

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 611**

51 Int. Cl.:

C12P 7/06 (2006.01)

C12P 7/08 (2006.01)

C12P 7/16 (2006.01)

C12P 7/18 (2006.01)

C12P 7/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2013 PCT/US2013/069488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14075013**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2013 E 13853959 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2917356**

54 Título: **Pirólisis y torrefacción de biomasa**

30 Prioridad:

12.11.2012 US 201261725349 P

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

08.10.2019

73 Titular/es:

**LANZATECH NEW ZEALAND LIMITED (100.0%)
24 Balfour Road, Parnell
Auckland , NZ**

72 Inventor/es:

**SCHULTZ, MICHAEL A y
HOLMGREN, JENNIFER R**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 726 611 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

Pirólisis y torrefacción de biomasa

5 **Campo**

La invención proporciona un método para producir al menos un producto de fermentación mediante fermentación microbiana de un sustrato gaseoso producido mediante torrefacción o pirólisis.

10 **Antecedentes**

Los procesos catalíticos se pueden usar para convertir gases que consisten principalmente en CO y/o CO e hidrógeno (H₂) en una variedad de combustibles y productos químicos. Los microorganismos también se pueden usar para convertir estos gases en combustibles y productos químicos. Estos procesos biológicos, aunque en general son más lentos que las reacciones químicas, tienen varias ventajas sobre los procesos catalíticos, que incluyen una mayor especificidad, mayores rendimientos, menores costes de energía y mayor resistencia al envenenamiento.

La capacidad de los microorganismos para crecer en CO como única fuente de carbono se descubrió por primera vez en 1903. Más tarde se determinó que esta es una propiedad de los organismos que utilizan la ruta bioquímica de la acetil coenzima A (acetil CoA) de crecimiento autótrofo (también conocida como ruta de Woods-Ljungdahl y ruta de monóxido de carbono dehidrogenasa/acetil CoA sintasa (CODH/ACS). Se ha demostrado que un gran número de organismos anaerobios, incluidos los organismos carboxidotróficos, fotosintéticos, metanogénicos y acetogénicos, metabolizan CO en varios productos finales, en concreto, CO₂, H₂, metano, n-butanol, acetato y etanol. Además de estos productos, los inventores han demostrado previamente que se puede obtener una diversidad de otros productos útiles basados en carbono mediante fermentación utilizando microorganismos específicos o aquellos que expresan genes particulares.

Se ha demostrado que las bacterias anaerobias, tales como las del género *Clostridium*, producen etanol a partir de CO, CO₂ y H₂ a través de la ruta bioquímica de la acetil CoA. Por ejemplo, se describen diversas cepas de *Clostridium ljungdahlii* que producen etanol a partir de gases en los documentos de Patente WO 00/68407, EP 117309, US 5.173.429, 5.593.886 y 6.368.819, WO 98/00558 y WO 02/08438. También se conoce que la bacteria *Clostridium autoethanogenum sp* produce etanol a partir de gases (Abrini *et al.*, Archives of Microbiology 161, pág. 345-351 (1994)).

Aunque se conocen los procesos para la fermentación de sustratos que contienen CO y H₂ mediante microorganismos, el potencial para escalar e integrar estos procesos en un contexto industrial apenas se ha explorado. Las plantas petroquímicas y las refinerías de petróleo producen grandes cantidades de CO como productos secundarios "residuales". Una proporción significativa de los gases residuales se envían en la actualidad a combustión (quemado) o, alternativamente, se utilizan como fuente de combustible, los cuales producen el gas de efecto invernadero indeseable CO₂. Por lo tanto, existe la posibilidad de realizar mejoras en los procesos industriales mediante la explotación de los gases residuales y la energía producida de ese modo para su uso en fermentación para producir productos deseables mientras se reducen de forma simultánea las emisiones de carbono gaseoso de las plantas industriales.

La licuefacción de la biomasa puede ser una forma económica de obtener productos líquidos valiosos. La biomasa puede ser cualquier tipo de biomasa leñosa, residuos agrícolas, residuos de pulpa y papel, residuos sólidos municipales o carbón/coque. Tres procesos clave para la conversión de biomasa son la torrefacción, la pirólisis y la gasificación.

La torrefacción implica someter la biomasa a temperaturas relativamente bajas (150-300 °C) en ausencia de aire u oxígeno. Se crean materiales volátiles y a continuación se expulsan, para producir un sólido densificado rico en carbono similar al carbón. La corriente de gas producida contiene CO y CO₂.

La pirólisis es una descomposición termoquímica del material orgánico a temperaturas elevadas (generalmente a temperaturas superiores a 450-500 °C) sin la participación de oxígeno. Implica el cambio simultáneo de la composición química y la fase física, y es irreversible. La pirólisis se puede caracterizar como "rápida" o "lenta", o algo intermedio, que describe el tiempo relativo en las condiciones de reacción. Se producen productos gaseosos, líquidos y sólidos, y las cantidades relativas dependen de la temperatura y el tiempo de reacción. La pirólisis rápida maximiza el rendimiento del líquido, pero es más exigente.

La gasificación de la biomasa implica el uso de oxígeno/aire/vapor para producir gas de síntesis. Griffin *et al.*, Environmental Progress & Sustainable Energy, vol. 31, 2012, pág. 219-224 se refiere a combustibles y productos químicos a partir de gas de síntesis de biomasa, en particular se refiere a una comparación de la fermentación gaseosa con respecto a las rutas de conversión termoquímicas. El documento de Patente US-A-2012/0073199 describe un método para mejorar el tratamiento de materiales que contienen lignocelulosa mediante biotratamiento,

más particularmente a la producción de metano mediante pirólisis.

Un objetivo de la invención es proporcionar un método integrado que comprenda licuefacción de biomasa y fermentación gaseosa para producir productos útiles, o al menos para proporcionar al público una opción útil.

5

Sumario de la invención

La invención proporciona generalmente, entre otros, métodos para la producción de productos mediante fermentación microbiana de un sustrato que comprende CO. De ese modo, la invención proporciona un método para la producción de al menos un producto a partir de un sustrato gaseoso, comprendiendo el método:

10

(I)

15

(a) convertir al menos una parte de una materia prima de biomasa en un sustrato gaseoso que comprende CO mediante pirólisis o torrefacción, el proceso se lleva a cabo en una zona de licuefacción;

(b) hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico, y fermentar de forma anaerobia al menos una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación y una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa;

20

(c) separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos; y

(d) hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de licuefacción; o

(II)

25

(a) hacer pasar una materia prima de biomasa a una zona de pirólisis, operada en condiciones para producir un sustrato gaseoso que comprende CO, CO₂ y H₂, y al menos un producto de pirólisis, seleccionado entre el grupo que consiste en aceite de pirólisis y carbón vegetal;

(b) hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico, y fermentar de forma anaerobia al menos una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación, una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa y una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno;

30

(c) separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos; y

(d) hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de pirólisis; o

35

(III)

(a) hacer pasar una materia prima de biomasa a una zona de torrefacción para producir una biomasa torrefacta;

(b) hacer pasar la biomasa torrefacta a una zona de pirólisis para producir un sustrato gaseoso que comprende CO, aceite de pirólisis y carbón vegetal;

40

(c) hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico seleccionado entre el grupo que consiste en *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljundahlii*, *Clostridium ragsdalei* y *Clostridium coskatii*, y fermentar de forma anaerobia una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación, una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa y una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno;

45

(d) separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos;

(e) hacer pasar la corriente de gas de salida a una zona de separación operada en condiciones para proporcionar una corriente rica en hidrógeno;

50

(f) hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de torrefacción; y

(g) hacer pasar el aceite de pirólisis y la corriente rica en hidrógeno a una zona de hidrogenación operada en condiciones para producir un producto hidrogenado, teniendo dicho producto hidrogenado de 6 a 20 carbonos.

55

En un primer aspecto, la invención proporciona un método de producción de al menos un producto a partir de un sustrato gaseoso, comprendiendo el método:

60

(a) convertir al menos una parte de una materia prima de biomasa en un sustrato gaseoso que comprende CO mediante un proceso de licuefacción de biomasa seleccionado entre pirólisis o torrefacción, el proceso llevado a cabo en una zona de licuefacción;

(b) hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico, y fermentar de forma anaerobia al menos una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación y una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa;

65

(c) separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos; y

(d) hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de licuefacción

En una realización particular, el sustrato que comprende CO comprende además CO₂ y/o H₂.

En una realización particular, el sustrato que comprende CO es gas de síntesis.

- 5 En una realización particular, el gas de síntesis se separa para proporcionar un sustrato que comprende CO y una corriente gaseosa de CO₂/H₂. En una realización, el sustrato que comprende CO se hace pasar a un primer biorreactor donde se fermenta para producir uno o más alcoholes y/o ácidos y una corriente de gas de salida que comprende CO₂. En ciertas realizaciones, la corriente de gas de salida comprende además hidrógeno. En realizaciones particulares, la corriente de gas de salida se combina con la corriente gaseosa de CO₂/H₂. En ciertas realizaciones, la corriente combinada se hace pasar a un segundo biorreactor que contiene un cultivo de uno o más microorganismos y se fermenta para producir acetato.

15 En una realización particular, el proceso de licuefacción de biomasa que es pirólisis o torrefacción está adaptado para producir un producto gaseoso de licuefacción particularmente adecuado para su uso en un proceso de fermentación gaseosa. Por ejemplo, el aumento de la temperatura del proceso de licuefacción produce monóxido de carbono preferentemente a dióxido de carbono. Fuet *et al.*, discuten variaciones entre la producción de gas, líquido y carbón a diferentes temperaturas (Fu *et al.*, Bioresource Technology, vol. 102, número 17, septiembre de 2011, pág. 8211-8219). En una realización particular, el producto gaseoso de licuefacción comprende CO en una concentración de entre aproximadamente un 20 % y aproximadamente un 60 %. En una realización particular, el producto gaseoso de licuefacción comprende CO₂ en una concentración de un 0 % a aproximadamente un 40 %. En una realización particular, el producto de gas de licuefacción comprende CO₂ en una concentración de un 0 % a un 10 %. En una realización particular, el producto gaseoso de licuefacción comprende una mezcla de gases que comprende CO en una concentración como se ha descrito anteriormente, en combinación con CO₂ en una concentración como se ha descrito anteriormente y/o H₂ en una concentración como se ha descrito anteriormente.

25 En una realización particular adicional, el producto gaseoso de licuefacción comprende impurezas seleccionadas entre el grupo que consiste en NH₃, NO, H₂S, HCN, SO₂ y SO₃. En una realización particular, al menos una parte de la biomasa utilizada en el proceso de licuefacción de biomasa comprende biomasa recuperada del biorreactor.

30 En una realización particular, la energía producida durante el proceso de licuefacción se puede usar para aumentar la eficacia de la reacción de fermentación y la posterior separación de los productos de fermentación. En realizaciones particulares, la energía se utiliza para calentar o enfriar el sustrato de fermentación, o para permitir la separación de los productos de fermentación, por ejemplo, por destilación.

35 En una realización particular, el proceso de licuefacción de biomasa comprende pirólisis y se produce un producto de pirólisis. Preferentemente, el producto de pirólisis es aceite de pirólisis, carbón vegetal y/o gas de pirólisis.

40 En una realización particular, al menos una parte del gas de pirólisis se pasa al biorreactor como parte del sustrato que comprende CO.

45 En una realización particular, el aceite de pirólisis se pone en contacto con una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno recibido del biorreactor. Cuando el sustrato que comprende CO proporcionado al biorreactor también comprende H₂, el proceso de fermentación fija los componentes de CO y, opcionalmente, CO₂ del sustrato, lo que da como resultado que la corriente de gas de salida tenga una mayor concentración de hidrógeno. La fermentación actúa de manera eficaz como una membrana de hidrógeno que permite que el H₂ pase a través sin convertirse y concentra el H₂ en la corriente de gas de salida en comparación con el sustrato provisto al biorreactor. Preferentemente, la corriente de gas de salida que comprende hidrógeno entra en contacto con el aceite de pirólisis e hidrogena el aceite para producir un producto de hidrocarburo que tiene de 6 a 20 carbonos. En una realización, el producto de hidrocarburo es queroseno de alto grado adecuado para su uso como combustible para reactores (JP-5, JP-8) u otros procesos que requieren queroseno de alta pureza. En ciertas realizaciones, la corriente de salida del proceso de actualización se puede utilizar corriente arriba como fuente de combustible.

50 En una realización particular, un producto sólido y/o líquido de pirólisis experimenta gasificación y al menos una parte del producto gasificado se hace pasar al biorreactor como parte del sustrato que comprende CO. Preferentemente, el producto sólido de pirólisis es carbón vegetal y el producto líquido de pirólisis es un aceite de pirólisis.

60 En una realización particular, el carbón experimenta conversión en presencia de CO₂ para formar CO para adición al sustrato que comprende CO. Preferentemente, el CO₂ para conversión se recibe desde el biorreactor, un proceso de torrefacción y/o un proceso de pirólisis.

65 En una realización particular, el proceso de licuefacción de biomasa comprende torrefacción. En una realización particular, el proceso de torrefacción produce uno o más gases de torrefacción que comprenden CO, CO₂ y/o H₂. Preferentemente, al menos una parte de uno o más gases de torrefacción se agrega al sustrato que comprende CO que se hace pasar al proceso de fermentación.

En una realización particular, los uno o más procesos de licuefacción de biomasa comprenden torrefacción y pirólisis. Preferentemente, la biomasa se somete primero a torrefacción y a continuación al menos una parte de al menos un producto de torrefacción se somete a pirólisis, después de lo cual al menos una parte de al menos un producto de pirólisis se añade al sustrato que comprende CO para su uso en la fermentación gaseosa.

5 En una realización particular, el sustrato que comprende CO comprende además CO₂ en el que el CO₂ es un producto de un proceso de torrefacción o pirólisis.

10 En una realización particular, el sustrato que comprende CO comprende además H₂ en el que el H₂ es un producto de un proceso de torrefacción o pirólisis.

15 En una realización particular, los uno o más productos de fermentación son un alcohol o un diol. En una realización, el alcohol es etanol. En una realización alternativa, el diol es 2,3-butanodiol. En ciertas realizaciones, los uno o más productos de fermentación son etanol y 2,3-butanodiol.

En una realización particular, los uno o más productos de fermentación se convierten en uno o más alcanos.

20 En una realización particular, se obtienen uno o más compuestos de areno a partir del aceite de pirólisis. En una realización adicional, los uno o más compuestos de areno se combinan con uno o más alcanos para producir un combustible.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un método para la producción de al menos un producto a partir de un sustrato gaseoso, comprendiendo el método:

25 a. Hacer pasar una materia prima de biomasa a una zona de pirólisis, operada en condiciones para producir un sustrato gaseoso que comprende CO, CO₂ y H₂, y al menos un producto de pirólisis, seleccionado entre el grupo que consiste en aceite de pirólisis y carbón vegetal;

30 b. Hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico, y fermentar de forma anaerobia al menos una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación, una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa y una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno;

35 c. Separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos; y

d. Hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de pirólisis.

40 En una realización, la corriente de gas de salida se hace pasar a una zona de separación operada en condiciones para proporcionar una corriente rica en hidrógeno. En una realización, el producto de pirólisis es aceite de pirólisis, y la corriente rica en hidrógeno y el aceite de pirólisis se hacen pasar a la zona de hidrogenación operada en condiciones para proporcionar un producto hidrogenado. En una realización, el producto hidrogenado es un hidrocarburo que tiene entre 6 y 20 carbonos. En una realización, la zona de hidrogenación funciona en condiciones para proporcionar un producto de hidrocarburo de combustible para aviones.

45 En una realización, el sustrato gaseoso de la zona de pirólisis que comprende CO, CO₂ y H₂, se hace pasar a una zona de separación operada en condiciones para proporcionar una corriente rica en CO₂ y un sustrato gaseoso enriquecido en CO y H₂. En una realización, la corriente de CO y H₂ enriquecida se hace pasar al biorreactor.

50 En una realización, el producto de pirólisis es carbón vegetal y el carbón vegetal y la corriente rica en CO₂ se hacen pasar a una zona de reacción, se operan en condiciones para producir una segunda corriente de sustrato que comprende CO. En una realización, la segunda corriente de sustrato que comprende CO se hace pasar al biorreactor.

55 En una realización, el producto de pirólisis es aceite de pirólisis y/o carbón vegetal, y el producto de pirólisis se hace pasar a una zona de gasificación operada en condiciones para producir un sustrato gasificado que comprende CO.

60 En una realización, la biomasa pasada a la zona de pirólisis, se hace pasar primero a una zona de tratamiento previo. En una realización, la zona de tratamiento previo es una zona de torrefacción. En una realización, la biomasa se hace pasar a la zona de torrefacción, operada en condiciones para producir una biomasa torrefacta. La biomasa torrefacta se hace pasar a continuación a la zona de pirólisis.

En un tercer aspecto, la invención proporciona un método para la producción de al menos un producto a partir de un sustrato gaseoso, comprendiendo el método;

65 a. hacer pasar una materia prima de biomasa a una zona de torrefacción para producir una biomasa torrefacta;
b. hacer pasar la biomasa torrefacta a una zona de pirólisis para producir un sustrato gaseoso que comprende

- CO, aceite de pirólisis y carbón vegetal;
- 5 c. hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico seleccionado entre el grupo que consiste en *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljundahlii*, *Clostridium ragsdalei* y *Clostridium coskatii*, y fermentar de forma anaerobia al menos una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación, una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa y una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno;
- 10 d. separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos;
- e. hacer pasar la corriente de gas de salida a una zona de separación operada en condiciones para proporcionar una corriente rica en hidrógeno;
- f. hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de torrefacción; y
- g. hacer pasar el aceite de pirólisis y la corriente rica en hidrógeno a una zona de hidrogenación operada en condiciones para producir un producto hidrogenado, teniendo dicho producto hidrogenado de 6 a 20 carbonos.
- 15 En una realización, el proceso de torrefacción produce una corriente de producto secundario gaseoso que comprende CO y al menos una parte de la corriente de producto secundario gaseoso se hace pasar al biorreactor.
- En una realización, el carbón vegetal se hace pasar a una zona de gasificación y se gasifica para producir un segundo sustrato gaseoso que comprende CO. En una realización, el segundo sustrato gaseoso que comprende CO se hace pasar al biorreactor.
- 20
- En una realización, al menos dos de las corrientes de gas seleccionadas entre el grupo que consiste en la corriente de producto secundario gaseoso, la segunda corriente gaseosa o el sustrato gaseoso producido mediante la reacción de pirólisis se mezclan antes de que se hagan pasar al biorreactor.
- 25
- El producto hidrogenado es un producto de hidrocarburo que tiene de 6 a 20 carbonos. En una realización, el producto hidrogenado es un queroseno de alta calidad. En una realización, la zona de hidrogenación se opera en condiciones para producir un producto de hidrocarburo de combustible para aviones.
- 30 También se describe un sistema para la producción de un producto de fermentación que comprende:
- un biorreactor que contiene un cultivo de uno o más microorganismos adaptados para producir el producto de fermentación mediante la fermentación de un sustrato que comprende CO,
- 35 en el que el biorreactor está adaptado para recibir al menos una parte del sustrato que comprende CO de uno o más procesos de licuefacción de biomasa.
- El sustrato que comprende CO puede comprender además CO₂ y/o H₂.
- 40 Los uno o más procesos de licuefacción de biomasa se seleccionan entre torrefacción y pirólisis. Al menos una parte de la biomasa utilizada en el proceso de licuefacción de biomasa comprende biomasa recuperada del biorreactor.
- Cuando el proceso de licuefacción de biomasa comprende pirólisis, el sistema comprende además una zona de pirólisis adaptada para producir un producto de pirólisis. Preferentemente, el producto de pirólisis es aceite de pirólisis, carbón vegetal y/o gas de pirólisis.
- 45
- La zona de pirólisis puede comprender al menos un puerto de salida adaptado para hacer pasar al menos una parte de un gas de pirólisis al biorreactor.
- 50 El sistema puede comprender además una zona de hidrogenación adaptada para recibir:
- a. aceite de pirólisis del reactor de pirólisis; y
- b. una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno del biorreactor.
- 55
- La corriente de gas de salida se puede devolver a la zona de pirólisis. La corriente de gas de salida se puede usar como fuente de combustible.
- El sistema puede comprender además una zona de gasificación adaptada para recibir biomasa sólida y/o líquida y adaptada para hacer pasar un producto gasificado al biorreactor como parte del sustrato que comprende CO. Preferentemente, la biomasa sólida y/o líquida es un producto de pirólisis recibido de la zona de pirólisis. Preferentemente, el producto de pirólisis sólido es carbón vegetal y el producto de pirólisis líquido es aceite de pirólisis.
- 60
- 65 El sistema puede comprender además una zona de torrefacción adaptada para someter la biomasa a torrefacción para producir una biomasa torrefacta y un puerto de salida adaptado para hacer pasar al biorreactor al menos una

parte de uno o más gases de torrefacción que comprenden CO, CO₂ y/o H₂.

La zona de pirólisis se puede adaptar para recibir al menos una parte de la biomasa torrefacta.

5 La zona de pirólisis, la zona de torrefacción y/o la zona de gasificación pueden comprender además uno o más puertos de salida adaptados para hacer pasar al menos una parte de uno o más productos gaseosos al biorreactor. Preferentemente, el producto gaseoso comprende CO, CO₂ y/o H₂.

10 El sistema puede comprender una zona de conversión de carbón vegetal adaptada para convertir carbón vegetal en presencia de CO₂ para formar CO para su adición al sustrato que comprende CO. Preferentemente, el CO₂ para conversión se recibe a través de un conducto de reciclaje de gas del biorreactor, el reactor de torrefacción, el módulo de gasificación y/o el reactor de pirólisis.

15 También se describe un producto de fermentación cuando se produce mediante el método de cualquiera de los aspectos primero, segundo o tercero, o el sistema.

Las siguientes realizaciones del método se pueden aplicar a cualquiera de los aspectos que se proporcionan en el presente documento.

20 En una realización, el microorganismo acetogénico carboxidotrófico es del género *Clostridium*. En una realización, el microorganismo acetogénico carboxidotrófico se selecciona entre el grupo que consiste en *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium ragsdalei* y *Clostridium coskatii*. En una realización particular, el microorganismo es *Clostridium autoethanogenum* DSM23693. En otra realización particular, el microorganismo es *Clostridium ljungdahlii* DSM13528.

25 En una realización, el producto de fermentación es un alcohol o un diol. En una realización, el alcohol es etanol. En una realización alternativa, el diol es 2,3-butanodiol. En ciertas realizaciones, los uno o más productos de fermentación son etanol y 2,3-butanodiol. En una realización, el ácido acético se produce como un producto secundario de la fermentación.

30 En una realización, el método de la invención proporciona uno o más alcanos obtenidos como un derivado de uno o más productos de fermentación. En una realización, los uno o más productos de fermentación se convierten adicionalmente en productos posteriores mediante métodos de conversión conocidos, tales como métodos de conversión termoquímica o catalítica.

35 En una realización, el método de la invención proporciona uno o más compuestos de areno obtenidos como un derivado de un aceite de pirólisis producido de acuerdo con el método de cualquiera de los aspectos anteriores. En una realización particular, los uno o más compuestos de areno se combinan con uno o más alcanos para producir un combustible.

40 **Breve descripción de las figuras**

Las figuras adjuntas son las siguientes:

45 Figura 1: Esquema integrado a modo de ejemplo que muestra un sistema que comprende procesos de licuefacción de biomasa.

Figura 2: Esquema integrado a modo de ejemplo que muestra un sistema y método para la producción de uno o más productos mediante la fermentación de sustratos gaseosos derivados del proceso de licuefacción de biomasa.

50 **Descripción detallada de la invención**

Definiciones

55 Lo que sigue a continuación es una descripción de la presente invención, incluyendo las realizaciones preferentes de la misma, dada en términos generales.

Como se menciona en el presente documento, un "caldo de fermentación" es un medio de cultivo que comprende al menos un medio nutriente y células bacterianas.

60 Las expresiones "aumentar la eficacia", "eficacia aumentada" y similares, cuando se usan con respecto a un proceso de fermentación, incluyen, pero no se limitan a, aumentar uno o más de la tasa de crecimiento de microorganismos que catalizan la fermentación, la tasa de crecimiento y/o producción del producto a concentraciones elevadas de producto, el volumen de producto deseado producido por volumen de sustrato consumido, la tasa de producción o el nivel de producción del producto deseado, y la proporción relativa del producto deseado producido en comparación con otros productos secundarios de la fermentación.

La expresión "sustrato que comprende monóxido de carbono" y los términos similares se debe entender que incluyen cualquier sustrato en el que el monóxido de carbono está disponible para una o más cepas de bacterias para crecimiento y/o fermentación, por ejemplo. El sustrato puede ser un "sustrato gaseoso que comprende monóxido de carbono" y las expresiones y los términos similares incluyen cualquier gas que contenga un nivel de monóxido de carbono. En ciertas realizaciones, el sustrato contiene al menos de aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 100 % de CO en volumen, de un 20 % a un 70 % de CO en volumen, de un 30 % a un 60 % de CO en volumen, y de un 40 % a un 55 % de CO en volumen. En realizaciones particulares, el sustrato comprende aproximadamente un 25 %, o aproximadamente un 30 %, o aproximadamente un 35 %, o aproximadamente un 40 %, o aproximadamente un 45 %, o aproximadamente un 50 % de CO, o aproximadamente un 55 % de CO, o aproximadamente un 60 % de CO en volumen.

Aunque no es necesario que el sustrato contenga hidrógeno, la presencia de H₂ no sería perjudicial para la formación del producto de acuerdo con los métodos de la invención. En realizaciones particulares, la presencia de hidrógeno da como resultado una eficacia global mejorada de la producción de alcohol. Por ejemplo, en realizaciones particulares, el sustrato puede comprender una proporción de aproximadamente 2:1, o 1:1, o 1:2 de H₂:CO. En una realización, el sustrato comprende aproximadamente un 30 % o menos de H₂ en volumen, un 20 % o menos de H₂ en volumen, aproximadamente un 15 % o menos de H₂ en volumen o aproximadamente un 10 % o menos de H₂ en volumen. En otras realizaciones, la corriente de sustrato comprende concentraciones bajas de H₂, por ejemplo, menos de un 5 %, o menos de un 4 %, o menos de un 3 %, o menos de un 2 %, o menos de un 1 %, o está básicamente exenta de hidrógeno. El sustrato también puede contener cierta cantidad de CO₂, por ejemplo, tal como de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 80 % de CO₂ en volumen, o de un 1 % a aproximadamente un 30 % de CO₂ en volumen. En una realización, el sustrato comprende menos o igual que aproximadamente un 20 % de CO₂ en volumen. En realizaciones particulares, el sustrato comprende menos o igual que aproximadamente un 15 % de CO₂ en volumen, menos o igual que aproximadamente un 10 % de CO₂ en volumen, menos o igual que aproximadamente un 5 % de CO₂ en volumen o básicamente nada de CO₂.

En la descripción que sigue a continuación, las realizaciones de la invención se describen en términos de suministro y fermentación de un "sustrato gaseoso que contiene CO". En el método de acuerdo con la invención, el sustrato gaseoso que comprende CO se produce por pirólisis o torrefacción. Sin embargo, se ha de entender que el sustrato gaseoso se puede proporcionar en formas alternativas. Por ejemplo, el sustrato gaseoso que contiene CO se puede proporcionar disuelto en un líquido. Esencialmente, se satura un líquido con un gas que contiene monóxido de carbono y a continuación ese líquido se agrega al biorreactor. Esto se puede lograr utilizando metodología convencional. A modo de ejemplo, se podría usar un generador de dispersión de microburbujas (Hensirisak *et al.*, Scale-up of microbubble dispersion generator for aerobic fermentation; Applied Biochemistry and Biotechnology volumen 101, número 3 / Octubre, 2002). A modo de ejemplo adicional, el sustrato gaseoso que contiene CO se puede adsorber sobre un soporte sólido. Dichos métodos alternativos están abarcados por el uso de la expresión "sustrato que comprende CO" y similares.

A menos que el contexto lo requiera de otro modo, las expresiones "fermentación", "proceso de fermentación" o "reacción de fermentación" y similares, como se usan en el presente documento, pretenden abarcar tanto la fase de crecimiento como la fase de biosíntesis de producto del proceso. En algunas realizaciones, el biorreactor puede comprender un primer reactor de crecimiento y un segundo o más reactores de fermentación. Como tal, la adición de metales o composiciones a una reacción de fermentación se ha de entender que incluye la adición a cualquiera de estos reactores.

El término "biorreactor" incluye un dispositivo de fermentación que consiste en uno o más vasos y/o torres o disposición de tuberías, que incluye el Reactor de Tanque Agitado Continuo (CSTR), el Reactor de Células Inmovilizadas (ICR), el Reactor de Lecho por Goteo (TBR), una Columna de Burbujas, un Fermentador de Ascensión de Gas, una Mezcladora Estática u otro vaso u otro dispositivo adecuado para el contacto gas-líquido. En algunas realizaciones, el biorreactor puede comprender un primer reactor de crecimiento y un segundo o más reactores de fermentación. Como tal, cuando se hace referencia a la adición de sustrato al biorreactor o a la reacción de fermentación, se ha de entender que incluye la adición a cualquiera de estos reactores cuando sea apropiado.

Descripción

Se puede usar un sistema integrado que comprende un proceso de licuefacción de biomasa que es pirólisis y/o torrefacción y un proceso de fermentación de gas en el método de la invención para producir productos de fermentación útiles. Los procesos de licuefacción de biomasa se pueden adaptar para producir un sustrato gaseoso particularmente adecuado para su uso en un proceso de fermentación de gases.

El CO y el CO₂ y/o el H₂ se capturan o canalizan desde el proceso de licuefacción de biomasa utilizando cualquier método conveniente. Dependiendo de la composición del sustrato gaseoso, también puede ser deseable tratarlo para eliminar cualquier impureza no deseada, antes de introducirlo en la fermentación. Por ejemplo, el sustrato se puede filtrar o lavar usando métodos conocidos. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto que el cultivo microbiano usado en la fermentación tiene una tolerancia sorprendentemente alta a las impurezas que se puedan encontrar en los productos de licuefacción. Aunque los productos de gas de licuefacción pueden ser

relativamente impuros y parecen no ser adecuados para su uso en una fermentación microbiana, de hecho la fermentación puede transcurrir y producir productos de fermentación útiles.

Además, la concentración final y relativa de los gases CO, CO₂ y/o H₂ se puede optimizar para una fermentación microbiana mediante el ajuste de parámetros particulares del proceso de licuefacción. Por ejemplo, al mantener temperaturas más bajas durante el proceso de licuefacción, los rendimientos de líquidos se pueden maximizar. Sin embargo, al utilizar una temperatura más alta durante el proceso de licuefacción, se incrementará la cantidad de CO. Este aumento de CO puede ser beneficioso para el proceso de fermentación, ya que un aumento de CO gaseoso en esta etapa permitirá un aumento del rendimiento de etanol durante el proceso de fermentación.

Biomasa microbiana

También se describe un sistema integrado para el reciclaje de biomasa a partir de la fermentación. En este caso, al menos una parte de la biomasa utilizada en el proceso de licuefacción de biomasa comprende biomasa recuperada del biorreactor. La biomasa recuperada consiste principalmente en materia celular muerta del cultivo de microorganismos.

La biomasa se retira y se recicla para procesarse mediante uno o más procesos de licuefacción de biomasa, tales como los que se describen en el presente documento. Puede ser deseable tratar la biomasa retirada antes de la licuefacción para eliminar humedad, productos de fermentación o modificar sus características de otras maneras.

Los procesos de licuefacción conocidos utilizan a menudo biomasa que comprende residuos agrícolas y otras fuentes de biomasa comunes. Sin embargo, estas materias primas a menudo contienen tamaños de partícula que son demasiado grandes para un procesamiento óptimo de licuefacción. La presente invención proporciona una materia prima de biomasa recuperada de una fermentación microbiana. Esta biomasa de fermentación tiene un tamaño de partícula pequeño y es fácil de preparar como materia prima de biomasa seca y finamente dividida, adecuada para un proceso de licuefacción eficaz.

Torrefacción

La torrefacción es un tratamiento termoquímico de biomasa en el intervalo de 150 a 340 °C en ausencia de oxígeno. En este proceso la biomasa se descompone parcialmente (especialmente la hemicelulosa), desprendiendo diversos tipos de compuestos volátiles. La biomasa torrefacta restante (sólida) tiene aproximadamente un 30 % más de contenido energético por unidad de masa. El proceso de torrefacción produce CO, CO₂ y/o H₂ que se pueden usar en los procesos de fermentación que se describen en el presente documento. En una realización particular, al menos una parte de uno o más gases de torrefacción se agrega al sustrato que comprende CO que se hace pasar al proceso de fermentación.

En una realización particular, los uno o más procesos de licuefacción de biomasa comprenden torrefacción y pirólisis. Preferentemente, la biomasa se somete en primer lugar a torrefacción para producir biomasa torrefacta, y a continuación al menos una parte de la biomasa torrefacta se somete a pirólisis. Al menos un producto gaseoso del proceso de pirólisis se hace pasar al biorreactor. En una realización, al menos un producto gaseoso del proceso de pirólisis se añade al sustrato que comprende el CO producido mediante el proceso de torrefacción. En una realización, el al menos un producto gaseoso del proceso de pirólisis se selecciona entre el grupo que consiste en CO, CO₂ y H₂.

En una realización particular, el sustrato que comprende CO comprende además CO₂ en el que el CO₂ es un producto de un proceso de torrefacción o pirólisis.

En una realización particular, el sustrato que comprende CO comprende además H₂ en el que el H₂ es un producto de un proceso de pirólisis o torrefacción.

El sistema puede comprender además una zona de torrefacción adaptada para someter la biomasa a torrefacción para producir una biomasa torrefacta y un puerto de salida adaptado para hacer pasar al biorreactor al menos una parte de uno o más gases de torrefacción que comprenden CO, CO₂ y/o H₂.

En una realización, la zona de pirólisis está adaptada para recibir al menos una parte de la biomasa torrefacta de la zona de torrefacción.

En una realización particular, la zona de pirólisis, la zona de torrefacción y/o la zona de gasificación comprenden además uno o más puertos de salida adaptados para hacer pasar al menos una parte de uno o más productos de gas al biorreactor. Preferentemente, el producto gaseoso comprende CO, CO₂ y/o H₂.

En una realización, los productos gaseosos producidos por cualquiera de la zona de torrefacción, la zona de pirólisis o la zona de gasificación se hacen pasar a una zona de separación operada para separar al menos una parte de la corriente o corrientes de gas. En una realización, la zona de separación se opera en condiciones para separar el

CO₂ de la corriente de gas para producir una corriente rica en CO₂, y una corriente enriquecida con CO y H₂.

Pirólisis

- 5 En una realización particular, el proceso de licuefacción de biomasa comprende pirólisis. El proceso de pirólisis produce un sustrato gaseoso que comprende CO y un producto de pirólisis. El producto de pirólisis se selecciona entre el grupo que consiste en aceite de pirólisis y carbón vegetal. La pirólisis produce estos productos a partir de la biomasa al calentar la biomasa en un ambiente bajo en/exento de oxígeno. La ausencia de oxígeno evita la combustión. El rendimiento relativo de los productos de pirólisis varía con la temperatura. Las temperaturas de 400-
10 500 °C (752-932 °F) producen más carbón vegetal, mientras que las temperaturas por encima de 700 °C (1.292 °F) favorecen el rendimiento de los componentes de combustible líquidos y gaseosos.

- La pirólisis se produce con mayor rapidez a temperaturas más altas, requiriendo por lo general segundos en lugar de horas. La pirólisis a alta temperatura también se conoce como gasificación y produce principalmente gas de síntesis. Los rendimientos habituales son un 60 % de aceite de pirólisis (también conocido como bioaceite), un 20 % de biocarbón vegetal y un 20 % de gas de síntesis. En comparación, la pirólisis lenta puede producir básicamente más carbón (~50 %). Una vez iniciados, ambos procesos producen energía neta. Para las entradas habituales, la energía requerida para hacer funcionar un pirolizador "rápido" es aproximadamente un 15 % de la energía que produce.
15

- 20 En una realización particular, la energía producida durante el proceso de licuefacción se puede utilizar para aumentar la eficacia de la reacción de fermentación y la posterior separación de los productos de fermentación. En realizaciones particulares, la energía se utiliza para calentar o enfriar el sustrato de fermentación, o para permitir la separación de productos de fermentación, por ejemplo, por destilación.

- 25 La pirólisis "rápida" tiene la ventaja de que funciona a presión atmosférica y temperaturas moderadas (400-500 °C). Los rendimientos de aceite de pirólisis pueden exceder un 70 % p/p. Existen diversos tipos de reactores de pirólisis rápida que se pueden usar en la presente invención. Las realizaciones particulares comprenden un reactor seleccionado entre el grupo que consiste en un lecho fluido burbujeante, un reactor de lecho fluido/transporte circulante, un pirolizador de cono giratorio, un pirolizador ablativo, un pirolizador de vacío y un reactor Auger. Los
30 reactores de lecho fluido con medios de burbujeo o circulación son los más comúnmente utilizados para la pirólisis rápida. Los reactores Auger también se utilizan debido a su simplicidad y facilidad de control, pero no logran las rápidas tasas de calentamiento obtenidas con los reactores de lecho fluido. Sadaka y Boateng (2009) proporcionan una revisión de los tipos de reactores utilizados para la pirólisis.

- 35 Durante el proceso de pirólisis, los componentes orgánicos de la biomasa (es decir, celulosa, hemicelulosa y lignina) se descomponen y se despolimerizan para formar una mezcla de vapores y un aerosol de gotitas de tamaño micrométrico. Prolongar el tiempo de reacción promueve reacciones secundarias de los aerosoles y aumenta la formación de hidrocarburos de bajo peso molecular (por ejemplo, CH₄, C₂H₆, etc.) y gas de síntesis (CO y CO₂ y/o H₂). El enfriamiento rápido y la condensación de la mezcla forman aceite de pirólisis. En una realización particular, al
40 menos una parte del gas de pirólisis se hace pasar al biorreactor como parte del sustrato que comprende CO.

- El aceite de pirólisis (representado aproximadamente por C₆H₈O₄) es una mezcla compleja de compuestos orgánicos oxigenados (por ejemplo, ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, furanos, cetonas, azúcares, fenoles y numerosos compuestos multifuncionales) y agua (por lo general alrededor de un 15-30 % p/p). Sobre una base elemental, su
45 composición es similar a la biomasa precursora, por lo que a veces se denomina "materia vegetal líquida".

- El aceite de pirólisis obtenido a partir de biomasa es rico en carbono y se puede refinar de manera similar al petróleo crudo. Junto con su facilidad de transporte y almacenamiento en comparación con el material de biomasa sólida, el aceite de pirólisis puede servir como una materia prima potencial para la producción de combustibles y productos químicos en las refinerías de petróleo. El aceite de pirólisis se puede usar para la producción de biocombustibles, incluyendo combustible para transporte. Mientras que el aceite de pirólisis se puede usar en una forma no procesada, puede ser deseable el procesamiento posterior para optimizar el aceite de pirólisis para aplicaciones
50 particulares.

- 55 En una realización particular, el aceite de pirólisis se gasifica antes de utilizarse en el sustrato de fermentación.

- El aceite de pirólisis contiene menores cantidades de metales traza y azufre, lo que lo hace particularmente útil como combustible de combustión de baja emisión. La recuperación del aceite de pirólisis del proceso de pirólisis y la separación de productos conjuntos tales como carbón vegetal se puede llevar a cabo de acuerdo con métodos conocidos.
60

- El contenido relativamente alto de oxígeno del aceite de pirólisis reduce su valor calorífico con respecto a la mayoría de los combustibles fósiles (por ejemplo, aproximadamente la mitad del combustible pesado). Este alto contenido de oxígeno y agua puede hacer que sean inferiores a los combustibles de hidrocarburos convencionales en contextos particulares. Además, la separación de fases y la polimerización de los líquidos y la corrosión de los recipientes hacen difícil el almacenamiento de estos líquidos.
65

La mejora de la calidad del aceite de pirólisis se puede utilizar para convertir el aceite de pirólisis en gasolina por medio de hidrotratamiento suave seguido de hidrocrackeo. Tales métodos se conocen bien en la técnica. Sin embargo, la producción de hidrógeno requiere gran cantidad de capital y es deseable desarrollar métodos que aumenten la producción y la eficacia de recuperación de hidrógeno, en especial de corrientes de baja pureza. En ausencia de recuperación de hidrógeno, tales corrientes terminan en gas combustible o se envían a quemarse y el componente de hidrógeno de alto valor se desperdicia de forma eficaz.

La invención proporciona un método mediante el que una corriente de gas de salida que comprende H_2 pasa del biorreactor de fermentación a una zona de hidrogenación que recibe aceite de pirólisis de una zona de pirólisis. El H_2 entra en contacto con el aceite de pirólisis e hidrogena el aceite para producir un producto de hidrocarburo. El producto hidrocarburo tiene entre 6 y 20 carbonos. En una realización, el producto de hidrocarburo es queroseno de alta calidad. En una realización, la zona de hidrogenación se opera en condiciones para producir un producto de hidrocarburo de combustible para aviones. En una realización, la hidrogenación se produce en un módulo reformador de vapor.

En una realización particular, el aceite de pirólisis se pone en contacto con una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno recibido del biorreactor. Se proporciona un sustrato que comprende CO al biorreactor. El sustrato comprende gases que se pueden haber producido como productos secundarios del proceso de pirólisis, o un proceso alternativo de licuefacción de biomasa. En una realización particular, el sustrato que comprende CO también comprende H_2 . El proceso de fermentación fija al menos una parte de los componentes de CO y, opcionalmente, de CO_2 del sustrato, dando como resultado de ese modo que la corriente de gas de salida tenga una mayor concentración de hidrógeno.

La presente invención proporciona un método de uso de la reacción de fermentación como un aparato de purificación de hidrógeno y uso a continuación del hidrógeno para aumentar la calidad del aceite de pirólisis a biocombustibles de calidad superior. Estos productos finales de alta calidad se pueden producir sin la necesidad de un almacenamiento o transporte costoso del aceite de pirólisis y sin el requisito de que se obtenga y almacene hidrógeno de alta pureza para su uso en el proceso de mejora del aceite de pirólisis. La fermentación actúa de manera eficaz como una membrana de hidrógeno que permite que el H_2 pase a través sin convertir y que se concentre el H_2 en la corriente de gas de salida en comparación con el sustrato provisto al biorreactor.

Cuando la corriente de salida comprende H_2 y niveles inaceptables de impurezas u otras especies de gases, puede ser deseable una purificación adicional antes de la mejora de calidad del aceite de pirólisis. Los expertos en la materia conocerán los métodos de purificación, y pueden incluir el uso de un proceso de adsorción por cambio de presión. Se puede usar un proceso de Adsorción por Cambio de Presión (PSA) para recuperar el hidrógeno de una corriente impura o para aumentar la pureza del hidrógeno en la corriente. La corriente de gas que comprende H_2 entra en un sistema de tamiz molecular que adsorbe CO_2 , CO, CH_4 , N_2 y H_2O a alta presión. El hidrógeno puede pasar a través del tamiz y se recoge con un rendimiento de aproximadamente un 65-90 % (un mayor rendimiento se asocia a una menor pureza del producto de H_2 final). Una vez saturado, el tamiz se despresuriza y a continuación los gases desorbidos se arrastran utilizando la menor cantidad posible de producto de hidrógeno. La extensión de la regeneración es función de la presión, ya que se libera una mayor cantidad de especies adsorbidas a presiones de regeneración más bajas. Esto, a su vez, conduce a una mayor recuperación de hidrógeno. Por lo tanto, las presiones de regeneración cercanas a la presión atmosférica maximizan la recuperación de hidrógeno. El recipiente se vuelve a presurizar a continuación con hidrógeno listo para el siguiente período como adsorbente. Los sistemas comerciales tendrán por lo general tres o cuatro vasos para dar un funcionamiento sin problemas. Una salida de corriente de gas habitual del paso de PSA incluiría lo siguiente: H_2 (aproximadamente un 7-27 %), CO_2 , CO y CH_4 .

Gasificación (el método de la invención requiere pirólisis o torrefacción)

En una divulgación particular, una materia prima sólida y/o líquida experimenta gasificación en una zona de gasificación adaptada para recibir biomasa sólida y/o líquida. Al menos una parte del producto gasificado se hace pasar al biorreactor como parte del sustrato que comprende CO. En una realización particular, el material de alimentación es un producto sólido de pirólisis, por ejemplo carbón vegetal, o un producto líquido de pirólisis, por ejemplo aceite de pirólisis.

Durante la gasificación, la materia prima se somete a los siguientes procesos:

a. Deshidratación. Se produce a aproximadamente 100 °C. Por lo general, el vapor resultante se mezcla con el flujo de gas y puede estar involucrado en reacciones químicas posteriores, en particular la reacción de agua-gas si la temperatura es lo suficientemente alta (véase la etapa 5);

b. El proceso de pirólisis se produce a aproximadamente 200-300 °C. Los compuestos volátiles se liberan y se produce carbón vegetal, lo que da como resultado una pérdida de peso de hasta un 70 % del carbón. El proceso depende de las propiedades del material carbonáceo y determina la estructura y la composición del carbón vegetal, que a continuación experimentará reacciones de gasificación.

c. El proceso de combustión se produce cuando los productos volátiles y cierta cantidad del carbón vegetal reaccionan con oxígeno para formar principalmente dióxido de carbono y pequeñas cantidades de monóxido de

carbono, lo que proporciona calor para las reacciones de gasificación posteriores;

- d. La gasificación se produce cuando el carbón vegetal reacciona con carbono, vapor y CO₂ para producir monóxido de carbono e hidrógeno. Además, la reacción de desplazamiento gaseoso de agua en fase gaseosa reversible alcanza el equilibrio muy rápido a las temperaturas de un gasificador. Esto equilibra las concentraciones de monóxido de carbono, vapor, dióxido de carbono e hidrógeno.

Conversión de carbón vegetal

El carbón vegetal es un carbón sólido producido por pirólisis de biomasa. El carbón vegetal se puede denominar biocarbón vegetal cuando se usa para fines particulares, tales como enmienda del suelo para aumentar la fertilidad del suelo, aumento de la productividad agrícola o mejora de los suelos de baja calidad. El uso de carbón vegetal puede reducir la deforestación y se ha postulado como un método para mitigar el calentamiento global mediante el secuestro de carbono.

La calidad del carbón vegetal varía dependiendo de la fuente y el proceso de producción. Cuando se usa como enmienda del suelo, el carbón puede mejorar la calidad del agua, reducir las emisiones de gases de efecto invernadero del suelo, reducir la lixiviación de nutrientes, reducir la acidez del suelo y reducir los requisitos de riego y fertilizantes.

También se proporciona un proceso de fermentación que comprende el uso de un sustrato que comprende CO en el que al menos una parte del sustrato se produce mediante un proceso de conversión de carbón vegetal.

El carbón vegetal experimenta conversión en un módulo de conversión de carbón vegetal en presencia de CO₂ para formar CO. Preferentemente, el CO₂ para conversión se recibe en el módulo de conversión de carbón vegetal a través de un conducto de reciclaje de gas del biorreactor, la zona de torrefacción y/o la zona de pirólisis.

Productos

El método de la invención proporciona productos de fermentación. En una realización particular, el producto de fermentación es un alcohol o un diol. En una realización, el alcohol es etanol. En una realización alternativa, el diol es 2,3-butanodiol. En ciertas realizaciones, los uno o más productos de fermentación son etanol y 2,3-butanodiol. El procesamiento posterior de los productos de fermentación puede producir derivados tales como alcanos u otros hidrocarburos.

El método de la invención también proporciona uno o más compuestos de areno que se pueden obtener mediante el procesamiento del aceite de pirólisis de acuerdo con los métodos y sistemas que se describen en el presente documento. En realizaciones particulares, los uno o más compuestos de areno se pueden combinar con alcanos para producir otros combustibles y compuestos, en particular combustibles para transporte.

Se ha de entender que para que se produzcan el crecimiento de las bacterias y la producción de productos, además del gas sustrato que contiene CO, será necesario que se alimente un medio nutriente líquido adecuado al biorreactor.

En realizaciones particulares, la fermentación se produce en un medio de cultivo acuoso. En realizaciones particulares, la fermentación del sustrato tiene lugar en un biorreactor.

El sustrato y los medios se pueden alimentar al biorreactor de forma continua, discontinua, o mediante alimentación por lotes. Un medio nutriente contendrá vitaminas y minerales suficientes para permitir el crecimiento del microorganismo utilizado. Los medios anaerobios adecuados para la fermentación que usan CO se conocen en la técnica. Por ejemplo, se describen medios adecuados en Biebel (2001). En una realización de la invención, los medios son como se describen en la sección de Ejemplos posterior en el presente documento.

Por lo general, el CO se añadirá a la reacción de fermentación en estado gaseoso. Sin embargo, los métodos de la invención no se limitan a la adición del sustrato en este estado. Por ejemplo, el monóxido de carbono se puede proporcionar en un líquido. Por ejemplo, un líquido puede estar saturado con un gas que contiene monóxido de carbono y ese líquido se añade al biorreactor. Esto se puede lograr utilizando la metodología estándar. A modo de ejemplo, se podría utilizar un generador de dispersión de microburbujas (Hensirisak *et al.*, Scale-up of microbubble dispersion generator for aerobic fermentation; Applied Biochemistry and Biotechnology volumen 101, número 3 / octubre, 2002) para este fin. Cuando se hace referencia a una "corriente de gas" en el presente documento, la expresión también abarca otras formas de transporte de los componentes gaseosos de esa corriente, tal como el método de líquido saturado que se ha descrito anteriormente.

Sustrato gaseoso

El sustrato que contiene CO puede contener cualquier proporción de CO, tal como al menos aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 100 % de CO en volumen, de un 40 % a un 95 % de CO en volumen, de un 40 % a un

60 % de CO en volumen, y de un 45 % a un 55 % de CO en volumen. En realizaciones particulares, el sustrato comprende aproximadamente un 25 %, o aproximadamente un 30 %, o aproximadamente un 35 %, o aproximadamente un 40 %, o aproximadamente un 45 %, o aproximadamente un 50 % de CO, o aproximadamente un 55 % de CO, o aproximadamente un 60 % de CO en volumen. Los sustratos que tienen concentraciones más bajas de CO, tales como un 2 %, también pueden ser apropiados, en particular cuando también están presentes H₂ y CO₂.

La presencia de H₂ no debe ser perjudicial para la formación de productos de hidrocarburo por fermentación. En realizaciones particulares, la presencia de hidrógeno da como resultado una eficacia global mejorada de producción de alcohol. Por ejemplo, en realizaciones particulares, el sustrato puede comprender una proporción aproximada de 2:1, 1:1 o 1:2 de H₂:CO. En otras realizaciones, el sustrato que contiene CO comprende menos de aproximadamente un 30 % de H₂, o menos de un 27 % de H₂, o menos de un 20 % de H₂, o menos de un 10 % de H₂, o concentraciones más bajas de H₂, por ejemplo, menos de un 5 %, o menos de un 4 %, o menos de un 3 %, o menos de un 2 %, o menos de un 1 %, o está básicamente exento de hidrógeno. En otras realizaciones más, el sustrato que contiene CO comprende más de un 50 % de H₂, o más de un 60 % de H₂, o más de un 70 % de H₂, o más de un 80 % de H₂, o más de un 90 % de H₂. El sustrato también puede contener cierta cantidad de CO₂, por ejemplo, tal como de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 80 % de CO₂ en volumen, o de un 1 % a aproximadamente un 30 % de CO₂ en volumen.

Condiciones de fermentación y microorganismos

Se conocen procesos para la producción de etanol y otros alcoholes a partir de sustratos gaseosos. Los procesos a modo de ejemplo incluyen los que se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente WO2007/117157, WO2008/115080, WO2009/022925, WO2009/064200, US 6.340.581, US 6.136.577, US 5.593.886, US 5.807.722 y US 5.821.111.

La fermentación se debe llevar a cabo de manera deseable en condiciones de fermentación adecuadas para que se produzcan productos de fermentación deseables. Las condiciones de reacción que se deberían considerar incluyen presión, temperatura, caudal de gas, caudal de líquido, pH del medio, potencial redox del medio, tasa de agitación (si se utiliza un reactor de tanque agitado continuo), nivel de inóculo, concentraciones máximas de sustrato de gas para garantizar que el CO se la fase líquida no se vuelva limitante y concentraciones máximas de producto para evitar la inhibición del producto.

Además, a menudo es deseable aumentar la concentración de CO de una corriente de sustrato (o la presión parcial de CO en un sustrato gaseoso) y aumentar de ese modo la eficiencia de las reacciones de fermentación en las que el CO es un sustrato. El funcionamiento a presiones aumentadas permite un aumento significativo en la tasa de transferencia de CO de la fase gaseosa a la fase líquida, donde el microorganismo puede tomarlo como fuente de carbono para la producción de la fermentación. Esto, a su vez, significa que el tiempo de retención (definido como el volumen de líquido en el biorreactor dividido por el caudal de gas de entrada) se puede reducir cuando los biorreactores se mantienen a una presión elevada en lugar de la presión atmosférica. Las condiciones de reacción óptimas dependerán en parte del microorganismo particular de la invención utilizado. Sin embargo, en general, se prefiere que la fermentación se lleve a cabo a una presión mayor que la presión ambiente. Además, dado que una tasa de conversión de CO a producto dada es en parte función del tiempo de retención del sustrato, y lograr un tiempo de retención deseado a su vez dicta el volumen requerido de un biorreactor, el uso de sistemas presurizados puede reducir en gran medida el volumen requerido del biorreactor, y por lo tanto el coste de capital del equipo de fermentación. De acuerdo con los ejemplos que se dan en el documento de Patente US 5.593.886, el volumen del reactor se puede reducir en proporción lineal a los aumentos en la presión operativa del reactor, es decir, los biorreactores operados a 10 atmósferas de presión solo necesitan una décima parte del volumen de los operados a 1 atmósfera de presión.

A modo de ejemplo, se han descrito los beneficios de llevar a cabo una fermentación de gas a etanol a presiones elevadas. Por ejemplo, el documento de Patente WO 02/08438 describe fermentaciones de gas a etanol llevadas a cabo a presiones de 30 psig (310000 Pa) y 75 psig (620000 Pa), lo que da productividades de etanol de 150 g/l/día y 369 g/l/día, respectivamente. Sin embargo, se ha descubierto que las fermentaciones a modo de ejemplo llevadas a cabo usando medios y composiciones de gases de entrada similares a presión atmosférica producen entre 10 y 20 veces menos etanol por litro por día.

También es deseable que la tasa de introducción del sustrato gaseoso que contiene CO sea tal que asegure que la concentración de CO en la fase líquida no se vuelva limitante. Esto se debe a que una consecuencia de las condiciones limitadas de CO puede ser que el cultivo consuma uno o más productos.

La composición de las corrientes de gas utilizadas para alimentar una reacción de fermentación puede tener un impacto significativo en la eficacia y/o los costes de esa reacción. Por ejemplo, el O₂ puede reducir la eficacia de un proceso de fermentación anaerobia. El procesamiento de gases no deseados o innecesarios en etapas de un proceso de fermentación antes o después de la fermentación puede aumentar la carga en tales etapas (por ejemplo, cuando la corriente de gas se comprime antes de entrar en un biorreactor, se puede usar energía innecesaria para

comprimir gases que no se necesitan en la fermentación). Por lo tanto, puede ser deseable tratar corrientes de sustrato, en particular corrientes de sustrato obtenidas a partir de fuentes industriales, para eliminar componentes no deseados y aumentar la concentración de componentes deseados.

5 En ciertas realizaciones, un cultivo de un microorganismo definido en el presente documento se mantiene en un medio de cultivo acuoso. Preferentemente, el medio de cultivo acuoso es un medio de crecimiento microbiano anaerobio mínimo. Los medios adecuados se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente US 5.173.429 y 5.593.886 y WO 02/08438, y como se describe en la sección de Ejemplos posteriormente en el presente documento.

10 En una realización particular, el microorganismo se selecciona entre el grupo de bacterias acetogénicas carboxidotróficas que comprenden *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium ragsdalei*, *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium drakei*, *Clostridium scatologenes*, *Clostridium aceticum*, *Clostridium formicoaceticum*, *Clostridium magnum*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Acetobacterium woodii*, *Alkalibaculum bacchii*, *Blautia producta*, *Eubacterium limosum*, *Moorella thermoacetica*, *Moorella thermautotrophica*, *Sporomusa ovata*, *Sporomusa silvacetica*, *Sporomusa sphaeroides*, *Oxobacter pfennigii*, y *Thermoanaerobacter kiuvi*.

En una realización particular, el microorganismo precursor se selecciona entre el grupo de bacterias *Clostridium* etanológicas, acetogénicas que comprende las especies *C. autoethanogenum*, *C. ljungdahlii*, y *C. ragsdalei* y los aislados relacionados. Estas incluyen, pero no se limitan a, las cepas *C. autoethanogenum* JAI-1T (DSM10061) [Abrini J, Naveau H, Nyns E-J: *Clostridium autoethanogenum*, sp. nov., an anaerobic bacterium that produces ethanol from carbon monoxide. Arch Microbiol 1994, 4: 345-351], *C. autoethanogenum* LBS1560 (DSM19630) [Simpson SD, Forster RL, Tran PT, Rowe MJ, Warner IL: Novel bacteria and methods thereof. Documento de Solicitud de Patente Internacional WO/2009/064200], *C. autoethanogenum* LBS1561 (DSM23693), *C. ljungdahlii* PETCT (DSM13528 = ATCC 55383) [Tanner RS, Miller LM, Yang D: *Clostridium ljungdahlii* sp. nov., an Acetogenic Species in Clostridial rRNA Homology Group I. Int J Syst Bacteriol 1993, 43: 232-236], *C. ljungdahlii* ERI-2 (ATCC 55380) [Gaddy JL: Clostridium stain which produces acetic acid from waste gases. Documento de Patente US 5.593.886], *C. ljungdahlii* C-01 (ATCC 55988) [Gaddy JL, Clausen EC, Ko C-W: Microbial process for the preparation of acetic acid as well as solvent for its extraction from the fermentation broth. Documento de Patente US 6.368.819], *C. ljungdahlii* O-52 (ATCC 55989) [Gaddy JL, Clausen EC, Ko C-W: Microbial process for the preparation of acetic acid as well as solvent for its extraction from the fermentation broth. Documento de Patente US 6.368.819], *C. ragsdalei* P11T (ATCC BAA-622) [Huhnke RL, Lewis RS, Tanner RS: Isolation and Characterization of novel Clostridial Species. Documento de Solicitud de Patente Internacional WO 2008/028055], aislados relacionados tales como "*C. coskatii*" [Zahn *et al.* - Novel ethanogenic species *Clostridium coskatii* (Documento de Patente US 20110229947)] y "*Clostridium sp.*" (Tyurin *et al.*, 2012, J. Biotech Res. 4: 1-12), o cepas mutadas tales como *C. ljungdahlii* OTA-1 (Tirado-Acevedo O. Production of Bioethanol from Synthesis Gas Using *Clostridium ljungdahlii*. Tesis doctoral, North Carolina State University, 2010). Estas cepas forman un subgrupo dentro del grupo I de ARNr Clostridial, y su gen de ARNr 16S es más de un 99 % idéntico con un contenido bajo de GC similar de alrededor de un 30 %. Sin embargo, los experimentos de reasociación de ADN-ADN y de huella dactilar de ADN mostraron que estas cepas pertenecen a especies distintas [Huhnke RL, Lewis RS, Tanner RS: Isolation and Characterization of novel Clostridial Species. Documento de Solicitud de Patente Internacional WO 2008/028055]. Todas las especies de este grupo tienen una morfología y un tamaño similares (las células de crecimiento logarítmico están entre 0,5-0,7 x 3-5 mm), son mesófilicas (temperatura de crecimiento óptima entre 30-37 °C) y estrictamente anaerobias [Tanner RS, Miller LM, Yang D: *Clostridium ljungdahlii* sp. nov., an Acetogenic Species in Clostridial rRNA Homology Group I. Int J Syst Bacteriol 1993, 43: 232-236; Abrini J, Naveau H, Nyns E-J: *Clostridium autoethanogenum*, sp. nov., an anaerobic bacterium that produces ethanol from carbon monoxide. Arch Microbiol 1994, 4: 345-351; Huhnke RL, Lewis RS, Tanner RS: Isolation and Characterization of novel Clostridial Species. Documento de Solicitud de Patente Internacional WO 2008/028055]. Además, todas ellas comparten los mismos rasgos filogenéticos principales, tales como el mismo intervalo de pH (pH 4-7,5, con un pH inicial óptimo de 5,5-6), un fuerte crecimiento autótrofo en gases que contienen CO con tasas de crecimiento similares y un perfil metabólico similar con etanol y ácido acético como principal producto final de la fermentación, y pequeñas cantidades de 2,3-butanodiol y ácido láctico formadas bajo ciertas condiciones [Tanner RS, Miller LM, Yang D: *Clostridium ljungdahlii* sp. nov., an Acetogenic Species in Clostridial rRNA Homology Group I. Int J Syst Bacteriol 1993, 43: 232-236; Abrini J, Naveau H, Nyns E-J: *Clostridium autoethanogenum*, sp. nov., an anaerobic bacterium that produces ethanol from carbon monoxide. Arch Microbiol 1994, 4: 345-351; Huhnke RL, Lewis RS, Tanner RS: Isolation and Characterization of novel Clostridial Species. Documento de Solicitud de Patente Internacional WO 2008/028055]. También se observó producción de indol con las tres especies. Sin embargo, las especies se diferencian en la utilización del sustrato de diversos azúcares (por ejemplo, ramosa, arabinosa), ácidos (por ejemplo, gluconato, citrato), aminoácidos (por ejemplo, arginina, histidina) u otros sustratos (por ejemplo, betaína, butanol). Además, se ha descubierto que algunas de las especies eran auxótrofas a ciertas vitaminas (por ejemplo, tiamina, biotina), mientras que otras no lo eran.

En una realización, el microorganismo precursor es *Clostridium autoethanogenum* o *Clostridium ljungdahlii*. En una realización particular, el microorganismo es *Clostridium autoethanogenum* DSM23693. En otra realización particular, el microorganismo es *Clostridium ljungdahlii* DSM13528 (o ATCC55383).

65 La fermentación se puede llevar a cabo en cualquier biorreactor adecuado configurado para contacto gas/líquido en

el que el sustrato se puede poner en contacto con uno o más microorganismos, tal como un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), un reactor de células inmovilizadas, un reactor de gas, un reactor de columna de burbujas (BCR), un reactor de membrana, tal como un biorreactor de membrana de fibra hueca (HFMBR) o un reactor de lecho por goteo (TBR), un biorreactor de monolito o reactores de bucle. Además, en algunas realizaciones de la invención, el biorreactor puede comprender un primer reactor de crecimiento en el que se cultivan los microorganismos, y un segundo reactor de fermentación, al que se alimenta el caldo de fermentación del reactor de crecimiento y en el que se produce la mayoría del producto de fermentación (por ejemplo, etanol y acetato).

De acuerdo con diversas realizaciones de la invención, la fuente de carbono para la reacción de fermentación es un gas de síntesis obtenido a partir de la gasificación. El sustrato de gas de síntesis contendrá por lo general una proporción importante de CO, tal como al menos aproximadamente un 15 % a aproximadamente un 75 % de CO en volumen, de un 20 % a un 70 % de CO en volumen, de un 20 % a un 65 % de CO en volumen, de un 20 % a un 60 % de CO en volumen, y de un 20 % a un 55 % de CO en volumen. En realizaciones particulares, el sustrato comprende aproximadamente un 25 %, o aproximadamente un 30 %, o aproximadamente un 35 %, o aproximadamente un 40 %, o aproximadamente un 45 %, o aproximadamente un 50 % de CO, o aproximadamente un 55 % de CO, o aproximadamente un 60 % de CO en volumen. Los sustratos que tienen concentraciones más bajas de CO, tales como un 6 %, también pueden ser apropiados, en particular cuando también están presentes H₂ y CO₂. En realizaciones particulares, la presencia de hidrógeno da como resultado una eficacia global mejorada de la producción de alcohol. El sustrato gaseoso también puede contener cierta cantidad de CO₂, por ejemplo, tal como de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 80 % de CO₂ en volumen, o de un 1 % a aproximadamente un 30 % de CO₂ en volumen.

De acuerdo con realizaciones particulares de la invención, el contenido de CO y/o el contenido de H₂ de la corriente de sustrato reformada se puede enriquecer antes de hacer pasar la corriente al biorreactor. Por ejemplo, el hidrógeno se puede enriquecer utilizando tecnologías bien conocidas en la técnica, tales como adsorción por cambio de presión, separación criogénica y separación por membrana. De manera similar, el CO se puede enriquecer utilizando tecnologías bien conocidas en la técnica, tales como lavado con cobre y amonio, separación criogénica, la tecnología COSORB™ (adsorción en dicloruro de aluminio cuproso en tolueno), adsorción por oscilación de vacío y separación por membrana. Otros métodos utilizados en la separación y el enriquecimiento de gases se detallan en el documento de Patente PCT/NZ2008/000275 (WO 2009/058028).

Por lo general, el monóxido de carbono se añadirá a la reacción de fermentación en estado gaseoso. Sin embargo, los métodos de la invención no se limitan a la adición del sustrato en este estado. Por ejemplo, el monóxido de carbono se puede proporcionar en un líquido. Por ejemplo, un líquido puede estar saturado con un gas que contiene monóxido de carbono y ese líquido se añade al biorreactor. Esto se puede lograr utilizando la metodología estándar. A modo de ejemplo, se podría utilizar un generador de dispersión de microburbujas (Hensirisak *et al.*, Scale-up of microbubble dispersion generator for aerobic fermentation; Applied Biochemistry and Biotechnology volumen 101, número 3 / octubre, 2002) para este fin.

Se ha de entender que para que se produzca la fermentación de bacterias y de CO a alcohol, además del gas de sustrato que contiene CO, será necesario suministrar un medio nutritivo líquido adecuado al biorreactor. Un medio nutriente contendrá vitaminas y minerales suficientes para permitir el crecimiento del microorganismo utilizado. Los medios anaerobios adecuados para la fermentación de etanol usando CO como única fuente de carbono se conocen en la técnica. Por ejemplo, los medios adecuados se describen en los documentos de Patente US 5.173.429 y 5.593.886 y en los documentos de Patente WO 02/08438, WO2007/117157, WO2008/115080, WO2009/022925, WO2009/058028, WO2009/064200, WO2009/064201, WO2009/113878 y WO2009/151342 a los que se ha hecho referencia anteriormente. También se describe un medio novedoso que ha aumentado la eficacia en el sustento del crecimiento de los microorganismos y/o la producción de alcohol en el proceso de fermentación. Este medio se describirá con más detalle posteriormente en el presente documento.

La fermentación se debe llevar a cabo de manera deseable en condiciones apropiadas para que se produzca la fermentación deseada (por ejemplo, de CO a etanol). Las condiciones de reacción que se deben considerar incluyen presión, temperatura, caudal de gas, caudal de líquido, pH del medio, potencial redox del medio, tasa de agitación (si se utiliza un reactor de tanque agitado continuo), nivel de inóculo, concentraciones máximas de sustrato de gas para garantizar que el CO de la fase líquida no se vuelve limitante y concentraciones máximas de producto para evitar la inhibición del producto. Las condiciones adecuadas se describen en los documentos de Patente WO02/08438, WO2007/117157, WO2008/115080, WO2009/022925, WO2009/058028, WO2009/064200, WO2009/064201, WO2009/113878 y WO2009/151342.

Las condiciones de reacción óptimas dependerán en parte del microorganismo particular utilizado. Sin embargo, en general, se prefiere que la fermentación se lleve a cabo a una presión mayor que la presión ambiente. El funcionamiento a presiones aumentadas permite un aumento significativo en la tasa de transferencia de CO de la fase gaseosa a la fase líquida, donde el microorganismo puede captarlo como fuente de carbono para la producción de etanol. Esto, a su vez, significa que el tiempo de retención (definido como el volumen de líquido en el biorreactor dividido por el caudal de gas de entrada) se puede reducir cuando los biorreactores se mantienen a una presión elevada en lugar de la presión atmosférica.

Los beneficios de llevar a cabo una fermentación de gas a etanol a presiones elevadas también se han descrito en otra parte. Por ejemplo, el documento de Patente WO 02/08438 describe fermentaciones de gas a etanol llevadas a cabo a presiones de 30 psig (310000 Pa) y 75 psig (620000 Pa), lo que da productividades de etanol de 150 g/l/día y 369 g/l/día, respectivamente. Sin embargo, se ha descubierto que fermentaciones a modo de ejemplo llevadas a cabo con medios y composiciones de gases de entrada similares a presión atmosférica producen entre 10 y 20 veces menos de etanol por litro por día.

También es deseable que la velocidad de introducción del sustrato gaseoso que contiene CO y H₂ sea tal que asegure que la concentración de CO en la fase líquida no se vuelva limitante. Esto se debe a que una consecuencia de las condiciones de limitación de CO puede ser que el cultivo consuma producto de etanol.

Los productos de fermentación, tales como etanol, o las corrientes mixtas que contienen más de un producto de fermentación, se pueden recuperar del caldo de fermentación mediante métodos conocidos en la técnica, tales como destilación fraccionada o evaporación, pervaporación, arrastre de gases y fermentación extractiva, incluyendo, por ejemplo, extracción líquido-líquido. Los productos también se pueden difundir o secretar en medios, de los que se pueden extraer por separación de fase.

En ciertas realizaciones preferentes de la invención, se recuperan uno o más productos del caldo de fermentación por retirada de forma continua de una parte del caldo del biorreactor, separación de las células microbianas del caldo (de forma conveniente mediante filtración), y recuperación de uno o más productos del caldo. Los alcoholes se pueden recuperar de forma conveniente, por ejemplo, por destilación. La acetona se puede recuperar, por ejemplo, por destilación. Cualquier ácido producido se puede recuperar, por ejemplo, por adsorción en carbón activado. Las células microbianas separadas se devuelven preferentemente al biorreactor de fermentación. El permeado exento de células que queda después de que se haya eliminado cualquier alcohol y ácido también se devuelve preferentemente al biorreactor de fermentación. Se pueden añadir nutrientes adicionales (tales como vitaminas B) al permeado exento de células para reponer el medio nutriente antes de devolverlo al biorreactor.

Además, si el pH del caldo se ajustó como se ha descrito anteriormente para mejorar la adsorción de ácido acético al carbón activado, el pH se debe reajustar a un pH similar al del caldo en el biorreactor de fermentación, antes de devolverlo al biorreactor.

Recuperación de producto

A continuación, los productos de la reacción de fermentación se pueden recuperar usando métodos conocidos. Los métodos a modo de ejemplo incluyen los que se describen en los documentos de patente WO2007/117157, WO2008/115080, WO2009/022925, US 6.340.581, US 6.136.577, US 5.593.886, US 5.807.722 y US 5.821.111. Sin embargo, brevemente y a modo de ejemplo, solo se puede recuperar el etanol del caldo de fermentación mediante métodos tales como destilación fraccionada o evaporación y fermentación extractiva.

La destilación de etanol a partir de un caldo de fermentación produce una mezcla azeotrópica de etanol y agua (es decir, un 95 % de etanol y un 5 % de agua). El etanol anhidro se puede obtener posteriormente mediante el uso de tecnología de deshidratación de etanol con tamices moleculares, que también se conoce bien en la técnica.

Los procedimientos de fermentación extractiva implican el uso de un disolvente miscible en agua que presenta un bajo riesgo de toxicidad para el organismo de fermentación, para recuperar el etanol del caldo de fermentación diluido. Por ejemplo, el alcohol oleílico es un disolvente que se puede usar en este tipo de proceso de extracción. El alcohol oleílico se introduce de forma continua en un fermentador, tras lo cual este disolvente asciende formando una capa en la parte superior del fermentador que se extrae y alimenta de forma continua a través de una centrifuga. El agua y las células se separan fácilmente del alcohol oleílico y se devuelven al fermentador mientras que el disolvente cargado de etanol se alimenta a una unidad de vaporización instantánea. La mayor parte del etanol se vaporiza y se condensa, mientras que el alcohol oleílico no es volátil y se recupera para su reutilización en la fermentación.

El acetato, que se produce como producto secundario en la reacción de fermentación, también se puede recuperar del caldo de fermentación utilizando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede usar un sistema de adsorción que involucre un filtro de carbón activado. En este caso, es preferente que las células microbianas se eliminen en primer lugar del caldo de fermentación utilizando una unidad de separación adecuada. Se conocen en la técnica numerosos métodos basados en filtración para generar un caldo de fermentación sin células para la recuperación del producto. El permeado que contiene etanol y acetato exento de células se hace pasar a continuación a través de una columna que contiene carbón activado para adsorber el acetato. El acetato en forma ácida (ácido acético) en lugar de la forma de sal (acetato) se absorbe con más facilidad por el carbón activado. Por lo tanto, es preferente que el pH del caldo de fermentación se reduzca a menos de aproximadamente 3 antes de pasar a través de la columna de carbón activado, para convertir la mayoría del acetato a la forma de ácido acético.

El ácido acético adsorbido en el carbón activado se puede recuperar por elución utilizando métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede usar etanol para eluir el acetato unido. En ciertas realizaciones, el etanol producido

por el propio proceso de fermentación se puede usar para eluir el acetato. Debido a que el punto de ebullición del etanol es de 78,8 °C y el del ácido acético es de 107 °C, el etanol y el acetato se pueden separar con facilidad el uno del otro utilizando un método basado en la volatilidad, tal como destilación.

5 También se conocen en la técnica otros métodos para recuperar acetato de un caldo de fermentación y se pueden usar en los procesos de la presente invención. Por ejemplo, los documentos de Patente US 6.368.819 y 6.753.170 describen un sistema de solvente y codisolvente que se puede usar para la extracción de ácido acético de los caldos de fermentación. Al igual que en el ejemplo del sistema basado en alcohol oleílico que se ha descrito para la fermentación extractiva de etanol, los sistemas que se describen en los documentos de Patente US 6.368.819 y
10 6.753.170 describen un disolvente/codisolvente inmiscible en agua que se puede mezclar con el caldo de fermentación en presencia o ausencia de los microorganismos fermentados con el fin de extraer el producto de ácido acético. El disolvente/codisolvente que contiene el producto de ácido acético se separa a continuación del caldo por destilación. A continuación se puede usar una segunda etapa de destilación para purificar el ácido acético del sistema de solvente/codisolvente.

15 Los productos de la reacción de fermentación (por ejemplo, etanol y acetato) se pueden recuperar del caldo de fermentación por retirada de forma continua de una parte del caldo del biorreactor de fermentación, separación de las células microbianas del caldo (de forma conveniente mediante filtración) y recuperación de uno o más productos del caldo de forma simultánea o secuencial. En el caso del etanol, se puede recuperar de forma conveniente por
20 destilación, y el acetato se puede recuperar por adsorción en carbón activado, utilizando los métodos que se han descrito anteriormente. Las células microbianas separadas se devuelven preferentemente al biorreactor de fermentación. El permeado exento de células que queda después de haber eliminado el etanol y el acetato también se devuelve preferentemente al biorreactor de fermentación. Se pueden agregar nutrientes adicionales (tales como vitaminas B) al permeado exento de células para reponer el medio nutriente antes de devolverlo al biorreactor.
25 Además, si el pH del caldo se ajustó como se ha descrito anteriormente para mejorar la adsorción de ácido acético al carbón activado, el pH se debe reajustar a un pH similar al del caldo en el biorreactor de fermentación, antes de que se devuelva al biorreactor.

General

30 Aunque la invención se describe ampliamente por referencia a cualquier tipo de corriente que se puede mover a través o alrededor del sistema o sistemas mediante cualquier medio de transferencia conocido, en ciertas realizaciones, las corrientes de biogás y de sustrato reformadas y/o combinadas son gaseosas. Los expertos en la materia entenderán que las etapas particulares se pueden acoplar mediante medios de conducto adecuados o
35 similares, configurables para recibir o hacer pasar corrientes a través de un sistema. Se puede proporcionar una bomba o compresor para facilitar el suministro de las corrientes a etapas particulares. Además, se puede usar un compresor para aumentar la presión del gas suministrado a una o más etapas, por ejemplo, el biorreactor. Como se ha discutido anteriormente en el presente documento, la presión de los gases dentro de un biorreactor puede afectar a la eficacia de la reacción de fermentación llevada a cabo en el mismo. Por lo tanto, la presión se puede ajustar
40 para mejorar la eficacia de la fermentación. Las presiones adecuadas para reacciones comunes se conocen en la técnica.

Además, los procesos de la invención pueden incluir opcionalmente medios para regular y/o controlar otros parámetros para mejorar la eficiencia global del proceso. Por ejemplo, las realizaciones particulares pueden incluir
45 medios de determinación para monitorizar la composición de la corriente o corrientes de sustrato y/o de escape. Además, las realizaciones particulares pueden incluir un medio para controlar el suministro de la corriente o corrientes de sustrato a etapas o elementos particulares dentro de un sistema particular si los medios de determinación determinan que la corriente tiene una composición adecuada para una etapa particular. Por ejemplo, en los casos en los que una corriente de sustrato gaseoso contiene niveles bajos de CO o niveles altos de O₂ que pueden ser perjudiciales para una reacción de fermentación, la corriente de sustrato se puede desviar del
50 biorreactor. El sistema puede incluir medios para monitorizar y controlar el destino de una corriente de sustrato y/o la tasa de flujo, de un modo tal que se pueda entregar un flujo con una composición deseada o adecuada a una etapa particular.

55 Además, puede ser necesario calentar o enfriar componentes del sistema o una corriente o corrientes de sustrato particulares antes o durante una o más etapas del proceso. En tales casos, se pueden usar medios de calentamiento o enfriamiento conocidos.

Los sistemas se describen en las Figuras adjuntas.

60 La Figura 1 muestra un sistema y un método para la producción de uno o más productos, incluyendo el sistema;

65 a. una zona **100** de pirólisis en la que se hace reaccionar una materia prima de biomasa en condiciones de pirólisis para producir un sustrato gaseoso y al menos un producto de pirólisis, seleccionado entre el grupo que consiste en pirólisis y carbón vegetal.

b. un biorreactor **106** adaptado para recibir el sustrato gaseoso de la zona de pirólisis a través de un conducto

102. El biorreactor **106** contiene un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico en un caldo de medio nutriente líquido. El biorreactor se opera en condiciones de fermentación para producir al menos un producto de fermentación y una corriente de gas de salida que comprende H₂. El al menos un producto de fermentación se elimina del reactor a través de un conducto **108** de producto.

5 **c.** la corriente de salida se hace pasar desde el biorreactor a través de un conducto de gas a una zona **112** de separación de gas, donde una parte del hidrógeno de la corriente de gas de salida se separa y se hace pasar a través de un conducto **114** a una zona **116** de hidrogenación.

10 **d.** La zona **116** de hidrogenación está adaptada para recibir una corriente de hidrógeno de la zona de separación de gas y el aceite de pirólisis de la zona de pirólisis a través de un conducto **104**. El aceite de pirólisis y el hidrógeno se hacen reaccionar en condiciones de hidrogenación para producir un producto de hidrocarburo que tiene entre 6 y 20 carbonos.

La Figura 2 muestra la producción de uno o más productos mediante la fermentación de un sustrato gaseoso producido por licuefacción de biomasa. La materia prima de biomasa pasa a una zona **200** de torrefacción en la que la zona de torrefacción opera en condiciones para producir una biomasa torrefacta y una corriente **204** de gas de torrefacción. La biomasa torrefacta se hace pasar a una zona **202** de pirólisis. La biomasa torrefacta reacciona en condiciones de pirólisis para producir una corriente **206** de gas de pirólisis, aceite de pirólisis y carbón vegetal. Al menos una parte de la corriente de gas **204** de torrefacción y la corriente **206** de gas de pirólisis se hace pasar a un biorreactor **210**.

20 Al menos una parte del aceite de pirólisis y/o el carbón vegetal se puede hacer pasar opcionalmente a una zona **208** de gasificación donde se gasifican para producir un sustrato de gasificación que comprende CO. El sustrato de gasificación se puede hacer pasar al biorreactor **210**. El biorreactor **210** contiene un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico en un caldo de medio nutriente líquido. El biorreactor se opera en condiciones de fermentación para producir al menos un producto de fermentación y una corriente de gas de salida que comprende H₂. La corriente de salida se hace pasar a una zona de separación de gas **212** donde el hidrógeno se separa de la corriente de gas para producir una corriente de hidrógeno enriquecida. La corriente de hidrógeno enriquecida se hace pasar a una zona **214** de hidrogenación. La zona **214** de hidrogenación está adaptada para recibir el aceite de pirólisis de la zona **206** de pirólisis y la corriente de hidrógeno enriquecida. El aceite de pirólisis y la corriente de hidrógeno se hacen reaccionar en condiciones de hidrogenación para producir un hidrocarburo que tiene entre 6 y 20 carbonos.

35 En la presente memoria descriptiva y cualquier reivindicación que sigue a continuación, a menos que el contexto lo requiera de otro modo, las palabras "comprende", "comprender" y similares, se deben interpretar en un sentido inclusive en lugar de un sentido exclusive, es decir, en el sentido de "incluyendo, pero no limitado a".

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir al menos un producto a partir de un sustrato gaseoso, comprendiendo el método:

5 (I)

(a) convertir al menos una parte de una materia prima de biomasa en un sustrato gaseoso que comprende CO mediante pirólisis o torrefacción, llevándose a cabo el proceso en una zona de licuefacción;

10 (b) hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico, y fermentar de forma anaerobia al menos una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación y una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa;

(c) separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos; y

15 (d) hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de licuefacción; o

(II)

(a) hacer pasar una materia prima de biomasa a una zona de pirólisis, operada en condiciones para producir un sustrato gaseoso que comprende CO, CO₂ y H₂, y al menos un producto de pirólisis, seleccionado entre aceite y carbón vegetal;

20 (b) hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico, y fermentar de forma anaerobia al menos una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación, una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa y una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno;

25 (c) separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos; y

(d) hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de pirólisis; o

(III)

30 (a) hacer pasar una materia prima de biomasa a una zona de torrefacción para producir una biomasa torrefacta;

(b) hacer pasar la biomasa torrefacta a una zona de pirólisis para producir un sustrato gaseoso que comprende CO, aceite de pirólisis y carbón vegetal;

35 (c) hacer pasar al menos una parte del sustrato gaseoso a un biorreactor que comprende un cultivo de al menos un microorganismo acetogénico carboxidotrófico seleccionado entre el grupo que consiste en *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium ragsdalei* y *Clostridium coskatii*, y fermentar de forma anaerobia una parte del sustrato gaseoso para producir al menos un producto de fermentación, una corriente de residuos que comprende una segunda biomasa y una corriente de gas de salida que comprende hidrógeno;

40 (d) separar al menos una parte de la segunda biomasa de la corriente de residuos;

(e) hacer pasar la corriente de gas de salida a una zona de separación operada en condiciones para proporcionar una corriente rica en hidrógeno;

(f) hacer pasar una parte de la segunda biomasa a la zona de torrefacción; y

45 (g) hacer pasar el aceite de pirólisis y la corriente rica en hidrógeno a una zona de hidrogenación operada en condiciones para producir un producto hidrogenado que tiene de 6 a 20 carbonos.

2. El método de la reivindicación 1, que es la Alternativa (I).

3. El método de la reivindicación 2, en el que el sustrato gaseoso comprende además CO₂ y H₂.

50 4. El método de la reivindicación 3 en el que la pirólisis o la torrefacción produce al menos un producto no gaseoso que se gasifica para producir una corriente de gas de síntesis que comprende CO.

55 5. El método de la reivindicación 4 en el que al menos una parte de la corriente de gas de síntesis se hace pasar al biorreactor.

6. El método de la reivindicación 2 en el que el al menos un producto de fermentación se selecciona entre etanol, ácido acético y 2,3-butanodiol.

60 7. El método de la reivindicación 1, que es la Alternativa (II).

8. El método de la reivindicación 7 en el que la corriente de gas de salida se hace pasar a una zona de separación operada en condiciones para proporcionar una corriente rica en hidrógeno.

65 9. El método de la reivindicación 8 donde el producto de pirólisis es aceite de pirólisis y la corriente rica en hidrógeno y el aceite de pirólisis se hacen pasar a una zona de hidrogenación operada en condiciones para producir un

producto hidrogenado.

10. El método de la reivindicación 9 en el que el producto hidrogenado es un hidrocarburo que tiene de 6 a 20 carbonos.
- 5 11. El método de la reivindicación 7 que comprende además hacer pasar el sustrato gaseoso de la zona de pirólisis a una zona de separación operada en condiciones para proporcionar una corriente rica en CO₂ y un sustrato gaseoso de CO y H₂ enriquecido y hacer pasar el sustrato gaseoso enriquecido al biorreactor.
- 10 12. El método de la reivindicación 11 donde el producto de pirólisis es carbón vegetal y el carbón vegetal y la corriente rica en CO₂ se hacen pasar a una zona de reacción para producir una segunda corriente de sustrato que comprende CO, y se hace pasar la segunda corriente de sustrato al biorreactor.
- 15 13. El método de la reivindicación 7, que comprende además antes de hacer pasar la materia prima de biomasa a la zona de pirólisis, hacer pasar en primer lugar la materia prima de biomasa a una zona de torrefacción.
14. El método de la reivindicación 1, que es la Alternativa (III).
- 20 15. El método de la reivindicación 14 en el que el proceso de torrefacción produce una corriente de producto secundario gaseosa que comprende CO, y al menos una parte de la corriente de producto secundario gaseosa se hace pasar al biorreactor; o
en el que el carbón vegetal se hace pasar a una zona de gasificación y se gasifica para producir un segundo sustrato gaseoso que comprende CO, y se hace pasar el segundo sustrato gaseoso al biorreactor.

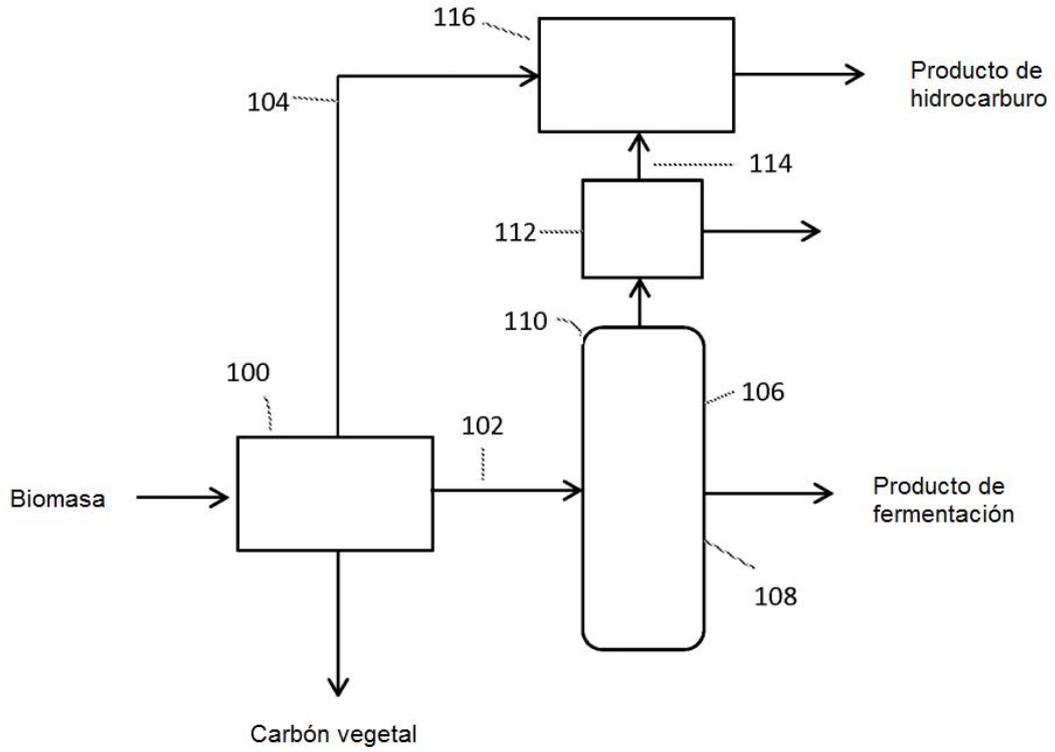


FIG. 1

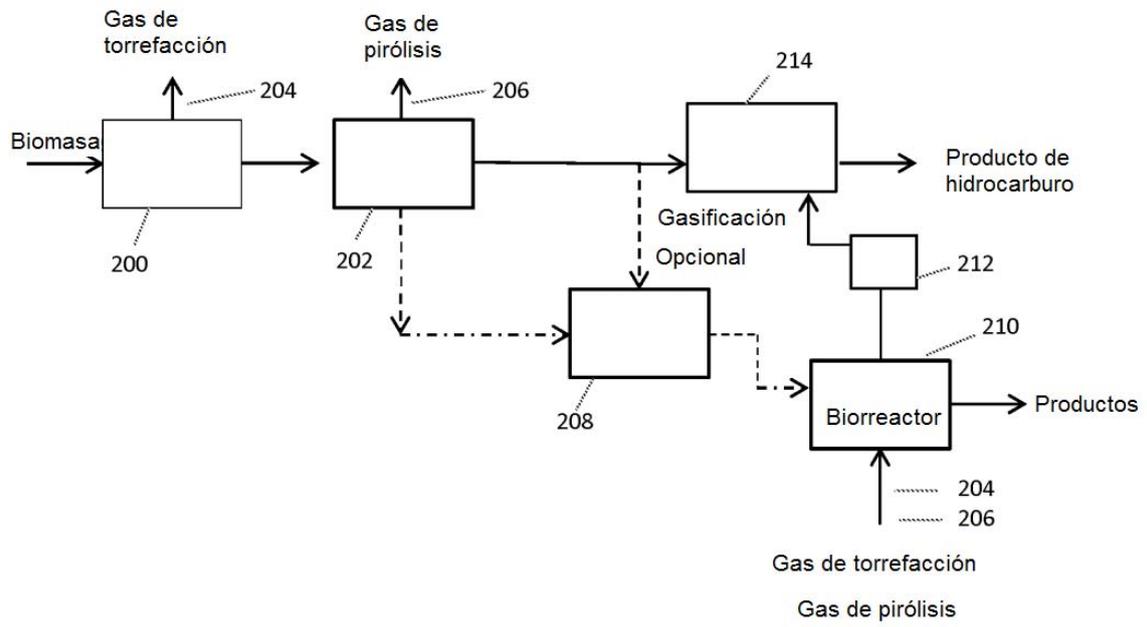


FIG. 2