

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 885**

51 Int. Cl.:

**C12P 7/06** (2006.01)

**C12M 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2021 PCT/US2021/020796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2021 WO21183357**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2021 E 21767035 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025 EP 4065722**

54 Título: **Proceso de purificación de productos**

30 Prioridad:

**11.03.2020 US 202062988176 P**  
**23.02.2021 US 202117183204**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.04.2025**

73 Titular/es:

**LANZATECH, INC. (100.00%)**  
**8045 Lamon Avenue, Suite 400**  
**Skokie, Illinois 60077, US**

72 Inventor/es:

**GILLESPIE, RALPH;**  
**KOCAL, MICHELLE;**  
**ALLEN, WYATT ERIC;**  
**ROSIN, RICHARD R y**  
**TRAN, DONOVAN**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

**ES 3 013 885 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 de purificación de productos

5 **Referencia a solicitudes relacionadas**

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE. UU. n.º 62/988.176, presentada el 11 de marzo de 2020, y de la solicitud de patente de EE. UU. n.º 17/183.204, presentada el 23 de febrero de 2021.

10 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para recuperar y purificar uno o más productos de un caldo de fermentación. Concretamente, la invención se refiere al uso de dos o más separaciones para recuperar y purificar productos, tales como etanol, de un caldo de fermentación, donde el caldo de fermentación contiene biomasa microbiana, etanol e isopropanol.

**Antecedentes**

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supone aproximadamente un 76 % de las emisiones de gases de efecto invernadero globales de las actividades humanas, de los cuales el metano (16 %), el óxido nitroso (6 %) y los gases fluorados (2 %) representan el resto (Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos). La mayoría del CO<sub>2</sub> proviene de la combustión de combustibles fósiles para producir energía, aunque las prácticas industriales y forestales también emiten CO<sub>2</sub> a la atmósfera. La reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, en particular CO<sub>2</sub>, es crítica para detener la progresión del calentamiento global y los cambios que lo acompañan en el clima y la meteorología.

Se ha reconocido desde hace mucho tiempo que los procesos catalíticos, tales como el proceso de Fischer-Tropsch, pueden utilizarse para convertir gases que contienen dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) y/o hidrógeno (H<sub>2</sub>), tal como gas residual industrial o gas de síntesis, en diversos combustibles y productos químicos. Recientemente, sin embargo, la fermentación de gases ha surgido como una plataforma alternativa para la fijación biológica de tales gases. Concretamente, se ha demostrado que los microorganismos fijadores de C1 convierten gases que contienen CO<sub>2</sub>, CO y/o H<sub>2</sub> en productos tales como etanol e isopropanol.

Normalmente, los productos obtenidos mediante el proceso Fischer-Tropsch y/o fermentación gaseosa se separan mediante destilación convencional. El proceso de destilación se basa en la diferencia de volatilidad, es decir, la diferencia en el punto de ebullición, de los componentes que se van a separar. Los subproductos producidos y, por lo tanto, presentes, deben separarse también del producto o productos. Sin embargo, para algunos usos extremos, la simple destilación convencional sin más ha demostrado ser incapaz de separar eficazmente el producto deseado de la solución con un nivel de pureza suficientemente alto.

Por ejemplo, en la fermentación gaseosa con microorganismos fijadores de C1, cuando el etanol es el producto deseado, los subproductos pueden ser metanol, acetal, acetaldehído, acetato de etilo y, posiblemente, algunos compuestos que contienen azufre. En función del uso final del etanol, puede ser necesario extraer uno o más de estos subproductos para que estén por debajo de los niveles especificados. Para obtener un producto de etanol de gran pureza pueden ser necesarias múltiples etapas de separación. En el documento US4511437, se proporciona un ejemplo de tratamiento de un caldo de fermentación.

Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de un sistema que sea eficaz para separar los compuestos subproductos de un producto de fermentación gaseosa, tales como el etanol, para obtener un producto de etanol de gran pureza.

**Breve resumen**

La divulgación incluye un método para recuperar etanol de un caldo de fermentación que comprende biomasa microbiana, etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono, comprendiendo el método: separar al menos la biomasa microbiana del caldo de fermentación para generar una corriente del proceso; extraer, en cualquier orden, de la corriente del proceso: acetato de etilo mediante la reacción de acetato de etilo con un compuesto base seguida de destilación; al menos un tiol mediante adsorción o reacción en disulfuro; metanol por destilación; compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono por destilación; y recuperar el etanol por destilación; en donde las destilaciones pueden realizarse en una sola columna o en dos o más columnas.

El caldo de fermentación puede comprender, además, acetaldehído y el método puede comprender, además, la extracción del acetaldehído, tras la extracción de la biomasa microbiana para generar una corriente del proceso, utilizando un metal para reducir el acetaldehído a acetato seguido de destilación.

El caldo de fermentación puede comprender, además, al menos un aldehído y el método puede comprender, además, la extracción del aldehído, tras la extracción de la biomasa microbiana para generar una corriente del proceso,

- mediante la reducción a un alcohol. La reducción puede realizarse utilizando un metal reactivo, una amalgama o un compuesto que comprende un metal reactivo. El metal reactivo, la amalgama o el compuesto puede comprender zinc o aluminio. La reducción puede realizarse mediante tratamiento con hidracina. El aldehído puede reducirse a un alcohol como parte de la etapa de extracción del acetato de etilo mediante la reacción del acetato de etilo con un compuesto base seguida de destilación, véase a continuación.
- 5
- El etanol producido puede recuperarse como parte de las etapas de destilación en las que se extrae el metanol o en las que se extraen los compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono.
- 10 El método puede realizarse cuando las etapas de extracción de acetato de etilo mediante reacción de acetato de etilo con un compuesto base seguida de destilación y extracción de al menos un tiol mediante adsorción o reacción en disulfuro se realizan antes de las etapas de extracción de metanol mediante destilación y extracción de compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono mediante destilación.
- 15 El método puede realizarse en donde la al menos una destilación se realiza en una atmósfera inerte o en donde todas las destilaciones se realizan en una atmósfera inerte. El método puede realizarse en donde la extracción de al menos un tiol se realiza en aire o bajo una atmósfera inerte.
- 20 El método puede realizarse en donde la adsorción emplea una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida. La resina de intercambio catiónico fuertemente ácida puede ser Ag en una resina de intercambio iónico a base de poliestireno macrorreticular con grupos sulfónicos fuertemente ácidos.
- 25 El caldo de fermentación puede comprender, además, impurezas adicionales y el método puede comprender, además, tratar la corriente del proceso con un adsorbente para extraer las impurezas adicionales. El adsorbente puede ser carbón activado, carbón activo o una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida. La resina de intercambio catiónico fuertemente ácida puede ser Ag en una resina de intercambio iónico a base de poliestireno macrorreticular con grupos sulfónicos fuertemente ácidos.
- 30 Otra realización de la divulgación se dirige a un método para separar etanol de un caldo de fermentación que comprende biomasa microbiana, etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono, comprendiendo el método: separar al menos la biomasa microbiana del caldo de fermentación para generar una corriente del proceso empobrecida en biomasa microbiana; extraer el acetato de etilo de la corriente del proceso haciendo reaccionar el acetato de etilo con un compuesto base seguido de destilación para generar una corriente empobrecida en acetato de etilo; extraer al menos un tiol de la corriente empobrecida en acetato de etilo mediante adsorción o reacción en disulfuro para generar una corriente empobrecida en tiol; y separar el metanol, el etanol y los compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono de la corriente empobrecida en tiol mediante destilación que puede realizarse en una sola columna, o en dos o más columnas.
- 35
- 40 Otra realización más de la divulgación se dirige a un método para separar etanol de un caldo de fermentación que comprende biomasa microbiana, etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono, comprendiendo el método separar al menos la biomasa microbiana del caldo de fermentación para generar una corriente del proceso empobrecida en biomasa microbiana; extraer al menos un tiol de la corriente del proceso mediante la adsorción o reacción en disulfuro para generar una corriente empobrecida en tiol; extraer el acetato de etilo de la corriente empobrecida en tiol haciendo reaccionar el acetato de etilo con un compuesto base seguido de destilación para generar una corriente empobrecida en acetato de etilo; y separar el metanol, el etanol y los compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono de la corriente empobrecida en acetato de etilo mediante destilación que puede realizarse en una sola columna, o en dos o más columnas.
- 45
- 50 Otra realización que es útil en la invención se refiere a un aparato para separar etanol de un caldo de fermentación que comprende biomasa microbiana, etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono, comprendiendo el aparato: una primera unidad de separación que separa la biomasa microbiana del caldo de fermentación para generar una corriente del proceso que comprende etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono; una segunda unidad de separación que extrae, de la corriente del proceso, acetato de etilo mediante la reacción de acetato de etilo con un compuesto base seguida de destilación; una tercera unidad de separación que extrae al menos un tiol mediante adsorción o reacción en disulfuro; y un sistema de destilación para separar el metanol, los compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono y el etanol, en donde el sistema de destilación comprende una sola columna, o dos o más columnas.
- 55
- 60 **Breve descripción de los dibujos**
- La Figura 1 muestra una serie simplificada de etapas de separación de acuerdo con una realización de la divulgación, y muestra particularmente un orden útil de las etapas de separación.
- 65 La Figura 2 es un diagrama de flujo del proceso esquemático que muestra una realización de la divulgación.

La Figura 3 es un diagrama de flujo del proceso esquemático que muestra la parte de una realización dirigida a la generación del caldo de fermentación y a la separación y extracción de la biomasa microbiana para generar la corriente del proceso empobrecida en biomasa microbiana.

## 5 Descripción detallada

La invención proporciona un método para recuperar producto de un caldo de fermentación que comprende biomasa microbiana, producto, subproductos e impurezas. El método permite purificar el producto para usos que requieren un producto de alta pureza. Para facilitar la comprensión, el producto se describirá en el presente documento como etanol.

10 El etanol se produce en un sistema de fermentación gaseosa utilizando un catalizador biológico y sale de uno o más biorreactores como parte de un caldo de fermentación. El caldo de fermentación comprende biomasa microbiana, etanol y subproductos tales como metanol, acetato de etilo, al menos un tiol, al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono y, posiblemente, impurezas. El caldo de fermentación puede comprender, además, acetaldehído. El caldo de fermentación puede comprender, además, al menos un aldehído. El caldo de fermentación  
15 puede comprender, adicionalmente, impurezas.

El sustrato y/o la fuente de carbono C1 del proceso de fermentación gaseosa puede ser un gas residual obtenido como subproducto de un proceso industrial o de otra fuente, tal como los gases de escape de los automóviles, biogás, gas de vertedero o los procedentes de la electrólisis. El sustrato y/o la fuente de carbono C1 pueden ser gas de síntesis  
20 generado por pirólisis, torrefacción o gasificación. En otras palabras, los residuos pueden reciclarse mediante pirólisis, torrefacción o gasificación para generar gas de síntesis que se utiliza como sustrato y/o fuente de carbono C1.

En determinadas realizaciones, el proceso industrial se selecciona entre la fabricación de productos de metales ferrosos, tales como la fabricación de una acería, fabricación de productos no ferrosos, refinado de petróleo, producción de energía eléctrica, producción de negro de carbón, fabricación de papel y pasta, producción de amoniaco, la producción de metanol, fabricación de coque o cualquier combinación de los mismos. En estas realizaciones, el sustrato y/o la fuente de carbono C1 puede capturarse del proceso industrial antes de ser emitido a la atmósfera, utilizando cualquiera de los métodos conocidos.  
25

El sustrato y/o la fuente de carbono C1 puede ser gas de síntesis, tal como el gas de síntesis obtenido por gasificación del carbón, gasificación de residuos de refinería, gasificación de biomasa, gasificación de material lignocelulósico, gasificación de licor negro, gasificación de residuos sólidos municipales, gasificación de residuos sólidos industriales, gasificación de aguas residuales, gasificación de lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales, reformado del gas natural, reformado del biogás, reformado de gas de vertedero o cualquier combinación de los mismos.  
30

Entre los residuos sólidos urbanos se incluyen los neumáticos, plásticos y fibras de suelas de zapatos, ropa, materiales textiles. Los residuos sólidos urbanos pueden estar clasificados o no. Los ejemplos de biomasa pueden incluir material lignocelulósico y también biomasa microbiana. El material lignocelulósico puede incluir residuos agrícolas y forestales.  
35

El proceso de fermentación gaseosa del sustrato y/o la fuente de carbono C1 por medio de un biocatalizador proporciona un caldo de fermentación que contiene el producto y biomasa microbiana. La biomasa microbiana se separa del caldo de fermentación para generar una corriente del proceso empobrecida en biomasa microbiana. En general, la corriente del proceso comprenderá el producto y cierta concentración de subproductos y, posiblemente, impurezas. Por ejemplo, la corriente del proceso puede comprender etanol de producto, así como subproductos tales como metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono. La corriente del proceso puede comprender también acetaldehído y/o al menos un aldehído y/u otras impurezas. El resto del caldo de fermentación comprende la biomasa microbiana que puede reciclarse a los biorreactores. El caldo de fermentación es normalmente una solución acuosa. La biomasa microbiana comprende al menos un microorganismo adecuado para usar como biocatalizador del proceso de fermentación. Por ejemplo, el microorganismo puede seleccionarse entre *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium saccharbutyricum*, *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium diolis*, *Clostridium kluyveri*, *Clostridium pasterianum*, *Clostridium novyi*, *Clostridium difficile*, *Clostridium thermocellum*, *Clostridium cellulolyticum*, *Clostridium cellulovorans*, *Clostridium phytofermentans*, *Lactococcus lactis*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Zymomonas mobilis*, *Klebsiella oxytoca*, *Klebsiella pneumonia*, *Corynebacterium glutamicum*, *Trichoderma reesei*, *Cupriavidus necator*, *Pseudomonas putida*, *Lactobacillus plantarum* y *Methylobacterium extorquens*. En determinados casos, el microorganismo puede ser una bacteria fijadora de C1 seleccionada entre *Acetobacterium woodii*, *Alkalibaculum bacchii*, *Blautia producta*, *Butyribacterium methylotrophicum*, *Clostridium aceticum*, *Clostridium autoethanogenum*, *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium coskatii*, *Clostridium drakei*, *Clostridium formicoaceticum*, *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium magnum*, *Clostridium ragsdalei*, *Clostridium scatologenes*, *Eubacterium limosum*, *Moorella thermoautotrophica*, *Moorella thermoacetica*, *Oxobacter pfennigii*, *Sporomusa ovata*, *Sporomusa silvacetica*, *Sporomusa sphaeroides* y *Thermoanaerobacter kiuvi*. En una realización específica, el microorganismo es un miembro del género *Clostridium*. En determinados casos, el microorganismo es *Clostridium autoethanogenum*.  
40  
45  
50  
55  
60

Los microorganismos pueden ser capaces de producir una variedad de productos diferentes. Uno o más productos producidos por los microorganismos pueden ser productos de fermentación de bajo punto de ebullición. En  
65

determinados casos, el producto es etanol, acetona, isopropanol, butanol, cetonas, metil etil cetona, acetona, 2-butanol, 1-propanol, acetato de metilo, acetato de etilo, butanona, 1,3-butadieno, isopreno, isobuteno o cualquier combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, el método se optimiza en función del producto fabricado. En algunas realizaciones, el producto obtenido en el biorreactor es etanol e isopropanol. El método puede optimizarse de manera que el etanol y el isopropanol puedan eliminarse eficazmente del caldo de fermentación. En algunas realizaciones, el microorganismo produce al menos un subproducto. En una realización, al menos un subproducto es ácido acético, ácido láctico, acetona, 3-hidroxibutirato, isobutanol, n-propanol, n-butanol y/o 2,3-butanodiol.

Hay técnicas conocidas para separar biomasa microbiana a fin de generar la corriente del proceso que comprende al menos el producto. Por ejemplo, el caldo de fermentación puede pasar de un biorreactor a un recipiente de destilación al vacío donde el caldo de fermentación se vaporiza parcialmente para producir una corriente enriquecida en producto que comprende etanol, y una corriente empobrecida en producto que comprende biomasa microbiana. La destilación al vacío se describe detalladamente en, por ejemplo, el documento US 2018/0264375.

La destilación extractiva, sola o junto con la destilación al vacío es otra técnica conocida que puede usarse para separar una corriente del proceso empobrecida en biomasa microbiana del caldo de fermentación. Un agente de destilación extractiva actúa interactuando con un producto para aumentar la volatilidad relativa entre el producto deseado y otros componentes. Por ejemplo, un agente de destilación extractiva tiene una alta afinidad por el producto deseado y una baja afinidad por los subproductos. Un agente de destilación extractiva adecuado no debe formar un azeótropo con los componentes y debe poder separarse del producto mediante una técnica de separación posterior, tal como la destilación. Por ejemplo, en el documento US 2020/0255362, se enumeran los posibles agentes de destilación extractiva adecuados.

Otra técnica consiste en usar un módulo separador adaptado para recibir el caldo de fermentación de un biorreactor y hacerlo pasar a través de un filtro para obtener una fracción retenida y una fracción permeada. A menudo, la fracción permeada comprende al menos el producto y la fracción retenida comprende al menos la biomasa microbiana del caldo de fermentación, que puede reciclarse al biorreactor. El filtro puede ser una membrana, tal como una membrana de flujo cruzado o una membrana de fibra hueca.

La corriente del proceso, separada del caldo de fermentación y empobrecida en biomasa microbiana, comprende etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono. El resto del caldo de fermentación puede reciclarse al biorreactor, o tal vez volverse a tratar y, a continuación, reciclarse al biorreactor. El etanol para usar en las aplicaciones de combustible puede no requerir un alto grado de pureza, pero otras aplicaciones del etanol pueden requerir un alto grado de pureza para evitar olores o sabores desagradables o problemas para la salud humana. Para producir el etanol de mayor valor, es necesario extraer los subproductos que suelen generarse y encontrarse con el etanol en la corriente del proceso. La destilación es una técnica principal para separar el etanol deseado, pero la destilación por sí sola no es suficiente para alcanzar los niveles de pureza necesarios debido a los perfiles similares de temperatura-presión de vapor del etanol deseado y de los subproductos no deseados. Adicionalmente, en algunas situaciones, pueden formarse azeótropos que dificulten la destilación. Es necesario combinar múltiples técnicas de separación en múltiples etapas de separación para alcanzar el nivel deseado de pureza del etanol producido. Es ventajoso que las etapas de separación específicas se realicen en un determinado orden para lograr el resultado deseado.

El acetato de etilo está presente como subproducto en la corriente del proceso, y es deseable extraer el acetato de etilo de la corriente del proceso para generar un producto de etanol de alta pureza. El acetato de etilo es difícil de separar del etanol. Por ejemplo, el acetato de etilo no puede separarse del etanol por destilación o rectificación debido a la proximidad de sus puntos de ebullición. Sin embargo, la presente divulgación emplea la hidrólisis alcalina de ésteres, o más específicamente, la técnica de hidrólisis del acetato de etilo con una base, tal como hidróxido de sodio, para formar etanol y ácido acético que se neutraliza a un acetato, tal como acetato sódico. La base se añade en una ubicación cercana a la alimentación de la corriente del proceso a la etapa de separación. La base puede añadirse por encima de la ubicación de alimentación de la corriente del proceso a una columna, tal como, por ejemplo, en la parte superior o cerca de la parte superior de la columna. La base puede añadirse a la alimentación de un calderín, especialmente en las operaciones por lotes. El acetato resultante no reacciona con el etanol y, a continuación, se separa fácilmente del etanol por destilación. Otras bases son adecuadas para usar en esta etapa de separación, e incluyen bases tales como hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de litio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de bario, hidróxido de amonio, hidróxido de magnesio y combinaciones de los mismos. En esta etapa de separación, el acetato de etilo se extrae de la corriente del proceso y, por consiguiente, del etanol producido.

La corriente del proceso, ahora empobrecida en acetato de etilo, puede tratarse, a continuación, con un material adsorbente para extraer compuestos que contengan azufre, tales como un tiol. Los compuestos que contienen azufre son conocidos por desprender un olor desagradable que hace que el etanol no sea adecuado para algunas aplicaciones de gran pureza. Pueden producirse olores desagradables de niveles bajos de compuestos de azufre, tales como concentraciones en el intervalo de las partes por billón. Poner en contacto la corriente del proceso que comprende al menos un tiol con un adsorbente capaz de adsorber y, de este modo, extraer el tiol de la corriente del proceso eliminará también de este modo el olor desagradable de la corriente. Entre los adsorbentes adecuados se incluyen, por ejemplo, resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas. Un ejemplo es un adsorbente catalizador

de resina de intercambio iónico fuertemente ácida neutralizada tratada o impregnada con plata. La resina puede ser una resina sulfonada de estireno-divinilbenceno. Dichas resinas sintéticas se comercializan con el nombre de Amberlyst 15 de Rohm & Haas y LEWATIT SPC 118 de Bayer AG. Un adsorbente adecuado se comercializa con el nombre de Ag/Amberlyst-15 de Rohm & Haas. En el documento US 4.760.204, se describe detalladamente un adsorbente adecuado. El tratamiento de la corriente del proceso puede realizarse de forma continua, por lotes, en forma de lecho oscilante o en cualquier otro modo de funcionamiento adecuado. El adsorbente puede disponerse en un lecho fijo, un lecho móvil, un lecho fluidizado, un lecho móvil simulado o en cualquier otra disposición adecuada.

En otra realización, cualquier mercaptano presente podría oxidarse utilizando carbono para formar disulfuros con el fin de convertir químicamente los mercaptanos olorosos en disulfuros no olorosos.

El tratamiento para extraer los compuestos de azufre puede realizarse en aire o en una atmósfera inerte. Algunos ejemplos no limitativos de atmósfera inerte incluyen una atmósfera de nitrógeno y una atmósfera de helio. Una ventaja de usar una atmósfera inerte es que se evita la producción de acetaldehído no deseado. Los recipientes adsorbentes pueden purgarse con gas inerte tal como nitrógeno y pueden purgarse continuamente con nitrógeno.

La corriente del proceso, ahora empobrecida tanto en acetato de etilo como en tiol, se destila para separar el etanol, el metanol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono. La destilación puede realizarse en una, dos o más columnas de destilación. Por ejemplo, se puede utilizar una sola columna de destilación para separar el al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono como una corriente de fondo, de una corriente superior de metanol y una corriente lateral de etanol de alta pureza. En otra realización, una primera columna puede separar el metanol como una corriente superior y una columna de fondo con etanol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono. En una segunda columna, el etanol de alta pureza se separa del al menos un compuesto que tiene tres o más átomos de carbono.

Una o más de las destilaciones pueden realizarse en una atmósfera inerte. Una o más de las columnas de destilación puede ser una columna de destilación extractiva y emplear un agente de destilación extractiva.

El proceso de fermentación puede producir aceites de fusel como subproducto. Por lo tanto, el caldo de fermentación y la corriente del proceso empobrecida en biomasa microbiana pueden comprender, además, aceites de fusel. Los aceites de fusel pueden extraerse de la corriente del proceso en la etapa de destilación. En una realización, los aceites de fusel se extraen lateralmente de al menos una de las columnas de destilación. Como parte de la misma extracción lateral desde al menos una de las columnas de destilación, junto con los aceites de fusel, también pueden extraerse las especies de azufre. Los compuestos que contienen azufre y que no se extrajeron previamente en el proceso podrían extraerse aquí.

El caldo de fermentación y la corriente del proceso pueden comprender además acetaldehído. El acetaldehído es un componente no deseado de la corriente del proceso y puede extraerse para no contaminar el etanol producido y reducir su pureza. Esta etapa de separación es opcional y puede depender de la cantidad de acetaldehído presente en la corriente del proceso. El acetaldehído se extrae de la corriente del proceso utilizando un metal para reducir el acetaldehído a acetato, seguido de una destilación para extraer el acetato. El acetato formado puede ser acetato de etilo. Por lo tanto, el acetaldehído puede extraerse en la misma etapa que la extracción del acetato de etilo.

El caldo de fermentación y la corriente del proceso pueden comprender además un aldehído. El aldehído es un componente no deseado de la corriente del proceso y debe extraerse para no contaminar el etanol producido ni reducir su pureza. El aldehído puede reducirse a alcohol y, a continuación, extraerse de la corriente del proceso. La reducción del aldehído puede realizarse utilizando un metal reactivo, una amalgama o un compuesto que comprenda un metal reactivo. Algunos metales, amalgamas y compuestos adecuados pueden comprender zinc o aluminio. Se pueden utilizar mezclas de diferentes metales, amalgamas y compuestos. En otra realización, la corriente del proceso puede tratarse con hidracina para que reaccione con el aldehído y forme un alcano. El alcohol producido o el alcano producido pueden extraerse en la(s) etapa(s) de destilación para que el etanol se recupere con una elevada pureza.

El caldo de fermentación y la corriente del proceso pueden comprender, además, impurezas no deseadas. La corriente del proceso puede tratarse utilizando un adsorbente para extraer las impurezas. Entre los adsorbentes adecuados se incluye el carbón activado, carbón activo y adsorbente catalizador de resina de intercambio iónico fuertemente ácido neutralizada tratada o impregnada con plata, tal como el comercializado con el nombre Ag/Amberlyst-15. La corriente del proceso puede tratarse para extraer impurezas en cualquier punto del proceso. En una realización, la corriente del proceso se trata para extraer impurezas antes de otras etapas de separación. En otra realización, la corriente del proceso se trata para extraer impurezas en la misma etapa en que se extrae al menos un tiol.

Las etapas de separación pueden realizarse en cualquier orden, pero realizar las etapas en un orden determinado tiene sus ventajas. Es ventajoso extraer el acetato de etilo y el tiol de la corriente del proceso antes que el metanol y el compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono. En una realización, el acetato de etilo se extrae primero de la corriente del proceso.

Opcionalmente, la corriente de etanol purificado puede secarse o deshidratarse. Dado que el etanol forma azeótropos

con el agua, la simple destilación puede deshidratar el etanol hasta aproximadamente un 90 % en peso, pero extraer el agua restante requiere otra técnica. Dichas técnicas son conocidas, y las técnicas adecuadas incluyen el uso de la deshidratación por membrana y la deshidratación por adsorbente. Algunos ejemplos de técnicas de membranas incluyen los modos de permeación de vapor de membrana o pervaporación. Existen múltiples membranas disponibles en el mercado para la deshidratación del etanol. La adsorción y absorción por oscilación de presión (AOP), son técnicas conocidas para producir etanol anhidro. Muchos adsorbentes zeolíticos están disponibles en el mercado para usar en sistemas AOP.

La Figura 1 muestra un flujo de proceso en el que la biomasa microbiana se elimina del caldo de fermentación 102 en la etapa 104 para formar una corriente del proceso empobrecida en biomasa microbiana. La corriente del proceso pasa bien a la secuencia 108 o a la secuencia 110 de la etapa de separación 112. En la secuencia 108 de la etapa de separación 112, primero se extrae el acetato de etilo haciendo reaccionar el acetato de etilo con un compuesto base seguido de destilación en 109 y, a continuación, se separa al menos un tiol mediante adsorción o reacción en disulfuro en 111. En la secuencia 110 de la etapa de separación 112, primero se separa al menos un tiol mediante adsorción o reacción en disulfuro en 113 y, a continuación, se extrae el acetato de etilo haciendo reaccionar el acetato de etilo con un compuesto base seguido de destilación en 114. Después de la etapa de separación 112, la corriente del proceso queda empobrecida en acetato de etilo y tiol, y pasa a la secuencia 116 o la secuencia 118 de la etapa de separación 120. En la secuencia 116 de la etapa de separación 120, primero se separa el metanol por destilación en 117 y, a continuación, se separa al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono por destilación en 119. En la secuencia 118 de la etapa de separación 120, primero se separa por destilación en 121 al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono y, a continuación, se separa por destilación en 122 el metanol. A continuación, se recupera el etanol en la etapa 122.

La Figura 2 muestra una realización de la divulgación en la que las etapas de separación están dispuestas en un determinado orden. Una corriente del proceso que ya ha sido separada del caldo de fermentación y comprende acetato de etilo, al menos un tiol, metanol, al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono y etanol se conduce por el conducto 204 y se introduce en el recipiente 206, donde se extrae el acetato de etilo. La base, tal como hidróxido de sodio, se introduce en el recipiente 206 en el conducto 208. La base reacciona con el acetato de etilo para formar acetato de sodio que se extrae en el conducto 210. La corriente del proceso empobrecida en acetato de etilo pasa del recipiente 206 al recipiente 214 a través del conducto 212. El recipiente 214 aloja un adsorbente capaz de adsorber al menos un tiol. La corriente del proceso empobrecida en acetato de etilo y tiol pasa del recipiente 214 al recipiente 220 en el conducto 218. En algún momento del proceso, el tiol adsorbido por el adsorbente se desorbe en una etapa de desorción y se extrae a través del conducto 216. El recipiente 220 es una columna de destilación en la que el metanol se extrae como una corriente superior en el conducto 224, y la corriente de fondo del conducto 222 que contienen etanol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono se pasa al recipiente 226. También se muestra una toma lateral 232 opcional donde se pueden retirar aceites de fusel y/o compuestos que contengan azufre. El recipiente 226 es una columna de destilación donde el al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono se extrae en la corriente de las sustancias del fondo 228. También se muestra una toma lateral 234 opcional donde se pueden retirar aceites de fusel y/o compuestos que contengan azufre. El etanol purificado se extrae por el conducto superior 230. Opcionalmente, el etanol purificado del conducto 230 puede secarse en la unidad de deshidratación de etanol 238 para proporcionar etanol purificado deshidratado en el conducto 236. La unidad de deshidratación de etanol 238 puede ser un sistema de membrana o un AOP.

La Figura 3 muestra la parte de la realización de la generación del caldo de fermentación y la separación y extracción de la biomasa microbiana para generar la corriente del proceso empobrecida en biomasa microbiana. El proceso industrial o la unidad de gasificación 310 proporciona sustrato en el conducto 304 que pasa al biorreactor 300 donde se fermenta utilizando un microorganismo para producir el producto diana tal como etanol. El caldo de fermentación 312 que comprende biomasa microbiana, acetato de etilo, al menos un tiol, metanol, al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono y etanol se extrae del biorreactor 300 y se pasa al separador 314, donde la biomasa microbiana se separa en el conducto 316 y se recicla al biorreactor 300. La corriente del proceso 204, empobrecida en biomasa microbiana, que comprende acetato de etilo, al menos un tiol, metanol, al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono y etanol, está lista para su purificación como se describe en la Figura 2.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar etanol de un caldo de fermentación (102) que comprende biomasa microbiana, etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono, comprendiendo el método:
- 5
- a. separar (104) al menos la biomasa microbiana del caldo de fermentación para generar una corriente del proceso que comprende etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono;
- 10
- b. extraer, en cualquier orden, de la corriente del proceso:
- i. acetato de etilo mediante la reacción del acetato de etilo con un compuesto base seguida de destilación (109, 114);
- 15
- ii. al menos un tiol mediante adsorción o reacción en disulfuro (111, 113);
- iii. metanol por destilación (117, 122);
- 20
- iv. compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono por destilación (119, 121); y
- c. recuperar el etanol por destilación (122), en donde las destilaciones pueden realizarse en una sola columna, o en dos o más columnas.
- 25
2. El método de la reivindicación 1, en donde el caldo de fermentación y la corriente del proceso comprenden, además, acetaldehído, y el método comprende, además, extraer el acetaldehído de la corriente del proceso usando un metal para oxidar el acetaldehído a un acetato seguido de destilación.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el caldo de fermentación y la corriente del proceso comprenden, además, al menos un aldehído, y el método comprende, además, extraer el aldehído en la etapa b. mediante la reducción del aldehído a un alcohol o haciendo reaccionar el aldehído para formar un alcano, preferentemente en donde:
- 30
- (a) la reducción a un alcohol se realiza utilizando un metal reactivo, una amalgama o un compuesto que comprende un metal reactivo, más preferentemente, en donde el metal reactivo, la amalgama o el compuesto comprende zinc o aluminio;
- 35
- (b) la reacción para formar un alcano se realiza mediante tratamiento con hidracina; o
- (c) la extracción de al menos un aldehído forma parte de la subetapa i. de la etapa b.
- 40
4. El método de la reivindicación 1, en donde el etanol se extrae como parte de la destilación de la subetapa iii. de la etapa b (117, 122) o la subetapa iv. de la etapa b (119, 121).
5. El método de la reivindicación 1, en donde las subetapas i. e ii. de la etapa b (112) se realizan antes de las subetapas iii. e iv. (120).
- 45
6. El método de la reivindicación 1, en donde al menos una destilación se realiza en una atmósfera inerte.
7. El método de la reivindicación 1, en donde todas las destilaciones se realizan en una atmósfera inerte.
- 50
8. El método de la reivindicación 1, en donde la extracción de al menos un tiol (111, 113) se realiza en aire o bajo una atmósfera inerte.
9. El método de la reivindicación 1, en donde la adsorción (111, 113) emplea una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, preferentemente, en donde la resina de intercambio catiónico fuertemente ácida es Ag en una resina de intercambio iónico a base de poliestireno macrorreticular con grupos sulfónicos fuertemente ácidos.
- 55
10. El método de la reivindicación 1, en donde el caldo de fermentación (102) y la corriente del proceso comprenden, además, impurezas, y el método comprende, además, tratar la corriente del proceso con un adsorbente para extraer las impurezas, preferentemente en donde el adsorbente es carbón activado, carbón activo o una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, más preferentemente, en donde la resina de intercambio catiónico fuertemente ácida es Ag en una resina de intercambio iónico a base de poliestireno macrorreticular con grupos sulfónicos fuertemente ácidos.
- 60
11. El método de la reivindicación 1 que comprende, además: (1) extraer aceite de fusel mediante la destilación en la etapa b iii. (117, 122), en la etapa c (122), o en ambas etapas b iii. (117, 122) y la etapa c (122); (2) extraer al menos
- 65

un compuesto que contiene azufre mediante la destilación en la etapa b iii. (117, 122), en la etapa c (122), o en ambas etapas b iii. (117, 122) y la etapa c (122); o (3) fermentar un gas residual industrial o un gas de síntesis procedente de un proceso de gasificación (310) utilizando un microorganismo para generar el caldo de fermentación (102).

5 12. El método de la reivindicación 1, en donde el método comprende:

- 10 a. separar (104) al menos la biomasa microbiana del caldo de fermentación (102) para generar una corriente del proceso que comprende etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono;
- 15 b. extraer el acetato de etilo de la corriente del proceso haciendo reaccionar el acetato de etilo con un compuesto base seguido de destilación (109) para generar una corriente empobrecida en acetato de etilo;
- c. extraer al menos un tiol de la corriente empobrecida en acetato de etilo mediante adsorción o reacción en disulfuro (111) para generar una corriente empobrecida en tiol; y
- 20 d. separar el metanol, el etanol y los compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono de la corriente empobrecida en tiol mediante destilación (120), en donde la destilación puede realizarse en una sola columna, o en dos o más columnas.

13. El método de la reivindicación 1, en donde el método comprende:

- 25 a. separar (104) al menos la biomasa microbiana del caldo de fermentación (102) para generar una corriente del proceso que comprende etanol, metanol, acetato de etilo, al menos un tiol y al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de carbono;
- b. extraer al menos un tiol de la corriente del proceso mediante la adsorción o reacción en disulfuro (113) para generar una corriente empobrecida en tiol;
- 30 c. extraer el acetato de etilo de la corriente empobrecida en tiol haciendo reaccionar el acetato de etilo con un compuesto base seguido de destilación (114) para generar una corriente empobrecida en acetato de etilo; y
- 35 d. separar el metanol, el etanol y los compuestos que tienen 3 o más átomos de carbono de la corriente empobrecida en acetato de etilo mediante destilación (120), en donde la destilación puede realizarse en una sola columna, o en dos o más columnas.

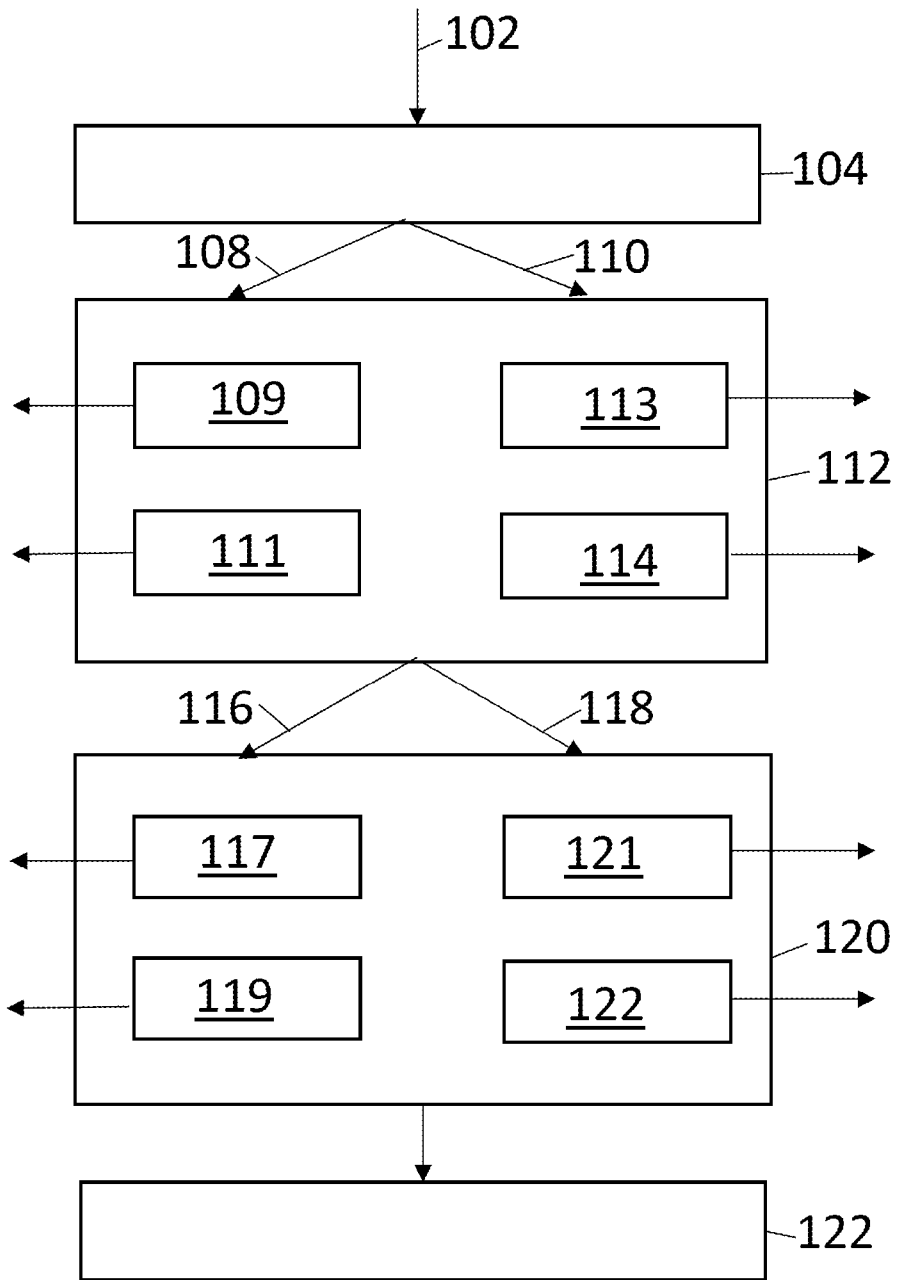


FIG. 1

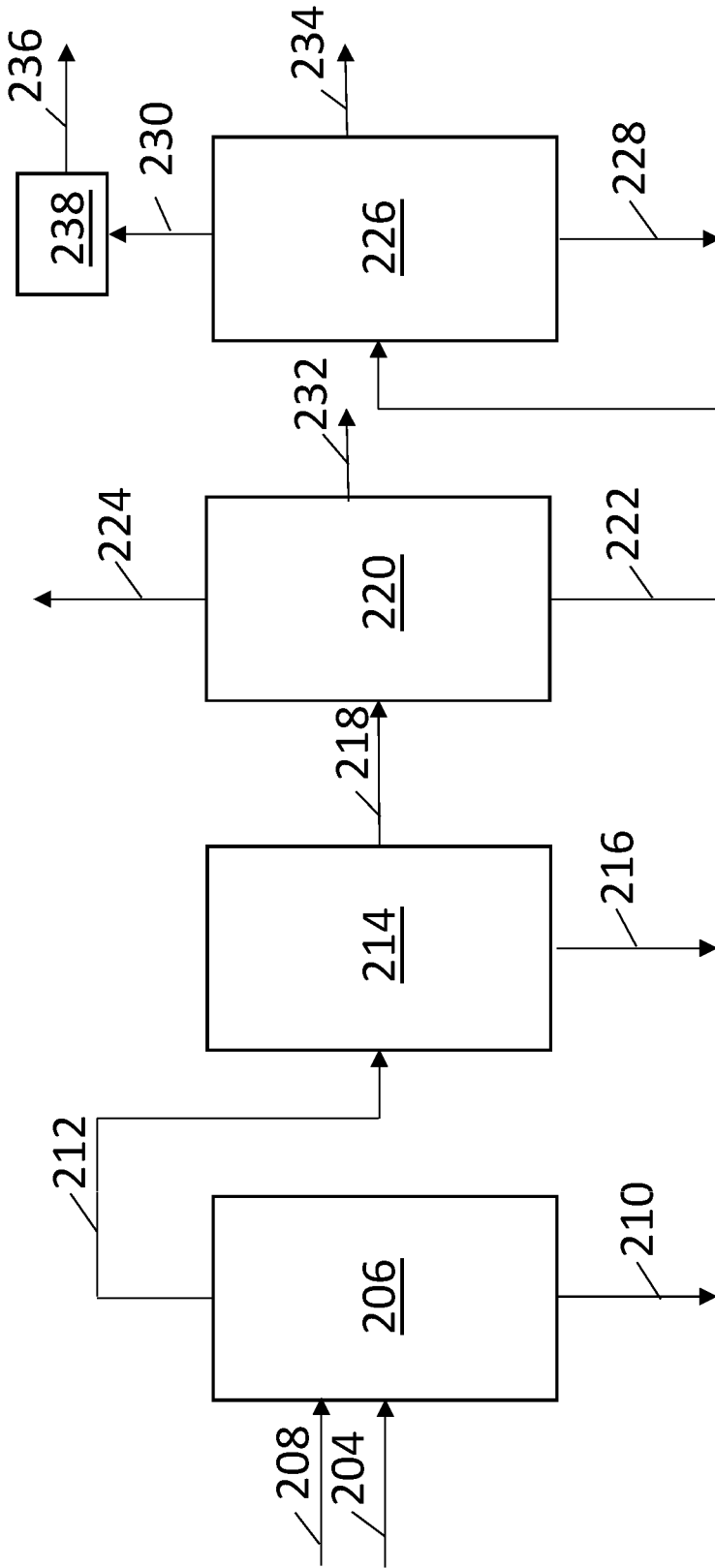


FIG. 2

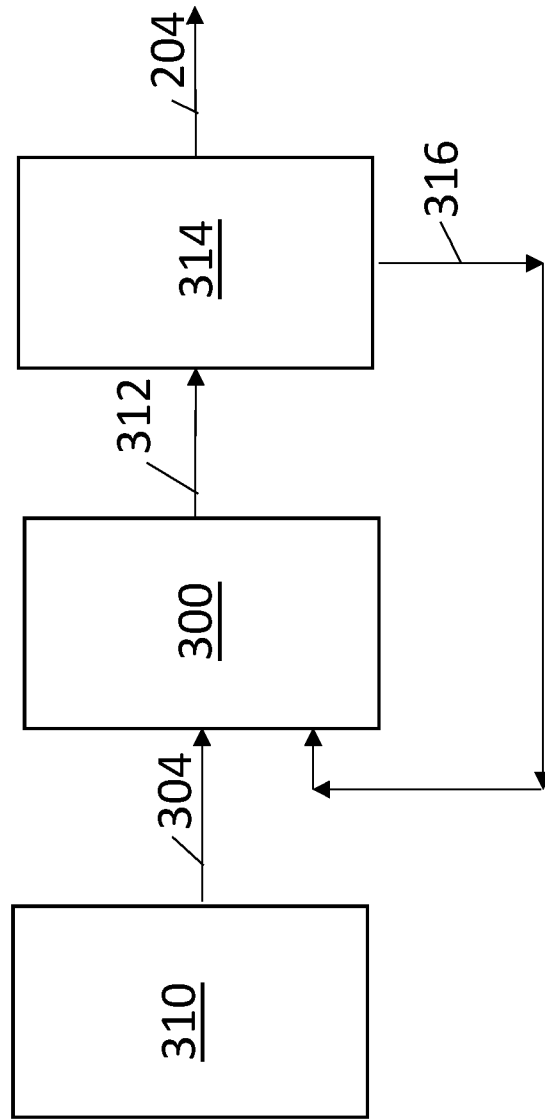


FIG. 3