

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 245**

51 Int. Cl.:

**C12P 7/10** (2006.01)

**C12P 7/06** (2006.01)

**C07C 29/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2010 PCT/EP2010/069161**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2011 WO11070061**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2010 E 10785092 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2510101**

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

30 Prioridad:

**08.12.2009 EP 09178390**

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

**29.12.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZAVREL, MICHAEL;  
KRAUS, MICHAEL;  
HOFMANN, SANDRA;  
KETTLING, ULRICH;  
KOLTERMANN, ANDRE;  
OTT, CHRISTIAN y  
DRAGOVIC, ZDRAVKO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 648 245 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de etanol durante una fermentación

**Campo de la invención**

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

**5 Antecedentes de la invención**

En la fermentación de sustancias crudas que contienen hidratos de carbono, levaduras o bacterias pueden transformar los monómeros sacáricos constituidos 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, páginas 4044-4098). Etanol se denomina "bioetanol", en tanto se produzca a partir de materias primas biógenas. Bioetanol es apropiado como biocombustible, como adición a combustibles Otto o para la elaboración química ulterior, y hasta el momento se obtiene principalmente como azúcar, así como cereal que contiene almidón, pero hasta la fecha no en cantidades dignas de mención a partir de biomasa lignocelulósica (LCB) (Huber et al., Chem. Rev., 2006, Vol. 106, páginas 4044-4098; Kamm y Kamm, Chem. Ing. Tech., 2007, Vol. 79, páginas 592-603).

Para la producción de etanol mediante fermentación es necesaria una separación de etanol de la disolución de fermentación. Entre estas técnicas cuentan pervaporación, extracción, adsorción, ósmosis inversa y rectificación de gas (Windsperger et al., Verfahrenstechnik, 1989, Vol. 23, páginas 16-21; Qureshi et al., Bioprocess Biosyst. Eng., 2005, Vol. 27, páginas 215-222). En especial, el etanol se puede trasladar a la fase gaseosa. La rectificación de gas es una eliminación selectiva de sustancias volátiles de la disolución de fermentación (Ezeji et al., J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 2007, Vol. 34, 771-777).

El etanol se debe separar de la mezcla de etanol-gas tras el paso a la fase gaseosa. En especial, el etanol se debe separar de la mezcla de etanol-gas soporte tras la rectificación. A tal efecto se dispone de diversas técnicas, tales como, por ejemplo, la condensación o adsorción selectiva de etanol en un adsorbedor. De este modo, el documento CA 1 195 258 describe un procedimiento en el que, una vez efectuada la fermentación, la disolución de fermentación se somete a una rectificación de gas y la mezcla de etanol-gas soporte se adsorbe entonces en un tamiz molecular bajo condiciones en las que se evita la condensación capilar de agua. No obstante, este procedimiento no permite controlar la concentración de etanol durante la fermentación.

No obstante, tal control de la concentración de etanol en la disolución de fermentación es importante para una producción de bioetanol industrial. Constituye un problema en la producción de bioetanol la creciente acción inhibitoria y la influencia tóxica del etanol formado sobre los microorganismos durante la fermentación. Debido a la acción inhibitoria y a la influencia tóxica de productos formados durante la fermentación, se desarrollaron diversas técnicas para separar éstos *in-situ* durante la fermentación.

De este modo, Walsh et al. (Biotechnology and Bioengineering Symp., N° 13, 1983, páginas 629-647) describen un procedimiento en el que se fermentan azúcares C6 para dar etanol, y el etanol se separa *in situ* del fermentador mediante rectificación de gas, y se adsorbe en carbón activo. Este procedimiento permite ajustar la concentración de etanol durante la fermentación en el intervalo alrededor de 6 % (w/v). No obstante, debido a la baja selectividad de carbón activo para etanol, el carbón activo no es apropiado para un procedimiento rentable.

No obstante, para la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica que requiere la fermentación de azúcares C5, tal control en 6 % (w/v) no es suficiente. Por ejemplo, Dominguez et al. (Biotech. Bioeng., 2000, Vol. 67, páginas 336-343) muestran que la reacción de azúcares C5 para dar etanol con la levadura *Pichia stipitis* se inhibe con sólo 2 % (w/v) de etanol. Por lo tanto, Dominguez et al han desarrollado un procedimiento en el que la concentración de etanol se puede mantener por debajo de 2 % (w/v) durante la fermentación de xilosa, condensándose el etanol en un condensador refrigerado con hielo una vez efectuada la rectificación *in situ* en un fermentador de configuración especial con rama lateral.

**Compendio de la invención**

Ante estos antecedentes, existía el problema de poner a disposición un procedimiento rentable para la producción de etanol mediante fermentación, que permitiera un rendimiento en etanol elevado en el caso de uso de mezclas de azúcares C5 y C6, como se obtienen, por ejemplo, a partir de biomasa que contiene lignocelulosa.

Sorprendentemente se descubrió que, mediante combinación de rectificación *in situ* y un adsorbedor de zeolita, no sólo se puede mantener la concentración de etanol por debajo de 5 % (w/v) en la disolución de fermentación durante el tiempo de fermentación total, sino que, además, el uso del adsorbedor de zeolita permite un control de procedimiento de consumo energético especialmente bajo. Por consiguiente, según la invención se pone a disposición un procedimiento para la producción de etanol, que comprende:

- a. La reacción fermentativa de azúcares C5 y/o C6 para dar etanol en una disolución de fermentación;

b. La eliminación *in situ* de etanol mediante paso a la fase gaseosa con ayuda de un gas soporte, manteniéndose la concentración de etanol en la disolución de fermentación por debajo de 5 % (w/v), y llevándose a cabo la rectificación de gas en una columna de rectificación de gas unida al fermentador, que se alimenta continuamente con la disolución de fermentación, y cuya salida conduce de nuevo al fermentador;

c. Paso de la mezcla de etanol-gas soporte producida mediante la rectificación de gas a través de un adsorbedor de zeolita, adsorbiéndose etanol de la mezcla de reacción en un adsorbedor, y conectándose varias columnas de ad-/desorción en paralelo y/o en serie, y llevándose a cabo la adsorción en una columna simultáneamente a la desorción en otra columna; y

d. La desorción del etanol adsorbido del adsorbedor,

Recirculándose el gas soporte a la disolución de fermentación contenida en la columna de rectificación de gas tras la salida del adsorbedor.

### Figuras

Las figuras 1a y 1b muestran ejemplos del procedimiento con rectificación de gas en el fermentador (1a, ejemplo comparativo) y una columna de rectificación de gas externa (1b, ejemplo de realización).

La Figura 2 muestra el desarrollo de la concentración de etanol durante la fermentación según el ejemplo comparativo 1A.

La Figura 3 muestra el desarrollo de la concentración de glucosa, xilosa y etanol durante la fermentación según el ejemplo comparativo 1B.

La Figura 4 muestra el desarrollo de la concentración de glucosa, xilosa y etanol durante la fermentación según el ejemplo comparativo 1C.

La Figura 5 muestra el desarrollo de la concentración de glucosa, xilosa y etanol durante la fermentación según el ejemplo comparativo 1D.

La Figura 6 muestra una comparación entre la zeolita usada según la invención y carbón activo respecto a selectividad de etanol.

La Figura 7 muestra una forma de realización según la invención con configuración tipo revólver.

### Descripción detallada de la invención

#### Fermentación de azúcares C5 y C6

Para la fermentación se pone a disposición una disolución con azúcares C5 y C6. De modo preferente, la disolución contiene inicialmente menos de 200 g/L de azúcares, de éstos menos de 100 g/L de azúcares C6, de modo especialmente preferente menos de 80 g/l de azúcares C6, de modo muy especialmente preferente menos de 70 g/l de azúcares C6, y menos de 100 g/L de azúcares C5, de modo especialmente preferente menos de 35 g/L de azúcares C5, de modo muy especialmente preferente menos de 30 g/L de azúcares C5. En una forma de realización especialmente preferente, la disolución contiene menos de 120 g/L de azúcares, siendo 90 o más % de los azúcares azúcares C6. En otra forma de realización especialmente preferente, la disolución contiene menos de 120 g/L de azúcares, siendo 90 o más % de los azúcares azúcares C5. En otra forma de realización especialmente preferente, la disolución contiene menos de 200 g/L de azúcares, preferentemente menos de 120 g/L de azúcares, siendo 20 a 40 % de los azúcares azúcares C5, y correspondientemente 60 a 80 % de los azúcares azúcares C6. Esta disolución se obtiene regularmente a partir de sustratos crudos que contienen hidratos de carbono. Puede ser necesario disgregar estos sustratos crudos por medio de procedimientos de tratamiento previo apropiados y/o hidrolizar los hidratos de carbono por vía enzimática o catalizada por ácido para dar monómeros sacáricos. Antes de la fermentación, la disolución se puede concentrar opcionalmente.

El concepto "sustrato crudo que contiene hidratos de carbono" comprende sustancias puras que contienen hidratos de carbono, mezclas de diversos 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 silvicultura y agricultura, y de la industria de elaboración de productos alimenticios, así como residuos comunes. Entre los materiales que contienen hidratos de carbono se encuentra en especial la biomasa lignocelulósica (LCB), que contiene celulosa, hemicelulosa y lignina. LCB de la agricultura comprende, entre otros, paja y cáscaras de cereales (trigo, centeno, cebada, avena), paja y mazorcas de maíz, estiércol, torta de prensado de caña de azúcar (bagazo), pulpa de remolacha azucarera (pulpa prensada de remolacha azucarera), y materiales herbáceos y hierbas, como hierba de cebada, *Sericea Lespedeza*, pasto varilla (*Panicum virgatum*, Switchgrass), hierba de elefante (*Miscanthus*, Chinaschilf), y pasto de Sudán (*Sorghum sudanense*, *Sorghum drummondii*). LCB en forma de productos de desecho de la silvicultura comprende, entre otros, corteza de árboles, virutas de madera y cortes de

madera. LCB en forma de sustratos crudos de la industria alimentaria comprende, entre otros, pulpa de fruta, residuos de ágave, residuos de café y desechos de molinos de aceite, como torta de prensado de semillas de colza y aguas residuales de molinos. LCB en forma de sustratos crudos de la industria de celulosa y papel comprende, entre otros, pasta de papel y aguas residuales de fábricas de papel.

- 5 LCB en forma de sustratos crudos de residuos comunales comprende, pero no está limitado a desechos de papel, residuos de verdura y fruta. La disolución de fermentación se obtiene preferentemente a partir de LCB mediante hidrólisis. A la disolución se pueden añadir otros aditivos, como agentes de ajuste de pH.

- 10 Los azúcares C5 y/o C6 liberados en la hidrólisis, preferentemente azúcares C5, en caso dado junto con azúcares C6, se hacen reaccionar para dar etanol mediante fermentación. Según la forma preferente de realización de la invención, en este caso se emplean levaduras o bacterias. De modo especialmente preferente, los azúcares C5 y C6 son levaduras metabolizantes, y en especial aquellos cuya actividad de fermentación se inhibe a concentraciones de etanol por encima de 5 % (w/v).

- 15 Conforme al procedimiento según la invención, la temperatura del fermentador se sitúa entre 10 y 100°C, preferentemente entre 10 y 50°C, de modo especialmente preferente entre 20 y 50°C, de modo muy especialmente preferente entre 20 y 40°C. Preferentemente se emplean levaduras mesófilas, como por ejemplo *Pichiastipitis*, *Pichia segobiensis*, *Candida shehatae*, *Candida tropicalis*, *Candida boidinii*, *Candida tenuis*, *Pachysolen tannophilus*, *Hansenula polymorpha*, *Candida famata*, *Candida parapsilosis*, *Candida rugosa*, *Candida sonorensis*, *Issatchenkia terricola*, *Kloeckera apis*, *Pichia barkeri*, *Pichia cactophila*, *Pichia deserticola*, *Pichia norvegensis*, *Pichia membranaefaciens*, *Pichia Mexicana* y *Torulaspota delbrueckii*. En una realización alternativa se usan  
20 microorganismos termófilos. Levaduras termófilas son, por ejemplo, *Candida bovina*, *Candida picachoensis*, *Candida amberorum*, *Candida pintolopesii*, *Candida thermophila*, *Kluyveromyces marxianus*, *Kluyveromyces fragilis*, *Kazachstania telluris*, *Issatchenkia orientalis* y *Lachancea thermotolerans*. Son bacterias termófilas, entre otras, *Clostridium thermocellum*, *Clostridium thermohydrosulphuricum*, *Clostridium thermosaccharolyticum*,  
25 *Thermoanaerobium brockii*, *Thermobacteroides acetoethylicus*, *Thermoanaerobacter ethanolicus*, *Clostridium thermoaceticum*, *Clostridium thermoautotrophicum*, *Acetogenium kivui*, *Desulfotomaculum nigrificans*, y *Desulfovibrio thermophilus*, *Thermoanaerobacter tengcongensis*, *Bacillus stearothermophilus* y *Thermoanaerobacter mathranii*. De modo especialmente preferente se usan las siguientes levaduras mesófilas: *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia stipitis*, *Pachysolen tannophilus*, *Candida shehatae*.

- 30 La fermentación se efectúa preferentemente en funcionamiento discontinuo (intermitente), en funcionamiento por cargas de alimentación o en funcionamiento continuo. De modo especialmente preferente, la fermentación se efectúa en funcionamiento por cargas.

La rectificación *in situ*

Según la presente invención se efectúa *in situ* un transporte de los componentes volátiles, en especial del producto etanol, a la fase gaseosa, en especial mediante rectificación con un gas soporte inerte.

- 35 En este caso, eliminación *in situ* de etanol designa la eliminación de etanol mediante rectificación de gas, paralelamente a su producción fermentativa. En el modo de funcionamiento continuo se hace transformar simultáneamente azúcar en etanol, y se elimina al menos una parte de este etanol, por ejemplo mediante rectificación de gas.

- 40 Para el transporte por medio de rectificación de gas se emplea un gas soporte. Como gas soporte entran en consideración gases, tales como dióxido de carbono, helio, hidrógeno, nitrógeno, o aire, así como mezclas de estos gases. Son especialmente preferentes dióxido de carbono y mezclas de dióxido de carbono y aire, mediante las cuales se pueden ajustar condiciones microaerobias en caso necesario. Una ventaja de esta forma de realización del procedimiento según la invención consiste en que el dióxido de carbono formado durante la fermentación se puede usar directamente como gas soporte.

- 45 Correspondientemente al procedimiento según la invención, la fermentación se efectúa en un reactor de caldera de agitación, o en una columna de burbujas con circulación en bucles, o en un reactor de aire comprimido. Además, el intercambio de gases según el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo a través de una columna de rectificación de gas unida al fermentador, externa, que se alimenta continuamente con la disolución de fermentación, y cuya salida se devuelve de nuevo al fermentador. De modo especialmente preferente, tal columna de rectificación  
50 de gas externa se acciona en contracorriente y/o en combinación con cuerpos de relleno para un intercambio de sustancias elevado, como por ejemplo anillos Raschig.

La tasa de gasificación específica se sitúa preferentemente entre 0,1 y 10 vvm, de modo especialmente preferente entre 0,5 y 5 vvm.

- 55 La rectificación se lleva a cabo preferentemente a una presión entre 0,1 y 2 bar, de modo especialmente preferente entre 0,5 y 1,1 bar. Es especialmente preferente una rectificación en vacío.

Para obtener una rectificación de gas eficiente en el fermentador, preferentemente se dispersan las burbujas de gas.

Esto se puede efectuar con un agitador, que está dispuesto de modo que se producen burbujas finas de gas soporte.

5 En una forma de realización preferente, la *eliminación in situ* de etanol a partir de la disolución de fermentación se efectúa a la temperatura de fermentación. Por consiguiente, no es necesaria energía térmica adicional para el calentamiento de la disolución de fermentación.

Otra ventaja del procedimiento según la invención consiste en que la entalpía de evaporación, eliminada mediante el transporte de las sustancias volátiles del líquido a la fase gaseosa, contribuye a la refrigeración del fermentador y, por lo tanto, se reduce el rendimiento de refrigeración necesario para la constancia de temperatura en el fermentador.

10 La adsorción

15 Según el procedimiento conforme a la invención, la corriente gaseosa que abandona el fermentador se conduce a través de una o varias columnas, que están rellenas con uno o varios tipos de adsorbentes. Al menos una de las columnas contiene zeolita como adsorbente. Como otros adsorbentes son apropiados sílice, bentonitas, silicalitas, arcillas, hidrotalcitas, silicatos de aluminio, polvo de óxido, mica, vidrio, aluminatos, clinoptolitas, gismondinas, cuarzos, carbones activos, carbones de huesos, montmorillonitas poliestirenos, poliuretanos, poli(acrilamidas, polimetacrilatos o polivinilpiridinas. En una forma de realización especialmente preferente se usan exclusivamente zeolitas como adsorbentes.

20 Son preferentes zeolitas, de modo especialmente preferente de tipo beta o MFI. La zeolita presenta preferentemente una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 200 a 1000, y de modo especialmente preferente una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 400 a 800. Son especialmente preferentes las zeolitas sintéticas según el documento US 7 244 409.

La relación másica de adsorbente respecto a etanol adsorbido se sitúa preferentemente entre 1 y 1000, de modo especialmente preferente entre 5 y 20.

25 En el caso de adsorción de etanol al adsorbente (los adsorbentes), se libera la entalpía de adsorción que conduce al calentamiento de la empaquetadura. Debido a la baja conductividad térmica de los posibles materiales adsorbentes descritos y al volumen de cavidades dentro de la carga, este calor no se puede descargar efectivamente a través de la pared de la columna, en especial en el caso de diámetros de columna grandes. Por lo tanto, en una forma preferente de realización de la presente invención se emplean adicionalmente hélices calentadoras dentro de la columna, que posibilitan la descarga de la entalpía de adsorción liberada.

30 Una ventaja de esta forma de realización consiste en que, con la misma, se puede obtener energía para los siguientes pasos de proceso que requieran energía.

Como hélices calentadoras son apropiados tubos que se inundan con un líquido y que, por consiguiente, posibilitan tanto la entrada, como también la salida de energía térmica. Alternativamente son empleables hélices calentadoras calentables eléctricamente.

35 Correspondientemente al procedimiento según la invención, a través de las hélices calentadoras dentro de la columna se puede influir sobre la temperatura y mantener ésta constante, con lo cual se puede influir sobre la selectividad del adsorbente. En una forma preferente de realización del procedimiento, la selectividad se controla no sólo mediante la temperatura, sino también mediante la presión dentro de la columna.

40 La temperatura en la adsorción de etanol se sitúa preferentemente entre 10-100°C, de modo especialmente preferente entre 20 y 50°C. La presión se sitúa preferentemente entre 0,5-10 bar, de modo especialmente preferente entre 1 y 2 bar.

Es especialmente preferente llevar a cabo la adsorción a una temperatura que no sitúe por encima de la temperatura de la mezcla de etanol-gas soporte en la salida de la disolución de fermentación. En una forma de realización especialmente preferente, ni la mezcla de etanol-gas ni el adsorbente se calientan antes de la adsorción. Además, es especialmente preferente que la adsorción se efectúe en sobrepresión.

45 En una forma de realización preferente, en este procedimiento está presente al menos un azúcar C5 en la disolución de fermentación. Ésta incluye también disoluciones de fermentación que comprenden mezclas de al menos un azúcar C5 y al menos un azúcar C6. Es especialmente preferente que el azúcar C5 presente en la disolución de fermentación, al menos uno, se transforme en etanol.

50 La cantidad de material adsorbente usado se adapta preferentemente a la cantidad de etanol producido mediante la fermentación. Preferentemente, la cantidad de etanol adsorbido al final de la fermentación asciende al menos a 20 %, preferentemente al menos 50 %, y de modo especialmente preferente al menos 90 % de la cantidad máxima de absorción de etanol del adsorbente. Tanto la cantidad de etanol producida mediante la fermentación, como también la cantidad máxima de absorción de etanol del adsorbente, se pueden determinar antes de la fermentación. Para la determinación de ambas magnitudes, la rectificación de gas y la adsorción se efectúan exactamente como se

describe en el ejemplo 2, es decir, se dispone una disolución con concentración de etanol conocida, y después se rectifica continuamente. Durante este tiempo se mide cada hora la concentración de etanol en el recipiente. Si ésta ya no se modifica (a más tardar tras 24 horas), se ha agotado la capacidad del material adsorbente. Entonces se concluye el ensayo y se determina el volumen del recipiente y la concentración del etanol contenido en el mismo, de modo que se puedan calcular las masas de etanol y agua. Las diferencias entre las masas predeterminadas inicialmente las que resultan tras el final del ensayo dan por resultado las masas adsorbentes de etanol y agua (balance de masas). Con ayuda de estos valores se pueden determinar la concentración de etanol adsorbida y la capacidad del material adsorbente. La cantidad de etanol formada como máximo en la fermentación se puede estimar con ayuda de los coeficientes de rendimiento teóricos. Los coeficientes de rendimiento teóricos se sitúan en 0,51 g de etanol por 1 g de glucosa, o bien 0,46 g de etanol por 1 g de xilosa (Lee et al., J. Microbiol. Biotech., 2001, Vol. 11 (3), páginas 384-388). Los rendimientos de etanol alcanzados en la práctica se sitúan en 70-100 %, típicamente en 90-95 % de los rendimientos teóricos. Con ayuda de la cantidad de etanol a esperar y una adición de 10-20 % típicamente, se efectúa el cálculo de la cantidad de adsorbedor necesaria.

El material absorbente está contenido en varias columnas. Preferentemente se usan varias, de modo especialmente preferente 2 a 6 columnas. Estas columnas están conectadas en serie o en paralelo.

Las ventajas de la conexión en paralelo son, por una parte, que se posibilita de este modo un funcionamiento casi continuo alternándose dos o más columnas entre ad- y desorción, y por otra parte al poderse transferir la energía térmica liberada en la adsorción a otra columna para la desorción, es decir, adsorción y desorción se pueden llevar a cabo simultáneamente en diferentes columnas. Las columnas se ponen a disposición preferentemente en una disposición tipo revólver. En una forma de realización especialmente preferente se conectan 2 a 6 columnas, de modo que la columna, o bien las columnas, en las que se desarrolla la adsorción, se conectan a la columna, o bien a las columnas, en las que se desarrolla la desorción. Si la adsorción se desarrolla en más de una columna, éstas columnas se pueden conectar en serie. De este modo, en el caso de uso de 6 columnas, por ejemplo en la configuración tipo "revólver", en las columnas 1 a 3 se puede desarrollar la adsorción, la columna 4 se puede calentar para la desorción, en la columna 5 se puede desarrollar la desorción, y la columna 6 se puede refrigerar. La columna adsorbente se cambia cuando la cantidad de etanol adsorbido asciende al menos a 90 %, de modo especialmente preferente al menos 95 % de la cantidad máxima de absorción de etanol del adsorbedor en esta columna.

El procedimiento según la invención con varias columnas de adsorción además la posibilidad de conectar en serie dos o más columnas, que están cargadas respectivamente con diferentes adsorbentes, que presentan diferentes selectividades y/o capacidades. En este caso, el gas soporte recorre preferentemente el adsorbedor en la adsorción en orden de selectividades de enlace de etanol crecientes (respecto a agua).

La corriente gaseosa empobrecida en etanol se puede devolver a la disolución de fermentación contenida en la columna de rectificación de gas tras la salida de la columna de adsorción, y entonces se encuentra disponible de nuevo para la rectificación de gas.

La adsorción se puede llevar a cabo en funcionamiento de lecho turbulento.

Con la combinación de rectificación de gas *in situ* y adsorción en zeolita, la concentración de etanol en la disolución de fermentación se puede mantener por debajo de 5 % (w/v), preferentemente por debajo de 2 % (w/v), durante el tiempo de fermentación total. La fermentación se lleva a cabo preferentemente mientras se produzca etanol.

Tiempos de fermentación preferentes ascienden a 20 hasta 120 horas, de modo especialmente preferente a 30 hasta 80 horas.

La desorción

El procedimiento según la invención posibilita la desorción selectiva de etanol del adsorbente mediante aumento de la temperatura y/o reducción de la presión dentro de la columna. En una forma preferente de realización del procedimiento, la energía térmica se introduce en el interior de la columna a través de la pared de la columna y, en caso dado, adicionalmente a través de las hélices calentadoras, directamente sobre la empaquetadura adsorbente. Son preferentes temperaturas entre 25 y 300°C y presiones absolutas entre 0 y 10 bar. Son preferentes temperaturas entre 80 y 180°C, así como presiones absolutas en vacío, preferentemente entre 0,1 y 1 bar.

Correspondientemente al procedimiento según la invención, para la descarga de etanol desorbido de la columna se emplea un gas soporte. En este caso se emplea preferentemente el mismo gas soporte inerte que se usa también para la rectificación de gas. En una forma de realización del procedimiento según la invención, la temperatura y la presión absoluta del gas soporte se ajustan correspondientemente a las temperaturas y presiones absolutas descritas anteriormente dentro de la columna. Para este fin son apropiados cambiadores de calor preconectados y/o estranguladores, o bien compresores.

La desorción se puede llevar a cabo en funcionamiento de lecho turbulento.

## Purificación ulterior

- Una forma preferente de realización del procedimiento según la invención prevé la condensación del gas etanol desorbido. Según una forma preferente de realización del procedimiento, a tal efecto se comprime y/o se enfría la corriente gaseosa mediante uso de uno o varios compresores y/o uno o varios cambiadores de calor y/o una o varias trampas de refrigeración. Son especialmente preferentes cambiadores de calor en contracorriente. En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención, mediante la conexión en serie de dos o más cambiadores de calor y/o trampas de refrigeración con diferentes temperaturas de refrigeración, se obtienen condensados con diferentes concentraciones de etanol. Además, esto abre la posibilidad de condensación selectiva de sustancias acompañantes ulteriores aún presentes, como agua, u otras sustancias volátiles.
- 5 En la condensación se libera entalpía de condensación. Según una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, esta energía térmica se transfiere por medio de cambiadores de calor a pasos de procedimiento previos y/o posibles subsiguientes, que requieren energía. Según una forma especialmente preferente de realización del procedimiento según la invención, en el caso de estos pasos de procedimiento que requieren energía se trata de la desorción de etanol previa y/o una posible rectificación subsiguiente.
- 10 Correspondientemente a otra forma de realización del procedimiento según la invención, el etanol condensado obtenido se purifica ulteriormente y se concentra. Una sustancia acompañante típica de etanol en el condensado es agua. La eliminación de agua y/o otras sustancias acompañantes se puede efectuar mediante rectificación.

- En una forma preferente de realización del procedimiento, en la condensación de etanol se mantiene la temperatura apenas por debajo del punto de ebullición del condensado producido, de modo que la disolución de etanol a rectificar se transfiera a la rectificación cerca del punto de ebullición, con lo cual se reduce el gasto de energía para la rectificación. Por medio de compresión de vapores se puede reducir aún ulteriormente la demanda de energía de la rectificación.
- 20 El agua obtenida en la cola de la columna de rectificación se puede devolver al fermentador. En la cabeza de la columna se obtiene el azeótropo entre etanol y agua. Para obtener etanol anhidro, en lo sucesivo es posible emplear procedimientos de separación apropiados, tales como, por ejemplo, la eliminación de agua por medio de un tamiz molecular o mediante uso de procedimientos de membrana selectivos. Asimismo es posible desplazar la posición del azeótropo a través de la modificación de la columna de rectificación de gas conectada externa.

- El agua obtenida en la cola de la columna de rectificación se puede devolver al fermentador. En la cabeza de la columna se obtiene el azeótropo entre etanol y agua. Para obtener etanol anhidro, en lo sucesivo es posible emplear procedimientos de separación apropiados, tales como, por ejemplo, la eliminación de agua por medio de un tamiz molecular o mediante uso de procedimientos de membrana selectivos. Asimismo es posible desplazar la posición del azeótropo a través de la modificación de la columna de rectificación de gas conectada externa.
- 25 Correspondientemente a una forma alternativa de realización del procedimiento según la invención, antes de la condensación del gas etanol desorbido, éste se conduce a través de una columna ulterior para la eliminación de sustancias acompañantes de la fase gaseosa. En este caso es preferente la eliminación de agua por medio de un tamiz molecular. Además, en esta forma de realización alternativa es posible la aplicación de permeación de vapor.

- Otra forma alternativa del procedimiento según la invención prevé alimentar el condensado obtenido tras la desorción a una pervaporación, de modo que se pueda obtener etanol absoluto.
- 30 Conforme al procedimiento según la invención, la corriente de gas soporte, que se recupera a través de la condensación de etanol y otras posibles sustancias acompañantes, se conduce en circuito, de modo que para la rectificación de gas en el fermentador no es necesaria, o es necesaria apenas una alimentación externa de gas soporte reducida.

## Formas de realización especialmente preferentes

- La Figura 1a muestra una forma general de realización de un procedimiento de rectificación. Se insufla una corriente de gas soporte inerte (1) para la rectificación de gas en el fermentador (2). Dentro del fermentador se fermenta LCB para dar etanol, añadiéndose adyuvantes (3), tales como, por ejemplo, agentes de ajuste de pH.
- 40 El gas que abandona el fermentador, que contiene etanol y otros componentes volátiles, se conduce a través de una columna de adsorción (4), que adsorbe selectivamente el etanol. Para garantizar un funcionamiento casi continuo, se conectan dos o más columnas en paralelo y/o en serie. Se obtiene un intercambio térmico entre las columnas a través de las hélices calentadoras internas.

- Debido al dióxido de carbono formado por vía fermentativa se evacua una parte de la corriente de gas soporte (5).
- 45 Para la desorción del etanol adsorbido se modifica la temperatura y/o la presión dentro de las columnas (4). La corriente de gas soporte necesaria para la descarga del etanol desorbido se ajusta correspondientemente a través de un cambiador de calor (6) y/o estranguladores.

- El gas que abandona la columna en la desorción se condensa a continuación por medio de compresión y/o refrigeración (7). La corriente de gas soporte regenerada de este modo (8) se recircula.
- 50 El condensado se purifica ulteriormente y se concentra, alimentándose éste a una columna de rectificación (9). En la cola de la columna se obtiene agua (10), en la cabeza de la columna el azeótropo entre etanol y agua (11).

La Figura 1b muestra una posible forma de realización del procedimiento según la invención, efectuándose en este caso la rectificación de gas en una columna de rectificación de gas externa conectada al fermentador (12). En este caso se alimenta disolución de fermentación a la columna de rectificación de gas externa, y la disolución rectificada se devuelve de nuevo a la disolución de fermentación contenida en la columna de rectificación de gas. Todos los demás pasos de procedimiento son análogos a la Figura 1a.

La Figura 7 muestra la configuración tipo “revólver”, en la que están conectadas en serie tres columnas (A1-A3) para la adsorción del gas de rectificación procedente del fermentador (F). Las columnas A4 a A6 están conectadas en paralelo. La columna A4 se calienta (a), la columna A5 se desorbe (b), y la columna A6 se refrigera (c). Una vez finalizado el tiempo del ciclo, la columna A3 llega a la fase de calentamiento (a), A4 se desorbe (b) y A5 se refrigera (c). Para la adsorción, las columnas A6, A1 y A2 están conectadas en serie posteriormente. Tras 6 tiempos de ciclo se desorbe de nuevo la misma columna como al comienzo, de modo que se completa un ciclo y comienza uno nuevo.

### Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1 – Separación *in situ* de etanol durante la fermentación

#### A) Fermentación con *Pachysolen tannophilus* en medio sintético

Se fermentó *Pachysolen tannophilus* (DMSZ, Braunschweig) con y sin separación *in situ* de etanol, bajo condiciones idénticas por lo demás, durante 100 horas a 30°C. El medio de fermentación estaba constituido por 5 g/L de extracto de levadura Bacto TM (Becton, Dickinson Co., Francia), 6,7 g/l de base nitrogenada de levadura 1x Difco sin aminoácidos (Becton, Dickinson Co., Francia), en 350 mL de H<sub>2</sub>O destilada. Se dispusieron dos cultivos de 350 mL respectivamente en botellas de vidrio Schott de 1 L con distribuidores de varias bocas de botella GL 45 impermeables a gases (Bola, Grünsfeld), que tenían tres accesos GL 14 para conexiones roscadas de tubo. Como fuente de carbono se usaron en cada caso 35 g de glucosa en el funcionamiento por cargas de alimentación. Se usó una entrada para la toma de muestras. A través de una entrada ulterior se introdujo el gas soporte (nitrógeno) en el medio de fermentación a través de un tubo PA 12-8x6x1 (Riegler, Bad Urach) y una frita de vidrio. A través de la tercera entrada se condujo el gas soporte en un tubo de la cabeza de la botella a una columna de fritas de vidrio, que estaba cargada con una zeolita para la separación *in situ* (producida según la patente US N° 7 244 409 B2). Para el experimento de referencia, la columna de fritas de vidrio no estaba cargada. El circuito de gas se accionó mediante una bomba de membrana (KNF, Friburgo), que se conectó entre la columna de fritas de vidrio y las botellas de vidrio de Schott, con 1,5 L/min. Cada 2,5 % (w/v) de glucosa (Sigma-Aldrich, Munich) se alimentó en 0, 24, 48 y 72 horas. La cantidad de etanol en el medio de fermentación se determinó por medio de cromatografía de gases (Trace GC, Thermo Fisher). El resultado del experimento se representa en la Figura 2. Las determinaciones por GC de las concentraciones de etanol en los medios muestran que, mediante la separación *in situ*, se puede mantener la concentración de etanol del medio de fermentación por debajo de 1 % (w/v). Por consiguiente, se evitan inhibiciones a través de la concentración de etanol.

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

#### B) Fermentación con *Pichia stipitis* sobre sustrato lignocelulósico

Se fermentó *Pichia stipitis* (DSMZ; Braunschweig, Alemania) con y sin separación *in situ* de etanol, bajo condiciones idénticas por lo demás, durante 95 horas a 30°C bajo condiciones microaerobias. El medio de fermentación era sustrato lignocelulósico tratado previamente e hidrolizado. Se dispusieron dos cultivos de 800 mL respectivamente en fermentadores reducidos de 1,4 L. Mediante uso del sustrato lignocelulósico, como fuente de carbono estaban contenidos respectivamente 56 g/L de glucosa y 31 g/L de xilosa. Se fermentó en funcionamiento por cargas. Se llevó a cabo uno de ambos cultivos sin rectificación *in situ*, el otro con rectificación *in situ*. En el último caso, la corriente gaseosa se ajustó a 1 vvm a través de un rotámetro (Vöglin, Aesch, Suiza). Con ayuda de una bomba de membrana (KNF, Friburgo, Alemania) y tubos impermeables a gases (VWR, Darmstadt, Alemania) se condujo la corriente gaseosa a través de una columna de vidrio, y después se recirculó. La columna de vidrio estaba empacutada con 535 g de granulado de zeolita (ZSM-5; SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 200; Süd-Chemie AG, Alemania). Durante la fermentación se tomaron muestras y se cuantificaron el contenido en etanol mediante cromatografía de gases (Trace GC, ThermoFisher, Alemania) y los azúcares a través de HPLC (Dionex, USA). Además se determinó el aumento de peso de la zeolita y la proporción de agua de la mezcla adsorbida a través de titración de Karl-Fischer (Schott Instruments, Alemania). Además se supuso que únicamente se adsorben agua y etanol bajo las condiciones dadas, lo que se pudo confirmar en ensayos previos. De este modo se pueden obtener conclusiones sobre la proporción de etanol a partir del contenido en agua.

Los resultados del experimento se representan en la Figura 3 (arriba: sin rectificación *in situ*; abajo: con rectificación *in situ*). Los valores analíticos de los caldos de fermentación muestran que, mediante la separación *in situ*, se puede mantener la concentración de etanol del medio de fermentación por debajo de 2 % (w/v). Por consiguiente, se evitan inhibiciones a través de la concentración de etanol, y de este modo se posibilita la fermentación de la proporción de

xilosa.

C) Fermentación secuencial con *Saccharomyces cerevisiae* y *Pachysolen tannophilus* sobre sustrato lignocelulósico

Si no se indica lo contrario, todas las condiciones en este experimento eran idénticas a las del ejemplo 1B. Se llevó a cabo una fermentación secuencial, llevándose a cabo primeramente la fermentación de glucosa por vía anaerobia en funcionamiento por cargas con *Saccharomyces cerevisiae* (DSMZ, Braunschweig, Alemania) sin rectificación de gas in situ. En la disolución empleada estaban contenidos 63 g/L de glucosa y 32 g/L de xilosa. Se fermentó en funcionamiento por cargas. El sustrato que contenía xilosa y etanol obtenido de este modo se fermentó con separación in situ de etanol bajo condiciones microaerobias en funcionamiento por cargas con *Pachysolen tannophilus* (DSMZ, Braunschweig, Alemania) durante 114 horas a 30°C. El resultado de estas dos fases de fermentación se representa en la Figura 4 (arriba). Se evidencia que la fermentación de azúcares C5 comienza sólo cuando la concentración de etanol se reduce a valores por debajo de aproximadamente 15 g/L mediante la rectificación de gas. Es decir, sólo mediante la rectificación de gas se posibilita la fermentación de azúcares C5.

En un segundo experimento para la fermentación secuencial se efectuó la fermentación de glucosa en funcionamiento por cargas con *Pachysolen tannophilus* (DSMZ, Braunschweig, Alemania). El sustrato que contenía xilosa y etanol obtenido de este modo se fermentó, con separación *in situ* de etanol bajo condiciones microaerobias, como disolución de alimentación en funcionamiento por cargas de alimentación con el mismo organismo durante 72 horas a 40°C. El volumen inicial para el cultivo por cargas de alimentación ascendía a 300 mL, no fermentándose previamente estos 300 mL. Los resultados de la fase por cargas de alimentación se representan en la Figura 4 (abajo, entre ambas líneas de marcaje verticales). Se puede identificar que, mediante la combinación de modo de funcionamiento por cargas de alimentación con rectificación de gas, la concentración de etanol durante la fermentación de azúcares C5 se puede mantener en un nivel especialmente reducido.

D) Fermentación por cargas de alimentación con *Pachysolen tannophilus* sobre sustrato lignocelulósico

Si no se indica lo contrario, todas las condiciones en este experimento eran idénticas a las del ejemplo 1B. Los azúcares contenidos en el sustrato lignocelulósico, 60 g/L de glucosa y 32 g/L de xilosa, se fermentaron estando presentes conjuntamente en el volumen inicial y la disolución de alimentación en funcionamiento por cargas de alimentación, bajo condiciones microaerobias con *Pachysolen tannophilus* (DSMZ, Braunschweig, Alemania) durante 113 horas a 40°C. El volumen inicial ascendía a 300 mL. El resultado del experimento se representa en la Figura 5. Los valores analíticos de los caldos de fermentación muestran que la concentración de etanol en funcionamiento por cargas de alimentación a 40°C se puede mantener por debajo de 1,5 %, y la reacción simultánea de los azúcares, tanto C6, como también C5, se posibilitó con la combinación de funcionamiento por cargas de alimentación y rectificación de gas in situ.

Ejemplo comparativo 2 – concentración de una disolución de etanol-agua al 7,5 % (w/v) mediante rectificación de gas, adsorción, desorción y condensación

Se rectificaron 100 mL de una disolución de etanol-agua al 7,5 % (w/v) durante 24 horas con una corriente volumétrica de 0,5 L/min de aire. Se usó una bomba de membrana (KNF Neuberger, Friburgo, Alemania), un regulador de corriente volumétrica (Swagelok, Garching, Alemania) y un frasco lavador de gases (VWR, Bruchsal, Alemania). Se condujo la corriente gaseosa a través de una columna de vidrio (VWR Bruchsal, Alemania, que estaba empaquetada con 91 g de zeolita (producida según la patente US N° 7 244 409 B2). En el interior de la columna se encontraban hélices calentadoras. La rectificación de gas y la adsorción tuvieron lugar a temperatura ambiente. A continuación se aumentó la temperatura linealmente a 150°C con ayuda de las hélices calentadoras y a través de la pared de la columna en el intervalo de 90 minutos. El etanol desorbido se condensó en una trampa de refrigeración a -20°C. La presión absoluta ascendía respectivamente a 800 mbar para adsorción y desorción. La corriente de gas soporte se condujo en circuito.

Concentraciones de etanol

Disolución de partida:	7,48 % (w/v)
Disolución tras rectificación de gas:	2,15 % (w/v)
Condensado:	44,92 % (w/v)

Ejemplo comparativo 3 – Adsorción selectiva en carbón activo y zeolita

A) Rectificación de gas, adsorción y desorción con zeolita y comparación con datos bibliográficos

La rectificación de gas y la adsorción se efectuaron exactamente como se describe en el ejemplo 2. Sin embargo, el volumen del recipiente se aumentó a 1 L, de modo que la modificación de concentración a través de la adsorción de etanol es relativamente reducida, y con ello aproximadamente constante ("estado estable"). La concentración de etanol adsorbida se determinó mediante cromatografía de gases (Trace GC, Thermo Fisher).

5 En Walsh et al. se enumeran en la tabla IV dos ensayos en los que la concentración de etanol en el líquido se situaba por debajo de 5 % (w/v) (4,94 % (w/v) y 3,37 % (w/v)). Si se calculan las proporciones másicas de etanol a partir de las masas adsorbidas, resulta respectivamente 61 % (w/w) y 21 % (w/w) (véase gráfica, puntos rojos). Por consiguiente, en el procedimiento según la invención resultan fracciones másicas de etanol claramente más elevadas con las zeolitas empleadas (véase la Figura 6).

B) Comparación directa de zeolita con carbón activo en el caso de rectificación de gas y adsorción

10 En dos ensayos, idénticos por lo demás, se cargaron una vez 90 g de zeolita y una vez 90 g de carbón activo en una columna de vidrio (VWR, Bruchsal, Alemania). Se rectificaron respectivamente 250 mL de una disolución de etanol-agua al 5 % (w/v) 24 horas a 1 vvm. Por lo demás, se usó el mismo montaje que en el ejemplo 2, con una bomba de membrana (KNF Neuberger, Friburgo, Alemania), un regulador de corriente volumétrica (Swagelok, Garching, Alemania) y un frasco lavador de gas (VWR, Bruchsal, Alemania). Después de 24 horas se concluyó el ensayo, se determinó el aumento de peso de la empaquetadura, y se cuantificó la concentración de etanol mediante cromatografía de gases (Trace GC, Thermo Fisher). Ya que el sistema está cerrado, el etanol rectificado a partir de la disolución se debe haber adsorbido sobre la zeolita, o bien el carbón activo. El aumento de peso restante se puede atribuir a agua. Por lo tanto, a través de un balance de masas se calcularon las cantidades adsorbidas de etanol y agua y, por consiguiente, se determinaron las siguientes proporciones másicas de etanol de la mezcla adsorbida:

Zeolita:	97,4 % (w/w)
Carbón activo:	49,8 % (w/w)

20 Por lo tanto, se muestra que el uso de una zeolita presenta claras ventajas frente a carbón activo, ya que la adsorción se desarrolla de modo claramente más selectivo en el caso de zeolitas. Ésta es una ventaja decisiva respecto a los costes energéticos para la subsiguiente purificación térmica.

25 Con carbón activo no se puede obtener el efecto técnico de la presente solicitud, ya que el carbón activo enlaza claramente más agua que zeolita. Por lo tanto, la ventaja decisiva de zeolita frente a carbón activo es la selectividad más elevada, es decir, zeolita enlaza preferentemente etanol y apenas poca agua. De este modo se simplifica la subsiguiente purificación de etanol desorbido (se debe desorber menos masa, la columna de rectificación es menor, y los costes energéticos son reducidos drásticamente).

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la producción de etanol, que comprende
- a. La reacción fermentativa de azúcares C5 y/o C6 para dar etanol en una disolución de fermentación;
  - 5 b. La eliminación *in situ* de etanol mediante paso a la fase gaseosa con ayuda de un gas soporte, manteniéndose la concentración de etanol en la disolución de fermentación por debajo de 5 % (w/v), y llevándose a cabo la rectificación de gas en una columna de rectificación de gas unida al fermentador, que se alimenta continuamente con la disolución de fermentación, y cuya salida conduce de nuevo al fermentador;
  - 10 c. Paso de la mezcla de etanol-gas soporte producida mediante la rectificación de gas a través de un adsorbedor de zeolita, adsorbiéndose etanol de la mezcla de reacción en un adsorbedor, y conectándose varias columnas de ad-/desorción en paralelo y/o en serie, y llevándose a cabo la adsorción en una columna simultáneamente a la desorción en otra columna; y
  - d. La desorción del etanol adsorbido del adsorbedor,
- 15 Recirculándose el gas soporte a la disolución de fermentación contenida en la columna de rectificación de gas tras la salida del adsorbedor.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, transformándose en etanol los azúcares C5 presentes en la disolución de fermentación.
- 3.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 y 2, ascendiendo la cantidad de etanol adsorbido al menos a 20 % de la cantidad máxima de absorción de etanol del adsorbedor al final de la fermentación.
- 20 4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, efectuándose la adsorción a una temperatura que no se sitúa por encima de la temperatura de la mezcla de etanol-gas soporte en la salida de la disolución de fermentación.
- 5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, presentando el adsorbedor de zeolita una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  por encima de 200 y por debajo de 1000.
- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, accionándose en contracorriente y/o conteniendo cargas la columna de rectificación de gas.
- 7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, situándose la tasa de gasificación específica entre 0,1 y 10 vvm.
- 30 8.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, usándose dióxido de carbono, que se forma durante la fermentación, como corriente de gas soporte.
- 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, efectuándose en la columna de ad-/desorción la entrada y la descarga de energía térmica, adicionalmente a la pared de la columna y a través de la corriente de gas soporte, también a través de hélices calentadoras.
- 35 10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, situándose la temperatura en la adsorción de etanol entre 10-100°C y la presión entre 0,5 y 1 bar.
- 11.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, estando cargadas las columnas de ad-/desorción con diversos tipos de adsorbentes.

Figura 1a

Ejemplo comparativo con rectificación de gas directamente en el fermentador

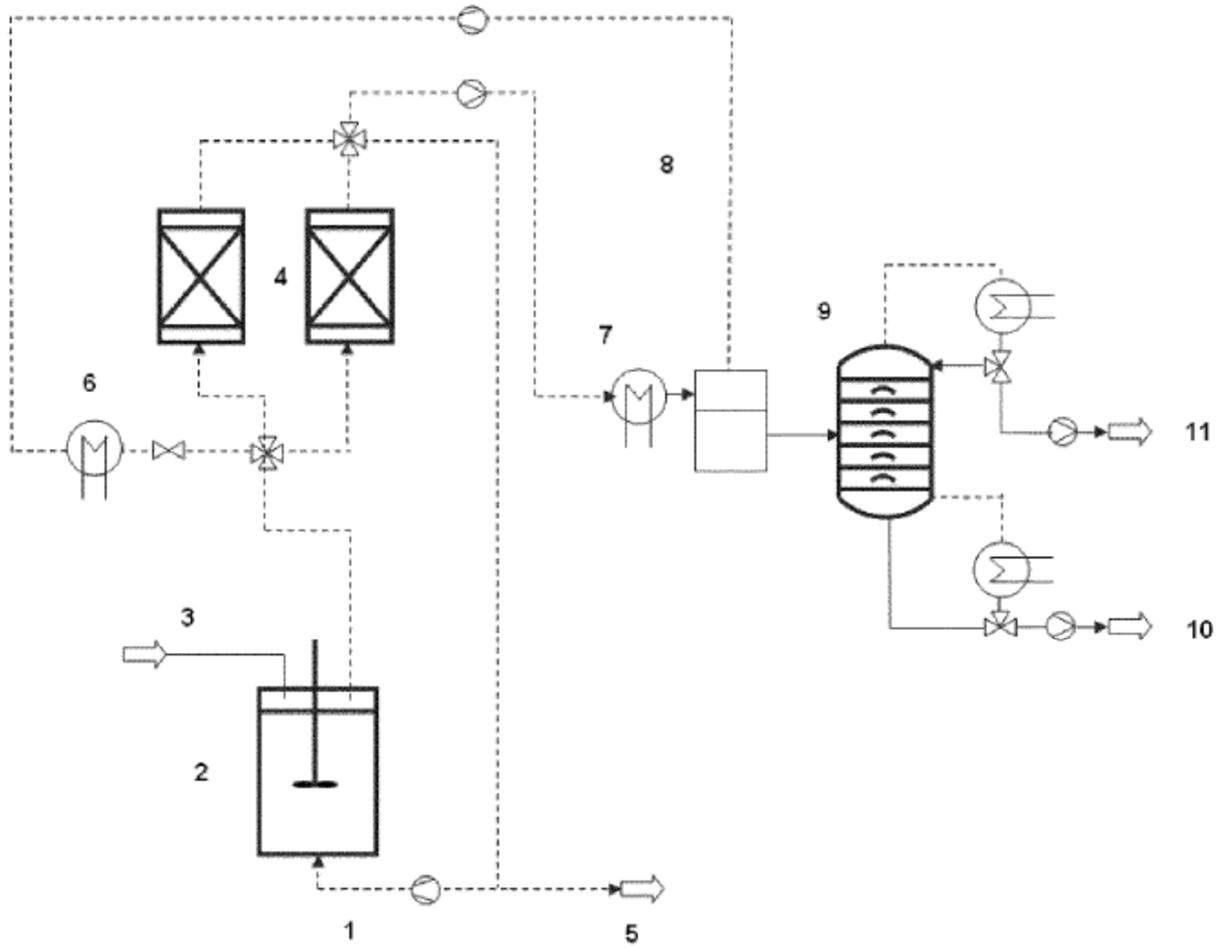


Figura 1b

Ejemplo de realización del procedimiento según la invención con rectificación de gas en una columna de rectificación de gas externa

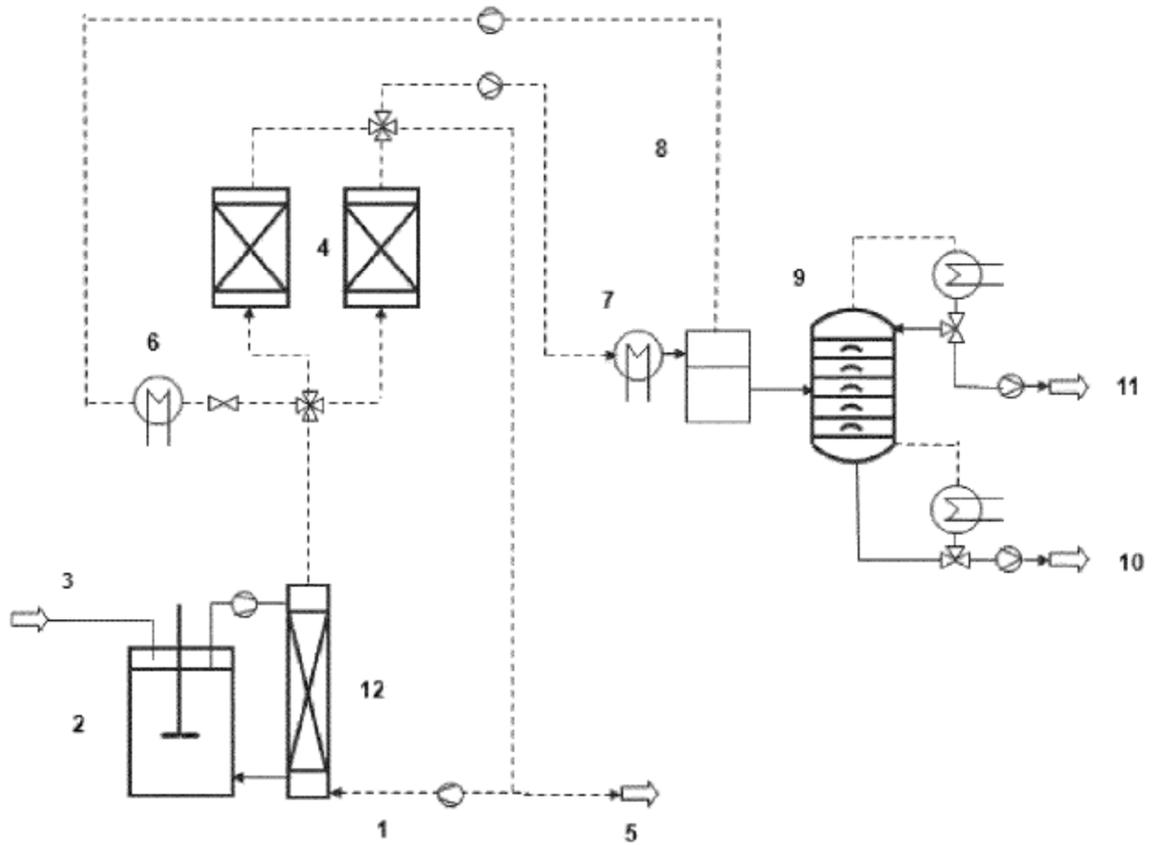


Figura 2

Fermentación con *Pachysolen tannophilus* y medio sintético

(Ejemplo comparativo 1A).

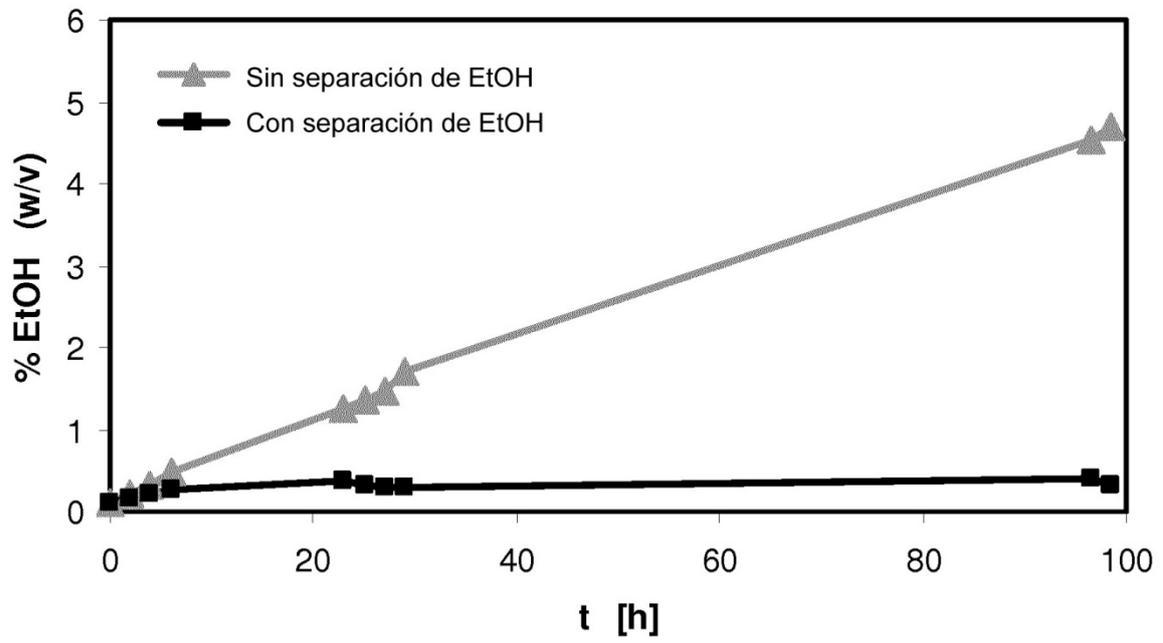


Figura 3

Fermentación con *Pichia stipitis* sobre sustrato lignocelulósico (arriba: sin rectificación in situ; abajo: con rectificación in situ)

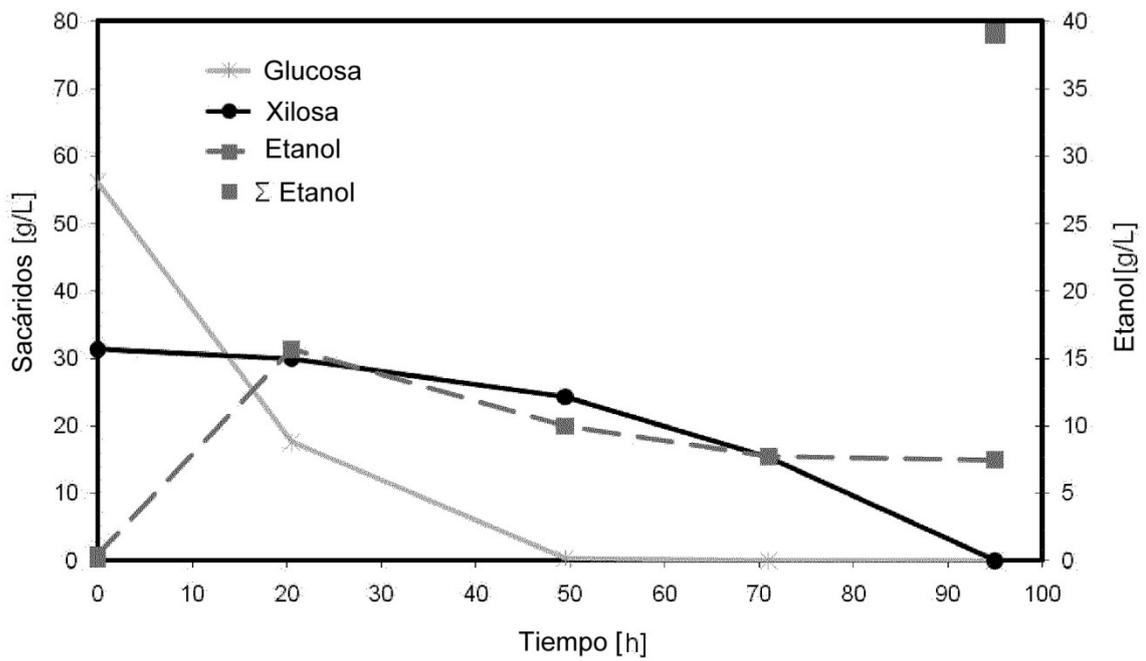
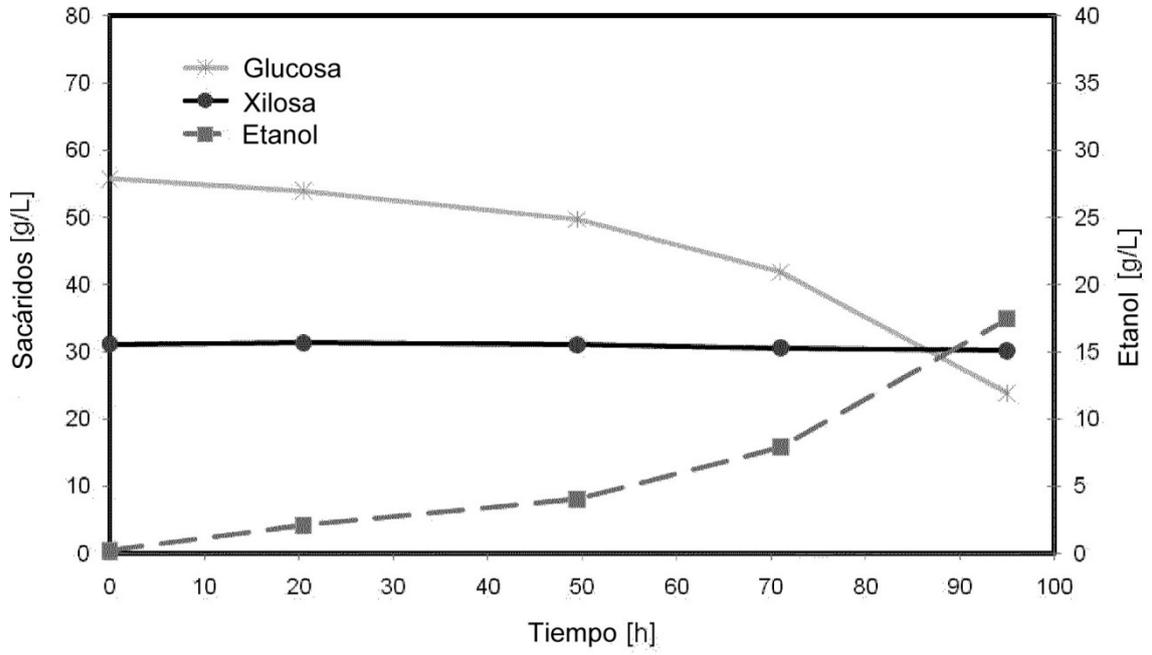


Figura 4

Fermentación secuencial con *Saccharomyces cerevisiae* y *Pachysolen tannophilus* sobre sustrato lignocelulósico (arriba) y fermentación secuencial con *Pachysolen tannophilus* sobre sustrato lignocelulósico (abajo)

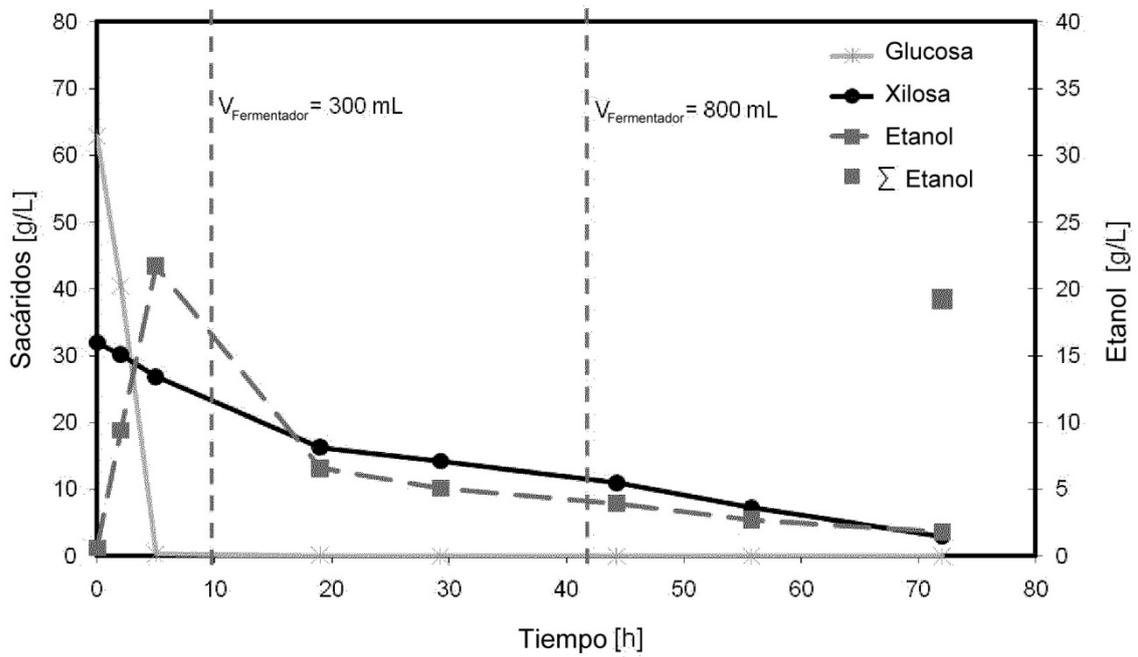
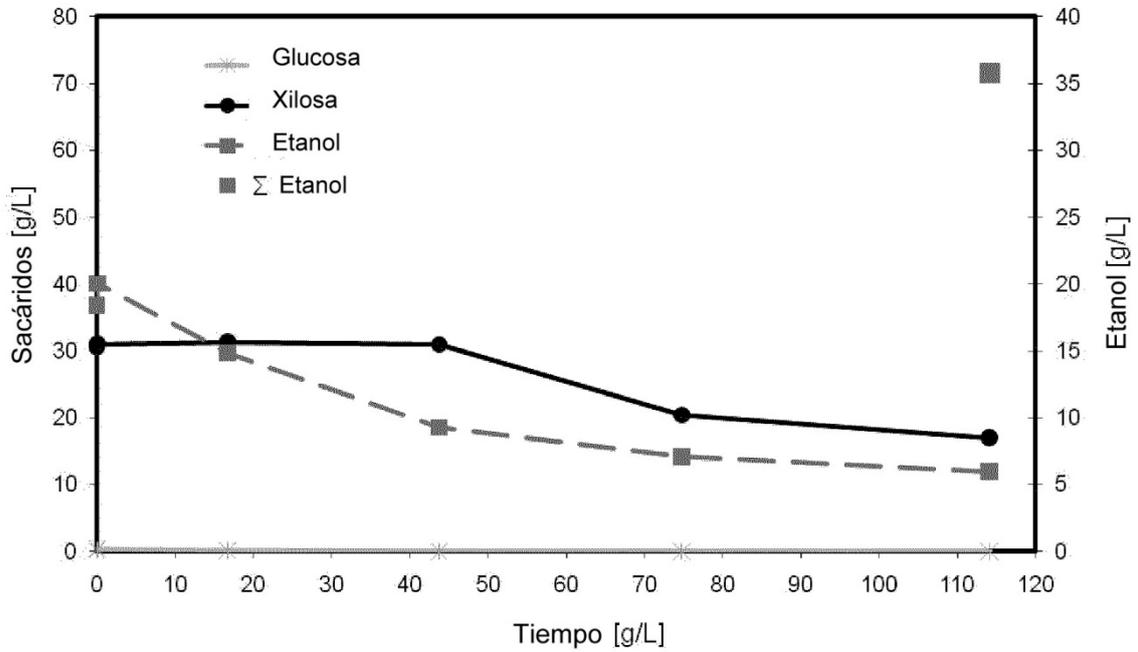


Figura 5

Fermentación por cargas de alimentación con *Pachysolen tannophilus* sobre sustrato lignocelulósico

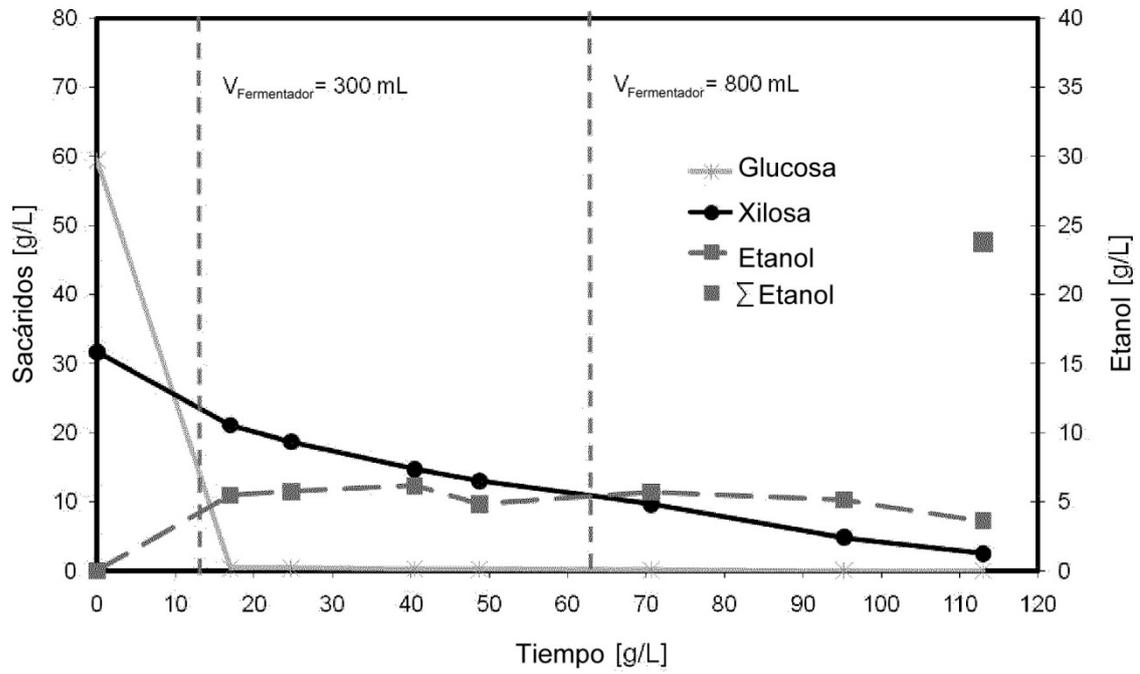


Figura 6

Selectividad de etanol en zeolita y carbón activo

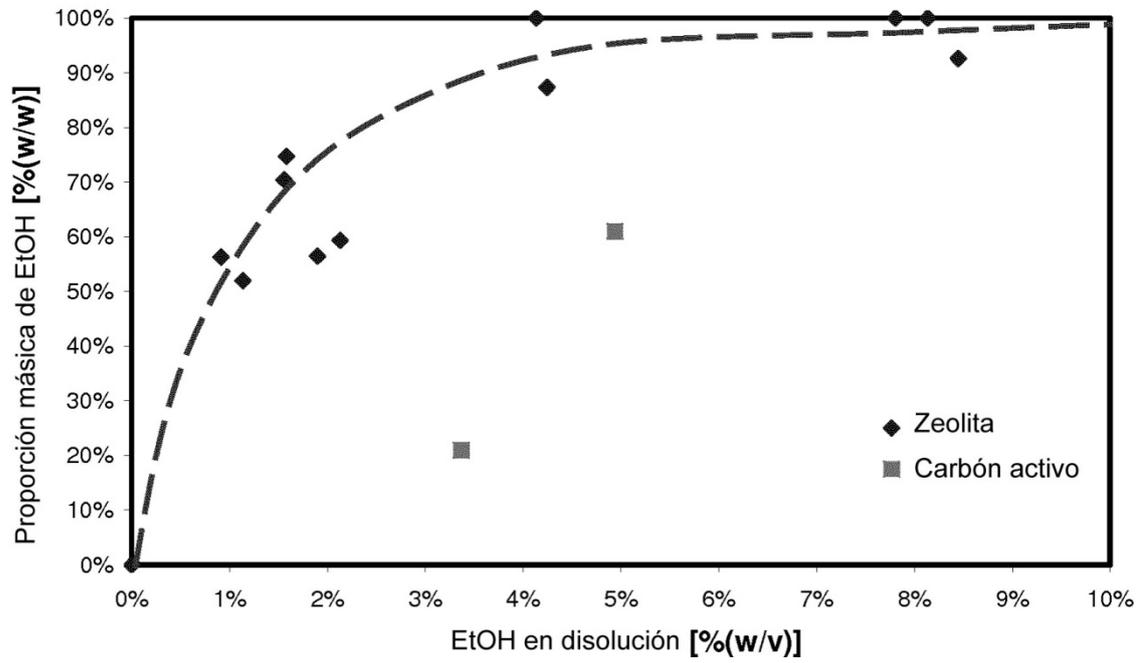


Figura 7

Forma de realización con configuración tipo revólver

