

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 069**

51 Int. Cl.:

C12N 1/20 (2006.01)

C12P 3/00 (2006.01)

C12P 7/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2009 E 09772349 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2304021**

54 Título: **Método para la producción combinada de butanol e hidrógeno**

30 Prioridad:

02.07.2008 NL 1035651

08.09.2008 NL 1035905

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

31.03.2014

73 Titular/es:

**STICHTING DIENST LANDBOUWKUNDIG
ONDERZOEK (100.0%)
Droevendaalsesteeg 4
6708 PB Wageningen, NL**

72 Inventor/es:

**CLAASSEN, PIETERNEL;
BUDDE, MIRIAM;
DE VRIJE, GEERTRUIDA y
MARS, ASTRID**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 452 069 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

Método para la producción combinada de butanol e hidrógeno

La presente invención se refiere a un método para la producción combinada de butanol, en particular acetona-butanol-etanol (ABE) e hidrógeno a partir de la biomasa.

5 Los biocombustibles son combustibles renovables elaborados a partir de materia vegetal más que de combustibles fósiles. En la actualidad los principales biocombustibles líquidos son el etanol y el biodiésel. Otros biocombustibles potenciales son el butanol y el hidrógeno.

10 El butanol es un biocombustible que tiene propiedades superiores con respecto al bioetanol. En primer lugar, las bacterias que producen butanol, o solventogénicas, aseguran la conversión de las hexosas así como de las pentosas, en comparación con las levaduras que producen etanol que solo usan hexosas. De esta forma, la utilización total de una segunda generación de biomasa llega a estar al alcance. En segundo lugar, el butanol puede aplicarse como aditivo para combustibles en el mercado en crecimiento de los motores de diésel, en comparación con el etanol que solo puede ser empleado en motores de gasolina. Además, el butanol puede ser usado para evitar la evaporación del etanol en mezclas de etanol-gasolina. Finalmente, el butanol es un componente fundamental de la industria química.

15 El hidrógeno es el combustible del futuro en el que las células de combustible reemplazarán a los motores de combustión debido, entre otros, a su mayor eficiencia en la conversión de la energía. Como en el caso del butanol, el hidrógeno es un producto importante en la industria química. El hidrógeno es producido por varias bacterias anaeróbicas facultativas y estrictas a varias temperaturas.

20 Para el butanol y el hidrógeno se encuentran aplicaciones en el mercado de los biocombustibles en vehículos de automoción así como en aplicaciones estacionarias y en el mercado de productos con fines industriales.

25 La búsqueda de métodos para la producción de biocombustibles a partir de la biomasa se basa en la actualidad en varios procedimientos termoquímicos y biológicos. La composición intrínseca de la biomasa rige la adecuación del procedimiento. Los procedimientos termoquímicos son adecuados para biomásas con un contenido acuoso bajo (< 20%) y un elevado contenido en lignina y los procedimientos biológicos (anaeróbicos) son más adecuados para biomásas húmedas y biomásas con un elevado contenido en carbohidratos.

Entre los procedimientos biológicos se puede hacer una distinción entre los productos, principalmente biogás (metano), etanol, acetona-butanol-etanol (ABE) e hidrógeno.

30 La fermentación ABE es un procedimiento que usa la fermentación bacteriana para producir acetona, butanol, etanol y, en menor cantidad, iso-propanol e hidrógeno a partir de una sustancia que contiene carbohidratos. El nombre de fermentación ABE usado en la parte siguiente de la presente memoria, se origina en el pasado cuando todo el énfasis se ponía en la producción de ABE. El procedimiento es anaeróbico. Generalmente utiliza clostridios sacarolíticos solventogénicos.

35 Muchos clostridios producen acetona, butanol y etanol a partir de carbohidratos, es decir: almidón, glucosa, xilosa y otros (oligo)sacáridos. Otros productos son hidrógeno, CO₂, isopropanol y ácido butírico. El butanol es el producto con el valor más elevado y la mayoría de las investigaciones actuales se dedican a la optimización de la fermentación ABE para la producción de butanol. En la actualidad, el butanol se considera principalmente como un biocombustible para ser añadido, después de su derivatización, al diésel. Adicionalmente, el butanol se puede añadir a mezclas de gasolina-etanol para evitar la evaporación del etanol.

40 En un lote típico de fermentación con producción de acetona-butanol-etanol (ABE), el procedimiento se caracteriza por dos fases. En la primera, denominada fase acidogénica, los sacáridos se convierten en ácidos acético y butírico y en hidrógeno, acompañado por una disminución en valor del pH del cultivo. En la segunda, denominada fase solventogénica, los azúcares y algunos de los ácidos se convierten en acetona, butanol y etanol, acompañado por un aumento del pH. Las concentraciones típicas después de la fermentación por lotes son 15-19 g/L de butanol, 4-6 g/L de acetona y ≤1 g/L de etanol. Sin embargo, el butanol es tóxico y las bacterias mueren a concentraciones por encima de 20-25 g/L de butanol.

45 Un problema típico que puede ocurrir en un procedimiento por lotes se denomina "choque ácido". Cuando se produce el choque ácido, tiene lugar una producción en exceso de ácido sin un cambio significativo a la fase solventogénica. Para evitar el choque ácido de las bacterias, la concentración del sustrato es generalmente de aproximadamente 6-8% (p/v) de carbohidratos. Esta concentración relativamente elevada de sustrato también es necesaria para forzar a los clostridios a producir ABE durante la fermentación en continuo.

50 Para la producción industrial de ABE, el principal interés está en la fermentación en continuo. Un importante inconveniente encontrado en la fermentación en continuo es el desaprovechamiento de sustrato debido a la necesidad de concentraciones elevadas de sustrato para evitar el choque ácido. Como resultado, hay una

concentración residual de sustrato de aproximadamente 2-5 g/L de carbohidrato que debe ser desechada. Una opción habitual es enviar este residuo a una unidad de fermentación de biogás en la que se produce metano.

5 Hasta el momento, la recuperación de los ABE producidos es por destilación pero se hacen grandes esfuerzos para encontrar vías alternativas para las operaciones posteriores de transformación (separación en membrana, arrastre con gas, etc.). La cantidad de H₂ es típicamente de aproximadamente 100 y 200 Nm³ por 1000 kg de carbohidrato. La producción de H₂ está en competición con la producción de butanol, es decir más hidrógeno implica menos butanol.

10 En comparación con la fermentación ABE, la producción fermentativa de hidrógeno está mucho menos estudiada. El interés por la producción de hidrógeno proviene principalmente de la esperada introducción de células de combustible que necesitan hidrógeno como materia prima. Las células de combustible suponen una gran promesa en lo que respecta a una eficiencia muy elevada en la conversión de la energía química en energía eléctrica (> 60% en comparación con 30-40% con los motores de combustión). Como resultado se prevé un cambio a una economía basada en el hidrógeno en la que el hidrógeno debe obtenerse de fuentes renovables para soportar su sostenibilidad.

15 Hay dos procedimientos biológicos claramente diferentes para la producción de hidrógeno, principalmente la producción de hidrógeno a partir de la luz solar y la producción fermentativa de hidrógeno a partir de la biomasa. Esta invención se refiere a la producción de hidrógeno a partir de la biomasa.

20 Muchos microorganismos son capaces de producir hidrógeno a partir de mono- y oligo-sacáridos, almidón y (hemi)celulosa en condiciones anaeróbicas. La producción anaeróbica de hidrógeno es un fenómeno habitual que se produce durante el procedimiento de la digestión anaeróbica. En ella, los microorganismos productores de hidrógeno están en sintropía con bacterias metanogénicas que consumen el hidrógeno tan pronto como se produce. De esta forma, el hidrógeno no se acumula y el metano es el producto final. Desacoplando la producción de hidrógeno de la producción de metano, se consigue que el hidrógeno esté disponible para su recuperación y explotación.

25 Los inventores han descrito previamente el uso de bacterias termófilas extremas (temperatura > 70°C) para la producción de hidrógeno y la combinación de una etapa fermentativa con una fermentación foto-heterotrófica para aumentar el rendimiento global. Las bacterias mesófilas muestran rendimientos bastante bajos para el hidrógeno debido al hecho de que estas bacterias pueden tener vías metabólicas con otros productos finales reducidos competidores (p. ej., butanol o etanol). Las bacterias termófilas muestran rendimientos que pueden ser casi dos veces superiores (p. ej., > 300 Nm³ por 1000 kg de carbohidrato), especialmente cuando el otro producto final único es el ácido acético.

Para las bacterias productoras de hidrógeno, la concentración óptima del sustrato en la fermentación por lotes para un rendimiento y productividad elevados de hidrógeno es relativamente baja.

35 Según la invención, se encontró que los inconvenientes de la producción de butanol como por ejemplo en el fermentación ABE, es decir rendimiento disminuido con concentraciones elevadas de sustrato, se pueden solventar mediante la combinación de fermentación ABE y de producción fermentativa de hidrógeno, produciendo una eficiencia aumentada en términos de un elevado rendimiento del producto a partir de la biomasa con un coste disminuido.

La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la producción combinada de butanol e hidrógeno a partir de la biomasa, que comprende las etapas de:

- 40
- a) fermentar la biomasa para obtener butanol en una primera mezcla de reacción;
 - b) eliminar el butanol y el hidrógeno de la primera mezcla de reacción para obtener un efluente; y
 - c) usar el efluente como sustrato en una segunda mezcla de reacción en un procedimiento de producción fermentativa de hidrógeno.

45 El butanol se puede obtener en un procedimiento ABE en el que se produce en combinación con acetona y etanol. Alternativamente, sin embargo, el butanol puede ser el producto principal o único del procedimiento de fermentación de la etapa a) cuando se usan los parámetros del procedimiento para forzar la producción en la dirección del butanol o cuando se usan microorganismos que producen solo o principalmente butanol.

50 El segundo procedimiento puede ser cualquier procedimiento de fermentación que use bajas concentraciones de azúcares. Este procedimiento usa los azúcares residuales de la primera fermentación. Según la invención, el procedimiento es una producción fermentativa de hidrógeno en la que se produce hidrógeno a partir de los azúcares en el efluente del primer procedimiento. Otros productos que pueden producirse a partir de los azúcares residuales son acetato, lactato, piruvato, butirato, succinato, formato y/o etanol. Estos productos pueden ser un producto secundario del procedimiento de producción del hidrógeno o puede ser el producto principal del segundo procedimiento.

5 En un modo de realización preferido, los productos finales del segundo procedimiento se eliminan de la segunda mezcla de reacción para obtener un efluente que se devuelve a la primera mezcla de reacción. Por ejemplo, los metabolitos, es decir ácido acético o ácido butírico, en el efluente de la producción fermentativa de hidrógeno son muy útiles en la fermentación ABE para aumentar el rendimiento del butanol. Alternativamente, se pueden recuperar los metabolitos en el efluente, por ejemplo en el caso del etanol.

10 En un modo de realización particular de la invención, el procedimiento de la invención se inicia por lo tanto con la producción de butanol, por ejemplo por fermentación ABE de los carbohidratos en la biomasa. Los productos obtenidos de esta forma se eliminan del efluente y el efluente se inocula subsiguientemente con diferentes bacterias para la producción de hidrógeno. El efluente que sale del fermentador de producción de hidrógeno se recicla preferiblemente fermentador de producción de ABE.

15 Los clostridios que se usan en el procedimiento ABE son especies de *Clostridium* solventogénicas sacarolíticas, por ejemplo elegidos, pero sin estar limitados al grupo que consiste en *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium saccharobutylicum* y *Clostridium butylicum*. Muchas cepas están disponibles comercialmente (por ejemplo en DSM o en ATCC) o se eligen de colecciones de cultivos propios o pueden producirse mediante enriquecimientos. Para el procedimiento ABE también se pueden usar nuevos microorganismos que producen ABE, incluyendo microorganismos genéticamente modificados.

20 Los microorganismos que se usan en el segundo procedimiento, en particular para la producción de hidrógeno son preferiblemente especies anaerobias productoras de hidrógeno mesófilas, termófilas, termófilas extremas o hipertermófilas. Dichos microorganismos se pueden elegir, pero sin limitarse a ellos, entre *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*, *Caldicellulosiruptor owensensis*, *Caldicellulosiruptor kristjanssonii*, *Thermotoga elfii*, *Thermotoga neapolitana*, *Thermotoga maritima* y *Clostridium thermocellum*.

25 Las ventajas de los procedimientos combinados son muchas. El carbohidrato residual de la fermentación ABE se convierte en productos útiles tales como hidrógeno, acetato, lactato, piruvato, butirato, succinato, formato y etanol en la producción fermentativa de hidrógeno, produciendo de esta forma productos útiles en lugar de ser eliminados como residuo.

Los productos finales ácidos de la producción fermentativa de hidrógeno, p. ej. acetato, se vuelven a incorporar en la fermentación ABE para aumentar la producción de butanol y el producto final de etanol se añade directamente para un rendimiento de producto aumentado.

30 Los costes de la recuperación y la purificación del hidrógeno se comparten entre la fermentación ABE y la producción fermentativa de hidrógeno, lo que lleva a una reducción de costes en comparación con los dos procedimientos separadamente.

Los costes de las necesidades de energía y/o calor se comparten entre las operaciones posteriores de transformación de los productos después de la fermentación ABE y las necesidades de energía y/o calor para la recuperación del producto después del procedimiento de producción de hidrógeno.

35 Una ventaja específica cuando se usan bacterias termófilas productoras de hidrógeno a cerca de 70°C es que las células vegetativas de los clostridios se lisan en la producción fermentativa de hidrógeno y de esta forma se añaden al suministro de nutrientes nitrogenados. Las esporas de los clostridios, sin embargo, siguen intactas o pueden germinar. La germinación completa y controlada puede hacerse mediante un choque térmico a cerca de 80°C que está cercano a la temperatura de la fermentación termófila, lo que permite un ahorro de energía. La recirculación del efluente tratado térmicamente en la fermentación ABE que se realiza a una temperatura inferior produce una revitalización de la población microbiana, evitando de este modo la degeneración del cultivo ABE.

40 En el procedimiento combinado de la invención, se obtienen dos productos de alto valor diferentes, principalmente un producto líquido con acetona, etanol, isopropanol y principalmente butanol, y un producto gaseoso principalmente con hidrógeno. El butanol es un elemento constitutivo de C4 para la industria química o de los biocombustibles con aplicaciones en los motores de combustión y el H₂ gaseoso como producto químico o biocombustible para aplicaciones en células de combustible. Finalmente, el procedimiento de la invención es un procedimiento sin residuos.

50 En la presente solicitud, el término "fermentación ABE" se usa para indicar la fermentación para producir acetona-butanol-etanol o fermentación para producir butanol o la fermentación para producir uno cualquiera entre acetona, butanol y etanol o sus combinaciones.

Los microorganismos que se usan para realizar las diferentes etapas en el procedimiento según la invención pueden ser cualquier microorganismo que pueda realizar dicha etapa, sea natural o modificado genéticamente, y son en particular bacterias y levaduras.

55 La presente invención se ilustrará adicionalmente con el siguiente ejemplo. El ejemplo no pretende limitar la invención de ninguna manera. El procedimiento de la invención se ilustra esquemáticamente mediante las figuras siguientes:

- Figura 1: visión de conjunto esquemática del procedimiento de la invención sin unidad de recuperación del etanol.
- Figura 2: visión de conjunto esquemática del procedimiento de la invención con unidad de recuperación del etanol.

5 Ejemplo

Procedimiento combinado de la invención

En un modo de realización específico, se realiza el procedimiento de la invención como se muestra en la figura 1 con los siguientes parámetros de procedimiento.

10 Se carga una disolución 1 de azúcar concentrada, que contiene 6-8% de carbohidratos, en la unidad 2 de mezcla. La primera mezcla de reacción 4 que se obtiene de este modo contiene aproximadamente 330 mM de azúcar, sales de K, P y N así como nitrógeno orgánico y elementos traza. Para la primera inoculación, las células de clostridios se añaden al fermentador 5. El pH en este punto de aproximadamente 6-7.

15 La mezcla 4 se alimenta en el fermentador ABE 5. Cuando el procedimiento ha estado en funcionamiento durante un tiempo, la disolución de azúcar 1 puede combinarse con una mezcla 3 que llega desde el fermentador de producción de hidrógeno y que contiene aproximadamente 56 mM de acetato (aproximadamente pH 5-6) y células germinales de clostridios además de nitrógeno orgánico y sales de K, P y N (aproximadamente pH 5-6).

20 En el fermentador de producción de ABE 5 se producen principalmente butanol, acetona y etanol. El hidrógeno (aproximadamente 11 L) y el CO₂ (aproximadamente 15 L) son gases. El butanol (aproximadamente 160 mM) y la acetona (aproximadamente 86 mM) son volátiles. Estos compuestos se eliminan del reactor 5 por medio de arrastre con gas o por cualquier otro procedimiento útil y en una primera corriente 6 de productos se alimentan en un separador o condensador 7 para separar la acetona y el butanol (11) de los gases H₂ y CO₂ (12).

25 La segunda corriente 8 de productos contiene todavía aproximadamente 33 mM de azúcares, sales de K, P y N, así como las células clostridiales y las esporas clostridiales lisadas. El pH cae a aproximadamente 5-6. Esta corriente 8 se alimenta a un fermentador 9 de producción de hidrógeno. El fermentador produce aproximadamente 2 L de H₂ y aproximadamente 1 L de CO₂ (13) que se envía a una unidad 14 de recuperación del gas. Opcionalmente, el efluente se trata térmicamente en la unidad 10 de tratamiento térmico para revitalizar las esporas de clostridios contenidos en él y se reciclan en el primer procedimiento como corriente 3. La corriente 3 todavía contiene aproximadamente 22 mM de etanol.

30 En la unidad de recuperación del gas se recuperan aproximadamente 14 L de H₂ (15) así como aproximadamente 16 L de CO₂ (16). El CO₂ puede ser reciclado en un fermentador de hidrógeno 9.

35 La figura 2 muestra otro modo de realización que comprende una unidad 17 de recuperación de etanol adicional. Los aproximadamente 22mM de etanol que se alimentan en esta unidad desde la corriente 8 se recuperan aquí. El etanol (aproximadamente 56mM) producido en el fermentador 9 de producción de hidrógeno también se pueden reciclar en esta unidad para combinarse con el etanol de la corriente 8 dando lugar a la corriente 19 que comprende aproximadamente 22 + 56 mM de etanol.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción combinada de butanol e hidrógeno a partir de biomasa, que comprende las etapas de:
- a) fermentar la biomasa para obtener butanol en una primera mezcla de reacción;
 - 5 b) eliminar el butanol de la primera mezcla de reacción para obtener un efluente; y
 - c) usar el efluente de la etapa b) como sustrato en una segunda mezcla de reacción en un procedimiento de producción fermentativa de hidrógeno.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el butanol se produce en un procedimiento de producción de acetona-butanol-etanol (ABE).
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque al menos parte de los productos finales del procedimiento de producción fermentativa de hidrógeno se elimina de la segunda mezcla de reacción para obtener un efluente que comprende un ácido orgánico cuyo efluente se devuelve a la primera mezcla de reacción.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el ácido orgánico es acetato o butirato.
- 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el procedimiento de producción de ABE usa microorganismos, incluyendo microorganismos modificados genéticamente.
- 15 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2-5, caracterizado porque el procedimiento de producción de acetona-butanol-etanol (ABE) usa especies de clostridios solventogénicos, preferiblemente elegidas entre el grupo que consiste en *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium saccharobutylicum* y *Clostridium butylicum*.
- 20 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el procedimiento de producción fermentativa de hidrógeno usa bacterias mesófilas, termófilas, termófilas extremas o hipertermófilas, incluyendo microorganismos modificados genéticamente.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las bacterias se eligen entre el grupo que consiste en *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*, *Caldicellulosiruptor owensensis*, *Caldicellulosiruptor kristjanssonii*, *Thermotoga elfii*, *Thermotoga neapolitana*, *Thermotoga marítima* y *Clostridium thermocellum*.
- 25 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque la concentración residual de carbohidratos en el efluente de la etapa b) es 2-10 g/L.
- 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque la etapa c) comprende una fermentación termófila que se aplica para la revitalización de la población de clostridios en la producción de ABE.
- 30 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque el procedimiento comprende además la recuperación del etanol del efluente del procedimiento de la etapa a).
- 12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque el procedimiento comprende además la recuperación del etanol del efluente del procedimiento de la etapa c).

35

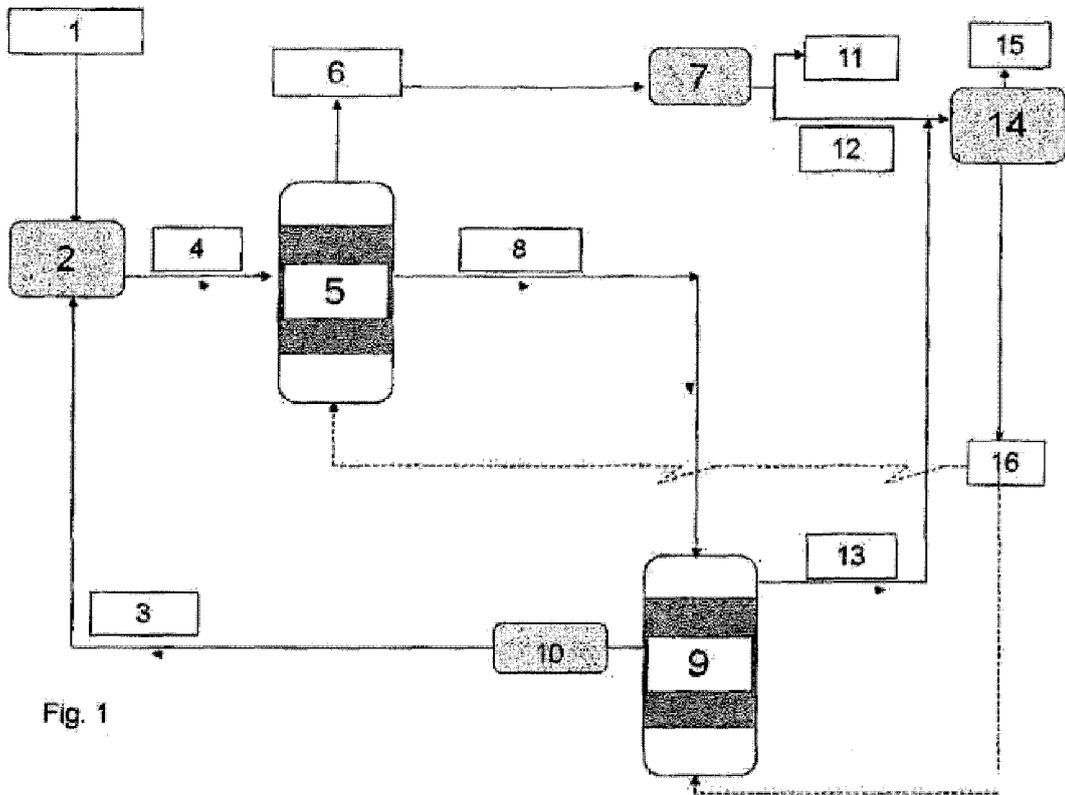


Fig. 1

