de gasificación específica se encuentra entre 0,1 y 10 vvm, preferiblemente entre 0,5 y 5 vvm.
8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que se utiliza dióxido de carbono, que se forma durante la fermentación, como corriente de gas portador.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura durante la adsorción del etanol se encuentra entre 10-100°C, preferiblemente entre 20 y 50°C y la presión entre 0,5-10 bar, preferiblemente entre 1 y 2 bar.
10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 4 a 6, en el que se conectan varias columnas de adsorción/desorción en paralelo y/o en serie.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que las columnas están llenas de diferentes tipos de adsorbentes.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que las columnas se conectan en paralelo y/o en serie y la adsorción en una columna se realiza al mismo tiempo que la desorción en otra columna.

Figura 1

Ejemplo de realización del procedimiento según la invención

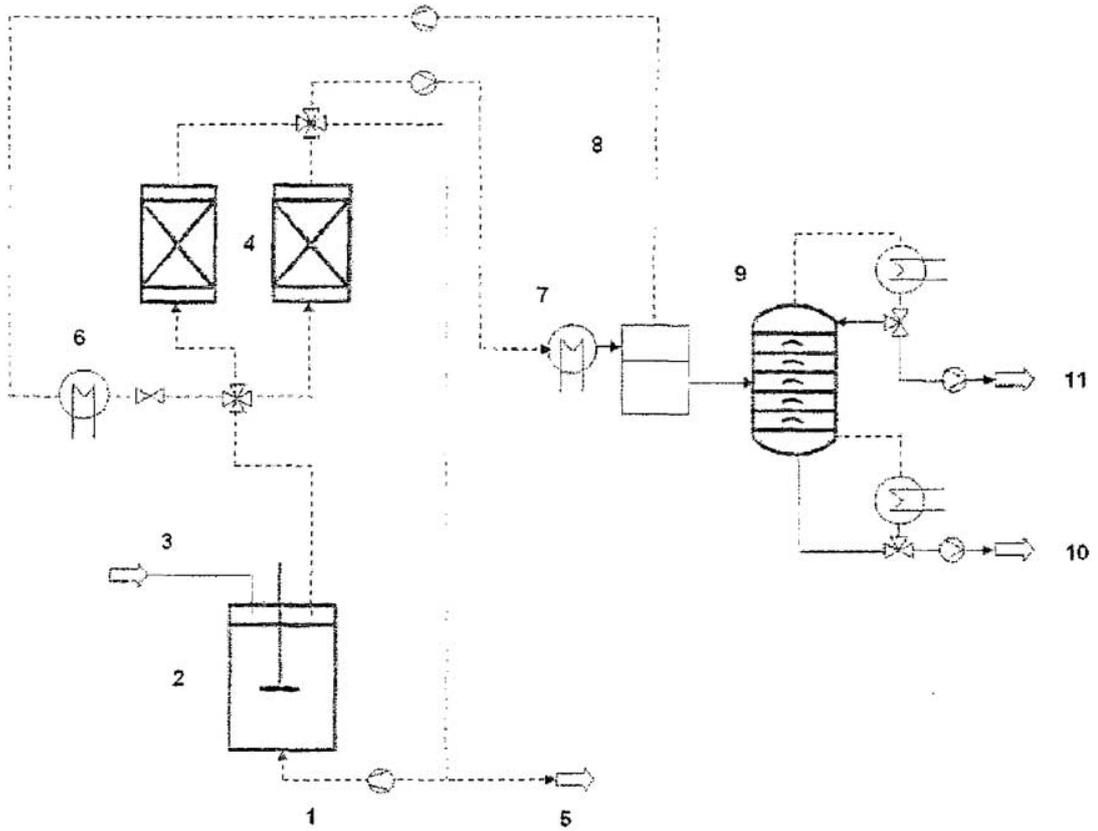


Figura 2

Concentración de etanol en el medio durante una fermentación con *Pachysolen tannophilus*.

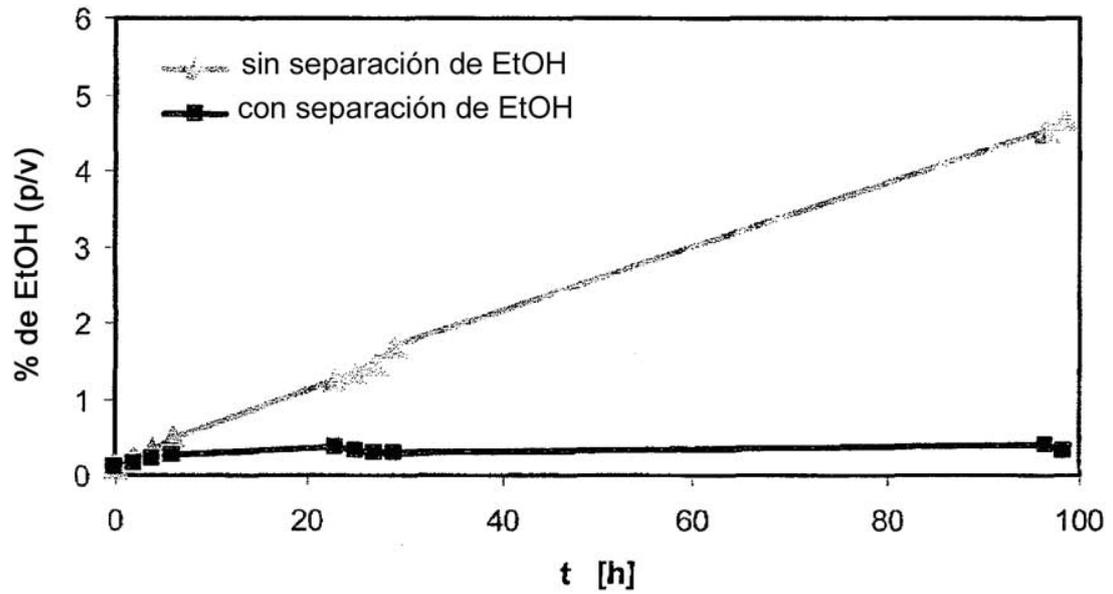


Figura 3

Selectividad del etanol con respecto a la zeolita y el carbón activado

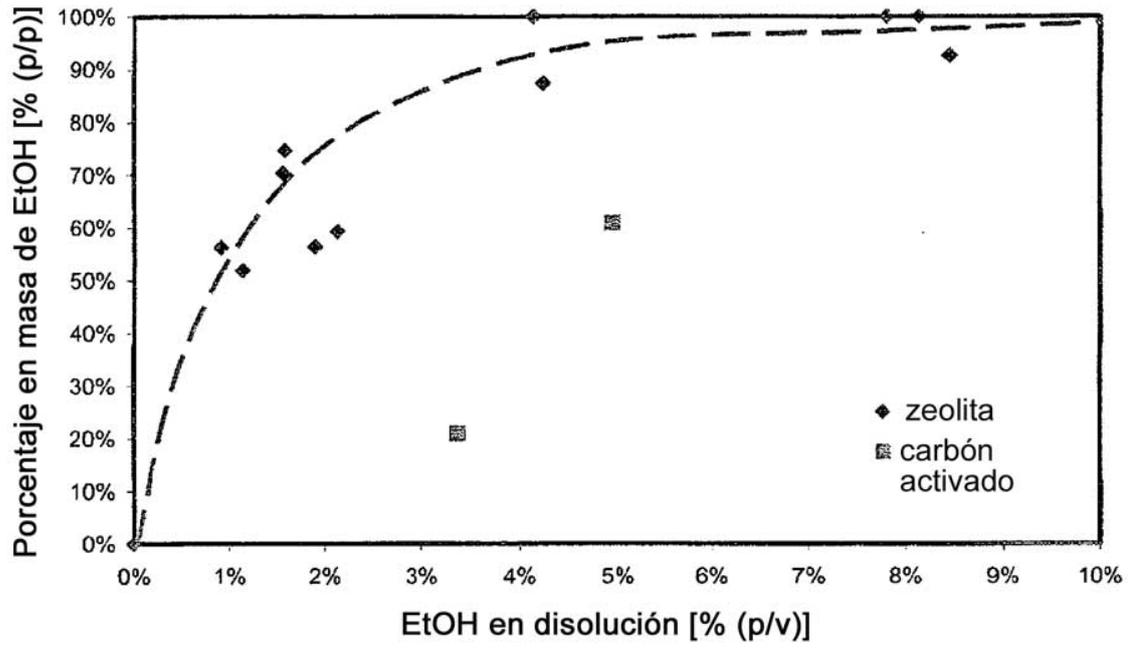


Figura 4

Forma de realización con configuración de revólver

