

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 778**

51 Int. Cl.:

C12P 7/06 (2006.01)

C12P 7/16 (2006.01)

C12P 7/52 (2006.01)

C12P 7/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2015 PCT/US2015/059637**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16073968**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2015 E 15856805 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3215625**

54 Título: **Proceso para la conversión anaeróbica, ácida, de hidrógeno y óxidos de carbono a compuestos orgánicos oxigenados**

30 Prioridad:

07.11.2014 US 201414536413

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

06.02.2020

73 Titular/es:

**SYNATA BIO, INC. (100.0%)
4575 Weaver Parkway, Suite 100
Warrenville, IL 60555, US**

72 Inventor/es:

**TSAI, SHIH-PERNG;
HICKEY, ROBERT;
DU, JIANXIN;
DU, JIAN y
SCHUMACHER, JOSHUA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 740 778 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

Proceso para la conversión anaeróbica, ácida, de hidrógeno y óxidos de carbono a compuestos orgánicos oxigenados

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a procesos para la bioconversión anaeróbica de hidrógeno y de óxidos de carbono a un compuesto orgánico oxigenado en donde se usa una solución acuosa básica usada para controlar el pH del mensturo de fermentación para recuperar y reciclar el sulfuro de hidrógeno del gas de escape de la bioconversión.

10

Antecedentes

15 Las fermentaciones anaeróbicas de hidrógeno y monóxido de carbono implican el contacto de una alimentación que contiene un sustrato gaseoso con un mensturo de fermentación acuoso que contiene microorganismos capaces de generar compuestos orgánicos oxigenados, tal como etanol, ácido acético, propanol y n-butanol. La bioconversión del monóxido de carbono da como resultado la producción de compuestos orgánicos oxigenados y dióxido de carbono. La conversión de hidrógeno implica el consumo de hidrógeno y dióxido de carbono y esta conversión a veces se menciona como la conversión H_2/CO_2 o, como se usa en la presente descripción, la conversión de hidrógeno.

20 El azufre es una necesidad nutricional clave de los microorganismos anaeróbicos usados en estas fermentaciones para producir compuestos orgánicos oxigenados. Las fuentes de azufre orgánico, tal como la cisteína, se han usado para proporcionar el azufre nutricional. Estas fuentes de azufre orgánico son costosas y se han buscado fuentes alternativas de azufre para satisfacer esta necesidad nutricional. Las fuentes menos costosas de azufre incluyen, pero no se limitan a sulfuro de hidrógeno y aniones de sulfito, bisulfito, tiosulfato y metabisulfito. Sin embargo, el mensturo acuoso típico para la bioconversión de monóxido de carbono y de hidrógeno y dióxido de carbono es ácido. En consecuencia, el equilibrio para el sulfuro de hidrógeno, que proporciona el anión sulfhidrilo que se cree es usado por los microorganismos, favorece fuertemente al sulfuro de hidrógeno gaseoso en oposición al anión sulfhidrilo y el sulfuro de hidrógeno gaseoso sale rápidamente del mensturo acuoso.

25 30 Para mantener el nutriente de azufre disponible en vista del desprendimiento del sulfuro de hidrógeno del mensturo acuoso, el nutriente de azufre se agrega típicamente en una cantidad mucho mayor que la requerida metabólicamente. Esta sobredosis aumenta los costos operativos debido a la cantidad de azufre nutriente que se requiere a ser suministrado. Además, el gas de escape contiene sulfuro de hidrógeno en concentraciones problemáticas. Por lo tanto, es posible que se requieran ajustes para eliminar o reducir la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas de escape para permitir el uso o la eliminación del gas de escape y para atenuar las propiedades corrosivas del gas de escape.

35 40 Por consiguiente, se buscan procesos para la conversión anaeróbica de monóxido de carbono y de hidrógeno y dióxido de carbono en compuestos orgánicos oxigenados que pueden reducir la cantidad de nutriente de azufre requerido para ser suministrado al mensturo acuoso y atenuar la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas de escape.

El documento de patente WO 2014/149123 A1 describe un proceso continuo para la bioconversión anaeróbica de un sustrato de gas que comprende monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono en un mensturo acuoso que contiene microorganismos adecuados para convertir dicho sustrato en un compuesto orgánico oxigenado que comprende:

- 45 a. poner en contacto de forma continua dicho sustrato de gas con dicho mensturo acuoso en condiciones ácidas, de fermentación anaeróbica, incluyendo la presencia de un nutriente de azufre al sustrato de gas bioconvertido en un compuesto orgánico oxigenado y proporcionar un mensturo que contiene un compuesto orgánico oxigenado y una fase gaseosa agotada que contiene sulfuro de hidrógeno,
- 50 b. introducir en dicho mensturo acuoso una solución acuosa que comprende tiosulfato,
- c. extraer continua o intermitentemente una porción de dicho mensturo para la recuperación de dicho compuesto orgánico oxigenado, dicha extracción es suficiente para mantener el compuesto orgánico oxigenado en dicho mensturo por debajo de una concentración que afecta indebidamente a los microorganismos,
- 55 d. reextraer continuamente la fase de gas agotada de dicho mensturo acuoso, y
- e. poner en contacto de forma continua al menos una porción de la fase gaseosa agotada extraída de dicho mensturo acuoso con al menos una porción de una solución acuosa que comprende sulfito para reducir la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase gaseosa agotada y producir la solución acuosa que comprende el tiosulfato de la etapa b.

Además, el documento de patente CN 101 306 801 A describe un proceso para la bioconversión anaeróbica de un sustrato en un mensturo acuoso que contiene microorganismos adecuados para convertir dicho sustrato en biogas que comprende:

- 60 a. extraer el biogas de dicho mensturo acuoso, y
- b. poner en contacto el biogas extraído de dicho mensturo acuoso con una solución acuosa básica para reducir la concentración de sulfuro de hidrógeno en el biogás, por lo que la solución acuosa básica contiene anión sulfhidrilo.

65

Resumen

Mediante esta invención, se proporcionan procesos para la bioconversión de gas de síntesis a un compuesto orgánico oxigenado que usa eficientemente un nutriente de azufre. De acuerdo con los procesos de esta invención, se usa una corriente acuosa básica que se requiere para mantener el pH del mensturo de fermentación para la bioconversión, para recuperar el sulfuro de hidrógeno del gas de escape de la bioconversión. Por lo tanto, los procesos son particularmente ventajosos para unidades de escala comercial donde los costos de producción globales son importantes. Al recuperar el sulfuro de hidrógeno del gas de escape para reciclar al mensturo de fermentación, se puede reducir la cantidad de nutriente de azufre fresco requerido para ser suministrado. Además, la concentración de sulfuro de hidrógeno del gas de escape puede reducirse, si se desea, a niveles donde el gas de escape se puede quemar sin necesidad de una eliminación adicional de azufre para cumplir con las regulaciones ambientales.

Dado que el sulfuro de hidrógeno se recupera y se recicla, se producen ventajas adicionales. Por ejemplo, las presiones parciales más altas de sulfuro de hidrógeno se pueden mantener económicamente, aumentando así la concentración del anión sulfhidrilo en el mensturo de fermentación. El mensturo de fermentación de menor pH, que puede ser más favorable a la bioconversión pero que reduce la concentración del anión sulfhidrilo en el mensturo, puede ser más atractivo económicamente. Además, aunque se puede usar cualquier nutriente de azufre fresco adecuado, la capacidad de recuperar y reciclar el sulfuro de hidrógeno permite el uso de sulfuro de hidrógeno o compuestos que generan fácilmente sulfuro de hidrógeno cuando se introducen en el mensturo de fermentación en oposición a los nutrientes de azufre más costosos como la cisteína.

En un aspecto amplio, esta invención se refiere a procesos continuos para la bioconversión anaeróbica de un sustrato de gas que comprende monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono en un mensturo acuoso que contiene microorganismos adecuados para convertir dicho sustrato en un compuesto orgánico oxigenado, los procesos comprenden:

- a. poner en contacto de forma continua dicho sustrato de gas con dicho mensturo acuoso en condiciones ácidas, de fermentación anaeróbica, incluyendo la presencia de un nutriente de azufre al sustrato de gas bioconvertido en un compuesto orgánico oxigenado y proporcionar un mensturo que contiene un compuesto orgánico oxigenado y una fase gaseosa agotada que contiene sulfuro de hidrógeno;
- b. introducir continua o intermitentemente en dicho mensturo acuoso una solución acuosa básica en una cantidad suficiente para mantener el mensturo acuoso por encima de un pH que afecta adversamente a los microorganismos, preferentemente por encima de un pH de aproximadamente 4, es decir, por encima de un pH de aproximadamente 4,5;
- c. extraer continua o intermitentemente una porción de dicho mensturo para la recuperación de dicho compuesto orgánico oxigenado, dicha extracción es suficiente para mantener el compuesto orgánico oxigenado en dicho mensturo por debajo de una concentración que afecta indebidamente a los microorganismos;
- d. extraer continuamente la fase de gas agotada de dicho mensturo acuoso; y
- e. poner en contacto de forma continua al menos una porción, preferentemente sustancialmente toda, la fase gaseosa agotada extraída de dicho mensturo acuoso con al menos una porción de la solución acuosa básica antes de su introducción en dicho mensturo acuoso en la etapa (b) para reducir la concentración de sulfuro de hidrógeno en la fase gaseosa agotada, por lo que la solución acuosa básica contiene anión sulfhidrilo.

Desde el punto de vista económico, aunque se puede usar cualquier base orgánica o inorgánica, la solución acuosa básica comprende una solución cáustica, es decir, que contiene uno o más de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y óxido de calcio. A menudo, el pH de la solución acuosa básica, en contacto con la fase gaseosa agotada, está en el intervalo de 7,5 a aproximadamente 14, preferentemente, de aproximadamente 8,0 a 9. La solución acuosa básica se puede obtener de cualquier fuente adecuada. Generalmente, la solución acuosa básica se obtiene como una solución acuosa o se formula en el sitio a partir de una base acuosa sólida o concentrada obtenida. La solución acuosa básica puede prepararse o diluirse con uno o más de agua de reposición para la fermentación o el agua que se puede obtener del proceso, como el mensturo de fermentación acuoso extraído o los residuos de reacción donde la recuperación del compuesto orgánico oxigenado es por destilación.

Una solución acuosa básica también puede eliminar otros gases ácidos, tal como el dióxido de carbono, de la fase gaseosa agotada. En algún caso, por ejemplo, aquellos en los que el sustrato es rico en hidrógeno, el dióxido de carbono recuperado se puede usar para la conversión de hidrógeno/dióxido de carbono en un compuesto orgánico oxigenado. Cuando el sustrato es pobre en hidrógeno, el dióxido de carbono reciclado es de poco beneficio. En estos casos, puede desearse usar una solución acuosa básica que esté cargada con aniones carbonato y bicarbonato de manera que se atenúe la absorción del dióxido de carbono.

En algunos procesos preferidos, la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas agotado después de la etapa (e) (en lo adelante referido como gas agotado de sustrato tratado) es menor que aproximadamente 150, digamos, menor que 100, y frecuentemente entre aproximadamente 1 y 100 ppm por volumen.

Breve descripción de los dibujos

65

La Figura 1 es una representación esquemática de un aparato que puede usarse en la práctica de los procesos de esta invención.

Discusión detallada

Definiciones

Como se usa en la presente descripción, los siguientes términos tienen los significados que se exponen a continuación, a menos que se indique lo contrario o que no estén claros en el contexto de su uso.

El uso de los términos "un" y "unos" pretende incluir uno o más de los elementos descritos.

Compuesto orgánico oxigenado significa uno o más compuestos orgánicos que contienen de dos a seis átomos de carbono seleccionados del grupo de sales y ácidos carboxílicos alifáticos, alcanoles y sales de alcóxido y aldehídos. A menudo, el compuesto orgánico oxigenado es una mezcla de compuestos orgánicos producidos por los microorganismos contenidos en el menstuo acuoso.

Un conjunto de biorreactor es un conjunto de uno o más recipientes adecuados para contener el menstuo acuoso y los microorganismos para la bioconversión y puede contener equipo asociado como inyectores, bucles de reciclaje, agitadores y similares.

Biomasa significa material biológico vivo o plantas y animales recientemente vivos y contiene al menos hidrógeno, oxígeno y carbono. La biomasa típicamente también contiene nitrógeno, fósforo, azufre, sodio y potasio. La composición química de la biomasa puede variar de una fuente a otra e incluso dentro de una fuente. Las fuentes de biomasa incluyen, pero no se limitan a, plantas cosechadas tales como madera, recortes de césped y desechos de jardín, pasto varilla, maíz (incluyendo rastrojo de maíz), cáñamo, sorgo, caña de azúcar (incluyendo bagas) y similares; y residuos como la basura y los desechos municipales. La biomasa no incluye combustibles fósiles tales como carbón, gas natural y petróleo.

La relación electrón/carbono se calcula como el cociente de la cantidad de dos veces la suma de las concentraciones molares de monóxido de carbono e hidrógeno dividida por la cantidad de la suma de las concentraciones molares de monóxido de carbono y dióxido de carbono:

$$e^-/C = 2([CO] + [H_2]) / ([CO] + [CO_2]).$$

La abreviatura ppm significa partes por millón. A menos que se indique lo contrario o que quede claro en el contexto, ppm es en una base de masa (ppm (masa)) para sólidos en un medio líquido y en una base de volumen (ppmv) en gases en base a la temperatura y presión del gas.

Los materiales carbonosos fósiles, o combustibles fósiles, incluyen, entre otros, gas natural; petróleo, incluidas las corrientes carbonosas de la refinación u otro procesamiento de petróleo, incluyendo, pero sin limitarse a, coque de petróleo; y lignito y carbón.

El menstuo acuoso, o menstuo de fermentación acuoso, significa una fase acuosa líquida que puede contener compuestos disueltos que incluyen, entre otros, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Intermitentemente significa de vez en cuando y puede estar en intervalos de tiempo regulares o irregulares.

Una concentración del compuesto orgánico oxigenado por debajo de la que afecta indebidamente la velocidad de crecimiento del cultivo de microorganismos dependerá del tipo de microorganismo y del compuesto orgánico oxigenado. Un efecto indebidamente adverso en la tasa de crecimiento significa que se observa una disminución significativa, generalmente de al menos un 20 por ciento, en la tasa de crecimiento de los microorganismos en comparación con la tasa de crecimiento observada en un menstuo acuoso que tiene aproximadamente 1,0 gramos por litro de compuesto orgánico oxigenado en este, todos los demás parámetros son sustancialmente iguales.

El biorreactor de tanque profundo es un biorreactor que tiene una profundidad de al menos aproximadamente 10 metros y se puede operar para proporcionar una composición de sustrato sustancial no uniforme sobre la profundidad del menstuo acuoso contenido en el biorreactor. El término biorreactor de columna de burbuja, como se usa en la presente descripción, se refiere a un biorreactor de columna de burbuja de tanque profundo, a menos que se indique explícitamente lo contrario e incluye reactores de tanque profundo donde el gas se introduce como pequeñas burbujas para promover la mezcla. Un biorreactor a escala comercial tiene una capacidad para el menstuo acuoso de al menos 1 millón, y más preferentemente al menos aproximadamente 5, digamos, de aproximadamente 5 a 25 millones de litros.

El sustrato es uno o más de (i) monóxido de carbono y (ii) dióxido de carbono e hidrógeno. Un gas de alimentación contiene sustrato y puede contener otros componentes que incluyen, entre otros, gas de escape reciclado o una fracción del mismo y otros aditivos, agentes inertes como el metano y el nitrógeno y otros componentes que pueden estar contenidos en un gas de síntesis.

Gas de síntesis significa un gas, independientemente de su fuente, que contiene al menos uno de hidrógeno y monóxido de carbono y puede, y generalmente contiene, dióxido de carbono.

5 Sintrófico se refiere a la asociación de dos o más tipos diferentes (por ejemplo, organismos, poblaciones, cepas, especies, géneros, familias, etc.) de microorganismos anaeróbicos que son capaces de formar una relación metabólica estrechamente asociada.

10 El co-cultivo de microorganismos se refiere a la incubación conjunta o incubación conjunta de microorganismos sintróficos. En el contexto del proceso, el co-cultivo no requiere el crecimiento de la población celular durante la incubación conjunta de los microorganismos sintróficos.

15 Un microorganismo sintrófico que produce C3 es un microorganismo capaz de crecer en etanol y/o acetato como su fuente de carbono principal para producir compuestos orgánicos oxigenados que tienen tres átomos de carbono.

20 Un microorganismo sintrófico que produce C4 es un butirógeno capaz de crecer en compuestos orgánicos acetogénicos oxigenados como su fuente principal de carbono. Los butirógenos son cualquier microorganismo capaz de convertir intermedios de gas de síntesis, como el etanol y el acetato y algo de hidrógeno, principalmente en n-butarato. Los butirógenos usan al menos una de las dos vías distintas para la producción de butirato: la vía de butiril CoA acetil transferasa (BuCoAAT) y la vía de la butiril quinasa (BuK). La vía BuCoAAT convierte butiril CoA en butirato a través de la enzima BuCoAAT, mientras que la vía BuK convierte butiril CoA a través de una enzima BuK.

Sustrato y gas de alimentación.

25 La fermentación anaeróbica para producir un compuesto orgánico oxigenado usa un sustrato que comprende al menos uno de (i) monóxido de carbono y (ii) dióxido de carbono e hidrógeno, siendo este último para la ruta de conversión del hidrógeno. El gas de alimentación contendrá típicamente nitrógeno y metano además de monóxido de carbono e hidrógeno. El gas de síntesis se puede obtener de muchas materias primas carbonosas. Estas incluyen fuentes de hidrocarburos tales como gas natural, biogas, biomasa, especialmente biomasa leñosa, gas generado por reformado de materiales que contienen hidrocarburos, turba, coque de petróleo, carbón, desechos como residuos de la construcción y demolición, desechos sólidos municipales y vertederos gas.

35 El gas de síntesis se produce típicamente por un gasificador, reformador (vapor, oxidación autotérmica o parcial). Cualquiera de las fuentes de biomasa mencionadas anteriormente son adecuadas para producir gas de síntesis. El gas de síntesis producido de este modo contendrá típicamente de 10 a 60 % en moles de CO, de 10 a 25 % en moles de CO₂ y de 10 a 75, a menudo al menos aproximadamente 30, y preferentemente entre aproximadamente 35 y 65 % en moles de H₂. El gas de síntesis también puede contener N₂ y CH₄ así como componentes de traza como H₂S y COS, NH₃ y HCN. Otras fuentes del sustrato de gas incluyen gases generados durante el procesamiento de petróleo y petroquímicos y de procesos industriales. Estos gases pueden tener composiciones sustancialmente diferentes a las del gas de síntesis típico, y pueden ser esencialmente hidrógeno puro o monóxido de carbono esencialmente puro. El sustrato de gas se puede obtener directamente de la gasificación o del procesamiento petroquímico y del petróleo o de procesos industriales o se puede obtener mezclando dos o más corrientes. Además, el sustrato de gas puede tratarse para eliminar o alterar la composición, lo que incluye, entre otros, la eliminación de componentes por absorción química o física, separación por membrana y reacción selectiva.

45 Compuestos oxigenados y microorganismos.

50 Los compuestos orgánicos oxigenados producidos por los procesos de esta invención dependerán del microorganismo o combinación de microorganismos usados para la fermentación y las condiciones de la fermentación. Las bioconversiones de CO y H₂/CO₂ a ácido acético, n-butanol, ácido butírico, etanol y otros productos son bien conocidos. Por ejemplo, una descripción concisa de las rutas bioquímicas y energéticas de tales bioconversiones se ha resumido en Das, A. and L.G. Ljungdahl, Electron Transport System in Acetogens y por Drake, HL y K. Kusel, Diverse Physiologic Potential of Acetogens, apareciendo respectivamente como Capítulos 14 y 13 de Biochemistry and Physiology of Anaerobic Bacteria, L.G. Ljungdahl eds., Springer (2003)). Cualquier microorganismo adecuado que tenga la capacidad de convertir los componentes de gas de síntesis: CO, H₂, CO₂ individualmente o en combinación entre sí o con otros componentes que están típicamente presentes en el gas de síntesis pueden ser usados. Los microorganismos adecuados y/o las condiciones de crecimiento pueden incluir los descritos en la Solicitud de patente publicada de Estados Unidos 20070275447, titulada "Indirect Or Direct Fermentation of Biomass to Fuel Alcohol," que describe un cultivo biológicamente puro del microorganismo *Clostridium carboxidivorans* que tiene todas las características identificativas de ATCC no. BAA-624; Patente de Estados Unidos 7,704,723 titulada "Isolation and Characterization of Novel Clostridial Species," que describe un cultivo biológicamente puro del microorganismo *Clostridium ragsdalei* que tiene todas las características de identificación de ATCC No. BAA-622; los cuales se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. *Clostridium carboxidivorans* se puede usar, por ejemplo, para fermentar gas de síntesis a etanol y/o n-butanol. *Clostridium ragsdalei* se puede usar, por ejemplo, para fermentar gas de síntesis a etanol.

65

Los microorganismos adecuados y las condiciones de crecimiento incluyen las bacterias anaerobias *Butyribacterium methylotrophicum*, con las características de identificación de ATCC 33266 que se pueden adaptar a CO y usadas, lo que permitirá la producción de n-butanol y ácido butírico, tal como se describe en las referencias: "Evidence for Production of n-Butanol from Carbon Monoxide by *Butyribacterium methylotrophicum*," Journal of Fermentation and Bioengineering, vol. 72, 1991, p. 58-60; "Production of butanol and ethanol from synthesis gas via fermentation," FUEL, vol. 70, mayo 1991, p. 615-619. Otros microorganismos adecuados incluyen: *Clostridium Ljungdahlii*, con cepas que tienen las características de identificación de ATCC 49587 (US-A- 5,173,429) y ATCC 55988 y 55989 (US-A- 6,136,577) que permitirá la producción de etanol así como de ácido acético; *Clostridium autoethanogenum* sp. nov., una bacteria anaerobia que produce etanol a partir de monóxido de carbono. Jamal Abrini, Henry Naveau, Edomond-Jacques Nyns, Arch Microbiol., 1994, 345-351; Archives of Microbiology 1994, 161: 345-351; y *Clostridium Coskatii* con las características de identificación de ATCC No. PTA-10522 descritas en US-A-8,143,037.

Cultivos mixtos de microorganismos anaeróbicos útiles para las bioconversiones de gas de síntesis a compuestos orgánicos oxigenados como se ha descrito anteriormente. Los cultivos mixtos pueden ser sintróficos e involucran microorganismos fijadores de C1 y microorganismos que bioconvierten los productos a los microorganismos fijadores de C1 a compuestos orgánicos más oxigenados. Los microorganismos fijadores de C1 incluyen, sin limitación, homoacetógenos tales como *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium ragsdalei*, y *Clostridium coskatii*. Los microorganismos adicionales fijadores de C1 incluyen *Alkalibaculum bacchi*, *Clostridium thermoaceticum*, y *Clostridium aceticum*.

Por ejemplo, Enzien, y otros, en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos 20140206052 A1 divulga métodos para producir butanol usando microorganismos homoacetogénicos fijadores de C1 y butirógenos que producen C4. Ver también, Datta, y otros, Solicitud de patente publicada de Estados Unidos 20140206066 A1. Los butirógenos adecuados incluyen cualquier microorganismo que contenga una o ambas vías de BuCoAAT y BuK y que puedan crecer en acetato y etanol o en acetato e hidrógeno como se encuentra típicamente en los gas de síntesis. Los butirógenos conocidos por crecer exclusivamente en etanol, acetato o gas de síntesis incluyen *Clostridium kluyveri*, *Clostridium carboxidivorans*, y *Butyribacterium methylotrophicum*.

Los microorganismos sintróficos productores de C3 capaces de crecer en etanol y/o acetato como su fuente de carbono principal incluyen, pero sin limitarse a, *Pelobacter propionicus*, *Clostridium neopropionicum*, *Clostridium propionicum*, *Desulfobulbus propionicus*, *Syntrophobacter wolinii*, *Syntrophobacter pfennigii*, *Syntrophobacter fumaroxidans*, *Syntrophobacter sulfatireducens*, *Smithella propionica*, *Desulfotomaculum thermobenzoicum* subespecies *thermosymbioticum*, *Pelotomaculum thermopropionicum*, y *Pelotomaculum schinkii*.

Caldo de fermentación y condiciones de fermentación.

El caldo de fermentación acuoso comprenderá una suspensión acuosa de microorganismos y varios suplementos de medios. Los microorganismos adecuados generalmente viven y crecen en condiciones anaeróbicas, lo que significa que el oxígeno disuelto está esencialmente ausente en el caldo de fermentación. Los diversos adyuvantes del caldo de fermentación acuoso pueden comprender agentes tamponantes, metales traza, vitaminas, sales, etc. Los ajustes en el caldo de fermentación pueden inducir diferentes condiciones en diferentes momentos, tal como las condiciones de crecimiento y de no crecimiento que afectarán la productividad de los microorganismos. El documento US-A-7,704,723 describe las condiciones y los contenidos de un caldo de fermentación acuoso adecuado para la bioconversión de CO y H₂/CO₂ usando microorganismos anaerobios.

El menstuo acuoso se mantiene bajo condiciones de fermentación anaeróbica que incluyen una temperatura adecuada, es decir, entre 25 °C y 60 °C, frecuentemente en el intervalo de aproximadamente 30 ° a 40 °C. Las condiciones de fermentación, incluida la densidad de los microorganismos y la composición acuosa del menstuo de fermentación, son preferentemente suficientes para lograr la eficiencia de conversión buscada del hidrógeno y monóxido de carbono. El pH del menstuo acuoso es ácido, a menudo inferior a aproximadamente 6,5, es decir, entre aproximadamente 4 o 4,5 y 6,0, y más frecuentemente entre aproximadamente 4,5 y 5,5.

Especialmente cuando el producto compuesto orgánico oxigenado buscado es uno o más alcoholes, la relación electrón/carbono del sustrato de gas está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5,5:1 a 6,5:1, es decir, aproximadamente 5,7:1 a 6,2:1. La relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno está a menudo por debajo de aproximadamente 1.1:1, por ejemplo, de aproximadamente 0:1 a 1:1. La velocidad de suministro del gas de alimentación en condiciones de estado estacionario a un biorreactor de fermentación es preferentemente tal que la velocidad de transferencia de monóxido de carbono e hidrógeno a la fase líquida coincide con la velocidad a la que se bioconvierten el monóxido de carbono y el hidrógeno. La velocidad a la que pueden consumirse el monóxido de carbono y el hidrógeno se verá afectada por la naturaleza del microorganismo, la concentración del microorganismo en el caldo de fermentación acuoso y las condiciones de fermentación. Como la tasa de transferencia de monóxido de carbono e hidrógeno al caldo de fermentación acuoso es un parámetro para la operación, las condiciones que afectan la tasa de transferencia, como el área de superficie interfacial entre las fases de gas y líquido y las fuerzas impulsoras, son importantes. Preferentemente, el gas de alimentación se introduce en el biorreactor en forma de microburbujas. A menudo, las microburbujas tienen diámetros en el intervalo de 0,01 a 0,5, preferentemente de 0,02 a 0,3 milímetros.

Las condiciones de fermentación son preferentemente suficientes para efectuar al menos aproximadamente 85, preferentemente al menos aproximadamente 90, por ciento en moles del hidrógeno total y monóxido de carbono en el gas de sustrato alimentado al conjunto de biorreactor a compuestos orgánicos oxigenados. Como se indicó anteriormente, una combinación del tamaño de burbuja y la duración del contacto con el caldo de fermentación son necesarias para lograr estas altas conversiones. Sin embargo, la facilidad y la capacidad para lograr estas conversiones altas también dependen de tener las relaciones electrón a carbono especificadas. Para operaciones comerciales, la operación de fermentación proporciona preferentemente una conversión molar total de hidrógeno y monóxido de carbono en la alimentación de gas del sustrato en el intervalo de al menos aproximadamente 93, preferentemente al menos aproximadamente 97, por ciento en moles. Si es necesario para proporcionar un tiempo de contacto adecuado entre las burbujas de gas y el caldo de fermentación acuoso, se puede usar más de un biorreactor en serie de flujo de gas en el conjunto del biorreactor. El uso de biorreactores de columna de burbujas de tanque profundo secuenciales se describe en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos 20130078688.

15 Biorreactores y conjuntos.

El conjunto de biorreactor puede comprender uno o más biorreactores que pueden estar, con respecto al flujo de gas, en paralelo o en flujo en serie. Cada biorreactor puede ser de cualquier diseño adecuado; sin embargo, preferentemente el diseño y la operación proporcionan una alta conversión de monóxido de carbono e hidrógeno en un compuesto orgánico oxigenado. Los reactores de fermentación incluyen, pero no se limitan a, reactores de columna de burbujas; reactores de bucle y chorro; reactores de tanque agitado; reactores de lecho percolador; reactores de biopelículas que incluyen, pero sin limitarse a, biorreactores de membrana; y reactores mezcladores estáticos que incluyen, entre otros, reactores de tubería. Debido a la economía del costo de capital y la operación, se prefieren los biorreactores de tanque profundo. Independientemente del tipo de biorreactor de tanque profundo, especialmente cuando se usan microburbujas que promueven una dispersión estable de burbujas en el caldo acuoso, existen corrientes de mezcla que no solo aseguran la composición de la fase acuosa relativamente uniforme sino que también aumentan el tiempo de contacto entre las burbujas de gas y caldo acuoso.

Fase de gases de escape (gas agotado del sustrato)

30 La fase gaseosa agotada del sustrato que sale del caldo de fermentación acuoso contendrá una pequeña fracción del hidrógeno y los óxidos de carbono introducidos en el conjunto del biorreactor como gas de alimentación. Los inertes, tal como el nitrógeno y principalmente metano, comprenderán una parte de la fase gaseosa agotada en donde se usa gas de síntesis a partir del reformado de vapor o alimentación de oxígeno, reformado autotérmico, especialmente vapor o reformado autotérmico de gas que contiene metano. La fase gaseosa agotada también puede contener compuestos que contienen azufre, alcohol y similares volatilizados del caldo de fermentación acuoso.

Recuperación del producto

40 Al biorreactor puede haberse agregado de vez en cuando o continuamente una o más corrientes de agua, nutrientes o adyuvantes y microorganismos. Una porción del caldo de fermentación acuoso se extrae de vez en cuando o continuamente del biorreactor para la recuperación del producto. La recuperación del producto puede consistir en disposiciones de equipos conocidos para la eliminación del material celular residual, la separación y la recuperación de productos líquidos del líquido de fermentación, el retorno del líquido de fermentación recuperado y la purga de corrientes y materiales de desecho. Las disposiciones adecuadas de los equipos pueden incluir filtros, centrifugadoras, ciclones, columnas de destilación, sistemas de membrana y otros equipos de separación. El documento US-A-8,211,679 muestra una disposición para un biorreactor de recuperación de producto que recupera un producto de etanol de un biorreactor.

Nutriente de azufre y recuperación

50 Los microorganismos requieren un nutriente de azufre para la bioconversión. Los procesos de esta invención pueden usar cualquier nutriente de azufre adecuado como alimento fresco. Los nutrientes de azufre incluyen, pero no se limitan a, compuestos orgánicos capaces de metabolizarse para producir los restos de azufre requeridos por los microorganismos, tal como cisteína y fuentes inorgánicas como sulfuro de hidrógeno y aniones de sulfito, bisulfito, tiosulfato y metabisulfito. Se cree que el anión sulfhidrilo es la especie metabolizable por los microorganismos. Las condiciones de pH ácido para la bioconversión proporcionan un equilibrio que favorece al sulfuro de hidrógeno, que pasa del menstuo de fermentación como un componente del gas de escape, en oposición al anión sulfhidrilo.

60 El gas de escape de la fermentación contiene sulfuro de hidrógeno, así como otros componentes tales como hidrógeno sin reaccionar, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y generalmente gases inertes tales como nitrógeno y metano. La concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas de escape no es crítica para los aspectos generales de esta invención. La concentración dependerá, entre otras cosas, del volumen de sustrato sin reaccionar y de la tasa total de nutrientes de azufre y de sulfuro de hidrógeno que se pasa al menstuo de fermentación acuoso. A menudo, la concentración de sulfuro de hidrógeno está en el intervalo de aproximadamente 100 a 10 000, por ejemplo, de 200 a 5000, partes por millón por volumen.

65

El gas de escape se pone en contacto con una solución acuosa básica en condiciones suficientes para reducir la concentración de sulfuro de hidrógeno. La concentración de sulfuro de hidrógeno se reduce frecuentemente en al menos aproximadamente 50, y algunas veces al menos aproximadamente 75 por ciento. El gas de escape tratado tiene preferentemente una concentración de sulfuro de hidrógeno menor que aproximadamente 150, más preferentemente menor que aproximadamente 50, partes por millón en volumen, donde el pH de la solución acuosa básica es un factor importante para definir el equilibrio entre el sulfuro de hidrógeno y el anión sulfhidrilo disuelto. A menudo, la temperatura del contacto está en el intervalo de entre aproximadamente 10 °C y 50 °C. En general, se prefieren temperaturas más bajas debido al aumento de la solubilidad básica del sulfuro de hidrógeno. La presión del gas de escape antes del contacto con la solución acuosa básica también puede variar ampliamente. Típicamente, la presión es la disponible en el diseño del proceso y, por lo tanto, generalmente está en el intervalo de aproximadamente 100 a 1000 kPa absolutos. Las tasas de flujo relativas del gas de escape y la solución acuosa básica también pueden variar ampliamente. Debido a la baja concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas de escape, se requerirá una solución acuosa relativamente básica, dependiendo de la eficiencia del contacto y el pH de la solución acuosa básica. Cuando se desea eliminar el dióxido de carbono del gas de escape, pueden ser beneficiosos volúmenes relativos más altos de solución acuosa básica. A veces, la tasa de flujo de la solución acuosa básica al gas de escape está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 100, por ejemplo, de 1 a 50 litros por metro cúbico normal de gas de escape. La duración del contacto dependerá de las otras condiciones de contacto, el tipo de aparato usado para el contacto y la eliminación buscada de sulfuro de hidrógeno y, cuando se desee, dióxido de carbono. Generalmente, el contacto es por una duración de al menos aproximadamente 0,1 minutos, por ejemplo, entre aproximadamente 0,1 y 60 minutos.

Se puede usar cualquier unidad operación adecuada para el contacto entre el gas de escape y la solución acuosa básica. La fase líquida puede ser la fase continua, pero generalmente el gas de escape es la fase continua para reducir la caída de presión. Los ejemplos de unidades de operación incluyen, pero no se limitan a, depuradores de columna de burbujas, depuradores venturi, depuradores venturi eyectores, depuradores de vórtice, depuradores de torre de pulverización y depuradores de torre empaquetados que contienen una o más bandejas y relleno estructurado. Se pueden usar una o más unidades de operación de contacto, y se pueden usar una o más etapas. El contacto entre el gas de escape y la solución acuosa básica puede ser una co-corriente, una contracorriente o una corriente cruzada.

Una porción de la solución acuosa básica se puede reciclar, si se desea, para mejorar la eficiencia de lavado y para ajustar la concentración del anión carbonato y bicarbonato en la solución acuosa básica alimentada para que se ponga en contacto con el gas de escape. Tanto el volumen relativo de solución acuosa básica del gas de escape como la concentración del anión carbonato y bicarbonato afectan la tasa de transferencia de masa de dióxido de carbono desde el gas de escape a la solución de lavado. Por consiguiente, al variar uno o los dos de estos parámetros, se puede modular la porción de dióxido de carbono eliminado y reciclado al biorreactor.

Dibujos

Una comprensión general de la invención y su aplicación puede facilitarse con referencia a la Figura 1. La Figura 1 es una representación esquemática de un aparato generalmente designado como 100 adecuado para practicar procesos de acuerdo con esta invención.

El proceso se puede operar en modo continuo o por lotes. Ambos se describen a continuación. La Figura 1 omite equipos menores tales como bombas, compresores, válvulas, instrumentos, intercambiadores y otros dispositivos cuya colocación y funcionamiento son bien conocidos por los expertos en ingeniería química. La Figura 1 también omite las unidades de operación auxiliares. Los procesos y operación de la Figura 1 se describirán en el contexto de la recuperación y producción de etanol. El proceso es fácilmente adaptable a los procesos para preparar otros compuestos orgánicos oxigenados como el ácido acético, propanol y butanol. Aunque se muestra para la aplicación junto con un fermentador de tanque profundo en la Figura 1, la presente invención se puede usar con otros diseños de biorreactores

Como se representa, el aparato 100 comprende un biorreactor 102 que contiene mensturo de fermentación acuoso 104. El biorreactor 102 se muestra como un biorreactor de columna de burbujas de tanque profundo con espacio de cabeza 106 y gas de síntesis proporcionado a través de la línea 108 hacia la parte inferior del biorreactor 102. El gas agotado en el sustrato, el gas de escape, se retira del espacio de cabeza 106 a través de la línea 110 y se dirige al depurador 112. El depurador 112 puede ser de cualquier diseño adecuado. Como se muestra, el depurador 112 es un depurador de columna a contracorriente, donde el gas de escape se introduce en una parte inferior y el gas depurado sale de la parte superior a través de la línea 114. El depurador 112 también puede ser un depurador de múltiples etapas. Cada etapa puede ser en paralelo a contracorriente. En algunos casos, el enfriamiento de uno o más de los gases de escape y la solución cáustica usada para la selección del anión sulfhidrilo puede ser beneficioso para mejorar la solubilidad del anión sulfhidrilo en la solución cáustica.

El mensturo de fermentación acuoso se extrae continuamente del biorreactor 102 a través de la línea 116. La línea 116 dirige el mensturo de fermentación acuoso al colector 118. Una parte del mensturo retirado se pasa a través del colector 118 al intercambiador de calor 124. Como la fermentación del gas de síntesis es exotérmica, el intercambiador de calor 124 sirve para eliminar el calor de esta parte del mensturo extraído, que luego se recicla al biorreactor 102 a través de la línea 126. La tasa de flujo de este reciclaje es suficiente para mantener la temperatura deseada en el biorreactor 102.

Volviendo al colector 118, una porción aún más del menstuo extraído se pasa a través de la línea 128 al conjunto de destilación 130. El conjunto de destilación 130 está adaptado para recuperar etanol del menstuo extraído. El etanol producto sale del conjunto de destilación 130 a través de la línea 132 y los no condensables salen a través de la línea 134. Se retira una fracción de los residuos del conjunto de destilación 130 a través de la línea 136 y se pasa al separador de sólidos 138. El separador de sólidos 138 puede ser cualquier unidad de operación adecuada. Para los fines de esta discusión, el separador de sólidos 138 es una centrífuga y una fracción pobre en sólidos se extrae a través de la línea 142 y una fracción rica en sólidos se extrae a través de la línea 140. La fracción rica en sólidos puede ser tratada de cualquier manera adecuada para su eliminación, tal como someterla a digestión anaeróbica. Debido a las temperaturas usadas en el conjunto de destilación 130, los sólidos se desnaturalizan. La línea 142 dirige la fracción pobre en sólidos al colector 144. Al menos una parte de la fracción pobre en sólidos en el colector 144 se pasa a través de la línea 146 al biorreactor 102 para conservar agua en el proceso.

Enfocándose ahora en el depurador 112, se proporciona una solución acuosa cáustica a través de la línea 148 a una porción superior donde se rocía en el empaque para el contacto con el gas de escape que fluye hacia arriba. La solución acuosa puede derivarse de cualquier fuente adecuada. Como se muestra en la Figura 1, se pueden usar tres fuentes potenciales de agua para la solución acuosa. Primero, se puede usar una solución acuosa cáustica suministrada externamente a través de la línea 150 como la solución depuradora. En algunos casos, puede desearse proporcionar una mayor tasa de flujo de la solución acuosa o disminuir el pH de la solución acuosa. Sin embargo, la solución acuosa debe ser lo suficientemente básica como para lograr la reducción deseada de la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas de escape.

Una fuente de agua para la depuración es la fracción pobre en sólidos en el colector 144. La fracción pobre en sólidos es típicamente ácida y, por lo tanto, afectará el pH de la solución acuosa cáustica. Una tercera fuente de agua para la solución acuosa cáustica es el agua de reposición suministrada a través de la línea 156. Se puede usar toda, o una porción, o nada, del agua de reposición. La porción restante del agua de reposición se pasa al biorreactor 102 directa o indirectamente desde la línea 158.

La solución acuosa agotada y cáustica que contiene anión sulfhidrilo de la depuración se extrae del depurador 112 a través de la línea 160. Una porción de la solución cáustica agotada se puede reciclar al depurador 112 a través de la línea 162. El reciclaje mejora la eliminación del anión sulfhidrilo y es un factor en la determinación de la concentración de aniones carbonato y bicarbonato en la solución cáustica y, por lo tanto, del grado de eliminación del dióxido de carbono del gas de escape. La porción restante de la solución acuosa cáustica agotada puede devolverse directamente al biorreactor 102 a través de la línea 166. Preferentemente, la solución acuosa cáustica agotada se introduce en una porción inferior del biorreactor para maximizar la transferencia de masa del anión sulfhidrilo al menstuo de fermentación para su uso metabólico por los microorganismos. La solución acuosa cáustica, agotada, también se puede combinar con la porción del menstuo de fermentación extraído que se devuelve al biorreactor 102 a través de la línea 164. Si bien el pH de las corrientes combinadas será mayor que el pH del menstuo de fermentación acuoso, los flujos relativos se pueden ajustar para asegurar que los microorganismos no se vean afectados de manera adversa. Las ventajas de esta combinación incluyen una mayor solubilidad del anión sulfhidrilo debido a un pH más alto y la capacidad de los microorganismos en la corriente combinada para captar el nutriente de azufre antes de introducirse en el menstuo de fermentación acuoso de pH más bajo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso continuo para la bioconversión anaeróbica de un sustrato de gas que comprende monóxido de carbono, hidrógeno y dióxido de carbono en un menstruo acuoso que contiene microorganismos adecuados para convertir dicho sustrato en un compuesto orgánico oxigenado, que comprende:
- 10 a. poner en contacto de forma continua dicho sustrato de gas con dicho menstruo acuoso en condiciones ácidas, de fermentación anaeróbica, incluyendo la presencia de un nutriente de azufre al sustrato de gas bioconvertido en un compuesto orgánico oxigenado y proporcionar un menstruo que contiene un compuesto orgánico oxigenado y una fase gaseosa agotada que contiene sulfuro de hidrógeno;
- 15 b. introducir de forma continua o intermitente en dicho menstruo acuoso una solución acuosa básica en una cantidad suficiente para mantener el menstruo acuoso por encima de un pH que afecte indebidamente a los microorganismos;
- 20 c. extraer continua o intermitentemente una porción de dicho menstruo para la recuperación de dicho compuesto orgánico oxigenado, dicha extracción es suficiente para mantener el compuesto orgánico oxigenado en dicho menstruo por debajo de una concentración que afecta indebidamente a los microorganismos;
- d. extraer continuamente la fase gaseosa agotada de dicho menstruo acuoso;
- y
- e. poner en contacto continuo con al menos una porción de la fase gaseosa agotada retirada de dicho menstruo acuoso con al menos una porción de la solución acuosa básica antes de su introducción en dicho menstruo acuoso en la etapa (b) para reducir la concentración de sulfuro de hidrógeno en el agotado Fase gaseosa por la que la solución acuosa básica contiene anión sulfhidrilo.
- 25 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la solución acuosa básica comprende una solución acuosa cáustica.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde la solución acuosa básica antes de ponerse en contacto el gas de escape comprende al menos una mezcla de agua de reposición y agua obtenida del proceso.
- 30 4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el menstruo acuoso de fermentación extraído se somete a destilación para proporcionar un producto de compuesto orgánico oxigenado y residuos de reacción y al menos una parte del agua obtenida del proceso comprende agua de los residuos de reacción.
- 35 5. El proceso de la reivindicación 3, en donde se usa agua procedente del proceso para disminuir el pH de la solución acuosa básica.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el pH de la solución acuosa básica antes de ponerse en contacto con el gas de escape está entre aproximadamente 7,5 y 14.
- 40 7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el pH de la solución acuosa básica antes de ponerse en contacto el gas de escape está entre aproximadamente 8 y 13.
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el gas de escape después de ponerse en contacto la solución acuosa básica contiene menos de aproximadamente 150 partes por millón en volumen de sulfuro de hidrógeno.
- 45 9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el gas de escape después de ponerse en contacto la solución acuosa básica contiene menos de aproximadamente 50 partes por millón en volumen de sulfuro de hidrógeno.
- 50 10. El proceso de la reivindicación 1, en donde la solución acuosa básica después de ponerse en contacto con el gas de escape se introduce directamente en un biorreactor que contiene el menstruo de fermentación acuoso.
- 55 11. El proceso de la reivindicación 10, en donde una porción del menstruo de fermentación acuoso se extrae continuamente del biorreactor, se enfría y se devuelve al biorreactor, y al menos una porción de la solución acuosa básica después de ponerse en contacto con el gas de escape se combina con el menstruo de fermentación acuoso extraído antes de ser devuelta al biorreactor.
- 60 12. El proceso de la reivindicación 1, en donde el gas de escape comprende dióxido de carbono, y al menos una porción del dióxido de carbono se elimina durante el contacto con la solución acuosa básica.
13. El proceso de la reivindicación 12, en donde el menstruo de fermentación acuoso extraído se somete a destilación para proporcionar un producto de compuesto orgánico oxigenado y residuos de reacción, y los residuos de reacción se usan, al menos en parte, para ajustar el pH de la solución acuosa básica.
- 65 14. El proceso de la reivindicación 1, en donde la solución acuosa básica se introduce a una velocidad suficiente para mantener el pH del menstruo de fermentación acuoso por encima de aproximadamente 4,5.

15. El proceso de la reivindicación 14, en donde el pH del menstroo de fermentación acuoso está entre aproximadamente 4,5 y 6.

5

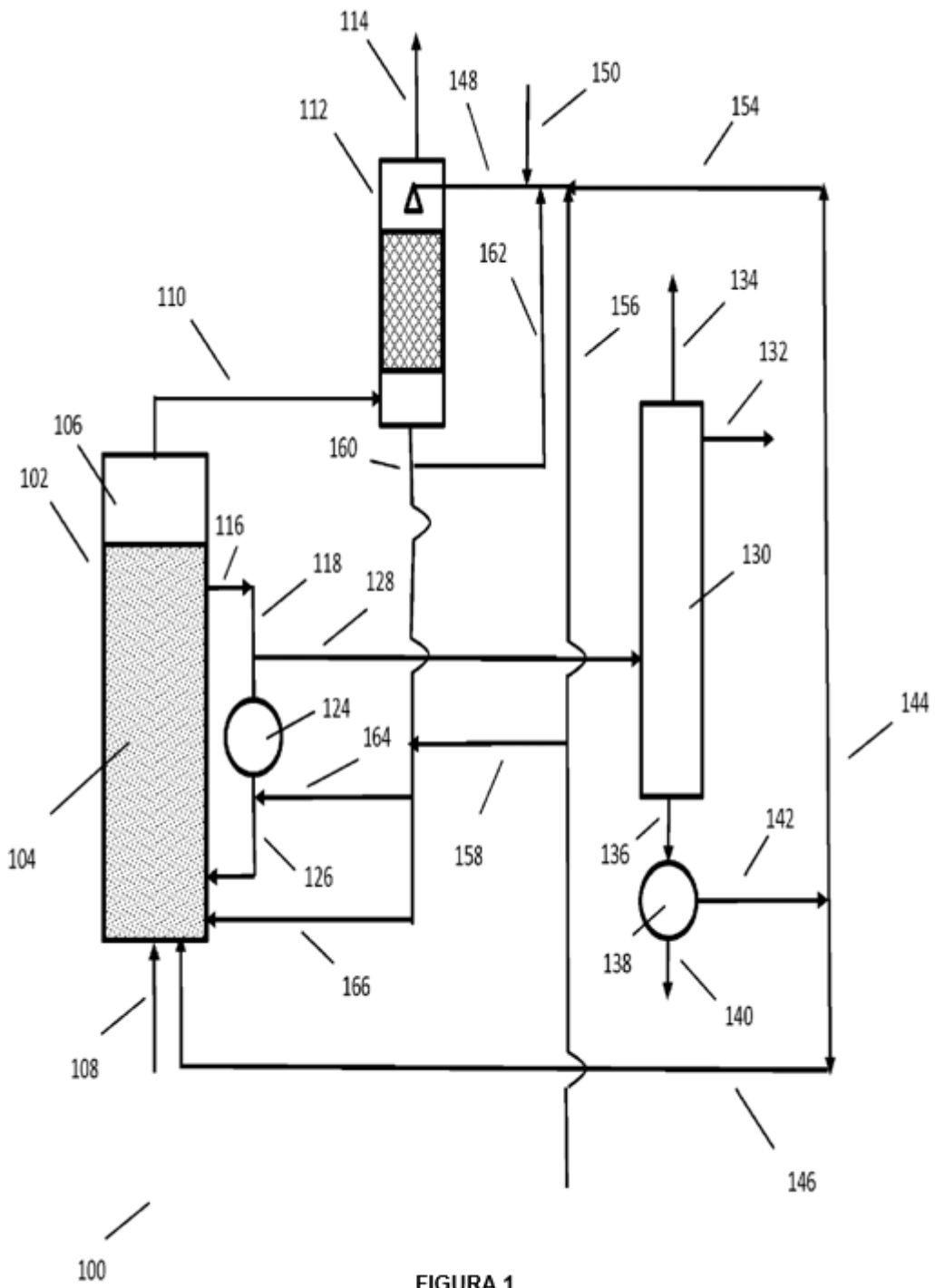


FIGURA 1