



No. 12-010206-00000-0000

Fecha: 2012-01-24 14:40:13

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eva: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 184

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: RECUPERACIÓN DE ALCOHOLES SUPERIORES A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS DILUIDAS.

51. CLASIFICACION INTRNACIONAL C12P 7/16

71. SOLICITANTE: GEVO, INC.

DOMICILIO: Colorado, Estados Unidos de América.

74. APODERADO DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.



No. 12-010206- -00000-0000

Fecha: 2012-01-24 14:40:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 184

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE REGISTRO DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente Modelo de Utilidad.

☒

Capítulo I

☐

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **GEVO, INC.**

Dirección: 345 Inverness Drive South Building
C, Suite 310 Englewood, Colorado 80112,
Estados Unidos de América.

Nacionalidad o domicilio: Englewood,
Colorado, Estados Unidos de América

Lugar de Constitución: Estados Unidos de
América

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ**
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: **VER HOJA ANEXA**

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2010/040095 Fecha 25 de junio de 2010

Publicación Internacional No. WO 2010/151832 A1 Fecha 29 de diciembre de 2010

Título (54) RECUPERACIÓN DE ALCOHOLES SUPERIORES A PARTIR DE SOLUCIONES
ACUOSAS DILUIDAS.

Clasificación Internacional (51) C12P 7/16

8 Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

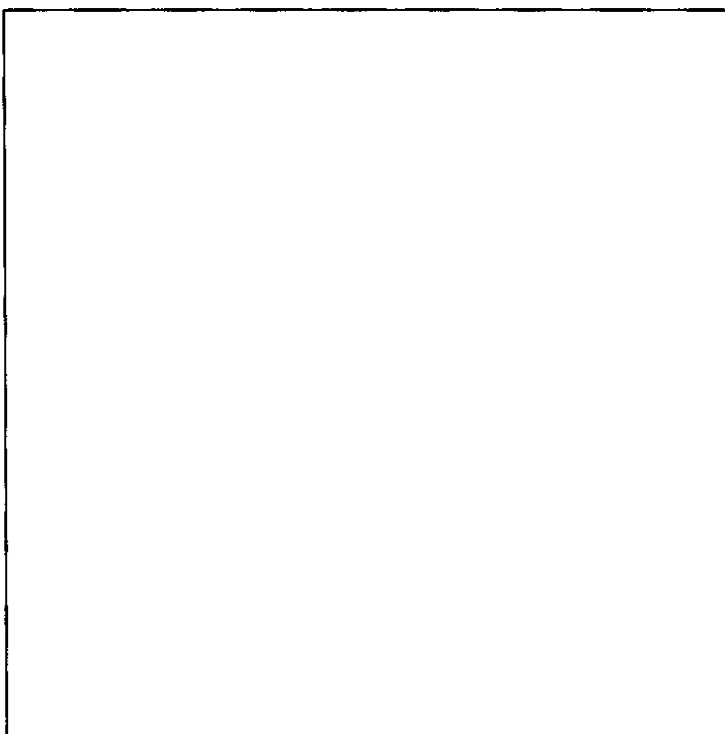
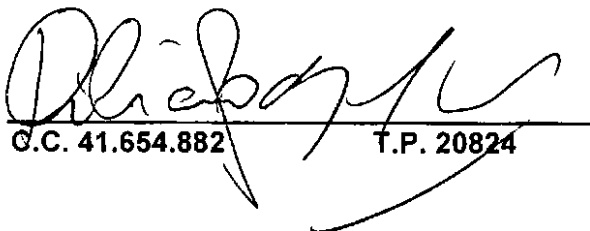
26 de junio de 2009

(31) Número de Solicitud

61/220.967

Comprobante de pago No. 12-5281 // 12-730 // 12-639 // 12-933 // 12-1007
Fecha 20 de enero de 2012 // 03 de enero de 2012

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuese el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de examen preliminar (IPER)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA**12 Solicito la concesión de la patente,****NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN****FIRMA:**
C.C. 41.654.882 T.P. 20824

ANEXO
INVENTORES

- 1.) **EVANKO, William, A.**
(301 Allen Street, Golden, Colorado 80401, Estados Unidos de América);
- 2.) **BROTHERS, Mark**
(3935 Hawthorne Circle, Longmont, Colorado 80503 Estados Unidos de América);
- 3.) **DROBISH, Ken**
(6120 Huron Lane, Castle Rock, Colorado 80108, Estados Unidos de América);
- 4.) **ARISTIDOU, Aristos, A.**
(10198 Alexa Lane, Highlands Ranch, Colorado 80130, Estados Unidos de América);
- 5.) **EVANS, Kent**
(5204 S. Everett Court, Littleton, Colorado 80123, Estados Unidos de América);
- 6.) **HAWKINS, Andrew, C.**
(17377 Cornerstone Drive, Parker, Colorado 80134, Estados Unidos de América);
- 7.) **LUCAS, Scott**
(12505 Hardtner Court, Wichita, Kansas 67235, Estados Unidos de América).

000002

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 005281

Bogotá D.C., Enero 20 de 2012 - 07:26:20

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411693251	17/01/2012	38.225.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. LUNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
			\$590.000.00

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja APLICADO al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-010206- -00000-0000

Fecha: 2012-01-24 14:40:13 Dep. 2020 DIR. NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYI Eve: 378 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 184

000003

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 20 de 2012 - 07:26:39

P- 3189.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

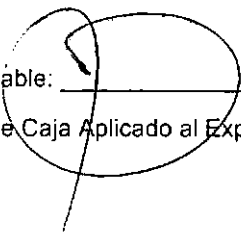
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 000730
		Bogotá D.C., Enero 03 de 2012 - 16:38:29

RECIBIDO DE : CLARKE MODET	NI 830.008.643
----------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	426526122	03/01/2012	102.665.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	87 SOL RENOVACION REGISTRO CON RECARGO POR SOL PLAZO	1.120.000.00	1.120.000.00
				\$1.120.000.00
			=====	

SON: **UN MILL&OACUTE;N CIENTO VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-010206- -00000-0000

Fecha: 2012-01-24 14:40:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 184

000004

P-3189

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 000639

Bogotá D.C., Enero 03 de 2012 - 16:38:29

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	426526122	03/01/2012	102.665.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	3 PROC. REGISTRO DE MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	750.000.00	750.000.00
				\$750.000.00

SON: **SETECIENTOS CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-010206- -00000-0000

Fecha: 2012-01-24 14:40:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 184

000005

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.slc.gov.co e-mail: Info@slc.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-810165 Call Center: (571) 6513240

Enero 3 de 2012 - 16:40:07

P- 3189

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

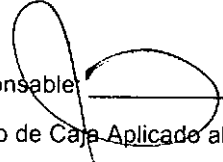
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 000933
		Bogotá D.C., Enero 03 de 2012 - 16:38:29

RECIBIDO DE : CLARKE MODET	NI 830.008.643
----------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	426526122	03/01/2012	102.665.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICACIONES EN CREACION CORRECCION A SOLICITUD EN TRAMITE / MODIFICA		120.000.00
			120.000.00
			\$120.000.00

SON: **CIENTO VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-010206- -00000-0000
Fecha: 2012-01-24 14:40:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 184

000006

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 001007

Bogotá D.C., Enero 03 de 2012 - 16:38:29

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	426526122	03/01/2012	102.665.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	50.000.00	50.000.00
				\$50.000.00

SON: **CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-010206- -00000-0000

Fecha: 2012-01-24 14:40:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Evs: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 184

000007

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 4 de 2012 - 08:11:07

P- 3189

6-3-79



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by MARY F EBNER

3. acting in the capacity of Notary Public, State of Colorado

4. bears the seal/stamp of MARY F EBNER, Notary Public, State of Colorado

CERTIFIED

5. at Denver, Colorado

6. this 9th Day of December, 2010.

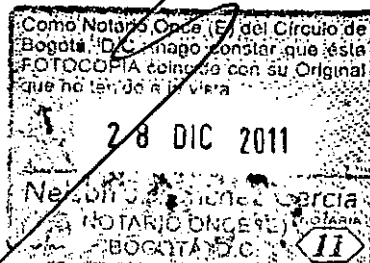
7. By BERNIE BUESCHER, Secretary of State of the State of Colorado

8. Certificate Number 216867

9. (OFFICIAL SEAL)

10. Signature:

Bernie Buescher



000008

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de **GEVO, INC.**

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Delaware

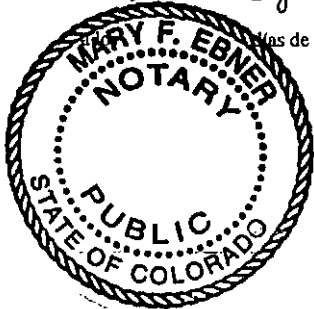
y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 345 Inverness Drive South Building C, Suite 310 Englewood, CO 80112, Estados Unidos de América.

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

Englewood, CO
6 de Diciembre, 2010



My Commission Expires
July 24, 2012

Firma / signature

Granted and signed at

on this *6* day of *December*, 2010

BRETT LUND

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of **GEVO, INC.**

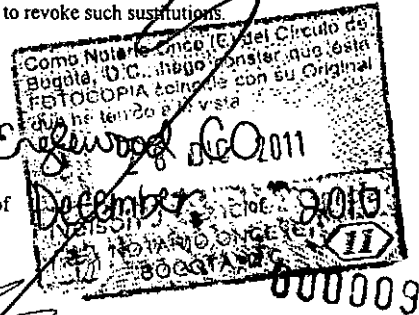
an organization existing under the laws of

Delaware

and in present execution of its business activity, domiciled 345 Inverness Drive South Building C, Suite 310 Englewood, CO 80112, United States of America.

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related objet and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.



This day 6 of December 2010 the undersigned notary certifies that:

1. Brett Lund
(name of the person who signs the assignment)
of legal age and domiciled in Englewood, CO set hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him/her personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his/her capacity of General Counsel (write in type of document) of the juridical person GEVO, INC. Attorney

4. The mentioned juridical person with place of 345 Inverness Drive South Building C, Suite 310 Englewood, CO 80112, United States of America, is a duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the assignment is granted are within the scope of its corporate purposes.

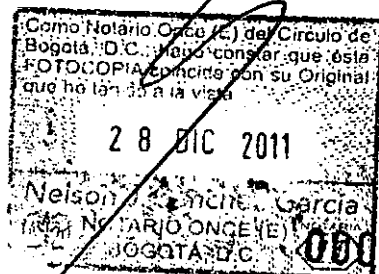
5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this assignment.

6. I have based on the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

Mary F. Ebner
(Mary F. Ebner - notary)



My Commission Expires
July 24, 2012



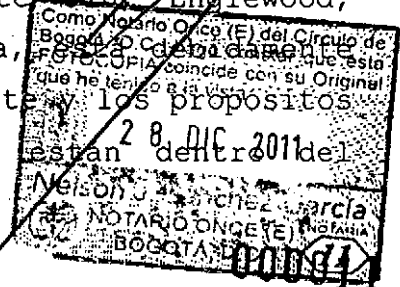
Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la APOSTILLA No. 216867 de 9 de diciembre de 2010 expedida en Estados Unidos de América correspondiente a un documento de poder otorgado por la sociedad **GEVO, INC.**, domiciliada en Englewood, Colorado, Estados Unidos de América.

Documento de poder en inglés con idéntico texto en español, razón por la cual no se hace necesaria su traducción, firmado el 6 de diciembre de 2010 en Englewood, Colorado por Brett Lund.

Sello notarial: Mary F. Ebner, notario público, Estado de Colorado, mi comisión termina el 24 de julio de 2012.

Este día 6 de diciembre de 2010, el suscrito notario público certifica que:

1. Brett Lund (nombre de la persona que firma la cesión), mayor de edad y domiciliado en Englewood, Colorado firmó el documento anterior.
2. El otorgante es conocido por él personalmente y que él/ella tiene la capacidad legal para ejecutar el documento.
3. El otorgante ha ejecutado el documento anterior en su capacidad de abogado general /poder de abogado (escribir el tipo de documento) de la persona jurídica **GEVO, INC.**
4. La mencionada persona jurídica con domicilio en 345 Inverness Drive South, Edificio C, Suite 310, Englewood, Colorado 80112, Estados Unidos de América, constituida, tienen existencia legal vigente y los propósitos para los cuales la cesión es otorgada están dentro del espectro de sus fines corporativos.



Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

5. El otorgante tiene de hecho la calidad referida y su representación es legal y él/ella tiene el poder para otorgar esta cesión.

6. Me he basado para las certificaciones 3, 4 y 5 en los documentos auténticos que para tales efectos me fueron exhibidos.

Firmado por Mary F. Ebner, notario

Sello notarial: Mary F. Ebner, notario público, Estado de Colorado, mi comisión termina el 24 de julio de 2012.

Sello: Estado de Colorado, 1876.

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Mary F. Ebner

3. Actuando en su calidad de Notario Público, Estado de Colorado

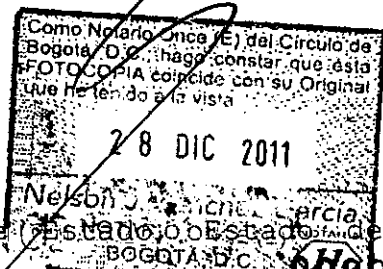
4. Lleva el sello/estampilla de Mary F. Ebner, Notario Público, Estado de Colorado

CERTIFICADO

5. En Denver, Colorado

6. Este día 9 de diciembre de 2010

7. Por Bernie Buescher, Secretario de Estado de Colorado

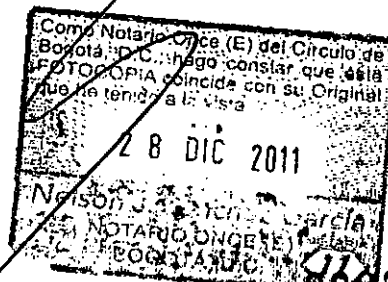


000012

8. Número de Certificado: 216867

9. Sello oficial

10 Firma: Bernie Buescher



000013

MENDEZ
MARINA ESCOBAR MIRE
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 M - Justicia 19.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

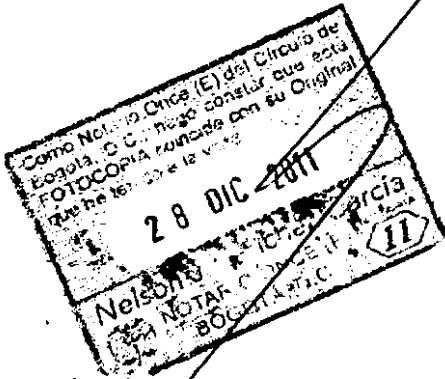
629983

Juan Escobar
DADA FIRMA A FAVOR EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

200 DIC 2011 A 7 34

JEFES DE ORGANIZACIONES
BOGOTÁ D.C.





APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

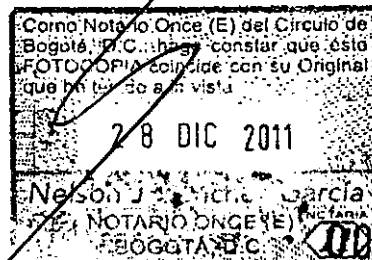
This public document

2. has been signed by MARY F EBNER
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Colorado
4. bears the seal/stamp of MARY F EBNER, Notary Public, State of Colorado

CERTIFIED

5. at Denver, Colorado
6. this 9th Day of December, 2010.
7. By BERNIE BUESCHER, Secretary of State of the State of Colorado
8. Certificate Number 216868
9. (OFFICIAL SEAL)
10. Signature:

Bernie Buescher



000014

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los 6 días del mes de Diciembre de 2010, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. Brett Lund
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado Englewood, Colorado firmó de su puño y letra el documento que antecede.

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de Director General, Representante legal de la persona jurídica GEVO, INC.

4. La citada persona jurídica con sede en 345 Inverness Drive South Building C, Suite 310 Englewood, CO 80112, Estados Unidos de América, está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____ firmó en su presencia

el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This 6th day of December, 2010
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Brett Lund
(name of the person who signs the power of attorney)

of Englewood, CO legal age and domiciled in Englewood, CO set his hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of General Counsel, Power of Attorney of the juridical person GEVO, INC.

4. The mentioned juridical person with place of 345 Inverness Drive South Building C, Suite 310 Englewood, CO 80112, United States of America, is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.
5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.
6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____ signed in his presence the foregoing document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

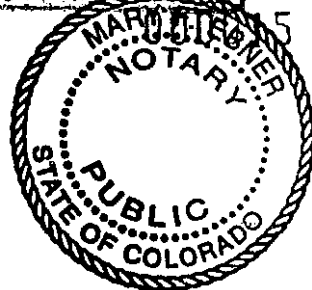
Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.

My Commission Expires
July 24, 2012



This day 6th of December 2010 the undersigned notary certifies that:

1. Mary F. Ebner
(name of the person who signs the assignment)
of legal age and domiciled in Englewood, CO set hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him/her personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his/her capacity of Notary (write in type of document) of the juridical person GEVO, INC.

4. The mentioned juridical person with place of 345 Inverness Drive South Building C, Suite 310 Englewood, CO 80112, United States of America, is a duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the assignment is granted are within the scope of its corporate purposes.

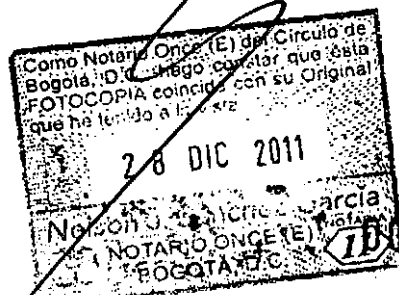
5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this assignment.

6. I have based on the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

Mary F. Ebner
(Mary F. Ebner – notary)



**My Commission Expires
July 24, 2012**



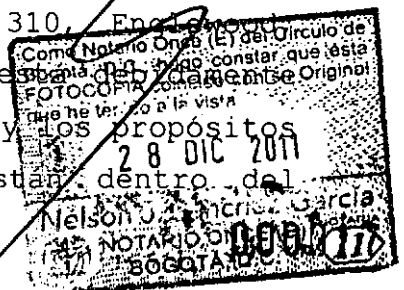
Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la APOSTILLA No. 216868 de 9 de diciembre de 2010 expedida en Estados Unidos de América correspondiente a una certificación notarial de existencia y representación legal de la sociedad GEVO, INC., domiciliada en Englewood, Colorado, Estados Unidos de América.

Certificado notarial en inglés con idéntico texto en español, razón por la cual no se hace necesaria su traducción, otorgado el 6 de diciembre de 2010 y legalizado mediante firma y sello por notario público.

Sello notarial: Mary F. Ebner, notario público, Estado de Colorado, mi comisión termina el 24 de julio de 2012.

Este día 6 de diciembre de 2010, el suscrito notario público certifica que:

1. Mary F. Ebner (nombre de la persona que firma la cesión), mayor de edad y domiciliado en Englewood, Colorado firmó el documento anterior.
2. El otorgante es conocido por él personalmente y que él/ella tiene la capacidad legal para ejecutar el documento.
3. El otorgante ha ejecutado el documento anterior en su capacidad de notario público (escribir el tipo de documento) de la persona jurídica GEVO, INC.
4. La mencionada persona jurídica con domicilio en 345 Inverness Drive South, Edificio C, Suite 310, Englewood, Colorado 80112, Estados Unidos de América, constituida, tienen existencia legal vigente y los propósitos para los cuales la cesión es otorgada están dentro del espectro de sus fines corporativos.



5. El otorgante tiene de hecho la calidad referida y su representación es legal y él/ella tiene el poder para otorgar esta cesión.

6. Me he basado para las certificaciones 3, 4 y 5 en los documentos auténticos que para tales efectos me fueron exhibidos.

Firmado por Mary F. Ebner, notario

Sello notarial: Mary F. Ebner, notario público, Estado de Colorado, mi comisión termina el 24 de julio de 2012.

Sello: Estado de Colorado, 1876.

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Mary F. Ebner

3. Actuando en su calidad de Notario Público, Estado de Colorado

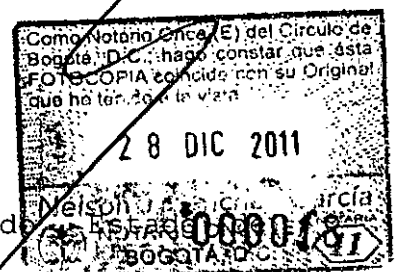
4. Lleva el sello/estampilla de Mary F. Ebner, Notario Público, Estado de Colorado

CERTIFICADO

5. En Denver, Colorado

6. Este día 9 de diciembre de 2010

7. Por Bernie Buescher, Secretario de Estado Colorado



10 Firma: Bernie Buescher

NOTARIO LONGE (E)
BOGOTÁ D.C.

[Firma]

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

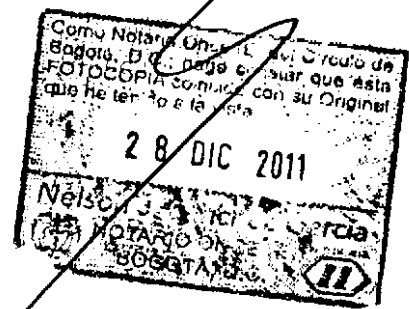
629983

Juan Escobar
QUIA FIRMA APROBADA EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2010 DIC 28 A 7:33

JEFE DE LEYALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.



RESUMEN

Esta invención se refiere a los métodos para la recuperación de alcoholes C3-C6 a partir de soluciones acuosas diluidas, tales como caldos de fermentación. Tales métodos proveen productividad volumétrica mejorada para la fermentación y permiten la recuperación del alcohol. Tales métodos también posibilitan una reducción en el uso de energía en la producción y el secado del caldo de fermentación utilizado debido al incremento en la concentración efectiva del producto de alcohol mediante el proceso simultáneo de fermentación y recuperación que incrementa la cantidad de alcohol producido y recuperado por cantidad de caldo de fermentación secado. Por ende, la invención permite la producción y la recuperación de alcoholes C3-C6 a bajos costos de capital y menores costos de operación.

. 000020

RECUPERACIÓN DE ALCOHOLES SUPERIORES A PARTIR DE SOLUCIONES

ACUOSAS DILUIDAS

CAMPO DE LA INVENCION

Esta solicitud se relaciona, en líneas generales, con los métodos para la recuperación de alcoholes C3-C6 a partir de soluciones acuosas diluidas, tales como caldos de fermentación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los biocombustibles tienen una larga historia que data desde el comienzo del siglo XX. Ya en 1900, Rudolf Diesel enseñó en la Exposición Mundial de Paris, Francia, un motor que funcionaba con aceite de cacahuete. Poco tiempo después, Henry Ford enseñó su Modelo T que funcionaba con etanol derivado de maíz. Los combustibles derivados de petróleo desplazaron a los biocombustibles en las décadas del 30 y del 40 durante el siglo XX, debido al incremento en el suministro y a su eficiencia a menores costos.

Las fluctuaciones de mercado en la década del 70, debido al embargo del petróleo en Arabia y la revolución iraní, junto con la reducción de la producción petrolera en los Estados Unidos, generó un incremento en los precios del petróleo crudo y un renovado interés por los biocombustibles. En la actualidad, muchos grupos de intereses -con inclusión de los creadores de políticas, planificadores de la industria, ciudadanos comprometidos y la comunidad financiera- están interesados en sustituir los combustibles derivados de petróleo con biocombustibles derivados de biomasa. La motivación principal para desarrollar biocombustibles es de carácter económico; es

000021

decir, la amenaza del "pico petrolero", en cuyo punto la tasa de consumo de petróleo crudo excede la tasa de suministro, lo que provoca costos de combustibles significativamente incrementados, genera una demanda creciente por combustibles alternativos.

Los biocombustibles tienden a ser producidos con recursos agrícolas locales en muchas instalaciones, relativamente pequeñas, y son vistos como un suministro estable y seguro de combustibles independientes de los problemas geopolíticos asociados con el petróleo. Al mismo tiempo, los biocombustibles refuerzan el sector agrícola de economías nacionales. Asimismo, como las fuentes de fósiles de combustibles toman cientos de millones de años en regenerarse y su uso incrementa los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera, generando problemas de cambio climático, la sostenibilidad es una fuerza de empuje social y ética importante que está comenzando a promover reglamentaciones y políticas gubernamentales tales como límites máximos sobre las emisiones de dióxido de carbono de los automóviles, impuestos sobre las emisiones de dióxido de carbono, e incentivos de reducción de impuestos por el uso de biocombustibles.

La aceptación de los biocombustibles depende principalmente de la competitividad económica de los biocombustibles cuando se comparan con los combustibles derivados de petróleo. Los biocombustibles que no pueden competir en costos con los combustibles derivados de petróleo estarán limitados a las aplicaciones de especialidad y a los nichos de mercado. Hoy en día, el uso de biocombustibles se limita al etanol y al biodiesel. En la actualidad, el etanol es formado por la

000022

fermentación del maíz en los Estados Unidos, la caña de azúcar en Brasil, y otros granos a nivel mundial. El etanol es competitivo con la gasolina derivada de petróleo, excluyente de subsidios o beneficios impositivos, si el petróleo crudo permanece por sobre \$50 por barril. El biodiesel tiene un precio equilibrado de petróleo crudo de más de \$60/barril para ser competitivo con el diesel basado en petróleo (Nexant Chem Systems, 2006, *Final Report, Liquid Biofuels: Substituting for Petroleum*, White Plains, Nueva York).

Varios factores influyen los costos de operación centrales de una fuente de biocombustible basada en carbohidratos. Además del costo de la materia prima producida en planta que contiene carbono, un factor clave en los costos económicos de los productos para los biocombustibles basados en etanol u otro alcohol potencial -tal como butanol- es la recuperación y la purificación de biocombustibles a partir de corrientes acuosas. Se han desarrollado muchos enfoques técnicos para la extracción económica de alcoholes del medio de fermentación de base acuosa. Las técnicas de recuperación más utilizadas a nivel mundial en la actualidad usan destilación y secado con tamices moleculares para producir etanol. Por ejemplo, la producción de butanol mediante fermentación de acetona-butanol-etanol basada en *Clostridia* también residía en la destilación para la recuperación y la purificación de los productos. La destilación a partir de soluciones acuosas consume energía. Para el etanol, se necesita un equipo de procesamiento adicional para romper el azeótropo etanol/agua. Este equipo - tamices moleculares- también usa cantidades significativas de

000023

energía.

Muchas operaciones unitarias han sido estudiadas para la recuperación y purificación de los alcoholes producidos por fermentación, con inclusión de filtración, extracción líquido/líquido, separaciones con membranas (por ej., filtración de flujo tangencial, pervaporación y la operación de "perstracción" que combina permeación y extracción), separación por arrastre de gas, y precipitación por saturación con sales (*salting out*) de la solución, adsorción y absorción. Cada uno de los enfoques tiene ventajas y desventajas según las circunstancias del producto a ser recuperado y las propiedades físico-químicas del producto, y la matriz en la que reside.

Las variables que controlan los costos de producción de los biocombustibles se pueden caracterizar como aquellas que impactan los costos operativos, costos de capital, o ambos. Por lo general, las variables clave que controlan el rendimiento económico de la fermentación incluyen el rendimiento del carbohidrato para el producto deseado, la concentración del producto y la productividad volumétrica. Todas estas tres variables clave -rendimiento, concentración del producto y productividad volumétrica- impactan tanto sobre los costos de capital como sobre los costos operativos.

A medida que se incrementa el rendimiento del producto sobre carbohidrato fermentado, los costos de producción para una determinada unidad de producto disminuyen en relación lineal con los costos de la materia prima. El rendimiento del producto sobre carbohidrato también impacta sobre el tamaño del equipo, los gastos de capital, el uso de accesorios y los materiales para la

000024

preparación de la carga de alimentación tales como enzimas, minerales, nutrientes (vitaminas) y agua. Por ejemplo, un incremento en el rendimiento del producto sobre glucosa a butanol del 50% al 90% de los resultados teóricos genera una disminución del 44% en los costos operativos directos. Además, un rendimiento incrementado del 90% reduce la cantidad de materias primas manipuladas y procesadas. El rendimiento incrementado directamente reduce la inversión de capital necesaria para las instalaciones de producción ya que todo el equipo necesario para llevar a cabo las operaciones que van desde la preparación de carbohidratos hasta la purificación y la recuperación se reducen en tamaño. Los requisitos de equipo, tuberías y accesorios se pueden reducir al 32% si el rendimiento se incrementa del 50% al 90%. La influencia directa del rendimiento del producto sobre los costos de producción la convierte en un factor clave sobre el costo y la viabilidad en el mercado para los biocombustibles. Un enfoque para incrementar el rendimiento del producto implica utilizar microorganismos genéticamente diseñados (GEMs, por sus siglas en inglés *Genetically Engineered Microorganismos*) que se pueden construir para manipular la vía metabólica del organismo a fin de reducir o eliminar productos indeseados, incrementar la eficiencia del metabolito deseado, o ambos. Esto permite eliminar productos de bajo costo o productos indeseados, o ambos, lo que incrementa la producción de productos deseados.

Por ejemplo, la publicación de solicitud de patente estadounidense No. 20050089979 revela un proceso de fermentación que utiliza un microorganismo *Clostridium beijerinckii* que produce una mezcla de productos que incluyen 5,3 g/L de acetona,

000025

11,8 g/L de butanol, y 0,5 g/L de etanol. Un microorganismo genéticamente diseñado, modificado de manera apropiada, elimina la producción de acetona y etanol al tiempo que incrementa la conversión de los carbohidratos en butanol. La redirección de una carga de alimentación de carbohidratos lejos de etanol y acetona al butanol incrementa la producción de butanol desde 11,8 g/L hasta 18,9 g/L, un incremento del 60% en la producción de butanol con relación al consumo de carbohidrato. La eliminación de los subproductos de etanol y acetona también posibilita costos de capital reducidos ya que se necesita menos equipo para completar la recuperación y la purificación.

La aplicación de herramientas bioquímicas, que incluyen manipulación genética y desarrollo de cepas clásicas- también puede impactar sobre la concentración del producto final (g/L) y la productividad volumétrica de la fermentación (g/L-hr) del biocatalizador. La concentración del producto final y la productividad volumétrica impactan sobre varios aspectos de la economía del producto, con inclusión del tamaño del equipo, el uso de la materia prima, y los costos de los accesorios. A medida que la concentración del producto tolerable se incrementa en la fermentación, los volúmenes de recuperación de soluciones acuosas se reducen, lo que genera menores costos de capital y menores volúmenes de materiales por procesar dentro de la instalación de producción.

La productividad volumétrica directamente impacta sobre la capacidad necesaria del fermentador para alcanzar la misma producción de producto. Por ejemplo, una fermentación tradicional de acetona-butanol-etanol (ABE) basada en *Clostridium*

beijerinckii produce una relación de acetona, butanol y etanol. Los microbios genéticamente diseñados permiten la producción diseñada de un solo producto, tal como n-butanol, isobutanol o 2-butanol (Donaldson y colaboradores, solicitud de patente estadounidense No. 11/586.315). Los huéspedes tolerantes a butanol se pueden identificar usando técnicas para identificar y reforzar la tolerancia a butanol (Bramucci y colaboradores, solicitud de patente estadounidense No. 11/743.220). Estas dos técnicas se pueden combinar entonces para producir butanol a concentraciones comercialmente relativas y productividad volumétrica.

La utilización de GEMs para incrementar la productividad volumétrica y la concentración del producto puede influenciar la economía del producto en gran medida. Por ejemplo, una fermentación del butanol completa al doble de la productividad volumétrica reducirá los costos del fermentador en casi el 50% para una instalación de fermentación de biocombustibles a escala industrial. La reducción en los costos de capital y tamaño del fermentador reduce la depreciación y los costos operativos para la instalación. En forma similar, si los GEMs generan un organismo que es tolerante a concentraciones superiores de butanol, los costos de capital y de operación se reducen para un determinado volumen de producción. Por ejemplo, si una cepa silvestre es capaz de tolerar 20 g/L de butanol y un correspondiente microorganismo genéticamente mejorado o genéticamente reforzado tolera 40 g/L de butanol, la carga de agua en el volumen del caldo del fermentador manipulada en el equipo de recuperación y purificación corriente abajo se reduce.

la mitad. En este ejemplo, duplicar la concentración del producto en el caldo de fermentación reduce casi a la mitad la cantidad de agua a ser recuperada y procesada en las operaciones unitarias de recuperación.

Un gran número de componentes de menor costo también impactan sobre los costos de capital y operación para la producción de biocombustibles. Los factores de ejemplo que pueden impactar sobre la fermentación incluyen, mas no se limitan a, aditivos químicos, control de pH, agentes tensioactivos, y contaminación, por citar sólo algunos de los factores, ya que muchos otros factores pueden impactar sobre el costo del producto de fermentación.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención describe métodos para la recuperación de alcoholes C3-C6 a partir de soluciones acuosas diluidas, tales como caldos de fermentación, sistemas relacionados, y métodos.

En una forma de realización, la invención provee un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación que comprende microorganismos, gases y el alcohol C3-C6. Dicho método comprende extraer al menos una porción de los gases del medio de fermentación; incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción; formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción del medio de fermentación; y separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua.

000028

El método además puede comprender cultivar un microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y gases y conducir al menos una porción de la fase rica en agua al medio de fermentación.

El método además puede comprender hidrolizar una carga de alimentación que comprende un polisacárido y al menos otro compuesto más para producir productos de hidrólisis fermentables; fermentar al menos una porción de los productos de hidrólisis fermentables en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y gases, en donde el medio de fermentación además comprende al menos un compuesto no fermentado; y separar dicho al menos un compuesto no fermentado del medio de fermentación, o la fase rica en agua, o ambos.

En otra forma de realización, la invención provee un método para producir un producto a partir de un alcohol C3-C6 en un medio de fermentación que comprende microorganismos, gases y el alcohol C3-C6. Dicho método comprende extraer al menos una porción de los gases del medio de fermentación; destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación; y hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar el producto.

El método de acuerdo con la reivindicación 1 además comprende cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y gases; y conducir al menos una porción de la fase líquida rica en agua al medio de fermentación; en donde el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 o reducir la actividad del agua además comprende destilar la porción del medio de fermentación para producir una fase de vapor

000029

que comprende agua y alcohol C3-C6 y una fase líquida.

En otra forma de realización, la invención provee un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida que comprende una primera cantidad de alcohol C3-C6 y gases. Dicho método comprende extraer al menos una porción de los gases de la solución acuosa diluida; destilar una porción de la solución acuosa diluida a una fase de vapor que comprende alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 de la porción de la solución acuosa diluida; y condensar la fase de vapor.

En otra forma de realización, la invención provee un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada que comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir un alcohol C3-C6. Dicho método comprende pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento; cultivar un microorganismo en un medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una primera unidad de fermentación para producir el alcohol C3-C6; extraer al menos una porción de los gases a partir del medio de fermentación; tratar una porción del medio de fermentación que comprende el alcohol C3-C6 para extraer una porción del alcohol C3-C6; devolver la porción tratada del medio de fermentación a la primera unidad de fermentación; y transferir el medio de fermentación desde la primera unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

En algunas formas de realización, uno de los gases es

. 000030

dióxido de carbono y en varias formas de realización, al menos aproximadamente 30% del dióxido de carbono se extrae durante el paso de extraer al menos una porción de gas de una solución acuosa diluida o caldo de fermentación, al menos aproximadamente 35%, al menos aproximadamente 40%, al menos aproximadamente 45%, al menos aproximadamente 50%, al menos aproximadamente 55%, al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 65%, al menos aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 75%, al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 90%, o al menos aproximadamente 95%.

El método además puede incluir, en el paso de extracción, un paso seleccionado entre el grupo conformado por: calentamiento, reducción de la presión a menos de la presión atmosférica, adsorción y combinaciones de los mismos.

El método además puede incluir, en el paso de extracción, reducir la presión a una presión que oscila entre aproximadamente 1 psia y aproximadamente 10 psia, o reducir la presión a una presión que oscila entre aproximadamente 2 psia y aproximadamente 5 psia.

El método además puede incluir conducir el dióxido de carbono extraído a una unidad de fermentación para el control del pH, ventearlo, o combinaciones de los mismos.

El método además puede incluir tratar los gases para extraer el alcohol C3-C6 y ventear los gases.

El método además puede incluir extraer al menos una impureza del medio de fermentación o la solución acuosa diluida. La impureza puede incluir etanol, ácido acético, propanol, fenil etil alcohol o isopentanol.

000031

En otra forma de realización, la invención provee un método para incrementar la concentración de un alcohol C3-C6 en una solución acuosa. Dicho método comprende introducir una primera corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 en un recipiente; someter la primera corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 a presión reducida para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6; poner en contacto el vapor que comprende el alcohol C3-C6 con una solución que comprende el alcohol C3-C6 para formar un condensado que comprende vapor condensado del alcohol C3-C6, en donde la concentración del alcohol C3-C6 en el condensado es superior a la concentración del alcohol C3-C6 en la primera corriente de solución acuosa.

En otra forma de realización, la invención provee un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6. Dicho método comprende incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6; condensar el vapor de alcohol C3-C6 al poner en contacto el vapor que comprende el alcohol C3-C6 con una solución que comprende el alcohol C3-C6; formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir del vapor condensado; y separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua.

El método además puede comprender cultivar un
. 000032

microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; y conducir al menos una porción de la fase rica en agua al medio de fermentación.

El método además puede comprender hidrolizar una carga de alimentación que comprende un polisacárido y al menos otro compuesto más para producir productos de hidrólisis fermentables; fermentar al menos una porción de los productos de hidrólisis fermentables en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6, en donde el medio de fermentación además comprende al menos un compuesto no fermentado; y separar dicho al menos un compuesto no fermentado del medio de fermentación, o la fase rica en agua, o ambos. El método para producir un alcohol C3-C6 comprende cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación; destilar la porción del medio de fermentación para formar una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6 y una fase líquida; condensar la fase de vapor al ponerlo en contacto con una solución que comprende el alcohol C3-C6, y conducir la fase líquida al medio de fermentación.

En otra forma de realización, la invención provee un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida que comprende una primera cantidad de alcohol C3-C6. Dicho método comprende destilar una porción de la solución acuosa diluida para formar una fase de vapor que comprende el alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 de la porción de la solución

000033

acuosa diluida; y condensar la fase de vapor al ponerla en contacto con una solución que comprende el alcohol C3-C6.

El método además puede incluir pulverizar la solución que comprende el alcohol C3-C6 en el vapor que comprende el alcohol C3-C6.

En algunas de las formas de realización de los métodos, la solución que comprende el alcohol C3-C6 comprende el condensado del alcohol C3-C6.

En algunas de las formas de realización de los métodos, el condensado se enfría antes del contacto con el vapor de alcohol C3-C6.

En otra de las formas de realización de los métodos, el paso de formar el vapor o la fase de vapor y el paso de condensar el vapor o la fase de vapor se realizan en un único recipiente.

En otra de las formas de realización de los métodos, el recipiente comprende un vertedero que define una primera y una segunda porciones que contienen fluidos, en donde la primera porción que contiene fluidos está adaptada para recibir la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6, y la segunda porción que contiene fluidos está adaptada para recibir el vapor condensado. En algunas formas de realización, la primera porción que contiene fluidos comprende un conducto para conducir la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6 dentro de la primera porción que contiene fluidos y un conducto para conducir la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6 fuera de la primera porción que contiene fluidos, en donde el

000034

contenido del alcohol C3-C6 en la solución acuosa o el medio de fermentación que es conducido fuera de la primera porción que contiene fluidos es menor que el de la solución acuosa o el medio de fermentación que es conducido dentro de la primera porción que contiene fluidos.

En incluso otras formas de realización, la segunda porción que contiene fluidos comprende un conducto para conducir el vapor condensado fuera de la primera segunda porción que contiene fluidos. En otra forma de realización, la invención provee un sistema de condensador de contacto directo/tanque flash (o tanque de destilación súbita) para incrementar la concentración de un alcohol C3-C6 en una solución acuosa que comprende un recipiente; un medio para introducir una corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 en el recipiente; un medio para someter la corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 a presión reducida para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6; un medio para poner en contacto el vapor que comprende el alcohol C3-C6 con una solución que comprende el alcohol C3-C6 para formar un condensado que comprende vapor condensado del alcohol C3-C6, en donde la concentración del alcohol C3-C6 en el condensado es superior a la concentración del alcohol C3-C6 en la primera corriente de solución acuosa.

En algunas formas de realización, el recipiente comprende dos compartimientos o porciones que contienen fluidos que están separados por un vertedero, en donde el vertedero divide los compartimientos o porciones en el fondo del recipiente.

En algunas formas de realización, el medio para someter la corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 a

000035

presión reducida comprende un medio para crear un vacío.

En algunas formas de realización, el medio para poner en contacto el vapor que comprende el alcohol C3-C6 con una solución que comprende el alcohol C3-C6 para formar un condensado comprende una boquilla pulverizadora.

En otra forma de realización, la invención provee un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6. Dicho método comprende introducir un gas en el medio de fermentación, en donde una porción del alcohol C3-C6 se transfiere al gas; conducir el gas desde el medio de fermentación hasta una unidad de recuperación; y recuperar el alcohol C3-C6 a partir del gas.

En algunas formas de realización, el método además comprende incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción; formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción del medio de fermentación; y separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua.

En algunas formas de realización, el método además comprende cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; y conducir la fase rica en agua al medio de fermentación.

En otras formas de realización, el método además comprende hidrolizar una carga de alimentación que comprende un

000035

polisacárido y al menos otro compuesto más para producir productos de hidrólisis fermentables; fermentar al menos una porción de los productos de hidrólisis fermentables en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6, en donde el medio de fermentación además comprende al menos un compuesto no fermentado; y separar dicho al menos un compuesto no fermentado del medio de fermentación, la fase rica en agua o ambos.

En algunas formas de realización, el método además comprende destilar una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6; y hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar un producto.

En otras formas de realización, el método además comprende cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación; destilar la porción del medio de fermentación para producir una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6, y una fase líquida, y conducir la fase líquida al medio de fermentación.

En incluso otras formas de realización, el método además comprende destilar una porción de la solución acuosa diluida a una fase de vapor que comprende alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 a partir de la porción de la solución acuosa diluida; y condensar la fase de vapor.

Un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada -que comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de 600037

para producir un alcohol C3-C6- comprende pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento; cultivar un microorganismo en un medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una unidad de fermentación para producir el alcohol C3-C6; introducir un gas en el medio de fermentación, en donde una porción del alcohol C3-C6 se transfiere al gas; conducir el gas desde el medio de fermentación hasta una unidad de recuperación; recuperar el alcohol C3-C6 a partir del gas; tratar una porción del medio de fermentación que comprende el alcohol C3-C6 para extraer una porción del alcohol C3-C6; devolver la porción tratada del medio de fermentación a la unidad de fermentación; y transferir el medio de fermentación desde la unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

En algunas formas de realización al menos aproximadamente 50%, al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 90%, o al menos aproximadamente 95% del alcohol C3-C6 se puede recuperar a partir del gas.

En una forma de realización, la invención provee un método para producir un alcohol C3-C6 que comprende cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para cultivar el microorganismo; cultivar el microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación durante los pasos de cultivo; e introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso de producir el alcohol C3-C6 a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR, del inglés *Oxygen Transfer*).

Rate) de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora.

En algunas formas de realización, el paso de introducción comprende introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso de producción a una OTR de menos de aproximadamente 10 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora y, en otras formas de realización, el paso de introducción además comprende introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación a una OTR mayor al nivel necesario para la producción del alcohol C3-C6, tal como entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora.

En algunas formas de realización, el paso de recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación comprende los pasos de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción formando una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción del medio de fermentación; y separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua.

En algunas formas de realización, el método además comprende el paso de conducir la fase rica en agua al medio de fermentación. En algunas formas de realización, el método además comprende los pasos de destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación; y hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar un

000039

producto.

En otra forma de realización, la invención provee un método para producir un alcohol C3-C6. Dicho método comprende cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso de producción a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora; incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación; destilar la porción del medio de fermentación para producir una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 y una fase líquida, y conducir la fase líquida al medio de fermentación.

En otra forma de realización, la invención provee un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada que comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir un alcohol C3-C6. Dicho método comprende: pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento; cultivar un microorganismo en un medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una primera unidad de fermentación para cultivar el microorganismo; cultivar el microorganismo en el medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una primera unidad de fermentación para producir el alcohol C3-C6; introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso de producción a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio

000040

de fermentación por hora; tratar una porción del medio de fermentación que comprende el alcohol C3-C6 para extraer una porción del alcohol C3-C6; devolver la porción tratada del medio de fermentación a la unidad de fermentación; y transferir el medio de fermentación desde la unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

En algunas formas de realización de los métodos, el paso de producir el alcohol C3-C6 es anaeróbico.

En otra forma de realización, la invención provee un método para operar un proceso para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 que comprende múltiples operaciones unitarias que son operadas a una presión menor a la presión atmosférica. Dicho proceso comprende los pasos de introducir vapor en un primer eyector para crear una presión menor a la presión atmosférica en una primera operación unitaria y conducir vapor desde el primer eyector hasta un segundo eyector para crear una presión menor a la presión atmosférica en una segunda operación unitaria.

En algunas formas de realización, las múltiples operaciones unitarias comprenden operaciones unitarias seleccionadas entre el grupo conformado por: un regenerador de agua, un evaporador de primer efecto, un evaporador de segundo efecto, una destilería de cerveza, un separador por arrastre lateral y un rectificador.

En algunas formas de realización, la primera y la segunda operaciones unitarias son iguales y en otras formas de realización, la primera y la segunda operaciones unitarias son distintas.

En otra forma de realización, la invención provee un método para cultivar microorganismos que producen alcohol C3-C6 a altas

000041

densidades celulares. Dicho método comprende los pasos de cultivar los microorganismos en un medio de fermentación y recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación durante el paso de cultivo; en donde los microorganismos alcanzan una densidad celular que abarca desde aproximadamente 5 g por litro hasta aproximadamente 150 g por litro en peso en seco.

En otra forma de realización, la invención provee un método para producir un alcohol C3-C6 que comprende los pasos de cultivar microorganismos que producen el alcohol C3-C6 en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación, en donde la producción del alcohol C3-C6 se encuentra a una tasa de al menos aproximadamente 1 g por litro por hora.

En algunas formas de realización, la producción del alcohol C3-C6 se encuentra a una tasa de al menos aproximadamente 2 g por litro por hora.

En algunas formas de realización, el alcohol C3-C6 es un butanol y en otras formas de realización, el alcohol C3-C6 es isobutanol. La invención también provee, en otra forma de realización, un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida a una primera temperatura (T1) que comprende destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir de la solución acuosa diluida; condensar la fase de vapor con un fluido refrigerante acuoso a una segunda temperatura (T2); controlar la presión del paso de destilación, la T1 y el título del alcohol C3-C6 de tal manera que la temperatura de la fase de vapor sea una tercera temperatura (T3), en donde la diferencia entre la T3 y la T2 es de al menos

. 000042

aproximadamente 1 °C.

En algunas formas de realización, la diferencia entre la T3 y la T2 es de al menos aproximadamente 5 °C, y en otras formas de realización, la diferencia entre la T3 y la T2 es de al menos aproximadamente 10 °C.

En algunas formas de realización, la T2 es menor a aproximadamente 30 °C.

En otras formas de realización, el fluido refrigerante acuoso a una segunda temperatura (T2) es producido mediante enfriamiento evaporativo.

En otras formas de realización, una porción de fase de vapor condensado se usa como el fluido refrigerante acuoso.

En algunas formas de realización, el método además comprende formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la fase de vapor condensado.

En algunas formas de realización, el método además comprende separar la fase rica en alcohol C3-C6 y la fase rica en agua.

En otras formas de realización, la fase de vapor comprende entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 40% en peso del alcohol C3-C6 a partir de la solución acuosa diluida.

En algunas formas de realización, el paso de destilación es adiabático y, en otras formas de realización, el paso de destilación es isotérmico.

En algunas formas de realización, la solución acuosa diluida comprende un medio de fermentación que comprende un microorganismo. El método además comprende cultivar el

- 000043

microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6, y conducir la fase rica en agua al medio de fermentación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de isobutanol.

La Figura 2 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de butanol a partir del caldo de fermentación en un proceso simultáneo de sacarificación y fermentación de maíz pretratado.

La Figura 3 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir del caldo de fermentación usando un removedor de gas (*scalper*).

La Figura 4 representa una forma de realización de una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash.

La Figura 5 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir del caldo de fermentación usando una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash.

La Figura 6 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir del caldo de fermentación usando un separador por arrastre de gas (*stripper*).

La Figura 7 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir del caldo de fermentación usando

. 000044

aireación.

La Figura 8 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir del caldo de fermentación usando una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash y un removedor de gas.

La Figura 9 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir del caldo de fermentación usando una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash y un separador por arrastre de gas.

La Figura 10 provee una comparación del título del caldo de isobutanol en el fermentador (marcador cerrado) y el título del isobutanol remanente en el caldo después del tanque flash (marcador abierto).

La Figura 11 muestra el título de isobutanol efectivo en g/L y galones y la productividad volumétrica en un fermentador de producción de 10.000 litros. El isobutanol se calculó a partir de la cantidad de glucosa consumida a un rendimiento teórico del 90%.

La Figura 12 representa un diagrama de flujo de proceso para la purificación de isobutanol mediante destilación usando un sistema de dos columnas.

La Figura 13 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir del caldo de fermentación usando una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash, un removedor de gas y un circuito de tres bombas.

. 000045

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención describe métodos para la recuperación de alcoholes C3-C6 a partir de soluciones acuosas diluidas, tales como caldos de fermentación, sistemas relacionados, y métodos. Los métodos relacionados incluyen, por ejemplo, métodos para producir productos a partir de alcoholes C3-C6 en soluciones acuosas diluidas. Tal como se usa en la presente la expresión "alcohol C3-C6" se refiere a un alcohol que contiene tres, cuatro, cinco o seis átomos de carbono, con inclusión de todos los isómeros de los mismos, y mezclas de cualquiera de los anteriores. Por ende, el alcohol C3-C6 puede ser seleccionado entre propanoles, butanoles, pentanoles y hexanoles. Más particularmente, el alcohol C3 puede ser 1-propanol ó 2-propanol; el alcohol C4 puede ser 1-butanol, 2-butanol, ter-butanol (2-metil-2-propanol), o iso-butanol (2-metil-1-propanol); el alcohol C5 puede ser 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-2-butanol ó 2,2-dimetil-1-propanol; y el alcohol C6 puede ser 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-metil-1-pentanol, 3-metil-1-pentanol, 4-metil-1-pentanol, 2-metil-2-pentanol, 3-metil-2-pentanol, 4-metil-2-pentanol, 2-metil-3-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 3,3-dimetil-1-butanol, 2,2-dimetil-1-butanol, 2,3-dimetil-1-butanol, 2,3-dimetil-2-butanol, 3,3-dimetil-2-butanol ó 2-etil-1-butanol. En una forma de realización preferente, el alcohol C3-C6 es iso-butanol (2-metil-1-propanol). En algunas formas de realización, la relación del alcohol C3-C6 respecto del agua en la solución acuosa diluida es menor a aproximadamente 10/90 (p/p), menor a aproximadamente 9/91 (p/p), menor a aproximadamente 8/92 (p/p),

. 000046

menor a aproximadamente 7/93 (p/p), menor a aproximadamente 6/94 (p/p), menor a aproximadamente 5/95 (p/p), menor a aproximadamente 4/96 (p/p), menor a aproximadamente 3/94 (p/p), menor a aproximadamente 2,5/97,5 (p/p), menor a aproximadamente 2/98 (p/p), menor a aproximadamente 1,5/98,5 (p/p), menor a aproximadamente 1/99 (p/p), o menor a aproximadamente 0,5/99,5 (p/p). Una solución acuosa "diluida", tal como se usa en la presente, puede hacer referencia a una solución que contiene el alcohol C3-C6 a una concentración inferior al límite de solubilidad del alcohol C3-C6 en la solución. La concentración se puede expresar en una variedad de unidades diferentes, por ej. porcentaje en peso o volumen, concentración molar, concentración molal o relación alcohol/agua p/p o v/v. A menos que se especifique de manera contraria, no obstante, las concentraciones por lo general se presentan como porcentaje en peso en la presente. En el caso de una corriente que comprende al menos un compuesto adicional (por ej. soluto, solvente, adsorbente, etc.), la concentración en peso de alcohol tal como se usa en la presente se calcula en 100 veces el peso del alcohol en esa corriente dividido por los pesos combinados de alcohol y agua en esa corriente.

En algunas formas de realización, los métodos de la presente invención incluyen el paso de remover el gas (o extraer el gas) a partir de un caldo de fermentación o una solución acuosa diluida antes de la recuperación de un alcohol C3-C6 o la producción de productos a partir de alcoholes C3-C6. La remoción del gas se usa para extraer CO₂ y otros gases. Los gases presentes en un caldo de fermentación o una solución acuosa

000047

diluida pueden incluir cualquier gas que esté presente en el aire o que sea producido durante la fermentación. Los ejemplos de dichos gases incluyen, sin limitación, dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno. La extracción de los gases se puede llevar a cabo al emplear cualquier proceso conocido. Por ejemplo, los gases se pueden extraer mediante calentamiento, aplicación de presión reducida e impulso de vacío parcial, adición de adsorbentes adecuados para adsorber los gases, o una combinación de estos procesos. En una forma de realización preferida, la remoción del gas se realiza en una corriente que comprende un alcohol C3-C6 antes de introducir la corriente a un tanque flash, operación de destilación o cualquier tratamiento posterior que implica volatilización del alcohol, que se analiza en detalle más adelante.

La remoción del gas antes de dicho tratamiento posterior posibilita numerosas ventajas. Cuando el alcohol se recupera a partir de una corriente mediante el uso de un tanque flash, operación de destilación u otro tratamiento similar, si la corriente también incluye un gas o gases -tales como dióxido de carbono- cualesquiera gases en la corriente también serán volatilizados y formarán parte del vapor. La volatilización del gas junto con el alcohol tiene la desventaja significativa de incrementar el volumen del vapor que comprende el alcohol. Los requisitos del equipo y proceso para manipular un volumen mayor y los costos de energía asociados incrementan de manera significativa el costo de dicha operación. Por el contrario, al extraer el gas en forma selectiva, antes de volatilizar el alcohol, el volumen del vapor que contiene el alcohol es menor y

000048

se puede manipular en forma más eficiente. Por ejemplo, en una forma de realización, tal como se analiza más adelante, en la cual se impulsa un vacío profundo sobre un tanque flash mediante el uso de eyectores de vapor en serie, el volumen de las especies no condensables en el tanque flash que salen a través de los eyectores se reduce en gran medida con la remoción preliminar de los gases. La remoción del gas se puede usar en las varias formas de realización contempladas en la invención, tales como las siguientes formas de realización.

Por ejemplo, en una forma de realización, la presente invención incluye un método para recuperar un alcohol C3-C6 de una solución acuosa diluida del alcohol C3-C6, tal como un caldo de fermentación que comprende microorganismos, gas y el alcohol C3-C6. Este método incluye extraer al menos una porción del gas a partir de la solución acuosa e incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en la porción de la solución acuosa a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción, o de manera similar, reducir la actividad del agua en la porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción. El método además incluye formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción de la solución acuosa, y separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua. Esta forma de realización también puede incluir cultivar un microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y gases, conducir al menos una porción de la fase rica en agua al medio de fermentación y opcionalmente, destilar la porción de un medio de fermentación para producir una fase de vapor que comprende agua y

000043

alcohol C3-C6 y una fase líquida. Debería reconocerse que la referencia a conducir al menos una porción de la fase rica en agua al medio de fermentación puede significar ya sea conducir la fase rica en agua propiamente dicha al medio de fermentación o, con mayor frecuencia, tratar la fase rica en agua, por ejemplo, para recuperar más alcohol a partir de la misma y luego conducir alguna porción remanente de la fase rica en agua al medio de fermentación. Por ejemplo, si la fase rica en agua tiene una concentración de alcohol superior en comparación con el medio de fermentación, posiblemente no sea beneficioso introducirla al medio de fermentación. Por lo general, en dicho caso, la fracción rica en agua será procesada adicionalmente, tal como en una destilería de cerveza, para recuperar más alcohol, antes de conducir una porción de la fase rica en agua al medio de fermentación. A modo alternativo, esta forma de realización puede incluir hidrolizar una carga de alimentación que comprende un polisacárido y al menos otro compuesto más para producir productos de hidrólisis fermentables, fermentar al menos una porción de los productos de hidrólisis fermentables en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y gases, en donde el medio de fermentación además comprende al menos un compuesto no fermentado, y separar el compuesto no fermentado del medio de fermentación, o la fase rica en agua, o ambos.

En otra forma de realización, la invención provee un método para producir un producto a partir de un alcohol C3-C6 en un medio de fermentación que comprende microorganismos, gas y el alcohol C3-C6. Este método incluye extraer al menos una porción del gas a partir del medio de fermentación; destilar una fase de

000050

vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación; y hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar el producto.

En incluso otra forma de realización, la invención provee un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida que comprende una primera cantidad de alcohol C3-C6 y gas. Este método incluye extraer al menos una porción del gas a partir de la solución acuosa diluida y destilar una porción de la solución acuosa diluida a una fase de vapor que comprende alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 de la porción de la solución acuosa diluida; y condensar la fase de vapor. En varias formas de realización alternativas, la fase de vapor puede comprender entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 40% en peso del alcohol C3-C6, entre aproximadamente 3% en peso y aproximadamente 35% en peso del alcohol C3-C6 y entre aproximadamente 4% en peso y aproximadamente 30% en peso del alcohol C3-C6 y entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 25% en peso del alcohol C3-C6 presente en la porción de la solución acuosa diluida. Al controlar o limitar la cantidad de alcohol en la solución que es destilada a la fase de vapor, se alcanzan numerosas ventajas importantes, tal como se analiza, por ejemplo en el documento WO 2009/086391A2, que se incorpora por referencia en la presente en su totalidad.

Otra forma de realización más que implica remoción del gas es un proceso para operar una planta de producción de etanol reacondicionada que comprende una unidad de pretratamiento,

. 000051

múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir un alcohol C3-C6. Este proceso incluye pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento y cultivar un microorganismo en un medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables y gas en una primera unidad de fermentación para producir el alcohol C3-C6. El proceso además incluye extraer al menos una porción del gas a partir del medio de fermentación; tratar una porción del medio de fermentación que comprende el alcohol C3-C6 para extraer una porción del alcohol C3-C6; devolver la porción tratada del medio de fermentación a la primera unidad de fermentación; y transferir el medio de fermentación desde la primera unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

En las formas de realización de la presente invención donde se utiliza remoción del gas, si bien puede haber otros gases -tal como se indicó anteriormente- el dióxido de carbono es una preocupación principal ya que, generalmente, es el mayor componente de los gases disueltos en un caldo de fermentación. Por ende, en varias formas de realización, se extrae al menos aproximadamente 30% del dióxido de carbono durante el paso de extraer al menos una porción de gas de una solución acuosa diluida o caldo de fermentación; al menos aproximadamente 35%, al menos aproximadamente 40%, al menos aproximadamente 45%, al menos aproximadamente 50%, al menos aproximadamente 55%, al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 65%, al menos aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 75%, al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 90%, o al menos aproximadamente 95%.

000052

Tal como se indicó con anterioridad, la extracción (o remoción) del gas se puede efectuar mediante cualquier método adecuado, tal como calentar la corriente acuosa para volatilizar el gas, reducir la presión sobre la corriente a menos de la presión atmosférica para volatilizar el gas, adsorber el gas de la corriente acuosa, y combinaciones de los mismos. En las formas de realización en las cuales el paso de extracción incluye calentar la corriente acuosa para volatilizar el gas, las temperaturas de volatilización adecuadas dependen de la presión sobre la corriente, así como también el gas o gases que están siendo extraídos y la temperatura a la cual el alcohol permanecerá en la solución sin volatilización. Más particularmente, las temperaturas adecuadas pueden oscilar entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 95 °C, entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 55 °C, o entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 50 °C. En las formas de realización en las cuales el paso de extracción incluye reducir la presión para volatilizar el gas, la presión se puede reducir a una presión que oscila entre aproximadamente 1 psia y aproximadamente 10 psia, entre aproximadamente 1 psia y aproximadamente 8 psia, entre aproximadamente 3 psia y aproximadamente 10 psia, o entre aproximadamente 2 psia y aproximadamente 5 psia.

Una vez extraído, el gas removido (que comprende dióxido de carbono u otros gases) se puede ventear o integrar en el proceso general. Por ejemplo, en el caso en el cual el gas es o comprende dióxido de carbono, el dióxido de carbono se puede conducir a una unidad de fermentación para el control del pH. En forma

. 000053

alternativa, el dióxido de carbono se puede comprimir para hacer hielo seco. Además, el gas extraído también puede incluir cierta cantidad de alcohol C3-C6 volatilizado junto con el gas aún si la mayoría del alcohol C3-C6 está destinado a permanecer en la corriente acuosa. En dicho caso, el gas extraído se puede tratar para extraer el alcohol C3-C6 del gas. Por ejemplo, el alcohol C3-C6 se puede recuperar mediante el uso de un depurador de agua, presurización y condensación, o adsorción (por ej., con carbono).

El caldo de fermentación o solución acuosa diluida, además de contener un alcohol C3-C6 y uno o más gases, puede contener otras impurezas. Por consiguiente, en algunas formas de realización, los métodos además incluyen extraer al menos una impureza del medio de fermentación o la solución acuosa diluida. El término "impureza" o "impurezas" hace referencia a cualquier compuesto distinto del agua y el alcohol que están siendo purificados. El término "impureza" incluye cualquier sub-producto o co-producto del proceso de fermentación; es decir, un producto relacionado con la producción de alcohol, distinto del alcohol, en cualquier cantidad o en una cantidad indeseada. En algunas formas de realización, la impureza se puede seleccionar entre etanol, ácido acético, propanol, fenil etil alcohol, isopentanol o combinaciones de estas impurezas. La extracción de las impurezas se puede realizar mediante cualquier método adecuado, tal como calentar la corriente acuosa para volatilizar la impureza, reducir la presión sobre la corriente a menos de la presión atmosférica para volatilizar la impureza, o combinaciones de los mismos. En las formas de realización en las cuales el paso de extracción incluye calentar la corriente acuosa para

000054

volatilizar la impureza, las temperaturas de volatilización adecuadas dependen de la presión sobre la corriente, así como también de la impureza o impurezas particulares que están siendo extraídas y la temperatura a la cual el alcohol permanecerá en la solución sin volatilización. Más particularmente, las temperaturas adecuadas pueden oscilar entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 95 °C, entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 55 °C, o entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 50 °C. En las formas de realización en las cuales el paso de extracción incluye reducir la presión para volatilizar la impureza, la presión se puede reducir a una presión que oscila entre aproximadamente 1 psia y aproximadamente 10 psia, entre aproximadamente 1 psia y aproximadamente 8 psia, entre aproximadamente 3 psia y aproximadamente 10 psia, o entre aproximadamente 2 psia y aproximadamente 5 psia. La referencia en la presente a la purificación o la extracción de impurezas significa que se incrementa la relación entre un producto y otro compuesto distinto del agua.

La extracción de las impurezas ocurre de manera beneficiosa antes de incrementar la actividad del alcohol, reducir la actividad del agua o destilar para recuperar el alcohol. La extracción de las impurezas se puede realizar durante la misma operación en la cual se extraen los gases o después de dicha operación. En el caso de utilizar temperatura incrementada, presión reducida, o una combinación, por lo general se extraerán primero los gases tales como dióxido de carbono y nitrógeno. Según la volatilidad relativa de la impureza y el producto de alcohol, la impureza será extraída posteriormente, es decir,

000055

después de que los gases se extraigan pero antes de que tenga lugar la extracción significativa del alcohol C3-C6. La volatilidad relativa es una función del coeficiente de actividad, concentración molecular y presión de saturación del vapor. Puede ocurrir que, en este paso, se pierda algo de alcohol C3-C6 junto con la impureza. No obstante, es posible recuperar el alcohol C3-C6 a partir de esta corriente.

La extracción de las impurezas antes del tratamiento posterior para la recuperación del producto de alcohol presenta numerosas ventajas. Cuando el alcohol se recupera a partir de una corriente mediante el uso de un tanque flash, operación de destilación u otro tratamiento similar, si la corriente también incluye una impureza volátil que se vaporizará con el alcohol, tal como ácido acético, cualesquiera impurezas tales en la corriente también serán volatilizadas y formarán parte del vapor. La volatilización de impurezas junto con el alcohol tiene la desventaja significativa de incrementar el volumen del vapor que comprende el alcohol. Los requisitos de equipo y proceso para la manipulación de un volumen superior y los costos de energía asociados incrementan de manera significativa el costo de dicha operación. Por el contrario, al extraer las impurezas en forma selectiva, antes de volatilizar el alcohol, el volumen del vapor que contiene el alcohol es menor y se puede manipular con mayor eficiencia.

Con referencia a la Figura 3, se muestra una forma de realización de la presente invención que ilustra el uso de la remoción. La fermentación se realiza en el fermentador 60. El caldo de fermentación en el fermentador 60 incluye el producto de

000056

alcohol C3-C6, y otros componentes del medio de fermentación. Durante el curso de la fermentación, se conduce una corriente del caldo de fermentación, que puede incluir microorganismos, desde el fermentador 60 a un tanque separador 70 vía 62. El removedor se puede operar a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 psia. Bajo estas condiciones, son principalmente los gases disueltos los que se extraen del caldo de fermentación, mientras que los alcoholes C3-C6 permanecen en el caldo. Como los gases disueltos se extraen antes de la destilación súbita (*flash*), no forman parte del tráfico de vapor de la destilación súbita y, por consiguiente, no son procesados con el sistema de recuperación de alcohol C3-C6. La extracción de gases a partir del tanque separador se efectúa al impulsar un vacío parcial mediante una bomba de vacío 72 vía 68 en una corriente de venteo 80. Un tanque de propagación 74 conduce un cultivo inicial al fermentador 60 vía 64. Una vez que el tanque separador extrae los gases del caldo de fermentación, el caldo se conduce luego a un tanque flash 78 para la destilación vía 66. El calor de la fermentación puede suministrar parcialmente el calor necesario para la vaporización en el sistema flash. El tanque flash 78 se mantiene a una presión atmosférica baja de tal manera que, ante la introducción del caldo de fermentación desgasificado en el tanque flash 78, una porción del caldo de fermentación se vaporice. La porción del caldo de fermentación vaporizado incluye solamente una porción del alcohol en el caldo de fermentación junto con vapor de agua. Después de la destilación en el tanque flash 78, la porción remanente del caldo de fermentación que no fue destilada regresa al fermentador 60 vía 94 y la bomba 96.

. 000057

Este caldo de fermentación que está regresando al fermentador está ahora parcialmente agotado de alcohol. La porción del caldo de fermentación que es vaporizada en el tanque flash 78 es conducida como vapor a un condensador de vapor 84 vía 82. Ante la condensación del vapor mixto de alcohol y agua, la solución condensada es conducida a un separador líquido-líquido 88 vía 86. El vapor remanente que no es condensado luego se conduce adicionalmente a una salida vía 90 y 92.

En algunas formas de realización, los métodos de la presente invención están dirigidos a incrementar la concentración de un alcohol C3-C6 en una solución acuosa, recuperar un alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación o solución acuosa diluida, o producir un alcohol C3-C6 -lo que incluye formar una fase de vapor que contiene el alcohol C3-C6- y poner en contacto el vapor con una solución que comprende el alcohol C3-C6 para condensar la fase de vapor. Una ventaja significativa de tales métodos es que, al poner en contacto directo un vapor con una solución de condensación (en comparación con el contacto indirecto en un condensador de carcasa y tubo), la diferencia en la temperatura entre el vapor y la solución de condensación puede ser relativamente pequeña pero aún condensar efectivamente el vapor. Por consiguiente, los requisitos de energía para enfriar la solución de condensación son menos, lo que genera procesos más eficientes en términos de energía. Otra ventaja significativa de tales métodos -particularmente cuando el contenido de alcohol C3-C6 de la solución de condensación es aproximadamente el mismo que el vapor cuando se condensa- es que la solución de condensación y el vapor condensado se pueden mezclar sin diluir de manera

000058

significativa el contenido de alcohol de ninguno de ellos. En estas formas de realización, la solución acuosa se puede someter a presión reducida y/o temperatura incrementada para volatilizar el alcohol y formar un vapor. Por ejemplo, la solución acuosa se puede calentar antes de ser conducida hacia un tanque flash -por ejemplo, al utilizar un intercambiador de calor- o se puede calentar dentro del tanque flash, por ejemplo al utilizar bobinas de calentamiento.

Por ejemplo, en una forma de realización, la invención provee un método para incrementar la concentración de un alcohol C3-C6 en una solución acuosa. Este método incluye introducir una primera corriente de solución acuosa que contiene el alcohol C3-C6 en un recipiente; someter la primera corriente a presión reducida para formar un vapor que contiene el alcohol C3-C6; y poner en contacto el vapor con una solución que contiene el alcohol C3-C6 para formar un condensado, en donde la concentración del alcohol C3-C6 en el condensado es superior a la concentración del alcohol C3-C6 en la primera corriente de solución acuosa.

En otra forma de realización, la invención provee un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación que contiene microorganismos y el alcohol C3-C6. Este método incluye incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción para formar un vapor que incluye el alcohol C3-C6, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción para formar un vapor que contiene el alcohol

800059

C3-C6. El vapor de alcohol C3-C6 se condensa al poner en contacto el vapor que contiene el alcohol C3-C6 con una solución que contiene el alcohol C3-C6. El condensado forma una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir del vapor condensado, y el método además incluye separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua. Este método además puede incluir cultivar un microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y conducir al menos una porción de la fase rica en agua al medio de fermentación. Se contemplan otras formas de realización que se relacionan con procesos de fermentación, tales como las que además incluyen el paso de hidrolizar una carga de alimentación que contiene un polisacárido, que se describe con posterioridad en la presente.

En incluso otra forma de realización, la invención provee un método para producir un alcohol C3-C6 al cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6. Este método además incluye incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación y destilar la porción del medio de fermentación para formar una fase de vapor que incluye agua y el alcohol C3-C6 y una fase líquida. La fase de vapor se condensa al ponerla en contacto con una solución que contiene el alcohol C3-C6, y conducir la fase líquida al medio de fermentación.

Otra forma de realización más -que implica poner en contacto un vapor con una solución que comprende el alcohol C3-C6 para condensar la fase de vapor- es un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida que contiene una primera cantidad de alcohol C3-C6, al destilar una

000060

porción de la solución acuosa diluida para formar una fase de vapor que contiene el alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 de la porción de la solución acuosa diluida. Este método además incluye condensar la fase de vapor al ponerla en contacto con una solución que contiene el alcohol C3-C6.

En las formas de realización de la presente invención -que incluyen formar una fase de vapor que contiene el alcohol C3-C6 y poner en contacto el vapor con una solución que comprende el alcohol C3-C6- el paso del contacto puede incluir pulverizar una solución que contiene el alcohol C3-C6 en el vapor que contiene el alcohol C3-C6. En otras formas de realización, la solución que contiene el alcohol C3-C6 puede ser o incluir el condensado del alcohol C3-C6 a partir de la fase de vapor. Es decir, como el vapor se condensa para formar una solución, una porción de esa solución se puede usar como la solución que comprende alcohol C3-C6 para condensar vapor adicional. De esta manera, la concentración de alcohol C3-C6 en la solución y en el vapor condensado es similar -si no igual- y no existen problemas en cuanto a la dilución de la concentración del alcohol C3-C6.

En las formas de realización en las cuales el vapor entra en contacto con una solución que contiene el alcohol C3-C6 que incluye el condensado del alcohol C3-C6 a partir de la fase de vapor, la solución se puede enfriar antes de entrar en contacto con el vapor de alcohol C3-C6. El condensado se puede enfriar usando cualquier proceso de enfriamiento convencional, por ejemplo, usando un intercambiador de calor. Cualquier fluido

000061

refrigerante usado en dicho intercambiador de calor se puede enfriar usando procesos tales como refrigeración o como el analizado anteriormente, enfriamiento evaporativo.

El paso de formar el vapor o la fase de vapor y el paso de condensar el vapor o la fase de vapor se pueden realizar en un único recipiente. Dicho recipiente puede incluir un vertedero (una barrera parcial que divide los compartimientos o porciones al fondo del recipiente) que define una primera y una segunda porciones que contienen fluidos del recipiente. Dichos dos compartimientos o porciones que contienen fluidos están abiertos en el tope del recipiente y se comunican entre sí, manteniendo la separación de los fluidos pero permitiendo el movimiento del vapor. En esta forma de realización, la primera porción que contiene fluidos recibirá la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6, y la segunda porción que contiene fluidos recibirá el vapor condensado.

En algunas formas de realización, la primera porción que contiene fluidos del recipiente incluye un conducto para conducir la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6 dentro de la primera porción que contiene fluidos, y un conducto para conducir la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6 fuera de la primera porción que contiene fluidos. El contenido del alcohol C3-C6 en la solución acuosa o el medio de fermentación que es conducido fuera de la primera porción que contiene fluidos es menor que el de la solución acuosa o el medio de fermentación que es conducido dentro de la

000052

primera porción que contiene fluidos. En otras formas de realización, la segunda porción que contiene fluidos comprende un conducto para conducir el vapor condensado fuera de la primera segunda porción que contiene fluidos.

Otra forma de realización de la presente invención -que incluye formar una fase de vapor que contiene el alcohol C3-C6 y poner en contacto el vapor con una solución que comprende el alcohol C3-C6 para condensar la fase de vapor- es un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida a una primera temperatura (T1) que incluye destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir de la solución acuosa diluida. El proceso además incluye condensar la fase de vapor con un fluido refrigerante acuoso a una segunda temperatura (T2) y controlar la presión del paso de destilación, la T1 y el título del alcohol C3-C6 de tal manera que la temperatura de la fase de vapor sea una tercera temperatura (T3), en donde la diferencia entre la T3 y la T2 es de al menos aproximadamente 1 °C. En algunas formas de realización de este método, la diferencia entre la T3 y la T2 es de al menos aproximadamente 2 °C, aproximadamente 3 °C, aproximadamente 4 °C, aproximadamente 5 °C, aproximadamente 6 °C, aproximadamente 7 °C, aproximadamente 8 °C, aproximadamente 9 °C, aproximadamente 10 °C, aproximadamente 11 °C, aproximadamente 12 °C, aproximadamente 13 °C, aproximadamente 14 °C o aproximadamente 15 °C. En otras formas de realización, la T2 es menor a aproximadamente 30 °C, aproximadamente 29 °C, aproximadamente 28 °C, aproximadamente 27 °C, aproximadamente 26 °C, aproximadamente 25 °C, aproximadamente 24 °C, aproximadamente 23 °C, aproximadamente 22 °C,

000063

aproximadamente 21 °C, aproximadamente 20 °C.

En otras formas de realización de este método, el fluido refrigerante acuoso a una segunda temperatura (T2) es producido mediante enfriamiento evaporativo. La referencia a que es producido por "enfriamiento evaporativo" en la presente significa que la temperatura de un fluido en cuestión ha sido modificada o influenciada por un proceso de enfriamiento evaporativo. Por ejemplo, en esta forma de realización, el fluido refrigerante acuoso que está siendo producido mediante enfriamiento evaporativo puede hacer referencia a que el fluido está siendo enfriado, por ejemplo, mediante un intercambiador de calor en el cual el fluido que enfría el fluido refrigerante acuoso es enfriado en sí mismo mediante enfriamiento evaporativo. El enfriamiento evaporativo se refiere a la disminución de la temperatura de un líquido al utilizar el calor latente de vaporización de una porción del líquido. Las ventajas significativas en el presente proceso se alcanzan mediante el uso de un fluido refrigerante acuoso producido mediante enfriamiento evaporativo. Más particularmente, el uso del enfriamiento evaporativo, a diferencia por ejemplo del enfriamiento con un refrigerante que usa un compresor, es que el enfriamiento evaporativo es significativamente más eficiente en términos de energía. Al controlar la presión del paso de destilación, la T1 y el título del alcohol C3-C6 de tal manera que la temperatura de la fase de vapor sea tal que se pueda condensar con el fluido refrigerante acuoso a la T2 -producido mediante enfriamiento evaporativo- el proceso es más eficiente en términos de energía que si el fluido refrigerante acuoso fuera producido mediante un

000064

proceso de mayor consumo de energía.

En incluso otras formas de realización de este método, una porción de fase de vapor condensado se puede usar como el fluido refrigerante acuoso. Además, este método puede incluir otros pasos de recuperación. En particular, una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua se pueden formar a partir de la fase de vapor condensado. La fase rica en alcohol C3-C6 y la fase rica en agua luego se pueden separar. También, el paso de destilación puede ser adiabático o isotérmico. Además, en ciertas formas de realización, la fase de vapor incluye entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 40% en peso del alcohol C3-C6 de la solución acuosa diluida, particularmente en el caso de una destilación adiabática. Asimismo, en otras formas de realización, la fase de vapor incluye entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 90% en peso del alcohol C3-C6 de la solución acuosa diluida, particularmente en el caso de una destilación isotérmica. La solución acuosa diluida puede ser un medio de fermentación que comprende un microorganismo, y el método puede incluir cultivar el microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; y conducir la fase rica en agua al medio de fermentación.

Otras formas de realización de la presente invención incluyen un sistema que tiene una función dual como tanque flash y condensador de contacto directo de un vapor que funciona para incrementar la concentración de un alcohol C3-C6 en una solución acuosa. El sistema incluye un recipiente. La combinación de estas funciones permite la formación de un vacío profundo suficiente para someter una corriente que contiene alcohol C3-C6 a

000065

destilación súbita (flash) y recuperar el alcohol al tiempo que se reducen los costos de capital y operación. Asegurar una caída de presión similar con un tanque flash y condensador de contacto directo separados requeriría conexiones de tuberías relativamente grandes, lo que implicaría un gasto significativo. Por consiguiente, los costos de capital se reducen ya que se evita la necesidad de infraestructuras de conexiones grandes. En particular, una forma de realización del sistema de condensador de contacto directo/tanque flash para incrementar la concentración de un alcohol C3-C6 en una solución acuosa incluye un recipiente; un conducto u otro medio de transporte para introducir una corriente de solución acuosa que contiene el alcohol C3-C6 en el recipiente; un conducto u medio de transporte para someter la corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 a presión reducida para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6; un conducto u otro medio de transporte para poner en contacto el vapor que contiene el alcohol C3-C6 con una solución que contiene el alcohol C3-C6 para formar un condensado que comprende vapor condensado del alcohol C3-C6, de tal manera que la concentración del alcohol C3-C6 en el condensado es superior a la concentración del alcohol C3-C6 en la primera corriente de solución acuosa.

Las operaciones de evaporación al vacío en tanque flash tienen menos problemas de ingeniería con respecto a la caída de presión bajo vacío porque el tanque flash actúa como una única etapa de separación sin etapas de líquido sobre el tanque flash que impactan la caída de presión sobre el sistema, y la presión diferencial a través de las operaciones en tanque flash puede ser

000066

muy baja. Los cálculos de diseño para la generación de vapor en el tanque flash y la configuración de los sistemas de tubería se pueden seleccionar en forma apropiada para alcanzar una caída de presión baja. La destilación de un alcohol C3-C6 en un tanque flash requiere menos vacío que una columna de destilación y, por consiguiente, el tanque flash tiene costos de capital y operación menores en la medida en que el equipo sea menor en tamaño y más simple en su construcción.

En cualesquiera de las formas de realización de la presente invención que implican un paso de someter una solución que contiene alcohol C3-C6 a destilación súbita, la destilación súbita se puede realizar a nivel adiabático o isotérmico. Tal como se indicó con anterioridad, la fase de vapor a partir de una operación de destilación súbita puede incluir entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 40% en peso del alcohol C3-C6 de una solución acuosa diluida, particularmente en el caso de una destilación adiabática. Además, en otras formas de realización, la fase de vapor puede incluir entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 90% en peso del alcohol C3-C6 de una solución acuosa diluida, particularmente en el caso de una destilación isotérmica. El uso de una destilación súbita adiabática tiene la ventaja de que el equipo para conducir dicho proceso es simple y, por ende, tiene un costo de capital relativamente bajo. No obstante, la cantidad de alcohol C3-C6 que puede ser extraído bajo estas condiciones está prácticamente limitado en comparación con el uso de un proceso isotérmico. En consecuencia, para cumplir con los requisitos de extracción de alcohol del fermentador, la velocidad de flujo hacia/desde un

. 000067

tanque flash (y en consecuencia, la tasa de retorno del fermentador, expresada como l/hr) operado a nivel adiabático puede ser significativamente superior para un tanque flash operado a nivel isotérmico. Por consiguiente, la operación isotérmica de un tanque flash tiene la ventaja significativa de permitir una menor velocidad de flujo entre un tanque flash y un fermentador, lo que genera la posibilidad de usar un equipo más pequeño y más estándar.

En las formas de realización de la presente invención que implican una operación de destilación súbita, la tasa de retorno puede oscilar entre aproximadamente 0,033/hr y aproximadamente 1/hr o entre aproximadamente 0,125/hr y aproximadamente 0,25/hr. En las formas de realización de la presente invención que implican una operación de destilación súbita, y particularmente una destilación súbita isotérmica, la tasa de retorno puede oscilar entre aproximadamente 0,033/hr y aproximadamente 0,33/hr o entre aproximadamente 0,04/hr y aproximadamente 0,25/hr. En las formas de realización de la presente invención que implican una operación de destilación súbita y particularmente una destilación súbita adiabática, la tasa de retorno puede oscilar entre aproximadamente 0,25/hr y aproximadamente 1/hr o entre aproximadamente 0,25/hr y aproximadamente 0,5/hr. Ha de apreciarse que la velocidad de flujo hacia/desde un tanque flash representado por estas tasas de retorno depende del volumen del fermentador.

Otra ventaja de una destilación súbita isotérmica es que, como es operada a una temperatura constante, la cantidad de alcohol en el vapor es superior en una operación adiabática, en la

000053

cual la temperatura cae durante la destilación súbita. Por ende, cuando el vapor se condensa, el condensado está más enriquecido en alcohol y hay menor agua por manipular a medida que el alcohol está siendo recuperado.

Una forma de realización de la unidad de condensador de contacto directo/tanque flash se ilustra en la Figura 4. Tal como se ilustra, la unidad comprende un recipiente 100 que contiene dos compartimientos o porciones que contienen fluidos 106, 108 que están separados por un vertedero o barrera parcial que divide los compartimientos 106, 108 o porciones al fondo del recipiente 100. Por consiguiente, los dos compartimientos o porciones que contienen fluidos 106, 108 están abiertos al tope del recipiente 100 y se comunican entre sí, manteniendo la separación de los fluidos pero permitiendo el movimiento del vapor. La unidad de condensador de contacto directo/tanque flash está adaptada para crear un vacío, tal como con un dispositivo de vacío mecánico o un dispositivo de vacío eyector, de manera tal que el alcohol C3-C6 se pueda volatilizar. La primera porción, o porción izquierda, que contiene fluido 106 está adaptada para recibir una solución acuosa diluida que contiene el alcohol C3-C6 vía 104 y la bomba 102. Dicha solución puede ser un caldo de fermentación que contiene microorganismos y el alcohol C3-C6. Como tal, esta porción puede comprender dos conductos, uno para introducir una corriente de la solución acuosa diluida dentro de esta porción 106 vía 104 y la bomba 102, por ejemplo un conducto o tubo, y el otro para conducir la solución (parcialmente agotada de alcohol) fuera de esta porción después de someter a destilación súbita y volatilizar el alcohol C3-C6 vía 110 y la bomba 112. La segunda

000069

porción, o porción derecha, que contiene fluido 108 está adaptada para recibir una solución para condensar vapor que comprende el alcohol C3-C6 118. Si bien esta solución puede comprender agua o cualquier alcohol C3-C6, en las formas de realización preferidas, comprende el mismo alcohol C3-C6 que está siendo producido y/o recuperado. La segunda porción 108 también comprende dos conductos, uno para introducir la solución que comprende el alcohol C3-C6 dentro de esta porción 116 y otro para conducir vapor condensado fuera de esta porción 114, por ejemplo, hasta un separador líquido-líquido 111. La solución puede ser introducida al emplear un mecanismo de pulverización 109, tal como una boquilla pulverizadora, bola para aspersión u otro mecanismo adecuado para condensar vapor que comprende alcohol C3-C6.

Una forma de realización particular de una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash 100 se ilustra en la Figura 5. En esta forma de realización, se introduce una corriente de caldo de fermentación a partir de un fermentador que comprende microorganismos y un alcohol C3-C6 en la primera porción, o porción izquierda, del condensador por la unidad de contacto directo/tanque flash 106 vía 104 y la bomba 102. Una porción del caldo de fermentación es destilada súbitamente al someter el caldo a presión baja para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6. La baja presión es creada por un eyector de vapor 109. La corriente 133 que es impulsada por el eyector 136 se puede enviar para su procesamiento adicional y la recuperación de valores de alcohol a una destilería de cerveza o evaporadores 138. El caldo remanente es devuelto al fermentador vía 110 y la bomba 112 y, en el caldo de regreso, el contenido

000070

del alcohol C3-C6 es menor que en la corriente inicial del caldo. El vapor que comprende el alcohol C3-C6 entra en contacto con una solución en la segunda porción, o porción derecha, de la unidad 108 para condensar el vapor para formar una solución que comprende el alcohol C3-C6 (el condensado). El contenido del alcohol C3-C6 en el condensado es superior al de la corriente inicial del caldo. El condensado se puede conducir a un separador líquido-líquido 111 vía 114 para recuperación y procesamiento adicionales. Una parte del condensado puede ser transportado vía 120 mediante una bomba 122 hasta un refrigerante 128 y refrigerarse. El condensado refrigerado es además transportado y pulverizado en la segunda porción que contiene fluidos 108 para condensar el vapor que comprende el alcohol C3-C6.

En algunas formas de realización, los métodos de la presente invención están dirigidos a métodos para la recuperación de alcoholes C3-C6 a partir de soluciones tales como caldos de fermentación en los cuales se introduce un gas en un caldo de fermentación a fin de efectuar la transferencia del alcohol C3-C6 en el gas, y posteriormente recuperar el alcohol C3-C6 a partir del gas. Por ejemplo, en una forma de realización, la invención provee un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación que contiene microorganismos y el alcohol C3-C6. Dicho método comprende introducir un gas en el medio de fermentación de tal manera que una porción del alcohol C3-C6 se transfiere al gas; conducir el gas desde el medio de fermentación hasta una unidad de recuperación; y recuperar el alcohol C3-C6 a partir del gas. En esta forma de realización, el gas puede ser cualquier gas adecuado para recuperar el alcohol C3-C6.

000071

inclusión de aire, dióxido de carbono, o nitrógeno.

Con referencia a la Figura 6, se ilustra una forma de realización de la presente invención que incluye un medio para aplicar separación por arrastre de gas (o remoción) para recuperar alcoholes C3-C6 a partir de un caldo de fermentación. La separación por arrastre de gas puede reforzar la recuperación de alcohol C3-C6 cuando se usa junto con la recuperación por destilación súbita. La fermentación se realiza en el fermentador 130. El caldo de fermentación en el fermentador 130 incluye el producto de alcohol C3-C6, y otros componentes del medio de fermentación. Un tanque de propagación 144 conduce un cultivo inicial al fermentador 130 vía 134. La separación por arrastre de gas puede tener lugar en el fermentador 130 o en el tanque flash 148. Por consiguiente, tal como se ilustra en la Figura 6, en algunas formas de realización, un gas es rociado vía 132 y un compresor 139 en un fermentador 130 a través del caldo de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6. En algunas formas de realización, el gas puede ser aire. En algunas formas de realización, el gas puede ser un gas no reactivo que no reacciona con el alcohol C3-C6, tal como nitrógeno o dióxido de carbono. El alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación se difunde en las burbujas de gas rociado y sale del fermentador como parte del gas de escape vía 140 y es transportado vía 140 a un condensador de vapor 154.

Durante el curso de la fermentación, una corriente del caldo de fermentación -que puede incluir microorganismos- es conducida desde el fermentador 130 hasta el tanque flash 148. El alcohol C3-C6 comprendido en el vapor del tanque flash es

. 000072

combinado con las burbujas de gas rociado en el condensador 154 para unirse con el tráfico del vapor de la destilación súbita. El alcohol C3-C6 puede entonces recuperarse a partir del vapor de la destilación súbita. La porción del caldo de fermentación vaporizado incluye solamente una porción del alcohol en el caldo de fermentación junto con el vapor de agua y el gas rociado. La porción del caldo de fermentación que es vaporizado en el tanque flash 148 es conducido como vapor hasta un condensador de vapor 154 vía 152. Ante la condensación del alcohol y vapor mezclados, la solución condensada es conducida a un separador líquido-líquido 158 vía 156. El vapor remanente que no fue condensado es conducido hasta una salida vía 160 y la bomba 162. Después de la destilación en el tanque flash 148, la porción remanente del caldo de fermentación no destilada es devuelta al fermentador 130 vía 164 y la bomba 166. Este caldo de fermentación que está regresando al fermentador está ahora parcialmente agotado de alcohol.

La Figura 7 ilustra un forma de realización de esta invención, en la cual el aire estéril que comprende oxígeno es introducido en el fermentador. La fermentación se realiza en el fermentador 130. El caldo de fermentación en el fermentador 130 incluye el producto de alcohol C3-C6, y otros componentes del medio de fermentación. Un tanque de propagación 144 conduce un cultivo inicial hasta el fermentador 130 vía 134. Se rocía aire estéril vía 132 y un compresor 139 en el fermentador 130 a través del caldo de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6. El alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación se difunde en las burbujas de aire rociado y sale del fermentador

000073

como parte del gas de escape vía 140. El alcohol C3-C6 puede ser recuperado a partir del gas saliente, por ejemplo, al combinarlo con el vapor del tanque flash 148 en el condensador 154 o al capturar el alcohol C3-C6 en un depurador (*scrubber*).

Durante el curso de la fermentación, una corriente del caldo de fermentación, que puede incluir microorganismos, es conducida desde el fermentador 130 hasta el tanque flash 148. El alcohol C3-C6 puede entonces ser recuperado a partir del vapor de la destilación súbita. La porción del caldo de fermentación vaporizado incluye solamente una porción del alcohol en el caldo de fermentación junto con el vapor de agua. La porción del caldo de fermentación que es vaporizada en el tanque flash 148 es conducida como vapor hasta un condensador de vapor 154 vía 152. Ante la condensación del alcohol y vapor mezclados, la solución condensada es conducida hasta un separador líquido-líquido 158 vía 156. El vapor remanente no condensado es luego conducido hasta una salida vía 160 y la bomba 162. Después de la destilación en el tanque flash 148, la porción remanente del caldo de fermentación que no fue destilada es devuelta al fermentador 130 vía 164 y la bomba 166. Este caldo de fermentación que está siendo devuelto al fermentador está ahora parcialmente agotado de alcohol.

Otros aspectos de los métodos de fermentación descritos en la presente se pueden combinar de manera ventajosa con esta forma de realización, tal como con cualquiera de los siguientes pasos, ya sea en forma individual o combinada:

cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y conducir la fase rica en agua al

000074

medio de fermentación;

hidrolizar una carga de alimentación que contiene un polisacárido y al menos otro compuesto más para producir productos de hidrólisis fermentables y pasos posteriores como se describió en la presente;

destilar una fase de vapor que contiene agua y el alcohol C3-C6 y hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar un producto;

incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación;

destilar una porción de la solución acuosa diluida a una fase de vapor que comprende alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 de la porción de la solución acuosa diluida; y condensar la fase de vapor.

Otra forma de realización de la presente invención es un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada que comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir un alcohol C3-C6. Dicho método incluye introducir un gas en un caldo de fermentación a fin de efectuar la transferencia del alcohol C3-C6 en el gas, y posteriormente recuperar el alcohol C3-C6 a partir del gas.

En estas formas de realización que incluyen introducir un gas en un caldo de fermentación a fin de efectuar la transferencia del alcohol C3-C6 en el gas, y posteriormente recuperar alcohol C3-C6 a partir del gas, al menos

000075

aproximadamente 50%, al menos aproximadamente 60%, al menos aproximadamente 70%, al menos aproximadamente 80%, al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 90%, al menos aproximadamente 95% del alcohol C3-C6 se puede recuperar a partir del gas.

En algunas formas de realización, la presente invención incluye cultivar microorganismos en un caldo de fermentación para cultivar el microorganismo a altas densidades celulares (también conocido como "fase de crecimiento" o "fase de propagación") y además cultivar los microorganismos para producir un alcohol C3-C6 (conocida como la "fase de producción"). A medida que se incrementa la concentración del alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación, el crecimiento de los microorganismos, así como también la producción adicional del alcohol C3-C6, se pueden inhibir debido a la acumulación del alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación. El proceso de la presente invención además incluye extraer el alcohol C3-C6 del caldo de fermentación para la recuperación y procesamiento adicionales durante los pasos de cultivo. La extracción del alcohol C3-C6 del caldo de fermentación durante la fase de crecimiento o propagación reduce la inhibición del crecimiento de los microorganismos debido a la alta concentración del alcohol C3-C6, permitiendo de esta manera que las células crezcan a mayores densidades celulares. La extracción del alcohol C3-C6 del caldo de fermentación durante la fase de producción reduce la inhibición de la producción de alcohol C3-C6 por parte de los microorganismos y permite mayores concentraciones a granel del alcohol a ser producido.

La presente invención también provee métodos para producir

000076

alcoholes C3-C6 a partir de soluciones -tales como caldos de fermentación- en donde el cultivo tiene lugar en dos fases, crecimiento y producción, donde la fase de producción se realiza bajo condiciones de oxígeno bajo, con inclusión de condiciones anaeróbicas. Por consiguiente, en una forma de realización, la invención provee un método para producir un alcohol C3-C6 que incluye cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para cultivar el microorganismo, cultivar el microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación durante los pasos de cultivo. El método se puede caracterizar por el hecho de que se introduce un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso de cultivar los microorganismos a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) que oscila entre aproximadamente 5 y aproximadamente 150 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora. El método también se puede caracterizar por el hecho de que se introduce un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso de producir el alcohol C3-C6 a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora. Limitar la OTR facilita la producción de alcohol al limitar la capacidad de crecimiento del microorganismo. En otras formas de realización, se transfiere un gas que contiene oxígeno al medio de fermentación durante el paso de producir el alcohol C3-C6 a una OTR de menos de aproximadamente 10 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora o de menos de aproximadamente 5 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora.

000077

En forma sorprendente, se ha encontrado que en esta forma de realización, en algún punto de la fase de producción, a medida que se ralentiza la productividad, las disminuciones en la productividad se pueden revertir al incrementar la OTR. Sin supeditarse a la teoría, se cree que este paso puede revivir o reforzar el crecimiento celular y/o la producción de alcohol C3-C6. Por consiguiente, esta forma de realización de la presente invención también puede incluir incrementar la OTR durante la fase de producción de una fermentación, es decir, en algún momento después de que la OTR ha sido reducida en relación con la OTR durante la fase de crecimiento. Más particularmente, esta forma de realización puede incluir introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante la producción del alcohol C3-C6 a una OTR que excede la OTR necesaria para la producción alcohol C3-C6. Debería destacarse que los microorganismos de producción diferentes para los alcoholes C3-C6 tendrán diversos requisitos de OTR para la producción de alcohol. Por ejemplo, algunos microorganismos pueden producir alcohol bajo condiciones anaeróbicas, mientras que algunos pueden necesitar pequeñas cantidades de oxígeno. Más particularmente, la OTR puede oscilar entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 4 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2 mmoles de oxígeno por litro de medio de

000078

fermentación por hora, o entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora.

La OTR se puede utilizar para determinar el consumo de oxígeno por unidad de volumen de fermentación por unidad de tiempo. Esta información es importante para el correcto diseño y operación del sistema fermentador. La OTR se puede controlar para establecer las condiciones anaeróbicas, micro-aeróbicas y completamente aeróbicas. Estos varios regímenes de OTR se pueden usar para establecer un control equilibrado entre el crecimiento del organismo o rendimiento del metabolito deseado, tal como un alcohol. La OTR alcanzada en un sistema de fermentación depende de diversas variables que incluyen, mas no se limitan a: diseño del fermentador (deflectores, relación ancho-altura, sistemas de agitación), sistema de inyección de gas, presión, temperatura, composición y viscosidad del medio. La OTR se puede determinar sobre la base de datos y cálculos básicos del proceso que caracterizan el oxígeno de la fase gaseosa a las células individuales. Una vez que las características de la OTR de un determinado sistema de fermentación son comprendidas, se pueden manipular los controles específicos para controlar el régimen de aireación. Las variables del proceso que se utilizan con frecuencia para el control de la OTR son: tasa de alimentación del gas, presión del fermentador e intensidad de mezclado. Además, el gas de inyección utilizado se puede seleccionar entre uno que incluya aire o puede ser una mezcla de uno o más gases purificados. Los ejemplos de gases purificados incluyen oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono. Se han desarrollado varios

enfoques para medir y caracterizar la OTR para un sistema de fermentación. Algunos de los métodos de medición determinan la OTR sin cultivos activos en el fermentador. Otros enfoques miden la OTR del sistema con sistemas de cultivo activos. El enfoque de la OTR utilizado para este cuerpo de trabajo es la técnica de equilibrio de oxígeno (*Oxygen Balance Technique*) en fermentaciones activas. El consumo de oxígeno se determina al medir la tasa de oxígeno ($\text{mMol O}_2/\text{hora}$) suministrado al fermentador y al sustraer la tasa de oxígeno ($\text{mMol O}_2/\text{hora}$) que sale del fermentador. Esta tasa de transferencia de oxígeno es dividida por el volumen de fermentación en litros para establecer la OTR ($\text{mMol O}_2/\text{L-hr}$). Las velocidades de flujo y la composición de oxígeno de las corrientes de gas de entrada y salida se pueden medir a través de varios enfoques. Un método establecido para la medición de las velocidades de flujo y la composición de gas incluyen el uso de un medidor de flujo de gas y un espectrómetro de masas. Las velocidades de flujo del gas que entra y sale del sistema se miden típicamente en tasas volumétricas por unidad de tiempo y se convierten a velocidad de flujo molar por unidad de tiempo (mMol/hr) usando la ley de los gases ideales. El espectrómetro de masas mide la composición de los gases de alimentación y salida y se puede usar para calcular la velocidad de flujo molar ($\text{mMol O}_2/\text{hr}$) del oxígeno a partir de la velocidad de flujo del gas total (mMol/hr). El volumen del fermentador se mide a través de uno de muchos métodos que incluyen transmisores de nivel de presión diferencial, vidrio de nivel de volumen calibrado y calibrador de nivel por radar u otros medios.

En esta forma de realización de un método para producir un

000080

alcohol C3-C6, el paso de recuperación puede incluir incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción; formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción del medio de fermentación; y separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua. Esta forma de realización también puede incluir conducir la fase rica en agua al medio de fermentación. En estas formas de realización, incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción puede incluir destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación y hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar un producto.

La presente invención incluye otras formas de realización caracterizadas por el hecho de que se introduce un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso de producir el alcohol C3-C6 a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora. Particularmente, la presente invención incluye un método para producir un alcohol C3-C6, donde dicho método incluye cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6, introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso de cultivo a una OTR de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora, incrementar

000081

la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación, destilar la porción del medio de fermentación para producir una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 y una fase líquida, y conducir la fase líquida al medio de fermentación. Otro método tal es un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada que comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir un alcohol C3-C6. Este método incluye pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento y cultivar un microorganismo en un medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una primera unidad de fermentación para cultivar el microorganismo. El método además incluye cultivar el microorganismo en el medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una primera unidad de fermentación para producir el alcohol C3-C6, al tiempo que se introduce un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación a una OTR de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora. El alcohol C3-C6 es recuperado al tratar una porción del medio de fermentación que comprende el alcohol C3-C6 para extraer una porción del alcohol C3-C6 y devolver la porción tratada del medio de fermentación a la unidad de fermentación. El método también incluye transferir el medio de fermentación desde la unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

En cualquiera de estas formas de realización, el paso de producir el alcohol C3-C6 puede ser anaeróbico. Un fermentador se puede hacer anaeróbico al detener la introducción de aire o

000082

cualquier otro gas que contiene oxígeno de tal manera que, después de que cualquier oxígeno residual en el medio es usado por los microorganismos, el medio sea anaeróbico. En forma alternativa, un medio de fermentación se puede purgar con nitrógeno, dióxido de carbono u otro gas inerte para producir un medio anaeróbico.

Otras formas de realización de la presente invención incluyen métodos para producir y recuperar alcoholes C3-C6 de manera eficiente en términos de energía. En algunas formas de realización, la presente invención incluye el uso de eyectores para integración del calor, lo que genera un consumo de energía general reducido para la planta y provee ahorros sustanciales en materia de costos. Los eyectores usados en estos procesos son dispositivos Venturi impulsados por vapor que se usan para generar vacío. El vapor bajo presión alta atraviesa un eyector para generar un vacío a una operación y se puede usar para dirigir otras operaciones. Por consiguiente, en una forma de realización, la presente invención incluye un método para operar un proceso para la producción y la recuperación de un alcohol C3-C6 que comprende múltiples operaciones unitarias que son operadas a una presión menor a la presión atmosférica. El método incluye introducir vapor en un primer eyector para crear una presión menor a la presión atmosférica en una primera operación unitaria y conducir vapor desde el primer eyector hasta un segundo eyector para crear una presión menor a la presión atmosférica en una segunda operación unitaria. La primera y la segunda operaciones unitarias pueden ser iguales o diferentes. En una forma de realización relacionada, la invención provee un método para

000083

operar un proceso para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 que comprende múltiples operaciones unitarias que son operadas a presiones sucesivamente inferiores. El método incluye los pasos de introducir vapor bajo presión P_1 en un primer eyector para crear una presión menor a la presión atmosférica en una primera operación unitaria; y conducir vapor y otros gases (por ej., butanol y dióxido de carbono vaporizados) desde el primer eyector a una presión P_2 , donde $P_2 > P_1$, hasta un segundo eyector para crear un vacío mayor. Las múltiples operaciones unitarias pueden incluir cualquier operación unitaria usada en un proceso para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6, con inclusión de, mas sin limitarse a, un regenerador de agua, un evaporador de primer efecto, un evaporador de segundo efecto, una destilería de cerveza, separador por arrastre lateral y/o un rectificador.

En otra forma de realización, tal como se ilustra en la Figura 5, el vapor bajo presión alta atraviesa un eyector 136 vía 133 generando vacío en la unidad de tanque flash-condensador de contacto directo 100. El calor contenido en el exceso de vapor, condensado de vapor y producto de vapor no condensado de la unidad de tanque flash-condensador de contacto directo es conducido a través del eyector a una destilería de cerveza o evaporadores 138. El calor es integrado en el proceso de producción y recuperación mediante transferencia a pasos de proceso posteriores en la destilería de cerveza o en los evaporadores.

La presente invención también provee métodos para la recuperación de alcoholes C3-C6 a partir de soluciones tales como

000084

caldos de fermentación en los cuales se emplea un método de cultivo a alta densidad celular. Por ejemplo, en una forma de realización, la invención provee un método para cultivar microorganismos que producen alcohol C3-C6 a altas densidades celulares. Dicho método incluye cultivar los microorganismos en un medio de fermentación y recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación durante el paso de cultivo. En este método, los microorganismos alcanzan una densidad celular que abarca desde aproximadamente 5 g por litro hasta aproximadamente 150 g por litro en peso en seco. En formas de realización alternativas, los microorganismos pueden alcanzar densidades celulares que varían en un rango de aproximadamente 5 g/l peso en seco hasta aproximadamente 150 g/l peso en seco. En particular, el extremo inferior del rango se puede seleccionar entre aproximadamente 5 g/l peso en seco, aproximadamente 15 g/l, aproximadamente 25 g/l, aproximadamente 50 g/l, aproximadamente 75 g/l y aproximadamente 100 g/l peso en seco de los microorganismos, y el extremo superior del rango se puede seleccionar entre aproximadamente 150 g/l, aproximadamente 125 g/l, aproximadamente 100 g/l, aproximadamente 75 g/l, aproximadamente 50 g/l y aproximadamente 25 g/l peso en seco de los microorganismos. Estas formas de realización pueden incluir cualquiera de los límites inferiores y cualquiera de los límites superiores.

En otra forma de realización, la invención provee un método para producir un alcohol C3-C6 que incluye los pasos de cultivar microorganismos que producen el alcohol C3-C6 en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y recuperar el

000085

alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación; en donde la producción del alcohol C3-C6 se encuentra a una tasa de al menos aproximadamente 1 g por litro por hora. En formas de realización alternativas, la producción del alcohol C3-C6 se encuentra a una tasa de al menos aproximadamente 2 g por litro por hora. En formas de realización preferidas, el alcohol C3-C6 puede ser butanol o específicamente, isobutanol.

Las varias formas de realización analizadas con anterioridad se pueden combinar entre sí. Por ejemplo, tal como se ilustra en las Figuras 8 y 9, la remoción del gas o la separación por arrastre de gas se puede realizar en combinación con una unidad de tanque flash-condensador de contacto directo para proveer mayor eficiencia en la recuperación del alcohol. La Figura 8 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir de un caldo de fermentación usando una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash 100 y un removedor de gas. Un fermentador de propagación 170 conduce un cultivo inicial al fermentador de producción 174 vía 172. El gas de escape sale del fermentador a un depurador 182 vía 178. Durante el curso de la fermentación, una corriente del caldo de fermentación, que puede incluir microorganismos, es conducida desde el fermentador 174 hasta un intercambiador de calor 190, luego a un removedor 194 vía 188. La extracción de gases del removedor es efectuada mediante una bomba de vacío mecánica 206 vía 198 a un depurador 210.

Una corriente del caldo de fermentación, que puede incluir microorganismos, es conducida a un sistema 100 vía 188. Más

000086

específicamente, el caldo además es conducido a una porción del tanque flash 106 para su destilación. Los vapores producidos en la porción del tanque flash del sistema 106 son transportados a la porción del condensador de contacto directo del sistema 108 y expuestos a una fina pulverización del líquido de condensación 109 que puede contener el producto de alcohol para incrementar la tasa de condensación. El vapor de la porción del condensador de contacto directo del sistema 108 bajo presión alta atraviesa un eyector 136 vía 132 generando vacío en la unidad de tanque flash-condensador de contacto directo 100. El calor contenido en el exceso de vapor, condensado de vapor y producto de vapor no condensado de la unidad de tanque flash-condensador por contacto es dirigido a través del eyector a una destilería de cerveza o evaporadores 138. El remanente del condensado no usado como líquido de condensación 109 es enviado a un separador líquido-líquido 111 vía 114. Después de la destilación en la porción del tanque flash 106, la porción remanente del caldo de fermentación (parcialmente agotada de alcohol) que no fue destilada puede regresar al fermentador vía 110 y la bomba 112.

La Figura 9 representa una forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir de caldo de fermentación usando una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash y separador de gas por arrastre. El gas es rociado vía 132 y un compresor 139 a un fermentador 174 a través del caldo de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6. En algunas formas de realización, el gas puede ser aire. En algunas formas de realización, el gas puede ser un gas no reactivo que no reacciona

000087

con el alcohol C3-C6, tal como nitrógeno. El alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación se difunde en las burbujas de gas rociado.

Una corriente del caldo de fermentación, que puede incluir microorganismos, es conducida a un sistema 100 vía 104 y la bomba 102. Más específicamente, el caldo es conducido además a una porción del tanque flash 106 para su destilación. El gas es rociado vía 218 y un compresor 214 a la porción del tanque flash 106. Los vapores producidos en la porción del tanque flash del sistema 106 son transportados a la porción del condensador de contacto directo del sistema 108 y expuestos a una fina pulverización del líquido de condensación 109 que puede contener el producto de alcohol para incrementar la tasa de condensación. El vapor de la porción del condensador de contacto directo del sistema 108 bajo presión alta atraviesa un eyector 136 vía 133 generando vacío en la unidad de tanque flash-condensador de contacto directo 100. El calor contenido en el exceso de vapor, condensado de vapor y producto de vapor no condensado de la unidad de tanque flash-condensador de contacto directo es conducido a través del eyector a una destilería de cerveza o evaporadores 138. El remanente del condensado no usado como líquido de condensación 109 es enviado a un separador líquido-líquido 111 vía 114. Después de la destilación en la porción del tanque flash 106, la porción remanente del caldo de fermentación (parcialmente agotada de alcohol) que no fue destilada es devuelta al fermentador vía 110 y la bomba 112.

Con referencia a la Figura 13, ésta ilustra otra forma de realización de la presente invención para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 a partir de un caldo de

000088

fermentación usando una unidad de condensador de contacto directo/tanque flash 100 y un removedor de gas y un circuito de tres bombas. Un fermentador de propagación 170 conduce un cultivo inicial al fermentador de producción 174 vía 172. El gas es rociado vía 132 y un compresor 139 a un fermentador 174 a través del caldo de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6. En algunas formas de realización, el gas puede ser aire. En algunas formas de realización, el gas puede ser un gas no reactivo que no reacciona con el alcohol C3-C6, tal como nitrógeno. El alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación se difunde en las burbujas de gas rociado. El gas de escape sale del fermentador a un depurador 182 vía 178.

Durante el curso de la fermentación, una corriente del caldo de fermentación, que puede incluir microorganismos, es conducida desde el fermentador 174 a través de la bomba 186 hasta un intercambiador de calor 190 y luego a un removedor 194 vía 188. La extracción de los gases del removedor se efectúa mediante una bomba de vacío mecánica 206 vía 198 a un depurador 210. Una corriente del caldo de fermentación, que puede incluir microorganismos, es conducida a un sistema 100 a través de la bomba 220 vía 202.

Una porción del caldo de fermentación es vaporizada en la unidad de condensador de contacto directo/tanque flash 100 y el vapor es extraído vía 222 bajo vacío hasta una destilería de cerveza o evaporadores 138. Parte del vapor condensado es enviado a un separador líquido-líquido 111 vía 114. Después de la destilación en la porción del tanque flash 106, la porción remanente del caldo de fermentación (parcialmente agotada) de

alcohol) que no fue destilada puede regresar al fermentador vía 110 y la bomba 112.

Como escenario y contexto para las formas de realización anteriores de la presente invención, se ilustra un diagrama esquemático de un proceso de destilación súbita al vacío continuo para la recuperación de isobutanol en la Figura 1. La fermentación se realiza en el fermentador 10. El caldo de fermentación en el fermentador 10 incluye el producto de alcohol C3-C6, tal como butanol, y otros componentes del medio de fermentación. Durante el curso de la fermentación, una corriente del caldo de fermentación, que puede incluir microorganismos, es conducida desde el fermentador 10 hasta un intercambiador de calor 20 vía 12. El intercambiador de calor 20 se usa para elevar la temperatura del caldo de fermentación a una temperatura adecuada para una posterior destilación. Después de elevar la temperatura del caldo de fermentación a una temperatura apropiada, el caldo es conducido además a un tanque flash 30 para su destilación vía 22. El calor de la fermentación puede suministrar parcialmente el calor necesario para la vaporización en el sistema flash. El tanque flash 30 es mantenido a una presión menor a la presión atmosférica de tal manera que, ante la introducción del caldo de fermentación calentado en el tanque flash 30, una porción del caldo de fermentación se vaporice. La porción del caldo de fermentación vaporizado incluye solamente una porción del butanol en el caldo de fermentación junto con vapor de agua. Después de la destilación en el tanque flash 30, la porción remanente del caldo de fermentación que no fue destilada es devuelta al fermentador 10 vía 34. Este caldo de

000090

fermentación que está regresando al fermentador se encuentra ahora parcialmente agotado de butanol. La porción del caldo de fermentación que es vaporizada en el tanque flash 30 es conducida como un vapor a un condensador de vapor 40 vía 32, que puede enfriarse, por ejemplo, mediante agua enfriada vía 42. Ante la condensación del vapor mixto de agua y butanol, la solución condensada es conducida a un separador de fases 50 vía 44. El vapor remanente que no fue condensado se conduce luego adicionalmente hasta una salida vía 48. Se permite que la solución condensada en el separador de fases se separe en una fase líquida pesada y una fase líquida liviana. La fase líquida pesada consta principalmente de agua con cierta cantidad de butanol soluble en el agua. La fase liviana consta principalmente de butanol con cierta cantidad de agua soluble. A partir del separador de fases, la fase liviana que contiene butanol se puede recuperar mediante separación de la fase pesada y puede ser tratada para purificación adicional. La fase pesada que consta principalmente de agua se puede conducir para otras aplicaciones o usos en el sistema. Las referencias 13, 35 pertenecen a bombas de líquido y 47 es una bomba de vacío.

Con referencia a la Figura 2, y como escenario y contexto adicional para las formas de realización anteriores de la presente invención, se ilustra una forma de realización específica de un proceso de producción de butanol mediante sacarificación y fermentación simultáneas de maíz pretratado, y destilación azeotrópica de una corriente lateral de butanol. El maíz seco es molido en polvo fino. El maíz molido (triturado) 1, vinaza 3, solución de limpieza in situ (CIP, del inglés *Clean In*

000091

Place) del fermentador 31, agua reciclada 43, y vapor 2 se agregan a un sistema de pretratamiento de almidón de maíz 32 donde la mezcla se combina y se calienta hasta aproximadamente 99 °C. Una solución de limpieza in situ o CIP del fermentador es una solución acuosa cáustica que se usa para limpiar e higienizar los fermentadores entre los lotes. Con frecuencia se usa NaOH pero otras bases fuertes y otros agentes químicos de higienización también se pueden usar. La solución CIP residual contiene sólidos, nutrientes, carbohidratos, etc., del fermentador (adheridos a las paredes) que se pueden reintroducir al principio del pretratamiento del maíz. Se agrega alfa-amilasa 50 al sistema de pretratamiento de almidón de maíz 32 donde el tiempo de permanencia puede ser de aproximadamente 1 hora o menos. Se agrega enzima glucoamilasa 4 después de que la solución se enfría a una temperatura que abarca desde aproximadamente 50 °C hasta aproximadamente 65 °C. Después de un breve tiempo de sacarificación de aproximadamente 5-6 horas, la mezcla se enfría hasta aproximadamente 32 °C. La concentración de sólidos de la mezcla en este punto puede ser de aproximadamente 361 g/kg, con inclusión de sólidos insolubles y solubles. Las enzimas 4, suficientes para completar la sacarificación en aproximadamente 32 horas, también se agregan a la mezcla de maíz molido, que se transfiere al fermentador 5. La fermentación se efectúa bajo modo de sacarificación y fermentación (SSF) simultáneas a 32 °C. Una corriente lateral 6 que contiene aproximadamente 4% en peso de butanol es continuamente extraída del fermentador 5 y se usa un intercambiador de calor de tanque flash 33 para controlar la temperatura de la alimentación del tanque flash 7 a

000092

aproximadamente 34 °C. Se impulsa vacío de aproximadamente 50 mm Hg sobre un tanque flash 34 y se forma una composición de vapor azeotrópica 11. La composición del azeótropo de vapor de butanol y agua 11 puede ser de aproximadamente 54% en peso de butanol y aproximadamente 46% en peso de agua. El vapor del azeótropo 11 es bombeado por la bomba de vacío 35 y es alimentado en un proceso de conversión química 13 o en un condensador 12. La fase de vapor condensado 36 es conducida a un separador líquido/líquido 37 donde se somete a separación de fases. La fase de vapor condensado se separa en una fase rica en butanol 37a y una fase rica en agua 37b. La fase rica en butanol 37a tiene una concentración de butanol de aproximadamente 680 g/L de butanol. La fase rica en agua 37b tiene una concentración de butanol de aproximadamente 86 g/L. La relación de los volúmenes producida para la capa superior 37a con respecto a la capa inferior 37b es de 3 a 1.

Los componentes no vaporizados 9 en el tanque flash 34 -con inclusión de células, agua, nutrientes, carbohidratos, y aproximadamente 2% en peso de butanol no vaporizado- son devueltos al fermentador 5. Los componentes no vaporizados 9 están agotados de butanol y, cuando retornan al fermentador 5, pueden continuar produciendo butanol a ser recuperado por el tratamiento de la corriente lateral 6, tal como se describió con anterioridad.

La fase pesada rica en agua 37b del separador líquido/líquido 37 es conducida v15 a una destilería de cerveza 38 y destilada. Una composición azeotrópica de butanol-agua 18 es generada en la destilería de cerveza 38 y es conducida a un

000093

condensador 39 para ser condensada. El vapor condensado 19 es conducido a un separador líquido/líquido 40 para ser separado en una fase pesada rica en agua 40b y una fase liviana rica en butanol 40a. La fase pesada rica en agua 40b que contiene aproximadamente 86 g/L de butanol es reciclada 20 nuevamente a la destilería de cerveza 38. La fase rica en butanol 40a tiene una concentración de butanol de aproximadamente 680 g/L de butanol.

La fase liviana rica en butanol 40a en el separador líquido/líquido 40 es conducida 21 a un sistema de destilación 41. La fase liviana rica en butanol 37a en el separador líquido/líquido 37 también es conducida 16 al sistema de destilación 41, y puede ser combinada con la fase liviana rica en butanol 40a. El sistema de destilación 41 es operado a presión atmosférica y el butanol purificado es producido como un producto de alta ebullición 22 a una concentración de aproximadamente 99% en peso de butanol. (En otras formas de realización, el sistema de destilación se puede operar a una presión sub-atmosférica, atmosférica, o súper-atmosférica.) Un vapor del azeótropo de butanol y agua 23 es producido y enviado al condensador 45 y condensado. El vapor condensado 46 es conducido a un separador líquido/líquido 47 para ser separado en una fase pesada rica en agua 47b y una fase liviana rica en butanol 47a. La fase pesada rica en agua 47b es reciclada 48 a la destilería de cerveza 38. La fase liviana rica en butanol 47a es conducida 51 al sistema de destilación 41 y se puede combinar con los otros aportes 16, 21.

La fermentación SSF en el fermentador 5 es realizada durante 52 horas. El caldo de fermentación que contiene aproximadamente 2% de butanol que no es extraído por el tanque

flash bajo vacío 34 es conducido 8 hasta la destilería de cerveza 38. El butanol en el caldo es destilado en la cabeza como un azeótropo de butanol y agua 18. A partir de la destilería de cerveza 38, se toman agua, carbohidratos no convertidos, células, fibras, germen de maíz, enzimas y otros componentes de fermentación como producto del fondo 17 y contiene aproximadamente 0,05% en peso de butanol. La corriente de fondo de la destilería de cerveza 17 se divide en una secadora de granos secos de destilería 27 y una corriente de purga 28. La vinaza 3 es producido mediante la corriente de purga 28. Los granos secos de destilería 29 son producidos por la secadora 27. La secadora 27 también produce vapor de agua 30 que es condensado por un condensador 42 y reciclado 43 al sistema de pretratamiento de almidón de maíz 32.

El fermentador 5, el condensador 12 (que tiene un flujo de entrada desde el tanque flash 34), el condensador 39 (que tiene un flujo de entrada desde la destilería de cerveza 38) y el condensador 45 (que tiene un flujo de entrada desde el sistema de destilación 41) tienen corrientes de venteo 10, 25, 24, 49 que contienen butanol, agua, CO₂, y otros gases inertes. Estas corrientes se combinan en un sistema de recolección de venteo 44 y son procesadas en un equipo corriente abajo 26 para recuperar y purificar butanol y CO₂.

La forma de realización anterior de la invención se puede llevar a cabo en una planta de producción de etanol a partir de maíz reacondicionada en la cual las operaciones primarias -con inclusión de sistema de pretratamiento de almidón de maíz, fermentador, destilería de cerveza, sistema de destilación y

000095

secadora- son operaciones que previamente se usaron para producir etanol. Dichos sistemas tienen múltiples fermentadores (típicamente, de cinco a siete) que son operados en ciclo de tal manera que cada uno realice una fermentación durante aproximadamente 52 horas antes de ser vaciado en una destilería de cerveza. Las operaciones corriente arriba de los fermentadores (por ej., el sistema de pretratamiento de almidón de maíz) operan esencialmente en forma continua preparando una carga de alimentación para un primer fermentador y luego preparando una carga de alimentación para un segundo fermentador, y así sucesivamente. Las operaciones corriente abajo de los fermentadores (por ej., la destilería de cerveza, sistema de destilación y secadora) operan esencialmente en forma continua tomando el caldo de fermentación a partir de cada fermentador a medida que finaliza un ciclo de fermentación para recuperar etanol, producir DDGS, una corriente de purga y vinaza.

Dicha planta de producción de etanol puede ser reacondicionada para producir butanol al incorporar varios procesos de producción y recuperación descritos en la presente.

Por lo general, los microorganismos que producen etanol son tolerantes a altas concentraciones de etanol en el caldo de fermentación. No obstante, las altas concentraciones de alcoholes C3-C6 en el caldo de fermentación pueden ser tóxicas para los microorganismos. Por ende, un método de bajo costo para extraer simultáneamente los alcoholes a medida que son producidos es necesario para operar una planta de etanol para producir un alcohol C3-C6 en lugar de etanol.

Como no se pueden generar concentraciones de butanol tan

000096

altas como las concentraciones de etanol antes de que los organismos de producción de butanol se anulen, los procesos de producción y recuperación descritos en la presente son útiles para la incorporación en una planta de etanol para posibilitar la producción eficiente de butanol. Al incorporar procesos de recuperación de butanol en los cuales una porción de un caldo de fermentación que puede incluir microorganismos es sometida a una operación de recuperación -tal como un tanque flash- para la recuperación de una porción del butanol a partir de la porción del caldo de fermentación, y devolver una corriente agotada de butanol a un fermentador, la concentración efectiva de butanol de la fermentación se puede incrementar de manera significativa de tal manera que un proceso de producción de butanol se pueda realizar en una planta de producción de etanol.

El proceso de reacondicionar una planta puede incluir introducir equipo para producir una corriente lateral 6, alimentación del tanque flash 7, y corriente de componentes no vaporizados 9 -tal como se describió con anterioridad- en una planta. Además, el equipo para realizar separaciones líquido/líquido tales como los separadores 37, 40, se puede introducir para brindar la recuperación eficiente de butanol.

Por consiguiente, en algunas formas de realización, la presente invención provee métodos para operar una planta de producción de etanol reacondicionada utilizando los pasos de los métodos descritos en las formas de realización relacionadas. Por ejemplo, en una forma de realización, la presente invención incluye un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada para producir un alcohol C3-C6. En esta forma de

000097

realización, la planta de producción de etanol reacondicionada comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir el alcohol C3-C6. El método incluye los pasos de pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento; fermentar los azúcares fermentables con un microorganismo que produce el alcohol C3-C6 en un medio de fermentación en una primera unidad de fermentación; tratar una porción del medio de fermentación para extraer el alcohol C3-C6; devolver la porción tratada a la primera unidad de fermentación; opcionalmente extraer gases del medio de fermentación a la primera unidad de fermentación, y transferir el medio de fermentación desde la primera unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

Algunos métodos de la presente invención incluyen el paso de pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en una unidad de pretratamiento. La unidad de pretratamiento recibe continuamente la carga de alimentación para el pretratamiento. El término "pretratamiento" se refiere a tratamientos tales como trituración, molienda, separación de la fuente de carbono de otros componentes tales como proteínas, descristalización, gelatinización, licuefacción, sacarificación e hidrólisis, catalizados por medio de catalizadores químicos y/o enzimáticos. Por ejemplo, la carga de alimentación puede ser maíz seco que puede ser triturado, mezclado con agua, calentado y sometido a reacción con amilasas en la unidad de pretratamiento para producir una mezcla o pasta molida que contiene azúcares fermentables que son adecuados como substrato para fermentación.

000098

por microorganismos.

Algunos métodos de la presente invención además incluyen el paso de fermentar los azúcares fermentables con un microorganismo que produce el alcohol C3-C6 en un medio de fermentación en una primera unidad de fermentación. Una unidad de fermentación contiene medio de fermentación que comprende microorganismos que son capaces de convertir los azúcares fermentables en el alcohol C3-C6 cuando se cultivan. Dichos microorganismos han sido descritos en detalle con anterioridad en la presente. La planta reacondicionada comprende múltiples unidades de fermentación. Una corriente de la carga de alimentación pretratada que contiene azúcares fermentables a partir de la unidad de pretratamiento es introducida en la primera unidad de fermentación, donde es combinada con el medio de fermentación que comprende microorganismos. Los microorganismos fermentan los azúcares fermentables presentes para producir el alcohol C3-C6.

Algunos métodos de la presente invención además pueden incluir el paso de tratar una porción del medio de fermentación para extraer el alcohol C3-C6. El medio de fermentación comprende el alcohol C3-C6, agua, así como también los microorganismos. Una porción (por ej., una corriente lateral) del medio de fermentación de la primera unidad de fermentación es tomada para extraer el alcohol C3-C6 contenido en la misma. El tratamiento puede incluir cualquiera entre uno o más de los métodos para la purificación y recuperación de alcoholes C3-C6 a partir de las soluciones acuosas diluidas descritas en la presente y, específicamente, puede incluir los pasos de destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6, agregar un soluto

000099

hidrófilo, agregar una fuente de carbono soluble en agua, osmosis inversa, y diálisis, y mezclas de los mismos, todos los cuales han sido descritos en detalle con anterioridad. En una forma de realización preferida, este paso comprende dirigir una corriente lateral desde la primera unidad de fermentación hasta un tanque flash donde el paso de destilación es realizado a una presión menor a la presión atmosférica. El diseño de un tanque flash ha sido descrito en detalle con anterioridad.

Algunos métodos de la presente invención además incluyen el paso de devolver la porción tratada a la primera unidad de fermentación. La porción tratada se agota en el alcohol C3-C6 y comprende agua y puede incluir microorganismos, que son devueltos al medio de fermentación. Al extraer una porción del alcohol C3-C6 del medio de fermentación y devolver el medio al fermentador, la concentración del alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación se mantiene por debajo de una concentración que es perjudicial para la producción adicional del alcohol C3-C6.

Algunos métodos de la presente invención además incluyen el paso de transferir el medio de fermentación desde la unidad de fermentación hasta una destilería de cerveza. Este paso se realiza cuando se desea que la fermentación se complete. La finalización de la fermentación ocurre cuando todos los carbohidratos fermentables se consumen o cuando la tasa de conversión de los carbohidratos se reduce de tal manera que se desea la finalización de la fermentación.

En algunas formas de realización de los métodos de la presente invención, la velocidad de pretratamiento es la misma que para la planta cuando producía etanol y/o la misma que para

000100

las plantas de etanol convencionales. Tal como se usa en la presente, la referencia a que la velocidad es "la misma" incluye la velocidad que es exactamente idéntica, pero también que está dentro de (más o menos) aproximadamente el 25% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 15% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 10% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 9% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 8% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 7% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 6% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 5% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 4% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 3% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 2% de la velocidad, dentro de aproximadamente el 1% de la velocidad. Por consiguiente, si la planta de etanol reacondicionada tenía una velocidad de pretratamiento de aproximadamente 115 toneladas métricas por hora, una velocidad de pretratamiento dentro de aproximadamente el 25% de esa velocidad incluiría una velocidad de aproximadamente 7,5 toneladas por hora a aproximadamente 12,5 toneladas por hora. La velocidad de pretratamiento se refiere a la velocidad a la cual la carga de alimentación pretratada es conducida a una unidad de fermentación.

En algunas otras formas de realización de estos métodos, el tiempo de ciclo para una unidad de fermentación es el mismo que para la planta cuando producía etanol y/o el mismo que para las plantas de etanol convencionales. El tiempo de ciclo se refiere al tiempo desde la introducción de un inóculo hasta el tiempo de vaciado del fermentador a una destilería de cerveza. Por ejemplo, un tiempo de ciclo típico para un fermentador es de

000101

aproximadamente 52 horas.

En algunas formas de realización, la producción de alcohol C3-C6 de la planta reacondicionada es de al menos aproximadamente 80% del alcohol C3-C6 equivalente de la producción máxima de etanol de la planta antes de ser reacondicionada. En otras formas de realización, la producción de alcohol C3-C6 de la planta reacondicionada es de al menos aproximadamente 81%, al menos aproximadamente 82%, al menos aproximadamente 83%, al menos aproximadamente 84%, al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 86%, al menos aproximadamente 87%, al menos aproximadamente 88%, al menos aproximadamente 89%, al menos aproximadamente 90%, al menos aproximadamente 91%, al menos aproximadamente 92%, al menos aproximadamente 93%, al menos aproximadamente 94%, al menos aproximadamente 95%, al menos aproximadamente 96%, al menos aproximadamente 97%, al menos aproximadamente 98%, al menos aproximadamente 99% del alcohol C3-C6 equivalente de la producción máxima de etanol de la planta antes de ser reacondicionada.

La producción máxima de una planta de alcohol es una medida de la cantidad de alcohol producido por esa planta, y se puede expresar como galones de alcohol producidos por año u otras unidades que miden el volumen o el peso por período de tiempo. La producción de una planta depende del tamaño y diseño de la planta específica. La expresión "producción máxima de etanol de la planta antes de ser reacondicionada" se refiere a la cantidad máxima de etanol producida por una planta o para la cual la planta fue diseñada antes de ser reacondicionada para producir un alcohol C3-C6.

000102

Tal como se mencionó con anterioridad, los microorganismos usados para la producción de etanol son tolerantes a altas concentraciones de etanol en el caldo de fermentación, pero los microorganismos usados para la producción de alcoholes C3-C6 por lo general no son tolerantes a altas concentraciones de alcoholes C3-C6. Por ventaja, usando los métodos de la presente invención, es posible reacondicionar una planta de etanol para producir un alcohol C3-C6 a niveles de producción comparables a los del etanol, limitado solamente por la eficiencia de conversión teórica de ese alcohol particular. La eficiencia de conversión teórica de glucosa a etanol, sobre la base del peso, es del 51% o 0,51. (En la práctica, no obstante, parte de la glucosa es usada por los microorganismos para la producción de masa celular y productos metabólicos distintos del alcohol, y la eficiencia de conversión real es menor a la máxima teórica.) Según la vía de fermentación usada por el microorganismo, la eficiencia de conversión teórica de la glucosa al propanol puede oscilar entre 0,33 y 0,44, la del butanol puede oscilar entre 0,27 y 0,41, la del pentanol puede oscilar entre 0,33 y 0,39, y la del hexanol puede oscilar entre 0,28 y 0,38. La expresión "alcohol C3-C6 equivalente" se refiere a la relación de la eficiencia de conversión teórica de un alcohol C3-C6 particular respecto de la del etanol y es específica para la vía de fermentación usada. Por consiguiente, el "iso-butanol equivalente de etanol" (para la vía en la cual una molécula de glucosa se rompe en una molécula de isobutanol, dos moléculas de ATP y dos moléculas de CO₂) tal como se usa en la presente es de $0,401 \div 0,51 = 0,806$. Por ejemplo, considérese una planta de etanol con una producción máxima de

000103

etanol de la planta antes de ser reacondicionada de aproximadamente 100 millones de galones/año. Usando los métodos de la presente invención, es posible reacondicionar la planta y operarla para producir butanol a una producción máxima teórica de aproximadamente 80,6 millones de galones por año. No obstante, dado que la densidad de etanol es de 0,7894 y la densidad de isobutanol es de 0,8106, la producción máxima teórica real de isobutanol es de aproximadamente 78 millones de galones por año. El número exacto de galones por año se puede calcular usando la información de densidad, los rendimientos teóricos y/o los rendimientos prácticos reales alcanzados.

En varias formas de realización, una planta de etanol puede ser reacondicionada y operada a una producción de al menos aproximadamente el 80% de la producción máxima teórica para cualquier alcohol C3-C6 determinado, que representa las diferencias de densidad. En otras formas de realización, la producción de alcohol C3-C6 de la planta reacondicionada podría ser de al menos aproximadamente 81%, al menos aproximadamente 82%, al menos aproximadamente 83%, al menos aproximadamente 84%, al menos aproximadamente 85%, al menos aproximadamente 86%, al menos aproximadamente 87%, al menos aproximadamente 88%, al menos aproximadamente 89%, al menos aproximadamente 90%, al menos aproximadamente 91%, al menos aproximadamente 92%, al menos aproximadamente 93%, al menos aproximadamente 94%, al menos aproximadamente 95%, al menos aproximadamente 96%, al menos aproximadamente 97%, al menos aproximadamente 98%, al menos aproximadamente 99% de la producción máxima teórica, representando las diferencias de densidad.

000104

Varias formas de realización de la presente invención incluyen pasos de cultivo de microorganismos en un medio de fermentación y recuperación a partir de caldos de fermentación. Las expresiones "fermentación" o "proceso de fermentación" o "cultivar un microorganismo" se definen como un proceso en el cual un biocatalizador es cultivado en un medio de cultivo que contiene materia prima, tal como carga de alimentación y nutrientes, en donde el biocatalizador convierte la materia prima, tal como carga de alimentación, en productos. Los biocatalizadores, y los procesos de fermentación relacionados, adecuados para la presente invención se analizan en detalle en la solicitud de patente estadounidense No. 12/820.505, presentada el 22 de junio de 2010, intitulada "Yeast Organism Producing Isobutanol at a High Yield" (sin publicar); la solicitud de patente estadounidense No. 12/610.784, presentada el 2 de noviembre de 2009, intitulada "Engineered Microorganisms Capable of Producing Target Compounds under Anaerobic Conditions" (publicada como 2010/0143997); la solicitud PCT/US09/69390, presentada el 23 de diciembre de 2009, intitulada "Engineered Yeast Microorganisms for the Production of One or More Target Compounds" (sin publicar); la solicitud de patente estadounidense No. 61/350.209, presentada el 1 de junio de 2010, intitulada "Methods and Compositions for increasing Dihydroxyacid Dehydratase Activity and Isobutanol Production"; la solicitud de patente estadounidense No. 61/304.069, presentada el 12 de febrero de 2010, intitulada, "Increased Isobutanol Yield in Yeast Biocatalysts by Elimination of the Fermentation By-Product Isobutyrate"; la solicitud de patente estadounidense 000105

61/308.568, presentada el 26 de febrero de 2010, intitulada, "Decreased Production of the By-Product Isobutyrate During Isobutanol Fermentation Through Use of Improved Alcohol Dehydrogenase"; la solicitud de patente estadounidense No. 61/352.133, presentada el 7 de junio 2010, intitulada, "Reduction of 2,3-Dihydroxy-2-Metilbutanoic Acid (DH2MB) Production in Isobutanol Producing Yeast"; la solicitud de patente estadounidense No. 12/371.557, presentada el 13 de febrero de 2009, intitulada, "Engineered Microorganisms for Producing Propanol" (publicada como US 2009/0246842); la solicitud de patente estadounidense No. 61/292.522, presentada el 6 de enero de 2010, intitulada, "Fermentative Process for Production of Isopropanol at High Yield"; la solicitud de patente estadounidense No. 11/963.542, presentada el 21 de diciembre de 2007, intitulada, "Butanol Production by Metabolically Engineered Yeast" (publicada como US 2010/0062505); la solicitud de patente estadounidense No. 11/949.724, presentada el 3 de diciembre de 2007, intitulada, "Engineered Microorganisms for Producing N-Butanol and Related Methods" (publicada como US 2009/0155869), que se incorporan por referencia en su totalidad. El biocatalizador puede ser cualquier microorganismo capaz de convertir una carga de alimentación seleccionada en un alcohol C3-C6 deseado. Otros aspectos del biocatalizador se analizan con posterioridad. Cualquier carga de alimentación que contiene una fuente de carbono fermentable es adecuada para la presente invención.

Las expresiones "caldo de fermentación" y "medio de fermentación" son sinónimos. A menos que se aclare

000106

específicamente, debería considerarse que la expresión "caldo de fermentación" incluye tanto el caldo de fermentación que contiene microorganismos como el caldo de fermentación que no contiene microorganismos. En forma similar, la expresión "caldo de fermentación" incluye tanto el caldo de fermentación que contiene gases como el caldo de fermentación que no contiene gases. Los gases en el medio de fermentación pueden ser producidos por microorganismos en el caldo de fermentación, o pueden ser introducidos en el medio de fermentación, tal como se analiza en detalle a continuación. En algunas formas de realización, el caldo de fermentación contiene gases y al menos una porción de los gases es extraída del caldo de fermentación. La extracción de gases se analizó en detalle con anterioridad.

Cualquier carga de alimentación que contiene una fuente de carbono fermentable es adecuada para las formas de realización de la presente invención que incluyen un paso de cultivo de un microorganismo. Los ejemplos incluyen cargas de alimentación que contienen polisacáridos, tales como almidón, celulosa y hemicelulosa, cargas de alimentación que contienen disacáridos, tales como sucrosa, jugo de caña de azúcar y melazas que contienen sucrosa, y monosacáridos, tales como glucosa y fructosa. Las cargas de alimentación adecuadas incluyen cultivos almidonosos, tales como maíz y trigo, caña de azúcar y remolacha azucarera, melazas y material lignocelulósico. Las cargas de alimentación adecuadas también incluyen algas y microalgas. Cuando sea deseable, la carga de alimentación puede someterse a tratamientos tales como trituración; molienda; separación de la fuente de carbono de otros componentes, tales como proteínas;

000107

descristalización; gelatinización; licuefacción; sacarificación; e hidrólisis catalizada mediante catalizadores químicos y/o enzimáticos. Dicho tratamiento se puede realizar antes de la fermentación o de manera simultánea con la misma, por ejemplo, en un proceso simultáneo de sacarificación y fermentación.

El caldo de fermentación de la presente invención tiene típicamente una única fase líquida, pero no es necesariamente homogéneo ya que puede contener sólidos insolubles no fermentados, por ej., en forma suspendida. La carga de alimentación de la fermentación puede contener compuestos de solubilidad en agua limitada y, opcionalmente, también de fermentabilidad limitada, o nula. Por ejemplo, de acuerdo con una forma de realización de la invención, la carga de alimentación de la fermentación es maíz triturado y la fuente de carbono es el almidón contenido en el mismo. Posiblemente, el almidón está gelatinizado, licuado y/o sacarificado, pero los componentes insolubles -ya sea almidonosos u otros, por ej. proteína no fermentada- pueden existir aún en el líquido de fermentación. De acuerdo con otra forma de realización, la carga de alimentación de la fermentación es un material lignocelulósico y la fuente de carbono es celulosa y/o hemicelulosa hidrolizada. Nuevamente, aquí, parte de los componentes de la carga de alimentación tienen solubilidad en agua limitada. En estos y otros casos, el líquido de fermentación puede constar de una solución acuosa del alcohol con sólidos suspendidos en el mismo. Aún así, de acuerdo con un aspecto importante de la invención, en todos esos casos, existe solamente una única fase líquida en el caldo de fermentación.

En varias formas de realización de la invención que

000108

incluyen fermentación, el paso de fermentación se puede realizar simultáneamente con otros pasos de proceso tales como varios métodos de recuperación revelados en la presente, que incluyen los pasos de incrementar la actividad de un alcohol C3-C6 y también los pasos de hidrolizar las cargas de alimentación para preparar un substrato de fermentación. En este método, el paso de hidrolización puede incluir cualquier método capaz de romper los carbohidratos poliméricos en productos fermentables. Por consiguiente, el paso de hidrolización puede ser hidrólisis catalizada en forma química o enzimática, o autohidrólisis, y sacarificación.

En este método, los pasos de hidrolización y fermentación se pueden realizar en forma simultánea durante al menos parte del transcurso del método, se pueden realizar en forma simultánea durante todo el transcurso del método, o se pueden realizar en distintos transcurso.

Los microorganismos adecuados para uso en los procesos de la presente invención se pueden seleccionar entre microorganismos de origen natural, microorganismos genéticamente manipulados y microorganismos desarrollados mediante técnicas clásicas, o una combinación de los mismos. Dichos microorganismos pueden incluir, sin limitaciones, bacterias y hongos (con inclusión de levadura). Por ejemplo, las bacterias adecuadas pueden incluir aquellas capaces de producir alcohol tales como las bacterias de la especie *Clostridium*. Los ejemplos de estas bacterias incluyen, sin limitaciones: *Clostridium butyricum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*, *Clostridium saccharobutylicum* y *Clostridium beijerickii*.

000109

Las bacterias y los hongos adecuados también incluyen los que son capaces de hidrolizar carbohidratos y pueden manipularse genéticamente para producir alcoholes. Los microorganismos adecuados se pueden seleccionar entre microorganismos de origen natural, microorganismos genéticamente manipulados y microorganismos desarrollados mediante técnicas clásicas, o una combinación de los mismos, y fueron analizados en detalle con anterioridad.

Los ejemplos incluyen, sin limitaciones: las bacterias del orden *Clostridiales* (por ej. *Butyrovibrio fibrisolvens*), *Bacilliales* (por ej. *Bacillus circulans*), *Actinomycetales* (por ej. *Streptomyces cellulolyticus*), *Fibrobacterales* (por ej. *Fibrobacter succinogenes*), *Xanthomonadales* (especie *Xanthomonas*) y *Pseudomonadales* (por ej. *Pseudomonas mendocina*) y hongos tales como los del orden *Rhizopus*, *Saccharomycopsis*, *Aspergillus*, *Schwanniomyces* y *Polysporus*. Los hongos pueden realizar la conversión en forma aeróbica o anaeróbica. Los ejemplos de hongos anaeróbicos incluyen, sin limitación: especie *Piromyces* (por ej. cepa E2), especie *Orpinomyces* (por ej. especie *Orpinomyces*), especie *Neocallimastix* (*N. frontalis*), especie *Caecomyce*, especie *Anaeromyces* y especie *Ruminomyces*. Tal como se destacó con anterioridad, se puede usar cualquier microorganismo, ya sea de origen natural o manipulado por el hombre, que es capaz de producir alcohol, y los métodos de la presente invención no están limitados a los ejemplos aquí listados. En algunas formas de realización, el microorganismo es viable a temperaturas que oscilan desde aproximadamente 20 °C hasta aproximadamente 95 °C. La referencia a que un microorganismo es viable a una determinada

temperatura o rango de temperaturas indica que un microorganismo es capaz de sobrevivir a la exposición a dichas temperaturas y posteriormente es capaz de crecer y/o producir productos metabólicos bajo condiciones iguales o distintas. En otras formas de realización, el microorganismo es un microorganismo resistente a temperatura. El término "resistente" se define como la propiedad de un biocatalizador de tener una baja tasa de inhibición en presencia de concentraciones crecientes de un inhibidor en el caldo de fermentación. La expresión "más resistente" describe un biocatalizador que tiene una tasa inferior de inhibición hacia un inhibidor en comparación con otro biocatalizador que un tasa superior de inhibición hacia el mismo inhibidor. Por ejemplo, dos biocatalizadores A y B, ambos con una tolerancia del 2% a un precursor de biocombustible inhibidor y una productividad específica de 1 g de producto por g CDW por h, exhiben al 3% del precursor de biocombustible una productividad específica de 0,5 g de producto por g CDW por h y 0,75 g de producto por g CDW por h para A y B, respectivamente. El biocatalizador B es más resistente que A. La expresión "resistente a temperatura" describe un biocatalizador que tiene una tasa inferior de inhibición a una determinada temperatura en comparación con otro biocatalizador con una tasa superior de inhibición a la misma temperatura.

El término "tolerancia" se define como la habilidad del biocatalizador de mantener su productividad específica a una determinada concentración de un inhibidor. El término "tolerante" describe un biocatalizador que mantiene su productividad específica a una determinada concentración de un inhibidor.

ejemplo, si en presencia del 2% de un inhibidor, un biocatalizador mantiene la productividad específica que tuvo a un rango del 0 al 2%, el biocatalizador es tolerante al 2% del inhibidor o tiene una tolerancia del 2% del inhibidor. La expresión "tolerancia a la temperatura" se define como la habilidad del biocatalizador de mantener su productividad específica a una determinada temperatura.

En algunas formas de realización, el microorganismo tiene una productividad de al menos aproximadamente 0,5 g/L por hora del alcohol C3-C6 en el agregado en el tiempo de vida de un ciclo de fermentación a granel. En algunas formas de realización, la productividad es de al menos aproximadamente 1, al menos aproximadamente 1,5, al menos aproximadamente 2,0, al menos aproximadamente 2,5, al menos aproximadamente 3, al menos aproximadamente 3,5, al menos aproximadamente 4,0, al menos aproximadamente 4,5, y al menos aproximadamente 5,0 g/L por hora del alcohol C3-C6 en el agregado en el tiempo de vida de un ciclo de fermentación a granel. En algunas formas de realización, la productividad oscila entre aproximadamente 0,5 g/L por hora y aproximadamente 5 g/L por hora del alcohol C3-C6 en el tiempo de vida de un ciclo de fermentación a granel.

En otras formas de realización, los microorganismos preferidos son los que producen el alcohol deseado con co-productos o sub-productos mínimos, o directamente sin ellos. También se prefieren los microorganismos que usan medio de fermentación simple y de bajo costo.

Algunos métodos de la invención incluyen incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción de la solución acuosa 000112

a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción. Este paso promueve la condición de que parte del alcohol C3-C6 ya no es soluble en la solución acuosa y permite la formación de una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua. Incrementar la actividad del alcohol C3-C6 a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en una solución acuosa se refiere a procesar una porción de la solución acuosa para formar una composición que comprende alcohol C3-C6 en la cual la concentración efectiva del alcohol C3-C6 con respecto a la solución acuosa es superior en la porción de inicio. Dicho procesamiento puede comprender una variedad de pasos de proceso que incluyen, mas no se limitan a: adición de un soluto hidrófilo, destilación de una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6, osmosis inversa, diálisis, adsorción selectiva y extracción por solventes. Dichos pasos se explican en detalle con posterioridad. La actividad de un alcohol C3-C6 se refiere a la concentración efectiva del alcohol C3-C6 en una solución acuosa. La expresión "saturación del alcohol C3-C6 en la solución acuosa" se refiere a la concentración máxima del alcohol C3-C6 bajo las condiciones (por ej. temperatura y presión) de esa solución acuosa. Tal como se usa en la presente, la referencia a una "porción" o "parte" de una cosa, tal como un caldo de fermentación, incluye tanto la cosa entera (por ej., un caldo de fermentación completo) o alguna parte de la cosa entera que es menor a la cosa entera (por ej., una corriente lateral de un caldo de fermentación). Una porción de una solución o caldo de fermentación también incluye la solución o caldo de fermentación si se convierte en fase de vapor. La actividad del alcohol C3-C6

000113

dependerá de la temperatura, presión y composición. La actividad de una especie se puede cambiar o modificar porque las moléculas en una solución no ideal, tal como un medio de fermentación, interactúan entre sí e interactúan en forma diferente con diferentes tipos de moléculas.

Un ejemplo del incremento de la actividad de un alcohol es cuando un alcohol se extrae en forma selectiva en comparación con el agua para formar otra fase, tal como mediante destilación, extracción y adsorción donde la otra fase es gaseosa, fase de solvente o fase de adsorbente sólido, respectivamente. Ante la condensación de la fase gaseosa, la separación del solvente o la separación del adsorbente, se forma una segunda fase líquida en la cual la actividad del alcohol es superior a la solución de inicio. Un ejemplo de la disminución de la actividad acuosa es cuando se extrae agua en forma selectiva en comparación con alcohol para formar otra fase, tal como adsorción selectiva, extracción e incluso congelamiento de agua. El resultado es la reducción de la actividad del agua en la solución de inicio. Algunos procesos incrementan la actividad de un alcohol y también reducen la actividad del agua. Por ejemplo, si se agrega un soluto hidrófilo a una solución acuosa de un alcohol, esto genera tanto la disminución de la actividad del agua como el incremento de la actividad del alcohol.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, incrementar la actividad del alcohol C3-C6 puede comprender agregar un soluto hidrófilo a la solución acuosa. En algunas formas de realización, el soluto hidrófilo puede ser una fuente de carbono soluble en agua. Por ejemplo, si se introduce un

soluto hidrófilo en una solución acuosa de isobutanol, el soluto hidrófilo interactuará con mayor afinidad con el agua en la solución que con el isobutanol. La actividad del isobutanol en la solución, por ende, será incrementada. El coeficiente de actividad para un compuesto en una solución acuosa es un indicador de qué concentración de qué compuesto estará en una fase de vapor en equilibrio con la solución y es una función de la concentración del compuesto en agua. La actividad de un compuesto en una solución es el producto de la concentración del compuesto y su coeficiente de actividad. Por ejemplo, en una mezcla de isobutanol-agua, el coeficiente de actividad para el isobutanol es superior que el agua. Por ende, la concentración de isobutanol en la fase de vapor en equilibrio con la solución acuosa será superior que en la solución.

En algunas formas de realización en las cuales la solución acuosa es un caldo de fermentación, el soluto hidrófilo se puede agregar al caldo de fermentación completo en el fermentador o a una corriente parcial tomada del fermentador, ya sea con microorganismos en el caldo o después de la extracción de los mismos. La referencia a agregar un soluto hidrófilo puede indicar un incremento de la concentración de un soluto hidrófilo que ya existe en la porción de la solución o la adición de un soluto hidrófilo que no estaba previamente en la solución. Dicho incremento en la concentración se puede efectuar mediante adición externa. En forma alternativa, o en forma adicional, el incremento de la concentración puede tener lugar mediante un tratamiento in situ de la solución, tal como al hidrolizar un soluto que ya existe en la solución, por ej. hidrolizar proteínas

para agregar aminoácidos a la solución, hidrolizar almidón o celulosa para agregar glucosa a la solución y/o hidrolizar hemicelulosa para agregar pentosas a la solución. De acuerdo con otra forma de realización preferente, el soluto hidrófilo puede ser uno que tiene un valor nutricional y, opcionalmente, genera una corriente de co-producto de fermentación, tal como granos secos con solubles de destilería (DDGS, del inglés *Distiller's Dried Grains with Solubles*). En forma adicional o alternativa, el soluto hidrófilo puede ser fermentable y se puede transferir con la fase líquida rica en agua al fermentador.

Se agrega suficiente soluto hidrófilo para permitir la formación de una segunda fase líquida, ya sea únicamente mediante la adición del soluto hidrófilo o bien en combinación con otros pasos de proceso. La cantidad requerida depende de la naturaleza química del alcohol; se reduce típicamente con el número creciente de átomos de carbono en el alcohol y es menor para los alcoholes normales y los lineales en comparación con los alcoholes secundarios o terciarios y los ramificados. La cantidad requerida se reduce, además, al incrementarse la concentración del alcohol en el líquido de fermentación y posiblemente también al incrementarse la concentración de otros solutos en el mismo. La cantidad requerida en cada caso se puede determinar, a la luz de la presente invención, de manera experimental.

Los solutos hidrófilos preferidos son aquéllos que tienen un efecto fuerte de disminuir la presión de vapor parcial del agua de las soluciones acuosas. El soluto hidrófilo agregado puede ser una sal, un aminoácido, un solvente soluble en agua, un azúcar o combinaciones de los mismos.

000116

La fuente de carbono soluble en agua preferida es la que tiene un fuerte efecto de disminuir la presión de vapor parcial del agua de las soluciones acuosas y la que es fermentada de manera óptima. La fuente de carbono soluble en agua agregada puede ser un carbohidrato tal como un monosacárido, un disacárido o un oligosacárido, y sus combinaciones. Dicho sacárido puede comprender hexosas, por ej. glucosa y fructosa y pentosas (por ej. xilosa o arabinosa) y su combinación. También es adecuado un precursor de dicho carbohidrato, tal como almidón, celulosa, hemicelulosa y sucrosa, o combinaciones de los mismos.

En las formas de realización relacionadas, el soluto hidrófilo puede ser recuperado. Por ejemplo, si la solución acuosa diluida es caldo de fermentación y el soluto hidrófilo agregado para incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación es CaCl_2 , entonces el CaCl_2 , después de la formación de la fase líquida rica en alcohol y la fase líquida rica en agua, se encontrará principalmente en la fase líquida rica en agua y puede recuperarse a partir de la misma. Como otro ejemplo, si la solución acuosa diluida es una porción de un caldo de fermentación y una fuente de carbono soluble en agua agregada para incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en el caldo de fermentación es glucosa, entonces la glucosa se encontrará principalmente en una fase líquida rica en agua y se puede conducir nuevamente al caldo de fermentación para proveer carbono para fermentación.

En algunas formas de realización, el método incluye destilación de tal manera que el alcohol C3-C6 y el agua se vaporicen para formar una fase líquida agotada de alcohol y una

000117

fase de vapor enriquecida en alcohol. El paso de destilación se puede alcanzar al incrementar la temperatura de la solución acuosa, reducir la presión atmosférica sobre la solución acuosa o alguna combinación de dichos pasos. En algunas formas de realización, en las cuales la porción de la solución acuosa es una porción de un caldo de fermentación, el paso de destilación se puede llevar a cabo en un recipiente de fermentación.

En estas formas de realización, la concentración del alcohol C3-C6 en la fase de vapor es mayor que en la solución acuosa. De acuerdo con una forma de realización preferente, la concentración del alcohol C3-C6 en la fase de vapor es de al menos aproximadamente 5 veces superior a la concentración en la solución acuosa, con preferencia de aproximadamente 10 veces, con preferencia de aproximadamente 15 veces, con preferencia de aproximadamente 20 veces, con preferencia de aproximadamente 25 veces, y con preferencia de aproximadamente 30 veces. La fase de vapor puede condensarse, tal como bajo las condiciones seleccionadas de manera que se formen soluciones inmiscibles ricas en alcohol y ricas en agua (es decir, pobres en alcohol).

La destilación se puede realizar por debajo de la presión atmosférica, aproximadamente a presión atmosférica o por encima de la presión atmosférica. La referencia en la presente a "presión atmosférica" se dirige a la presión atmosférica al nivel del mar y, a menos que se indique lo contrario, todas las presiones expresadas en la presente son presiones absolutas. Las presiones por debajo de la presión atmosférica adecuadas incluyen presiones que abarcan desde 0,025 bar hasta aproximadamente 1,01 bar, desde aproximadamente 0,075 bar hasta aproximadamente 1,01

000118

bar, y desde aproximadamente 15 bar hasta aproximadamente 1,01 bar. Las presiones por encima de la presión atmosférica adecuadas incluyen presiones que abarcan desde aproximadamente 1,01 bar hasta aproximadamente 10 bar, desde aproximadamente 1,01 bar hasta aproximadamente 6 bar, y desde aproximadamente 1,01 bar hasta aproximadamente 3 bar.

En la forma de realización en la cual la destilación se realiza por debajo de la presión atmosférica, la temperatura puede oscilar entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 95 °C, entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 95 °C, entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 95 °C, o entre aproximadamente 35 °C y aproximadamente 95 °C.

En otra forma de realización, en la cual la solución acuosa es una porción de un caldo de fermentación y comprende microorganismos, y en la cual el paso de destilación es realizado en un recipiente de destilación, la porción del caldo de fermentación se encuentra a una temperatura que oscila entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 95 °C, entre aproximadamente 25 °C y aproximadamente 95 °C, entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 95 °C, o entre aproximadamente 35 °C y aproximadamente 95 °C antes de la introducción en el recipiente de destilación. En otra forma de realización, la temperatura de la porción del caldo de fermentación se lleva al valor deseado después de la introducción en el recipiente de destilación. Con preferencia, se usan microorganismos que son viables y, más preferentemente, tanto viables como productivos a estas temperaturas.

Opcionalmente, después del paso de destilación, la porción

agotada de alcohol remanente del caldo de fermentación puede conducirse desde el recipiente de destilación hasta un recipiente de fermentación. Opcionalmente, la porción agotada de alcohol remanente del caldo de fermentación se puede mezclar con agua, con carga de alimentación y/o posiblemente con otros nutrientes para formar el medio de cultivo para fermentación adicional.

En el caso donde el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende destilar una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6 y condensar la fase de vapor, el método también puede incluir tratar la porción de la solución acuosa diluida para reducir la actividad del agua. En varias formas de realización, reducir la actividad del agua comprende extraer el agua antes del paso de destilación o en forma simultánea con el paso de destilación. El paso de tratamiento puede incluir la extracción selectiva del agua, la unión selectiva del agua o el rechazo selectivo del agua. De acuerdo con varias formas de realización, el paso de tratamiento puede incluir adición de un soluto hidrófilo, adición de una fuente de carbono, osmosis inversa, diálisis, adsorción del alcohol sobre un adsorbente selectivo, extracción del alcohol en un extractor selectivo, adsorción de agua sobre un adsorbente selectivo, o extracción de agua en un extractor selectivo.

En una forma de realización preferida, el paso de destilación es realizado en un tanque flash, que se puede conectar en forma operativa a un recipiente de fermentación, y el proceso además puede comprender hacer circular el medio de cultivo desde el recipiente de fermentación hasta el tanque flash, y hacer circular el medio de cultivo desde el tanque flash

000120

hasta el recipiente de fermentación. Una destilación súbita (*flash*) es una destilación en una sola etapa, en la cual la salida del líquido y del vapor desde el sistema flash están en equilibrio entre sí y la temperatura y la presión de cada fase es casi idéntica. La destilación, por otro lado, comprende una serie de etapas súbitas que se encadenan de manera secuencial. Durante la destilación, es decir, en un sistema de múltiples etapas súbitas, tal como una columna de destilación, el vapor que sale desde el tope y el líquido que sale desde el fondo dejan el sistema a temperaturas diferentes en comparación con una destilación súbita.

De acuerdo con otra forma de realización, el proceso incluye reducir la presión en un recipiente de destilación en comparación con aquella en el recipiente de fermentación. Dicha reducción de presión junto con la vaporización adiabática permiten la extracción del calor de la porción del caldo de fermentación de la solución acuosa que se genera en el recipiente de fermentación dentro del recipiente de destilación. En forma alternativa o adicional, el proceso puede incluir incrementar la presión sobre la solución acuosa a partir del recipiente de destilación en el recipiente de fermentación. Dicho incremento de presión crea calor, que se puede usar para precalentar el sistema en varios puntos. Por ejemplo, el calor se puede usar para precalentar la alimentación en el tanque flash, la destilería de cerveza y/o la columna de destilación y también se puede usar en los evaporadores usados para concentrar la vinaza en jarabe. Estos componentes se analizan en detalle a continuación.

En una forma de realización preferida, cuando el paso de

. 000121

incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende destilar una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6, el vapor mixto incluye una composición azeotrópica. Los azeótropos se forman cuando las fuerzas moleculares hacen que dos o más especies moleculares se comporten como una especie líquida o de vapor nueva. Los azeótropos son vistos generalmente como una limitación por las industrias de procesos químicos ya que el "punto de estancamiento" de la composición azeotrópica evita la destilación de la mezcla en componentes puros. En vez de producir componentes puros a partir del proceso de destilación, el azeótropo se manifiesta como una composición azeotrópica en el tope de la columna de destilación, como un azeótropo de punto de ebullición mínimo, o desde el fondo de la columna de destilación, como un azeótropo de punto de ebullición máximo.

Cuando los productos de fermentación forman un azeótropo de punto de ebullición máximo con el agua, toda el agua no combinada con el azeótropo debe ser vaporizada y destilada desde el tope. Los productos dentro del caldo de fermentación están típicamente diluidos. Como resultado, cuando se forman los azeótropos de punto de ebullición máximo, la cantidad de energía requerida para hervir y retirar el exceso de agua no combinada representa una carga de calor grande y puede hacer, con frecuencia, que los procesos de vaporización y condensación de la destilación sean costosos. Asimismo, el azeótropo de punto de ebullición máximo aparece a temperaturas que superan los puntos de ebullición de las especies puras, lo que eleva las temperaturas de fondo en el sistema de destilación. En consecuencia, el producto del fondo en el punto de ebullición máximo experimenta un cuadro de calor

000122

superior a las especies puras. Este cuadro de calor de alta temperatura puede degradar el valor del producto principal y los co-productos de fermentación. Los granos secos con solubles de destilería (DDGS) -que típicamente se utilizan como ingrediente alimenticio- son un ejemplo de dicho co-producto, que se puede degradar por alta exposición al calor y perder su valor nutricional.

Los azeótropos de punto de ebullición mínimo también son conocidos como azeótropos positivos ya que el azeótropo tiene un coeficiente de actividad superior a 1. Los azeótropos de punto de ebullición máximo también son conocidos como azeótropos negativos porque su coeficiente de actividad es inferior a 1. La magnitud del coeficiente de actividad dicta el grado de actividad no ideal de la entidad azeotrópica. Este estado no ideal y la dificultad en la separación de los azeótropos han sido estudiados. El coeficiente de actividad no es fijo pero es una función de la concentración del compuesto en el agua. Como resultado, el punto de ebullición de la solución de la composición azeotrópica varía a medida que varía la concentración del componente. Como resultado, la caída de presión incrementada en las columnas de destilación en múltiples etapas genera perfiles de temperatura superiores al mismo nivel de vacío de cabeza.

De acuerdo con una forma de realización preferida, una solución acuosa del alcohol C3-C6 forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo. De acuerdo con una forma de realización preferida relacionada, la concentración del alcohol C3-C6 en el vapor mixto es sustancialmente igual a la concentración del alcohol en el azeótropo de punto de ebullición mínimo a la

000123

presión seleccionada para la destilación. En algunas formas de realización particularmente preferentes, la concentración del alcohol C3-C6 en el vapor mixto es superior a la concentración del alcohol en el azeótropo de punto de ebullición mínimo, como en algunos casos en los que la solución acuosa comprende otros solutos además del alcohol que afectan la presión de vapor parcial del agua.

Algunos azeótropos son conocidos por ser estables bajo un amplio rango de presiones de operación, mientras que otros sistemas azeotrópicos se pueden "quebrar" a causa de la presión baja y alta. Por ejemplo, el azeótropo de etanol y agua se quiebra a presiones inferiores a 70 torr. Para los azeótropos que pueden ser quebrados bajo vacío, el uso de columnas de destilación se limita a menudo por el hecho de que las columnas de destilación al vacío requieren que la caída de la presión en la columna de destilación sea lo suficientemente significativa como para requerir que se impulse mayor vacío a la fuente de vacío. Por ejemplo, intentar mantener la presión de alimentación de la columna de destilación al vacío a 150 mm Hg requiere que la caída de la presión en la columna sea muy pequeña a fin de asegurar que la bomba de vacío pueda mantener niveles de vacío apropiados. Alcanzar una caída baja de la presión en las columnas de vacío con múltiples bandejas requiere pequeñas alturas del líquido en las bandejas de destilación. La caída de presión baja y la altura del líquido baja en la columna típicamente incrementa los costos de capital de la columna al incrementar el diámetro de la columna.

En algunas formas de realización, el paso de incrementar

000124

actividad del alcohol C3-C6 comprende diálisis. La diálisis funciona según el principio de difusión de solutos y ultrafiltración del fluido a través de una membrana semi-permeable. Cualquier sistema de separación de membrana que extrae en forma selectiva el agua de la solución acuosa es adecuado para el proceso de la presente invención. De acuerdo con una forma de realización preferente, la diálisis se realiza en un sistema que comprende dos o más compartimientos. La solución acuosa del alcohol se introduce en uno y el agua de esta solución se transfiere en forma selectiva a través de la membrana en el otro. De acuerdo con una forma de realización preferente, la transferencia del agua es inducida por presión osmótica. El compartimiento que recibe el agua contiene un compuesto hidrófilo, por ej. CaCl_2 o un carbohidrato, o una solución concentrada de dicho compuesto. Una solución concentrada se forma en el compartimiento que recibe el agua. Esa solución se trata de acuerdo con varias formas de realización para regenerar el soluto o su solución concentrada, o para otras aplicaciones. La regeneración se puede efectuar a través de medios conocidos, tales como destilación del agua. En el caso en que el soluto es un carbohidrato u otra fuente de carbono fermentable, la solución se puede usar para proveer fermentables al paso de fermentación.

En algunas formas de realización, el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende osmosis inversa. En la osmosis inversa, se pone en contacto la solución acuosa en un primer compartimiento con una membrana para osmosis inversa bajo presión, por medio de la cual el agua se transfiere en forma selectiva a través de la membrana hasta un segundo

000125

compartimiento, mientras que el alcohol es retenido en el primer compartimiento. Como resultado de la transferencia selectiva del agua en el segundo compartimiento, la concentración (y actividad) del alcohol en el líquido del primer compartimiento se incrementa y preferentemente alcanza la saturación, por lo cual se forma una segunda fase en ese primer compartimiento. Ese compartimiento comprende, de acuerdo con esta forma de realización, dos fases líquidas, una de las cuales es una fase acuosa saturada en alcohol y la otra es una solución de alcohol saturada en agua.

En algunas formas de realización, el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende extracción por solvente. En la extracción por solvente, se pone en contacto la solución acuosa con otra fase líquida (solvente o extractor), en donde al menos uno entre el agua y el alcohol no son completamente miscibles. Las dos fases se mezclan y luego se dejan reposar. De acuerdo con una forma de realización, el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende extracción del alcohol C3-C6 en un extractor selectivo de alcohol. La expresión "extractor selectivo de alcohol" se refiere a un extractor que prefiere alcohol por sobre el agua de manera tal que la relación alcohol/agua en el extractor es mayor que en la solución acuosa remanente. Por consiguiente, el solvente o extractor selectivo de alcohol selecciona al alcohol (en similar medida o más hidrófobo que el alcohol) y el alcohol se transfiere con preferencia en el extractor o solvente para formar el extractor o solvente que contiene alcohol, también denominado "extracto". En algunas formas de realización preferentes, el solvente selectivo de alcohol puede ser butil acetato, tributilfosfato, decanol, 2-

heptanona u octano. En otra forma de realización, el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende extracción de agua en un extractor selectivo de agua. La expresión "extractor selectivo de agua" se refiere a un extractor que prefiere el agua por sobre el alcohol de manera tal que la relación alcohol/agua en el extractor es menor que en la solución acuosa remanente. Por consiguiente, el solvente o extractor selectivo de agua selecciona al agua (más hidrófilo que el alcohol), de manera tal que el agua se transfiere con preferencia en el solvente o extractor selectivo de agua.

En una forma de realización preferente, el solvente selectivo de alcohol puede ser un extractor ácido basado en amina. Dicho extractor se puede preparar al mezclar una amina con un diluyente y poner en contacto la mezcla con un ácido. Las aminas que son adecuadas para formar el extractor incluyen aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias; con preferencia, aminas primarias, secundarias y terciarias. Las aminas adecuadas también son insolubles en agua tanto en forma libre como en forma de sal (es decir, cuando un ácido se une a ellas). Preferentemente, el número agregado/total de átomos de carbono en las aminas es al menos de 20. Tanto las aminas alifáticas como las aromáticas son adecuadas, y las aminas alifáticas son las preferidas. El diluyente puede ser un hidrocarburo u otro solvente orgánico no reactivo con un punto de ebullición de al menos alrededor de 60 °C, y preferentemente al menos de alrededor de 80 °C. El ácido puede ser cualquier ácido fuerte, tal como uno con una pKa (constante de disociación -log) no superior a 3, y puede ser ya sea un ácido mineral o bien un

000127

ácido orgánico. En un ejemplo, la amina puede ser trioctil amina, el ácido puede ser ácido sulfúrico y el diluyente puede ser decano. El ácido es extraído (se une a la amina) para formar el extractor.

En algunas formas de realización, el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende la adsorción del alcohol C3-C6 o del agua sobre un adsorbente selectivo. En la adsorción, se pone en contacto la solución acuosa con un adsorbente selectivo que tiene mayor selectividad ya sea para el alcohol o para el agua. En una forma de realización, el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende adsorción del alcohol C3-C6 sobre un adsorbente selectivo de alcohol. Un "adsorbente selectivo de alcohol" hace referencia a un adsorbente que prefiere al alcohol por sobre el agua de manera tal que la relación alcohol/agua en el adsorbente es mayor que en la solución acuosa remanente. En otra forma de realización, el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 comprende la adsorción de agua sobre un adsorbente selectivo de agua. Un "adsorbente selectivo de agua" hace referencia a un adsorbente que prefiere al agua por sobre el alcohol de manera tal que la relación alcohol/agua en el adsorbente es menor que en la solución acuosa remanente. Por consiguiente, se pone en contacto la fase acuosa con un adsorbente selectivo de agua, se forma un adsorbente portador de agua y la solución acuosa se enriquece en alcohol C3-C6. De acuerdo con varias formas de realización, el adsorbente de agua es hidrófilo, tiene funciones de superficie capaces de formar enlaces de hidrógeno y/o tiene poros adecuados en tamaño al tamaño de las moléculas de agua. En algunas formas

000128

de realización, el adsorbente puede ser sólido. De acuerdo con una forma de realización preferente, una carga de alimentación para fermentación, tal como maíz triturado, puede ser el adsorbente. Por ejemplo, la carga de alimentación se puede poner en contacto con la solución acuosa para adsorber en forma selectiva el agua fuera de la misma. En algunas formas de realización el adsorbente puede ser un tamiz molecular.

Algunos métodos además incluyen el paso de formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción de la solución acuosa que ha sido tratada para incrementar la actividad del alcohol C3-C6. Tal como se usa en la presente, la expresión "fase líquida rica en alcohol" hace referencia a una fase líquida en donde la relación del alcohol con respecto al agua es superior a aquélla en la porción de la solución acuosa. La expresión "fase líquida rica en agua" hace referencia a una fase líquida en donde la relación del agua con respecto al alcohol es superior a aquélla de la fase líquida rica en alcohol. La fase rica en agua también se denominará en lo sucesivo "fase deficiente en alcohol". El paso de formar las dos fases puede ser activo. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el paso de formación puede comprender condensar una fase de vapor destilada que forma dos fases después de la condensación. En forma adicional o alternativa, congelar o enfriar la porción tratada de la solución acuosa puede generar la formación de las dos fases. Otros pasos para formar de manera activa las dos fases puede incluir la utilización de equipos modelados para promover la separación de fases. La separación de las fases se puede alcanzar en varias operaciones unitarias que

000123

incluyen separadores líquido-líquido que comprenden un separador líquido-líquido que utiliza diferencias de gravedad específicas entre las fases y una bota de agua, separación por fuerza G como en una centrífuga, o separadores líquido-líquido centrífugos. También son adecuados los decantadores como en las unidades de mezcla y decantación usadas para los procesos de extracción por solvente. En algunas formas de realización, el paso de formación es pasivo y puede simplemente ser una consecuencia natural del paso previo de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 hasta al menos la de saturación.

En la fase líquida rica en alcohol, la relación de la concentración del alcohol C3-C6 con respecto al agua es efectivamente mayor que en la porción de inicio. En la fase rica en agua, la relación de concentración del alcohol C3-C6 con respecto al agua es efectivamente menor que en la fase líquida rica en alcohol. La fase rica en agua también puede denominarse "fase deficiente en alcohol".

En algunas formas de realización, el alcohol C3-C6 es propanol y la relación en peso del propanol con respecto al agua en la fase rica en alcohol es superior a aproximadamente 0,2, superior a aproximadamente 0,5, o superior a aproximadamente 1. En algunas formas de realización, el alcohol C3-C6 es butanol y la relación del butanol con respecto al agua en la fase rica en alcohol es superior a aproximadamente 1, superior a aproximadamente 2, o superior a aproximadamente 8. En algunas formas de realización, el alcohol C3-C6 es pentanol y la relación del pentanol con respecto al agua en la fase rica en alcohol es superior a aproximadamente 4, superior a aproximadamente 6, o

000130

superior a aproximadamente 10.

El factor de concentración o el factor de enriquecimiento para una determinada fase se puede expresar como la relación del alcohol con respecto al agua en esa fase dividida por la relación del alcohol con respecto al agua en la solución acuosa diluida. Por consiguiente, por ejemplo, el factor de concentración o enriquecimiento para la fase rica en alcohol se puede expresar como la relación de alcohol/agua en la fase rica en alcohol dividida por esa relación en la solución acuosa diluida.

En algunas formas de realización, la relación del alcohol C3-C6 con respecto al agua en la fase rica en alcohol C3-C6 es superior a la relación del alcohol C3-C6 con respecto al agua en el caldo de fermentación en al menos aproximadamente 5 veces, al menos aproximadamente 25 veces, al menos aproximadamente 50 veces, al menos aproximadamente 100 veces, o al menos aproximadamente 300 veces.

El proceso además incluye separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua. Separar las dos fases se refiere a la separación física de las dos fases y puede incluir extracción, depuración, vertido, decantación o transferencia de una fase a otra y se puede lograr a través de cualquier medio conocido en el arte para la separación de las fases líquidas. En algunas formas de realización, el método además comprende el paso de enfriar la fase rica en alcohol C3-C6 para incrementar la relación del alcohol C3-C6 con respecto al agua en la fase rica en alcohol.

En algunas formas de realización, el método además comprende recuperar el alcohol C3-C6 de la fase rica en alcohol.

"Recuperar" se refiere a aislar el alcohol C3-C6 de la fase rica

000131

en alcohol. "Recuperar" también incluye enriquecer o incrementar la concentración del alcohol C3-C6 en la fase rica en alcohol. En varias formas de realización, este paso puede comprender un proceso seleccionado del grupo conformado por destilación, diálisis, adsorción de agua (por ej., tal como el uso de tamices moleculares), extracción por solvente, contacto con un líquido hidrocarburo que es inmiscible en agua y contacto con un compuesto hidrófilo para producir una primera fase que comprende el alcohol C3-C6 y el agua y una segunda fase que comprende el alcohol C3-C6, en donde la relación del agua con respecto al alcohol C3-C6 en la segunda fase es menor que en la primera fase. En formas de realización preferentes, la segunda fase comprende al menos aproximadamente 80%, aproximadamente 85%, aproximadamente 90%, aproximadamente 95% o aproximadamente 99% en peso de alcohol C3-C6. Tal como se usa en la presente, un líquido que es inmiscible en agua tiene una miscibilidad en agua de menos de aproximadamente 1% en peso.

Los métodos de destilación y diálisis se analizaron con anterioridad respecto del paso de incrementar la actividad de los alcoholes C3-C6 y pueden usarse procesos similares para recuperar el alcohol C3-C6 de una fase rica en alcohol C3-C6. Con relación al uso de adsorción del agua para recuperar el alcohol C3-C6 de una fase rica en alcohol C3-C6, se pone en contacto la fase rica en alcohol con un adsorbente que adsorbe en forma selectiva el agua a partir de la fase rica en alcohol. Se forma un adsorbente portador de agua y la fase rica en alcohol se enriquece adicionalmente en el alcohol C3-C6. De acuerdo con varias formas de realización, el adsorbente de agua es hidrófilo, tiene

000132

funciones de superficie capaces de formar enlaces de hidrógeno y/o tiene poros adecuados en tamaño al tamaño de las moléculas de agua. En algunas formas de realización, el adsorbente puede ser sólido. De acuerdo con una forma de realización preferente, una carga de alimentación para fermentación, tal como maíz triturado, puede ser el adsorbente. Por ejemplo, la carga de alimentación puede entrar en contacto con la fase rica en alcohol C3-C6 para adsorber en forma selectiva el agua a partir de la misma. En algunas formas de realización, el adsorbente puede ser un tamiz molecular.

La extracción por solvente también se puede usar para recuperar alcohol C3-C6 de una fase rica en alcohol C3-C6. En la extracción por solvente, se pone en contacto la fase rica en alcohol con otra fase líquida (solvente), en donde al menos uno entre el agua y el alcohol no son completamente miscibles. Las dos fases se mezclan y luego se dejan reposar. De acuerdo con una forma de realización, el solvente es selectivo del agua (más hidrófilo que el alcohol), el agua se transfiere preferentemente a la fase de solvente y la relación del alcohol con respecto al agua en la otra fase se incrementa. De acuerdo con otra forma de realización, el solvente es selectivo para el alcohol (en grado similar o más hidrófobo que el alcohol). En algunas formas de realización preferentes, el solvente selectivo de alcohol puede ser butilacetato, tributilfosfato, decanol, 2-heptanona u octano. El alcohol se transfiere preferentemente en el solvente. En un paso posterior, el alcohol se separa del solvente en una forma que tiene una relación en la cual el agua es superior al alcohol en comparación con la de la fase rica en alcohol.

000133

El contacto con un líquido hidrocarburo que es inmisible en agua también se puede usar para recuperar alcohol C3-C6 de una fase rica en alcohol C3-C6. Dichos líquidos son solventes hidrófobos y actúan tal como describió con anterioridad para los solventes hidrófobos, es decir, extrayendo el alcohol de la fase rica en alcohol. Los ejemplos de dichos hidrocarburos líquidos incluyen gasolina, petróleo crudo, materiales Fischer Tropsch y biocombustibles.

El contacto con un compuesto hidrófilo también se puede usar para recuperar alcohol C3-C6 de una fase rica en alcohol C3-C6. Este método de recuperación es similar al descrito con anterioridad para el uso de un compuesto hidrófilo a fin de incrementar la actividad del alcohol o reducir la actividad del agua.

En otra forma de realización de la presente invención, el proceso puede incluir, después del paso de incrementar la actividad, conducir (o transportar) la porción restante de la solución acuosa diluida, tal como un caldo de fermentación, hasta un recipiente de fermentación. En esta forma de realización, la porción restante de la solución acuosa diluida puede comprender una impureza y el proceso incluye, además, extraer al menos una porción de la impureza de al menos una porción de la porción restante antes de conducir la porción restante hasta el recipiente de fermentación. Dichas impurezas pueden ser, por ejemplo, etanol, acetato, aldehídos tales como butiraldehído, y ácidos grasos de cadena corta. En algunas formas de realización, la solución acuosa diluida puede incluir una impureza y la relación de la impureza respecto del alcohol C3-C6 en la fase

líquida rica en alcohol C3-C6 es superior a la relación en la fase rica en agua. En algunas formas de realización, la relación de la impureza con respecto al alcohol C3-C6 en la fase líquida rica en agua es superior a la relación en la fase rica en alcohol C3-C6.

En otras formas de realización de la invención, la fase rica en alcohol C3-C6 se procesa adicionalmente para incrementar el valor o la utilidad de la fase. Otras formas de realización de procesamiento adicional se revelan en la publicación de la solicitud de patente estadounidense N° 20090299109, que se incorpora por referencia en su totalidad. Por ejemplo, la fase rica en alcohol C3-C6 puede ser procesada adicionalmente al (i) destilar el alcohol C3-C6 sustancialmente puro de la fase rica en alcohol C3-C6, (ii) destilar un azeótropo del alcohol C3-C6 de la fase rica en alcohol C3-C6, (iii) poner en contacto la fase rica en alcohol C3-C6 con un adsorbente selectivo de alcohol C3-C6; o (v) combinar la fase rica en alcohol C3-C6 con un líquido hidrocarburo que es inmisible en agua. En el caso de destilar el alcohol C3-C6 sustancialmente puro de la fase rica en alcohol C3-C6, el alcohol C3-C6 sustancialmente puro puede tener una baja proporción de impurezas (tal como la reflejada al tener una baja relación de impurezas con respecto al alcohol C3-C6). Por ejemplo, la relación de impurezas con respecto al alcohol C3-C6, en el alcohol C3-C6 sustancialmente puro, puede ser menor a aproximadamente 5/95, menor a aproximadamente 2/98, o menor a aproximadamente 1/99. En forma alternativa el alcohol C3-C6 sustancialmente puro puede tener un contenido de agua menor a aproximadamente 5% en peso, menor a aproximadamente 1% en peso o

000135

menor a aproximadamente 0,5% en peso.

En el caso de combinar la fase rica en alcohol C3-C6 con un líquido hidrocarburo que es inmiscible en agua, la combinación resultante puede formar una única fase uniforme. En forma alternativa, en el caso de combinar la fase rica en alcohol C3-C6 con un líquido hidrocarburo que es inmiscible en agua, la combinación puede formar una fase liviana y una fase pesada y la relación del alcohol C3-C6 con respecto al agua en la fase liviana es mayor que en la fase pesada. De acuerdo con una forma de realización del método, el líquido hidrocarburo es un combustible, tal como gasolina. De acuerdo con una forma de realización relacionada, un combustible enriquecido en alcohol C3-C6 se forma al combinar un combustible con una fase rica en alcohol C3-C6, que además comprende agua. Como resultado de la combinación, el alcohol C3-C6 se transfiere en forma selectiva en la fase de combustible para formar dicho combustible enriquecido, mientras que la mayor parte del agua contenida inicialmente en la fase rica en alcohol se separa como una fase pesada rica en agua, que es separada del combustible.

Una forma de realización alternativa de estos métodos para producir un alcohol C3-C6 incluye cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6. El paso de cultivo se describió en detalle con anterioridad. El método además incluye incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación y destilar la porción del medio de fermentación para producir una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 y una fase líquida. Los pasos de incrementar la actividad y destilar se describieron con anterioridad con

000136

respecto a otras formas de realización de la presente invención. El método además incluye conducir la fase líquida generada a partir del paso de destilación (la fase líquida agotado) al medio de fermentación. En una forma de realización preferente, la porción del medio de fermentación en la cual la actividad del alcohol C3-C6 es incrementada comprende microorganismos que permanecen en la fase líquida agotado y son devueltos al medio de fermentación para la producción adicional de alcohol C3-C6 por parte del microorganismo. En algunas formas de realización, la fase líquida comprende una impureza y el método además incluye extraer al menos una porción de la impureza de al menos una porción de la fase líquida antes del paso de conducir la fase líquida al medio de fermentación. En las formas de realización de este método, la relación del alcohol C3-C6 con respecto al agua en la porción del medio de fermentación es menor a aproximadamente 10/90 (p/p), menor a aproximadamente 7,5/92,5 (p/p), menor a aproximadamente 5,0/95(p/p), menor a aproximadamente 2,5/97,5 (p/p), menor a aproximadamente 2/98 (p/p), menor a aproximadamente 1,5/98,5 (p/p), menor a aproximadamente 1/99 (p/p), o menor a aproximadamente 0,5/99,5 (p/p).

El paso de destilación puede ser adiabático o isotérmico. En la destilación adiabático, no se desarrolla una transferencia de calor significativa entre el sistema de destilación y el entorno, y la presión del sistema se mantiene constante. En la destilación isotérmica, se permite la transferencia de calor entre el sistema de destilación y el entorno, y la temperatura del sistema se mantiene constante.

000137

En varias formas de realización de este método, el enriquecimiento de alcohol de la solución acuosa diluida al vapor es de al menos aproximadamente 5 veces, aproximadamente 6 veces, aproximadamente 7 veces, aproximadamente 8 veces, aproximadamente 9 veces, aproximadamente 10 veces, aproximadamente 11 veces, aproximadamente 12 veces, aproximadamente 13 veces, aproximadamente 14 veces o aproximadamente 15 veces. La expresión "enriquecimiento" se refiere a la relación del alcohol/agua en el vapor condensado dividida por la relación del alcohol/agua en la solución acuosa diluida.

Otra forma de realización de la invención es un método para la extracción de un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa que incluye poner en contacto una solución acuosa con un extractor ácido basado en amina. El extractor ácido basado en amina se puede formar al acidificar una solución de amina orgánica tal como se describió con anterioridad. Ante el contacto de la solución acuosa con el extractor, la extracción se lleva a cabo al mezcla el extractor ácido basado en amina con la solución acuosa. El alcohol C3-C6 se puede recuperar a partir de una fase de extractor que se forma ante el contacto.

Varios aspectos de la invención se describen en detalle en los ejemplos provistos a continuación. No obstante, estos ejemplos son provistos a los efectos ilustrativos y no están destinados a limitar el alcance de la presente invención. Cada publicación y referencia citada en la presente se incorporan por referencia en su totalidad. Si bien se han descrito en detalle varias formas de realización de la presente invención, es evidente que las modificaciones y las adaptaciones de esas formas

000138

de realización serán evidentes para las personas versadas en el arte. Ha de entenderse expresamente, no obstante, que dichas modificaciones y adaptaciones están dentro del alcance de la presente invención, tal como se establece en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el aumento en escala de un proceso de producción de isobutanol de acuerdo con la presente invención desde la escala de laboratorio hasta una escala de demostración de 1 MM GPY (galones por año, del inglés *Gallons Per Year*). Se propagó una *E. coli* manipulada a nivel metabólico de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 2008/098227 (Gevo2525) para producir isobutanol a través de cultivos celulares en tres fermentadores para inocular un fermentador de producción de 10.000 L. El isobutanol se extrajo del cultivo mediante vaporización al vacío y se recuperó mediante condensación por contacto directo y separación líquido-líquido.

Se propagó Gevo2525 a través de cultivos celulares en tres etapas; cada etapa se controló a 30 °C y pH = 7. En la primera etapa, tres matraces de agitación de 3 L, los cultivos crecieron a una densidad óptica promedio (OD_{600nm}) de 6,5. En la segunda etapa, un fermentador de 50 L, el cultivo creció a una OD_{600nm} = 7,1. En la etapa final, un fermentador de 500 L, la OD_{600nm} alcanzó 28 (aproximadamente 8,1 g de peso en seco de células por litro). El volumen total del fermentador de 500 L se usó para inocular el fermentador de producción de 10.000 L. Para Gevo2525, 1 OD_{600nm} corresponde a aproximadamente 0,45 g peso en seco de

000139

células por litro.

El cultivo en el fermentador de producción se desarrolló inicialmente bajo condiciones aeróbicas. Una hora después de la inoculación, a una $OD_{600nm} = 2$, se agregó IPTG a una concentración de 0,1 mM para inducir químicamente la producción de enzimas diseñadas en el microorganismo. Aproximadamente 8 horas después, a una concentración celular de $OD_{600nm} = 12$ (densidad celular de aproximadamente 5,4 g en peso en seco de células por litro) y una concentración de isobutanol de 6,2 g/L, el fermentador fue rociado con argón para asegurar las condiciones anaeróbicas. El gas rociado también separó por arrastre los compuestos volátiles, con inclusión del producto de alcohol, del caldo de fermentación. El producto de alcohol en el gas saliente se puede recuperar al condensarlo a partir del gas saliente.

Para mantener la concentración del isobutanol en el fermentador por debajo de un nivel inhibitorio durante la fase de producción, el medio o caldo de fermentación se calentó y se envió a través de un removedor para extraer al menos algunos gases del caldo de fermentación y dentro de un tanque flash para recuperar al menos una porción del producto de alcohol antes de regresar al fermentador. La corriente de entrada al removedor se calentó desde 30 °C hasta 36 °C y el removedor se operó a 4 psia mientras que el tanque flash se operó a 0,5 psia. La presión de 0,5 psia fue generada por dos eyectores de vapor dispuestos en serie. El removedor extrajo la mayor parte del CO_2 disuelto del caldo de fermentación y redujo la carga no condensable en el tanque flash. El modelado de Aspen Plus® 2006,5 (Aspen

000140

Technology, Inc., Burlington, MA) estima que el 75% del CO_2 que ingresó en el removedor se extrajo a 36 °C y 4 psia. El tiempo de residencia en el tanque flash fue suficiente para alcanzar el equilibrio y extraer el 14% del isobutanol del caldo por masa. A 0,5 psia, el vapor estará al 11% en peso de isobutanol en comparación con 0,5% en peso en el caldo. Si aparecieron niveles inhibitorios de los compuestos volátiles durante la fase de crecimiento, el caldo de fermentación podría ser recirculado a través del tanque flash durante esa etapa del proceso para extraerlos.

Después del tanque flash, el medio de fermentación remanente se recirculó al fermentador de producción. El bucle de recirculación (fermentador-precalentamiento-removedor-tanque flash-fermentador) funcionó a 50 gpm. El tanque flash fue parte del sistema de condensador de contacto directo/tanque flash tal como se ilustra en la Figura 4 y se describe en la memoria descriptiva. Los vapores producidos en la porción del sistema de tanque flash se transportaron a la porción del sistema de condensador de contacto directo y se expusieron a una fina pulverización de condensado recirculado que contiene el producto de alcohol para incrementar la tasa de condensación. El condensado recirculado que se usó para condensar los vapores se enfrió primero mediante un intercambiador de calor. El remanente del condensado que no se usó como fina pulverización se envió al separador líquido-líquido.

Una vez completa la producción en el fermentador de producción, el caldo usado se envió a una destilería de cerveza. El iBuOH en el caldo usado se recuperó en la destilería de

000141

cerveza y los microorganismos de producción fueron inactivados.

Con referencia a la Figura 10, se ilustra la concentración de isobutanol en el caldo del fermentador y en el caldo post destilación súbita. Se puede ver que el tanque flash extrajo aproximadamente 15%-20% del iBuOH del caldo antes de que el caldo regresara al fermentador.

Se calculó la producción de isobutanol para la fase anaeróbica sobre la base del consumo de glucosa asumiendo el rendimiento teórico de 90% del 0,41 g de isobutanol por g de glucosa y representó la glucosa consumida por un microbio contaminante para producir lactato, el sub-producto principal. La Figura 11 muestra que el título y la productividad efectivos fueron comparables a un experimento a nivel de mesa de trabajo anterior. Los resultados de esta tanda de fermentación y recuperación se ilustran en la Tabla 1 que sigue.

Tabla 1: Resumen de la producción de isobutanol

Título efectivo de isobutanol* (g/L)	115
Galones en total (galones)	280
Productividad volumétrica de isobutanol (g/L-h)	1,9
Tiempo de producción (horas)	70
Tiempo de operación para la productividad inicial (h)	6
Productividad general de isobutanol (g/L-hr)	1,6

*Gramos de isobutanol en total producido por litro de caldo de fermentación

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la extracción, recuperación y purificación de isobutanol a partir de una solución para simular la operación de una fermentación de alta productividad (2,8 g/L-

000142

hr) de acuerdo con la presente invención. A partir de una solución de isobutanol del 2% en peso, se alcanzó una tasa de extracción del 37,4 kg/hr. La purificación del isobutanol recuperado por destilación usando un sistema de dos columnas generó un contenido de humedad en el producto de butanol de menos del 1%. El flujo del proceso de este ejemplo se ilustra en la Figura 12.

Se llenó un fermentador con un volumen de trabajo de 45,000 L 230 con 13,400 L de agua. Se agregó isobutanol vía 238 a una concentración final de 2% en peso. La solución se calentó y se envió a través de un removedor para extraer al menos parte de los gases en el caldo de fermentación y en una porción del tanque flash de un sistema de condensador de contacto directo/tanque flash 234 vía 232 para recuperar al menos una porción del producto de alcohol antes de regresar al fermentador vía 236. La corriente de entrada al removedor (no ilustrado) se calentó desde 30 °C hasta 36 °C y el removedor se operó a 4 psia mientras que el tanque flash se operó a 0,5 psia. La presión de 0,5 psia fue generada por dos eyectores de vapor en serie. El removedor extrajo la mayoría del CO₂ disuelto del caldo del fermentador y redujo la carga no condensable en el tanque flash. El modelado de Aspen Plus® 2006,5 estima que el 75% del CO₂ que ingresó en el removedor se extrajo a 36 °C y 4 psia. El tiempo de residencia en el tanque flash fue suficiente para alcanzar el equilibrio y extraer el 15% del isobutanol por masa. A 0,5 psia, el vapor fue del 41% en peso (basado al modelar el sistema) en comparación con el 2% en peso en la solución. El bucle de recirculación a través del tanque flash se operó a 55 gpm y alcanzó una tasa de retorno

000143

del fermentador de 1,1 volumen/hora. Se alimentó isobutanol adicional en el fermentador a 34 kg/hr para simular la producción de isobutanol mediante una fermentación activa.

El vapor de isobutanol al 41% en peso se condensó por contacto directo con líquido pulverizado sobre el lado condensado del tanque flash del sistema de condensador de contacto directo/tanque flash 234. El condensado se alimentó al separador líquido-líquido 242 vía 240 donde la fase liviana rica en isobutanol y las fase pesada rica en agua se separaron. La fase pesada se alimentó a la columna del separador por arrastre 248 vía 246 que se operó a 10 psia y los vapores condensados de cabeza que contenían isobutanol se enviaron al separador líquido-líquido 242 vía 250. El producto de fase liviana a partir del separador líquido-líquido se envió a la columna rectificadora 252 vía 254 que se operó a 4-5 psia. Los vapores de cabeza de la columna rectificadora que contenían agua y alcohol se enviaron al separador líquido-líquido 242 vía 258. El isobutanol purificado producido al fondo de la columna rectificadora se recolectó vía 256 y se analizó. Los resultados de esta operación de simulación se ilustran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2: Resumen del rendimiento de la operación de simulación

Columna	Operación P	Promedio en estado estable		Aspen	Promedio en fondo [iBuOH]	
		Tope	Fondo	Fondo		
	[PSIA]	[°F]	[°F]	[°F]	g/L	Fracción en masa
Separador	10	191	194	193	0,93	0,0009

000144

por arrastre de gas						
Rectificador	4,9	150	174	175	812,9	0,99

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra el beneficio para la producción de la aireación incrementada en un caldo de fermentación durante la fase de producción cuando se combina con extracción al vacío de acuerdo con la presente invención. Se usó un fermentador DasGip de 2 L con un recipiente flash de 400 ml. El fermentador se operó con un microorganismo de producción de levadura a 30 °C, pH = 6,0 con un volumen inicial de 1,1 L. El recipiente flash se operó a 36 °C a un nivel de vacío de 0,7-0,9 psia, el caldo de fermentación se recirculó al recipiente flash cuando el título de isobutanol en el caldo fue de aproximadamente 3 g/L. El medio de fermentación se reemplazó con medio fresco cuando se incrementaron los niveles de acetato, aproximadamente cada 24 a 48 horas.

El fermentador se operó bajo condiciones aeróbicas durante las primeras 14 horas después de la inoculación con una tasa de transferencia de oxígeno ("OTR") que alcanzó 15-16 mM/L-h para incrementar la densidad del microorganismo y con poca producción de producto de alcohol. Para incrementar la producción, se redujo la aireación con una OTR blanco de 5 mM/l-h y se alcanzó una productividad volumétrica de 0,24 g/L-h. La productividad volumétrica total se redujo de manera estable desde la tasa máxima de 0,24 g/L-h a 217 horas hasta 0,21 g/L-h a 349 horas. Luego se incrementó la aireación a una OTR de aproximadamente 8 mm/l-h por la duración de la fermentación y la productividad

000145

nuevamente alcanzó 0,24 g/l-h. Este ejemplo ilustra que la productividad se puede incrementar al incrementar la OTR durante una fermentación durante una fase de producción.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la extracción y la recuperación de isobutanol a partir de un caldo de fermentación usando una destilación súbita adiabática. Se usó Aspen Plus® 2006,5 para generar datos de equilibrio para un caldo de fermentación bombeado desde y hasta un recipiente flash, y sometido a destilación súbita a 35,0 y 37,0 °C a diversas presiones de destilación súbita. Se utilizó modelo termodinámico de dos líquidos no aleatorios (NRTL, del inglés *Non-Random Two Liquid*) de Aspen Plus®. El sistema también se ilustra en forma esquemática en la Figura 14.

La corriente desde el fermentador se fijó a una presión de operación de 1 atm absoluta y se asumió que una composición (fracción en masa) de 0,9789 agua, 0,0011 dióxido de carbono, y 0,0200 isobutanol fluía sobre la base de 1000 kmol/hr en un removedor bajo operación adiabática a 4 psia. Los resultados para estas condiciones, ilustrados en la Tabla 3 a continuación, indican que se extraen porcentajes altos de isobutanol a partir del caldo, según lo indica el porcentaje de isobutanol extraído por paso a través del sistema flash y que ocurre un enriquecimiento de vapor según lo indica el factor de concentración usando un sistema flash adiabático.

Tabla 3

Condiciones removedor/flash	Concentración de isobutanol en caldo		Condensado flash

000146

T _{dentro} Remov	T _{dentro} Flash	T _{fuera} Flash	P Remov	P Flash	Caldo en remov	Caldo en flash	Caldo regreso	Isobutanol extraído caldo por paso	Conc. Cond. flash	Factor Conc.
C	C	C	bar	bar	g/L	g/L	g/L	%	g/L	
35,0	34,8	24,6	0,276	0,034	19,61	19,57	13,50	31,0	318,5	23,6
35,0	34,8	31,0	0,276	0,052	19,61	19,57	16,80	14,2	294,6	17,5
37,0	36,8	24,7	0,276	0,034	19,57	19,53	12,60	35,5	305,4	24,2
37,0	36,8	31,2	0,276	0,052	19,57	19,53	15,74	19,4	347,8	22,1

Este ejemplo demuestra que la destilación súbita adiabática es un método efectivo para extraer isobutanol de un caldo de fermentación.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la extracción y la recuperación de isobutanol a partir de un caldo de fermentación usando destilación súbita isotérmica. Se usó Aspen Plus® 2006,5 para generar datos de equilibrio para un caldo de fermentación bombeado desde y hasta un recipiente flash, y sometido a destilación súbita a 35,0 y 37,0 °C a diversas presiones de destilación súbita. Se utilizó modelo termodinámico de dos líquidos no aleatorios de Aspen Plus®.

La corriente desde el fermentador se fijó a una presión de operación de 1 atm absoluta y se asumió que una composición (fracción en masa) de 0,9789 agua, 0,0011 dióxido de carbono, y 0,0200 isobutanol fluía sobre la base de 1000 kmol/hr en un removedor bajo operación adiabática a 4 psia. Los resultados para estas condiciones, ilustrados en la Tabla 4 a continuación, indican que se extraen porcentajes altos de isobutanol a partir del caldo, según lo indica el porcentaje de isobutanol extraído por paso a través del sistema flash y que ocurre un

000147

enriquecimiento de vapor según lo indica el factor de concentración usando un sistema flash isotérmico.

Tabla 4

Condiciones removedor/flash					Concentración de isobutanol en caldo				Condensado flash	
T _{dentro} Remov	T _{dentro} Flash	T _{fuera} Flash	P Remov	P Flash	Caldo en remov	Caldo en flash	Caldo regreso	Isobutanol extraído caldo por paso	Conc. Cond. flash	Factor Conc.
C	C	C	bar	bar	g/L	g/L	g/L	%	g/L	
35,0	34,8	35,0	0,276	0,066	19,61	19,57	17,60	10,1	369,9	21,0
35,0	34,8	35,0	0,276	0,062	19,61	19,57	12,21	37,6	294,6	24,1
37,0	36,8	37,0	0,276	0,068	19,57	19,53	11,72	40,0	285,4	24,4
37,0	36,8	37,0	0,276	0,066	19,57	19,53	4,99	74,5	149,8	30,1

Este ejemplo demuestra que la destilación súbita isotérmica es un método efectivo para extraer isobutanol a partir de un caldo de fermentación.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la extracción y la recuperación de isobutanol a partir de un caldo de fermentación usando una columna de cuatro etapas que utiliza destilación súbita isotérmica en la cuarta etapa. Se usó Aspen Plus® 2006,5 para generar datos de equilibrio para un caldo de fermentación bombeado desde y hasta un recipiente flash, y sometido a destilación súbita a 35,0 y 37,0 °C a las presiones de columna indicadas. Se utilizó modelo termodinámico de dos líquidos no aleatorios de Aspen Plus®.

La corriente desde el fermentador se fijó a una presión de operación de 1 atm absoluta y se asumió que una composición (fracción en masa) de 0,9789 agua, 0,0011 dióxido de carbono, y

000148

0,0200 isobutanol fluía sobre la base de 1000 kmol/hr en un removedor bajo operación adiabática a 4 psia. Los resultados para estas condiciones, ilustrados en la Tabla 5 a continuación, indican que se extraen porcentajes altos de isobutanol a partir del caldo, según lo indica el porcentaje de isobutanol extraído por paso a través de la cuarta etapa inferior de la columna y que ocurre un enriquecimiento de vapor según lo indica el factor de concentración usando esta configuración.

Tabla 5

Condiciones removedor/flash					Concentración de isobutanol en caldo			Condensado flash		
T _{dentro} Remov	T _{dentro} Flash	T _{fuera} Flash	P Remov	P Flash	Caldo en remov	Caldo en flash	Caldo regreso	Isobutanol extraído caldo por paso	Conc. Cond. flash	Factor Conc.
C	C	C	bar	bar	g/L	g/L	g/L	%	g/L	
35,0	34,8	34,8	0,276	0,058	19,61	19,57	5,89	69,9	467,6	79,4
37,0	36,8	36,8	0,276	0,065	19,57	19,53	5,93	69,6	463,9	78,2

Este ejemplo demuestra que una destilación súbita isotérmica de múltiples etapas es un método efectivo para extraer isobutanol a partir de un caldo de fermentación.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la tasa de retorno del fermentador necesaria para mantener el título del isobutanol en un fermentador en equilibrio para las condiciones adiabáticas e isotérmicas de destilación súbita a diversas productividades de isobutanol. Al multiplicar la tasa de retorno del fermentador por un determinado volumen del fermentador, se obtiene la tasa de bombeado de reciclo necesaria para mantener un título constante en el fermentador. Los títulos para el caldo en la destilación

000149

súbita y el regreso del caldo se generaron según se explicó en los Ejemplos 4 y 5 anteriores (últimas líneas de las Tablas 3 y 4) para las condiciones de adiabáticas e isotérmicas de destilación súbita.

Los resultados ilustrados en la Tabla 6 a continuación indican que una tasa de retorno del fermentador inferior y, por consiguiente, una tasa de bombeo de reciclo inferior, son necesarias para una destilación súbita isotérmica versus una destilación súbita adiabática a una determinada productividad.

Tabla 6

Condición de dest. súbita	Productividad	Caldo en flash	Regreso Caldo	Tasa de retorno del fermentador
	g/L Hr	g/L	g/L	l/Hr
Dest. súbita	0,5	19,53	15,74	0,132
adiabática	2,0	19,53	15,74	0,528
	3,0	19,53	15,74	0,792
	5,0	19,53	15,74	1,319
Dest. súbita isotérmica	0,5	19,53	4,99	0,034
	2,0	19,53	4,99	0,138
	3,0	19,53	4,99	0,206
	5,0	19,53	4,99	0,344

Este ejemplo demuestra que una destilación súbita isotérmica requiere una tasa de retorno del fermentador inferior cuando se compara con una destilación súbita adiabática.

000150

Los principios, las formas de realización preferidas, han sido descritos en la memoria descriptiva anterior. La invención que está destinada a ser protegida en la presente no debería, sin embargo, considerarse limitada a estas formas particulares divulgadas, ya que éstas han de considerarse ilustrativas mas no restrictivas. Las personas versadas en el arte pueden realizar cambios y variaciones sin alejarse del espíritu de la presente invención. Por consiguiente, el mejor modo de llevar a cabo la invención, tal como se describió con anterioridad, debería ser considerado como un ejemplo mas no como una limitación al alcance y espíritu de la invención según lo establecen las reivindicaciones que siguen.

000151

REIVINDICACIONES

1. Un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación que comprende microorganismos, gases y el alcohol C3-C6, dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. extraer al menos una porción de los gases a partir del medio de fermentación;

b. incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción;

c. formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción del medio de fermentación; y

d. separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque además comprende:

cultivar un microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y gases; y

conducir al menos una porción de la fase rica en agua al medio de fermentación.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque además comprende:

hidrolizar una carga de alimentación que comprende un polisacárido y al menos otro compuesto más para producir productos de hidrólisis fermentables;

fermentar al menos una porción de los productos de

000152

hidrólisis fermentables en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y gases, en donde el medio de fermentación además comprende al menos un compuesto no fermentado; y

separar dicho al menos un compuesto no fermentado del medio de fermentación, o la fase rica en agua, o ambos.

4. Un método para producir un producto a partir de un alcohol C3-C6 en un medio de fermentación que comprende microorganismos, gases y el alcohol C3-C6, dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. extraer al menos una porción de los gases a partir del medio de fermentación;

b. destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación; y

c. hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar el producto.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque además comprende:

cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6 y gases; y

conducir al menos una porción de la fase líquida rica en agua al medio de fermentación;

en donde el paso de incrementar la actividad del alcohol C3-C6 o reducir la actividad del agua además comprende destilar la porción del medio de fermentación para producir una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 y una fase líquida.

6. Un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida que comprende una primera cantidad de alcohol C3-C6 y gases, dicho método CARACTERIZADO porque

000153

comprende:

a. extraer al menos una porción de los gases a partir de la solución acuosa diluida;

b. destilar una porción de la solución acuosa diluida a una fase de vapor que comprende alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 a partir de la porción de la solución acuosa diluida; y

c. condensar la fase de vapor.

7. Un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada que comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir un alcohol C3-C6, dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento;

b. cultivar un microorganismo en un medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una primera unidad de fermentación para producir el alcohol C3-C6;

c. extraer al menos una porción de los gases a partir del medio de fermentación;

d. tratar una porción del medio de fermentación que comprende el alcohol C3-C6 para extraer una porción del alcohol C3-C6;

e. devolver la porción tratada del medio de fermentación a la primera unidad de fermentación; y

f. transferir el medio de fermentación desde la primera unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

000154

8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, CARACTERIZADO porque los gases comprenden dióxido de carbono.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque, durante el paso de extracción, se extrae al menos aproximadamente 30% del dióxido de carbono.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque, durante el paso de extracción, se extrae al menos aproximadamente 75% del dióxido de carbono.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque, durante el paso de extracción, se extrae al menos aproximadamente 85% del dióxido de carbono.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque, durante el paso de extracción, se extrae al menos aproximadamente 90% del dióxido de carbono.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque el paso de extracción comprende un paso seleccionado entre el grupo conformado por: calentamiento, reducción de la presión a menos de la presión atmosférica, adsorción y combinaciones de los mismos.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque el paso de extracción comprende reducir la presión a una presión que oscila entre aproximadamente 1 psia y aproximadamente 10 psia.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, CARACTERIZADO porque el paso de extracción comprende reducir la presión a una presión que oscila entre aproximadamente 2 psia y aproximadamente 5 psia

000155

16. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque el dióxido de carbono extraído es conducido a una unidad de fermentación para el control del pH, se lo ventea, o se combinan ambos pasos.

17. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque además comprende tratar los gases para extraer el alcohol C3-C6 y ventear los gases.

18. El método de acuerdo con la reivindicación 8, CARACTERIZADO porque además comprende extraer al menos una impureza del medio de fermentación o la solución acuosa diluida.

19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, CARACTERIZADO porque dicha al menos una impureza se selecciona entre el grupo conformado por etanol, ácido acético, propanol, fenil etil alcohol e isopentanol.

20. Un método para incrementar la concentración de un alcohol C3-C6 en una solución acuosa, dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. introducir una primera corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 en un recipiente;

b. someter la primera corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 a presión reducida para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6;

c. poner en contacto el vapor que comprende el alcohol C3-C6 con una solución que comprende el alcohol C3-C6 para formar un condensado que comprende vapor condensado del alcohol C3-C6, en donde la concentración del alcohol C3-C6 en el condensado es superior a la concentración del alcohol C3-C6 en la primera corriente de solución acuosa.

000156

21. Un método para recuperar a alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6, dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6;

b. condensar el vapor de alcohol C3-C6 al poner en contacto el vapor que comprende el alcohol C3-C6 con una solución que comprende el alcohol C3-C6;

c. formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir del vapor condensado; y

d. separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua.

22. El método de acuerdo con la reivindicación 21, CARACTERIZADO porque además comprende:

cultivar un microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; y

conducir al menos una porción de la fase rica en agua al medio de fermentación.

23. El método de acuerdo con la reivindicación 21, CARACTERIZADO porque además comprende:

hidrolizar una carga de alimentación que comprende un polisacárido y al menos otro compuesto más para producir productos de hidrólisis fermentables;

000157

fermentar al menos una porción de los productos de hidrólisis fermentables en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6, en donde el medio de fermentación además comprende al menos un compuesto no fermentado; y

separar dicho al menos un compuesto no fermentado del medio de fermentación, o la fase rica en agua, o ambos.

24. Un método para producir a alcohol C3-C6, CARACTERIZADO porque comprende:

a. cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6;

b. incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación;

c. destilar la porción del medio de fermentación para formar una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6 y una fase líquida;

d. condensar la fase de vapor al ponerlo en contacto con una solución que comprende el alcohol C3-C6, y

e. conducir la fase líquida al medio de fermentación.

25. Un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida que comprende una primera cantidad de alcohol C3-C6, dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. destilar una porción de la solución acuosa diluida para formar una fase de vapor que comprende el alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 a partir de la porción de la solución acuosa diluida; y

b. condensar la fase de vapor al ponerla en contacto con

000158

una solución que comprende el alcohol C3-C6.

26. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20-25, CARACTERIZADO porque se pulveriza la solución que comprende el alcohol C3-C6 en el vapor que comprende el alcohol C3-C6.

27. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20-25, CARACTERIZADO porque la solución que comprende el alcohol C3-C6 comprende el condensado del alcohol C3-C6.

28. El método de acuerdo con la reivindicación 27, CARACTERIZADO porque el condensado se enfría antes del contacto con el vapor de alcohol C3-C6.

29. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20-25, CARACTERIZADO porque el paso de formar el vapor o fase de vapor y el paso de condensar el vapor o fase de vapor se realizan en un único recipiente.

30. El método de acuerdo con la reivindicación 29, CARACTERIZADO porque el recipiente comprende un vertedero que define una primera y una segunda porciones que contienen fluidos, en donde la primera porción que contiene fluidos está adaptada para recibir la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6, y la segunda porción que contiene fluidos está adaptada para recibir el vapor condensado.

31. El método de acuerdo con la reivindicación 30, CARACTERIZADO porque la primera porción que contiene fluidos comprende un conducto para conducir la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6

000159

dentro de la primera porción que contiene fluidos y un conducto para conducir la solución acuosa o el medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6 fuera de la primera porción que contiene fluidos, en donde el contenido del alcohol C3-C6 en la solución acuosa o el medio de fermentación que es conducido fuera de la primera porción que contiene fluidos es menor que el de la solución acuosa o el medio de fermentación que es conducido dentro de la primera porción que contiene fluidos.

32. El método de acuerdo con la reivindicación 30, CARACTERIZADO porque la segunda porción que contiene fluidos comprende un conducto para conducir el vapor condensado fuera de la primera segunda porción que contiene fluidos.

33. Un sistema de condensador de contacto directo/tanque flash para incrementar la concentración de un alcohol C3-C6 en una solución acuosa CARACTERIZADO porque comprende:

- a. un recipiente;
- b. un medio para introducir una corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 en el recipiente;
- c. un medio para someter la corriente de solución acuosa que comprende el alcohol C3-C6 a presión reducida para formar un vapor que comprende el alcohol C3-C6;
- d. un medio para poner en contacto el vapor que comprende el alcohol C3-C6 con una solución que comprende el alcohol C3-C6 para formar un condensado que comprende vapor condensado del alcohol C3-C6, en donde la concentración del alcohol C3-C6 en el condensado es superior a la concentración del alcohol C3-C6 en la primera corriente de solución acuosa.

34. El sistema de condensador de contacto directo/tanque

000160

flash de acuerdo con la reivindicación 33, CARACTERIZADO porque el recipiente comprende dos compartimientos o porciones que contienen fluidos que están separados por un vertedero, en donde el vertedero divide los compartimientos o porciones al fondo del recipiente.

35. El sistema de condensador de contacto directo/tanque flash de acuerdo con la reivindicación 34, CARACTERIZADO porque el medio (c) comprende un medio para crear un vacío.

36. El sistema de condensador de contacto directo/tanque flash de acuerdo con la reivindicación 34, CARACTERIZADO porque el medio (d) comprende una boquilla pulverizadora.

37. Un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de un medio de fermentación que comprende microorganismos y el alcohol C3-C6, dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. introducir un gas en el medio de fermentación, en donde una porción del alcohol C3-C6 se transfiere al gas;

b. conducir el gas desde el medio de fermentación hasta una unidad de recuperación; y

c. recuperar el alcohol C3-C6 a partir del gas.

38. El método de acuerdo con la reivindicación 37 CARACTERIZADO porque además comprende:

d. incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción;

e. formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción del medio de

000161

fermentación; y

f. separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en agua.

39. El método de acuerdo con la reivindicación 38, CARACTERIZADO porque además comprende:

cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; y

conducir la fase rica en agua al medio de fermentación.

40. El método de acuerdo con la reivindicación 38, CARACTERIZADO porque además comprende:

hidrolizar una carga de alimentación que comprende un polisacárido y al menos otro compuesto más para producir productos de hidrólisis fermentables;

fermentar al menos una porción de los productos de hidrólisis fermentables en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6, en donde el medio de fermentación además comprende al menos un compuesto no fermentado; y

separar dicho al menos un compuesto no fermentado del medio de fermentación, la fase rica en agua o ambos.

41. El método de acuerdo con la reivindicación 37, CARACTERIZADO porque además comprende:

destilar una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6; y

hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar un producto.

42. El método de acuerdo con la reivindicación 37, CARACTERIZADO porque además comprende:

cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para

000162

producir el alcohol C3-C6;

incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación;

destilar la porción del medio de fermentación para producir una fase de vapor que comprende agua y el alcohol C3-C6, y una fase líquida, y

conducir la fase líquida al medio de fermentación.

43. El método de acuerdo con la reivindicación 37, CARACTERIZADO porque comprende:

destilar una porción de la solución acuosa diluida a una fase de vapor que comprende alcohol C3-C6 y agua, en donde la fase de vapor comprende entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 45% en peso de la primera cantidad de alcohol C3-C6 a partir de la porción de la solución acuosa diluida; y

condensar la fase de vapor.

44. Un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada que comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir a C3- C6 alcohol, dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento;

b. cultivar un microorganismo en un medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una unidad de fermentación para producir el alcohol C3-C6;

c. introducir un gas en el medio de fermentación, en donde una porción del alcohol C3-C6 se transfiere al gas;

d. conducir el gas desde el medio de fermentación hasta una

000163

unidad de recuperación;

e. recuperar el alcohol C3-C6 a partir del gas;

f. tratar una porción del medio de fermentación que comprende el alcohol C3-C6 para extraer una porción del alcohol C3-C6;

g. devolver la porción tratada del medio de fermentación a la unidad de fermentación; y

h. transferir el medio de fermentación desde la unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

45. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 37-44, CARACTERIZADO porque se recupera al menos aproximadamente 50% del alcohol C3-C6 a partir del gas.

46. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 37-44, CARACTERIZADO porque se recupera al menos aproximadamente 70% del alcohol C3-C6 a partir del gas.

47. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 37-44, CARACTERIZADO porque se recupera al menos aproximadamente 85% del alcohol C3-C6 a partir del gas.

48. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 37-44, CARACTERIZADO porque se recupera al menos aproximadamente 90% del alcohol C3-C6 a partir del gas.

49. Un método para producir un alcohol C3-C6 CARACTERIZADO porque comprende:

a. cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para cultivar el microorganismo;

b. cultivar el microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6;

c. recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de

000164

fermentación durante los pasos de cultivo; y

d. introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso (b) a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora.

50. El método de acuerdo con la reivindicación 49, CARACTERIZADO porque el paso de introducción comprende introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso (b) a una OTR de menos de aproximadamente 10 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora.

51. El método de acuerdo con la reivindicación 49, CARACTERIZADO porque el paso de introducción además comprende introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso (b) a una OTR entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora.

52. El método de acuerdo con la reivindicación 49, CARACTERIZADO porque el paso de recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación comprende los pasos de:

incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción, o reducir la actividad del agua en una porción del medio de fermentación a al menos la de saturación del alcohol C3-C6 en la porción;

formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la porción del medio de fermentación; y

separar la fase rica en alcohol C3-C6 de la fase rica en

000165

agua.

53. El método de acuerdo con la reivindicación 52, CARACTERIZADO porque además comprende el paso de:

conducir la fase rica en agua al medio de fermentación.

54. El método de acuerdo con la reivindicación 49 ó 50 CARACTERIZADO porque además comprende los pasos de:

destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación; y

hacer reaccionar el alcohol C3-C6 en la fase de vapor para formar un producto.

55. Un método para producir un alcohol C3-C6, CARACTERIZADO porque comprende:

a. cultivar un microorganismo en un medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6;

b. introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso (a) a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora;

c. incrementar la actividad del alcohol C3-C6 en una porción del medio de fermentación;

d. destilar la porción del medio de fermentación para producir una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 y una fase líquida, y

e. conducir la fase líquida al medio de fermentación.

56. Un método para operar una planta de producción de etanol reacondicionada que comprende una unidad de pretratamiento, múltiples unidades de fermentación, y una destilería de cerveza para producir un alcohol C3-C6, dicho

000166

método CARACTERIZADO porque comprende:

- a. pretratar una carga de alimentación para formar azúcares fermentables en la unidad de pretratamiento;
- b. cultivar un microorganismo en un medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una primera unidad de fermentación para cultivar el microorganismo;
- c. cultivar el microorganismo en el medio de fermentación que comprende los azúcares fermentables en una primera unidad de fermentación para producir el alcohol C3-C6;
- d. introducir un gas que comprende oxígeno en el medio de fermentación durante el paso (c) a una tasa de transferencia de oxígeno (OTR) de menos de aproximadamente 20 mmoles de oxígeno por litro de medio de fermentación por hora;
- e. tratar una porción del medio de fermentación que comprende el alcohol C3-C6 para extraer una porción del alcohol C3-C6;
- f. devolver la porción tratada del medio de fermentación a la unidad de fermentación; y
- g. transferir el medio de fermentación desde la unidad de fermentación hasta la destilería de cerveza.

57. El método de acuerdo con la reivindicaciones 49, 55 ó 56, CARACTERIZADO porque el paso de producir el alcohol C3-C6 es anaeróbico.

58. Un método para operar un proceso para la producción y recuperación de un alcohol C3-C6 que comprende múltiples operaciones unitarias que son operadas a una presión menor a la presión atmosférica, CARACTERIZADO porque comprende los pasos de:

- a. introducir vapor en un primer eyector para crear una

000167

presión menor a la presión atmosférica en una primera operación unitaria; y

b. conducir vapor desde el primer eyector hasta un segundo eyector para crear una presión menor a la presión atmosférica en una segunda operación unitaria.

59. El método de acuerdo con la reivindicación 57, CARACTERIZADO porque las múltiples operaciones unitarias comprenden operaciones unitarias seleccionadas entre el grupo conformado por: un regenerador de agua, un evaporador de primer efecto, un evaporador de segundo efecto, una destilería de cerveza, un separador por arrastre lateral y un rectificador.

60. El método de acuerdo con la reivindicación 57, CARACTERIZADO porque la primera y la segunda operaciones unitarias son iguales.

61. El método de acuerdo con la reivindicación 57, CARACTERIZADO porque la primera y la segunda operaciones unitarias son distintas.

62. Un método para cultivar microorganismos que producen alcohol C3-C6 a altas densidades celulares, dicho método CARACTERIZADO porque comprende los pasos de cultivar los microorganismos en un medio de fermentación y recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación durante el paso de cultivo; en donde los microorganismos alcanzan una densidad celular que abarca desde aproximadamente 5 g por litro hasta aproximadamente 150 g por litro en peso en seco.

63. Un método para producir un alcohol C3-C6, dicho método CARACTERIZADO porque comprende los pasos de cultivar microorganismos que producen el alcohol C3-C6 en un medio de

000168

fermentación para producir el alcohol C3-C6 y recuperar el alcohol C3-C6 a partir del medio de fermentación; en donde la producción del alcohol C3-C6 se encuentra a una tasa de al menos aproximadamente 1 g por litro por hora.

64. El método de acuerdo con la reivindicación 63, CARACTERIZADO porque la producción del alcohol C3-C6 se encuentra a una tasa de al menos aproximadamente 2 g por litro por hora.

65. El método de acuerdo con la reivindicación 64, CARACTERIZADO porque el alcohol C3-C6 es butanol.

66. El método de acuerdo con la reivindicación 64, CARACTERIZADO porque el alcohol C3-C6 es isobutanol.

67. Un método para recuperar un alcohol C3-C6 a partir de una solución acuosa diluida a una primera temperatura (T1), dicho método CARACTERIZADO porque comprende:

a. destilar una fase de vapor que comprende agua y alcohol C3-C6 a partir de la solución acuosa diluida;

b. condensar la fase de vapor con un fluido refrigerante acuoso a una segunda temperatura (T2);

c. controlar la presión del paso de destilación, la T1 y el título del alcohol C3-C6 de tal manera que la temperatura de la fase de vapor sea una tercera temperatura (T3), en donde la diferencia entre la T3 y la T2 es de al menos aproximadamente 1 °C.

68. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque la diferencia entre la T3 y la T2 es de al menos aproximadamente 5 °C.

69. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque la diferencia entre la T3 y la T2 es de al

000169

menos aproximadamente 10 °C.

70. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque la T2 es menor a aproximadamente 30 °C.

71. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque el fluido refrigerante acuoso a una segunda temperatura (T2) es producido mediante enfriamiento evaporativo.

72. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque una porción de fase de vapor condensado se usa como el fluido refrigerante acuoso.

73. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque además comprende formar una fase líquida rica en alcohol C3-C6 y una fase líquida rica en agua a partir de la fase de vapor condensado.

74. El método de acuerdo con la reivindicación 73, CARACTERIZADO porque además comprende separar la fase rica en alcohol C3-C6 y la fase rica en agua.

75. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque la fase de vapor comprende entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 40% en peso del alcohol C3-C6 de la solución acuosa diluida.

76. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque el paso de destilación es adiabático.

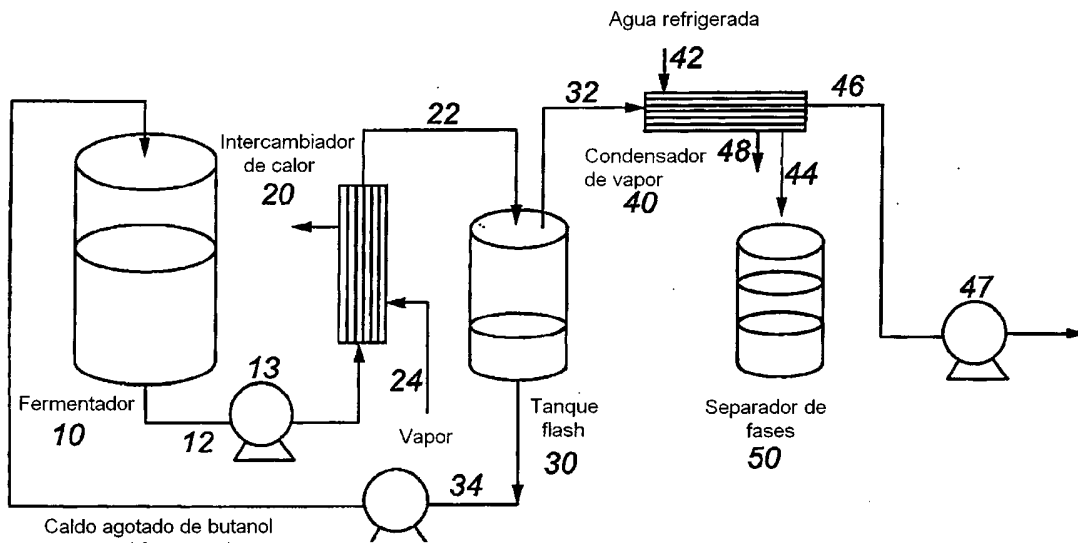
77. El método de acuerdo con la reivindicación 67, CARACTERIZADO porque el paso de destilación es isotérmico.

78. El método de acuerdo con la reivindicación 67, en donde la solución acuosa diluida comprende un medio de fermentación que comprende un microorganismo, dicho método CARACTERIZADO porque además comprende

cultivar el microorganismo en el medio de fermentación para producir el alcohol C3-C6; y

conducir la fase rica en agua al medio de fermentación.

000170



000171



Fig. 2

000172

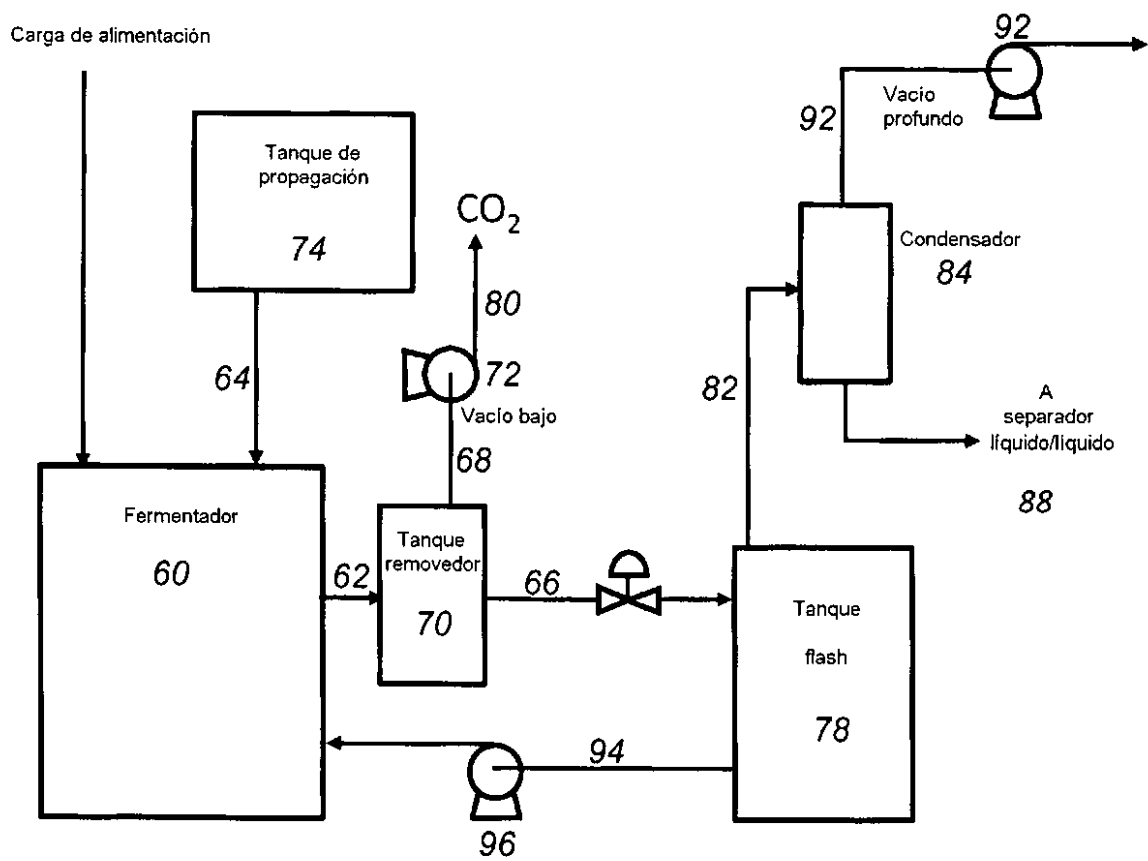


Fig. 3

000173

000174

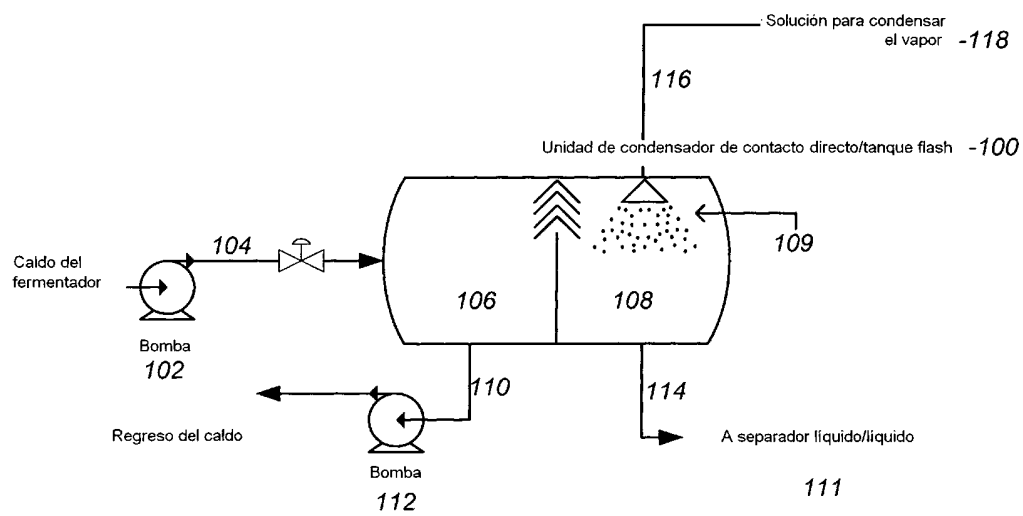


Fig. 4

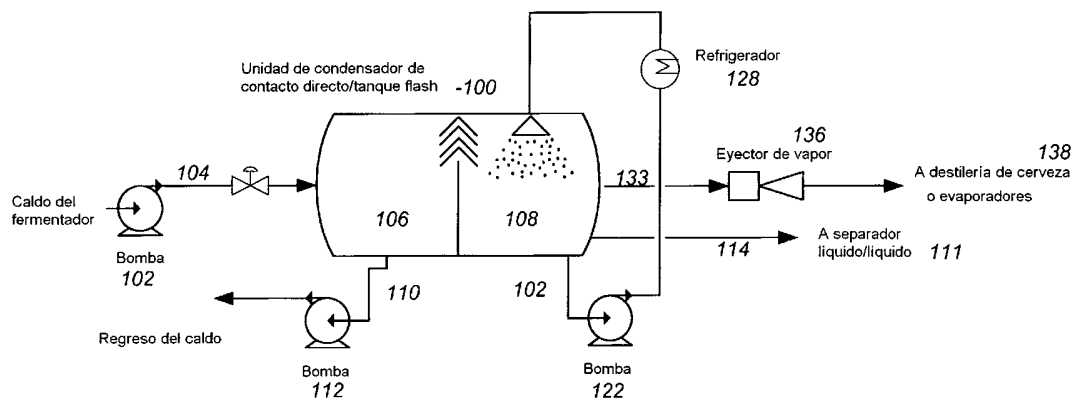


Fig. 5

000175

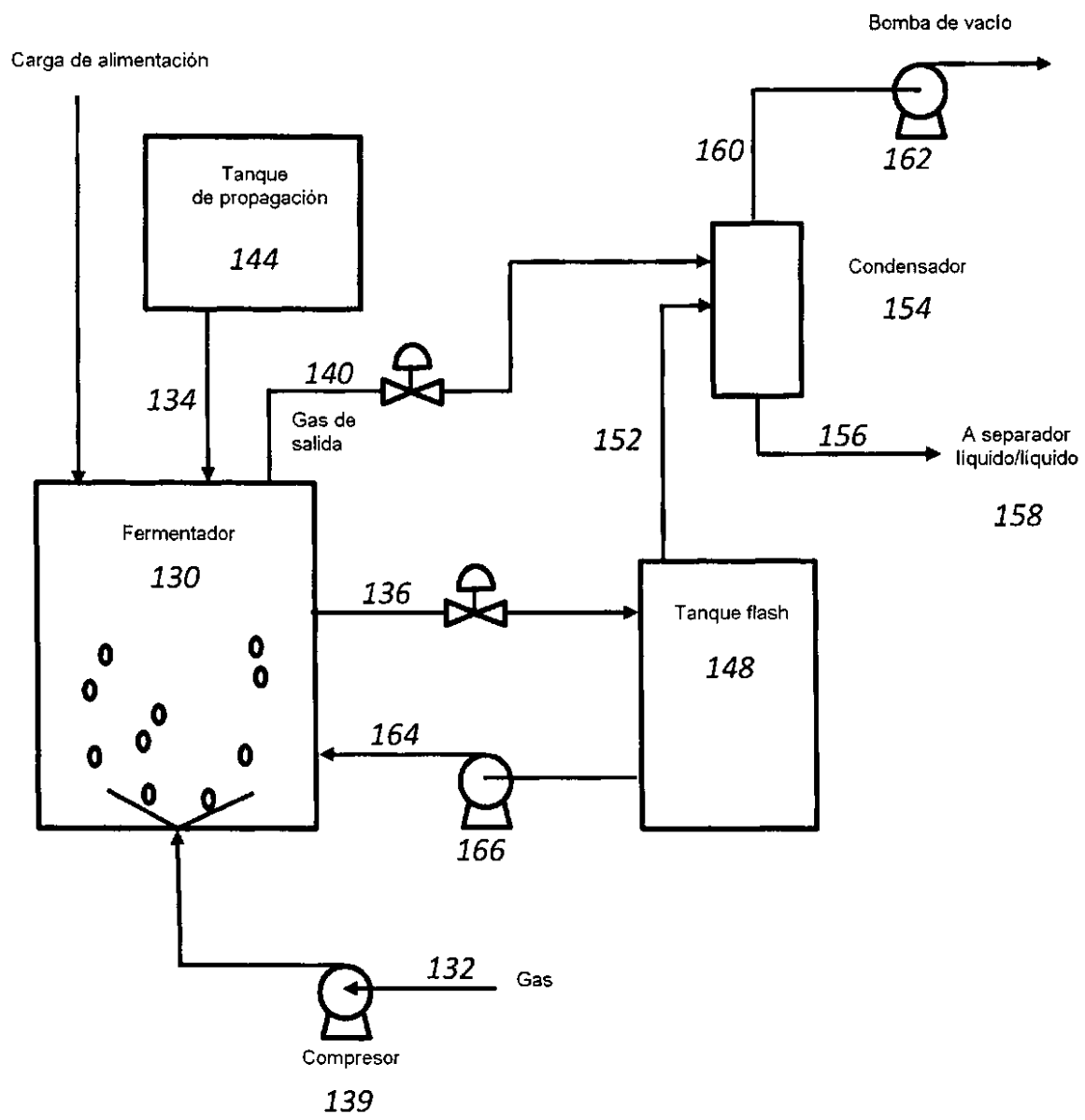


Fig. 6

000176

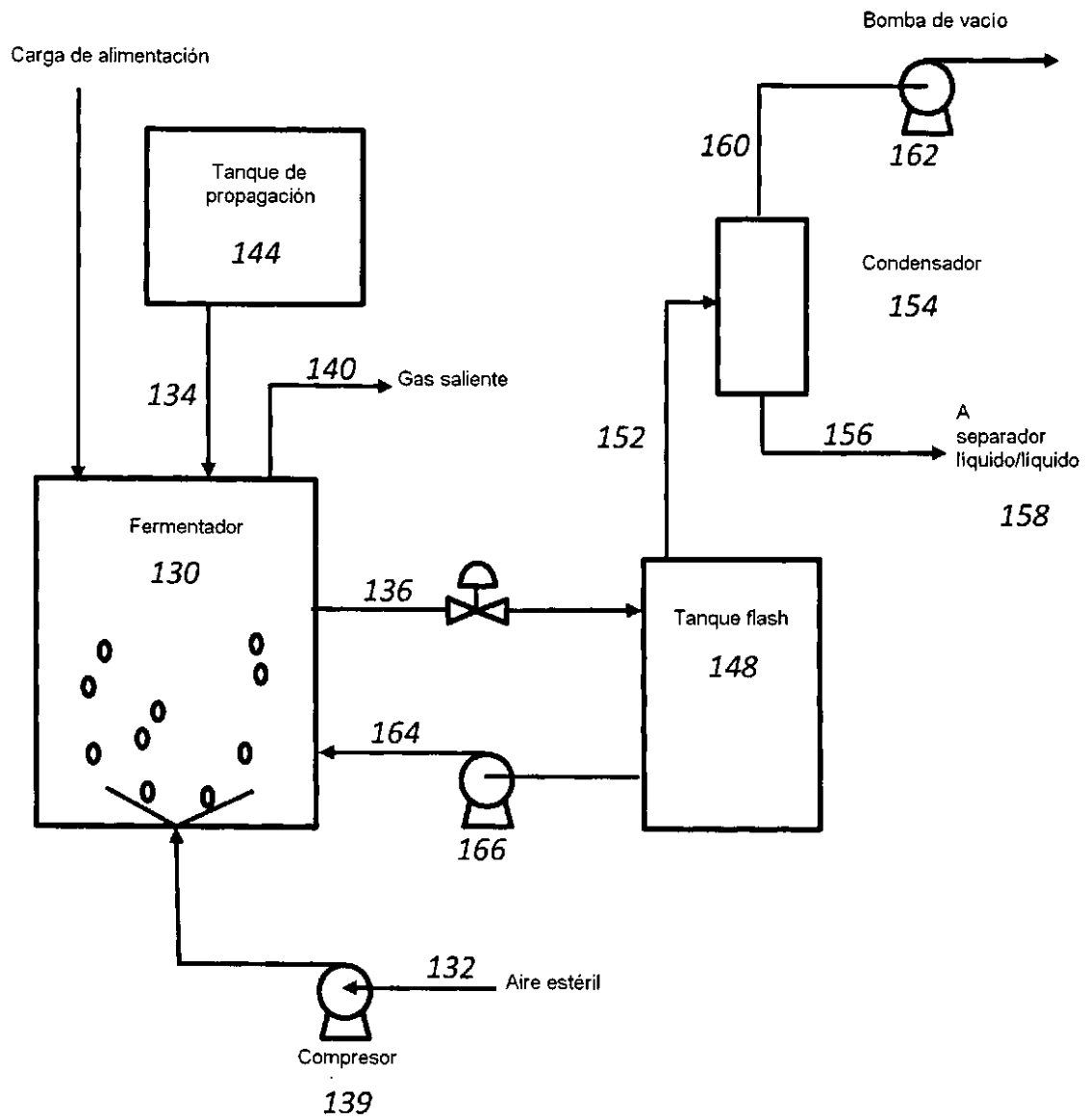


Fig. 7

000177

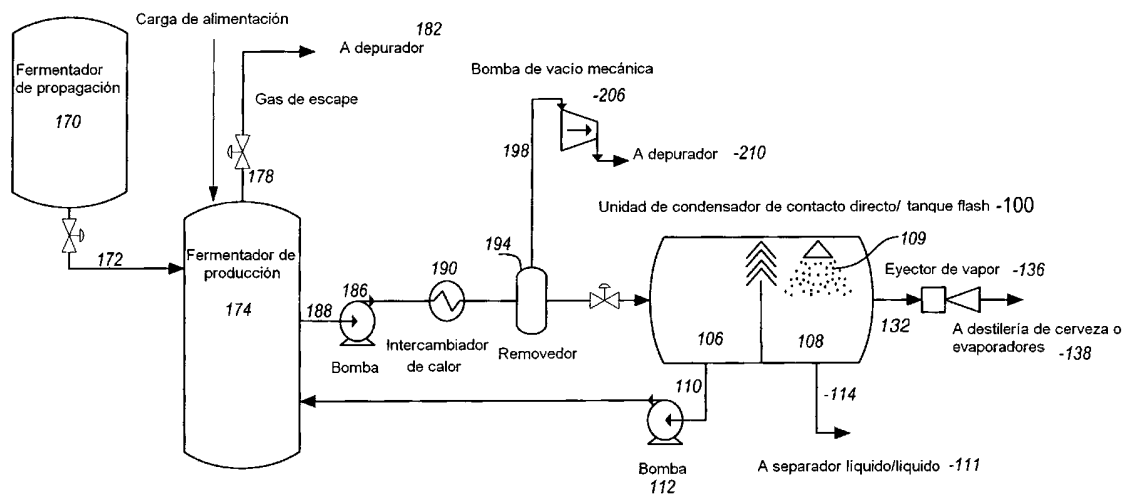


Fig. 8

000178

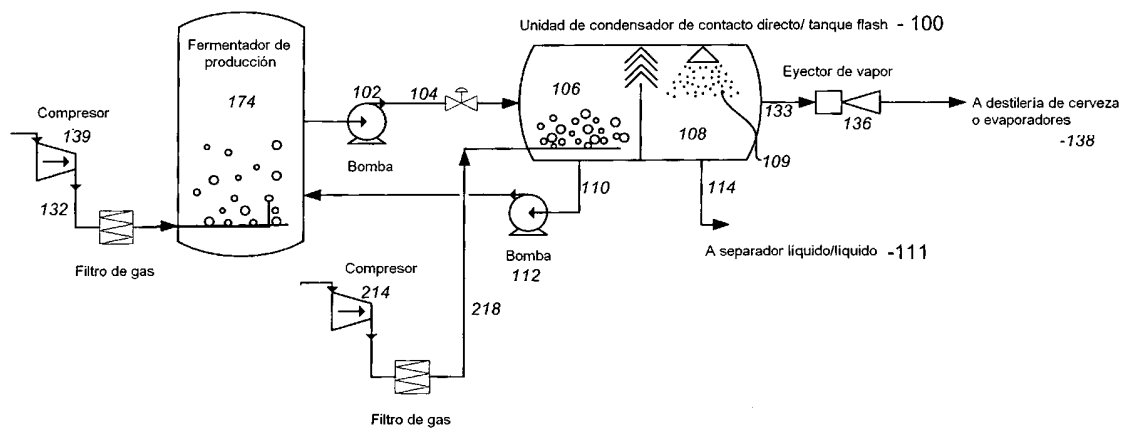
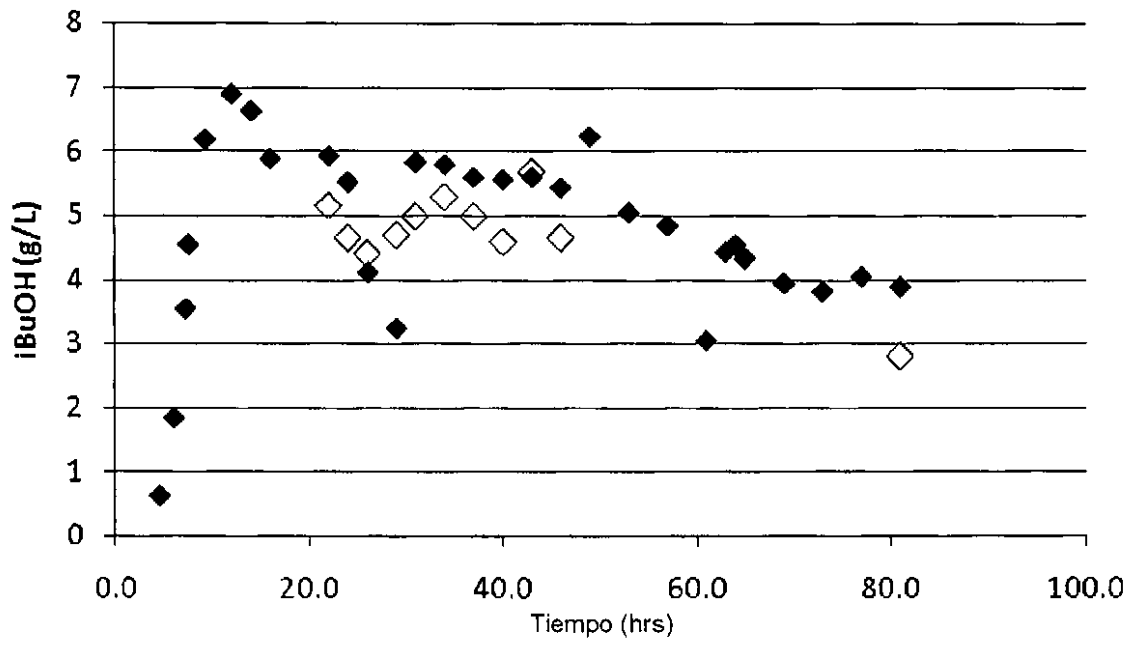


Fig. 9

000179

**Fig. 10**

000180

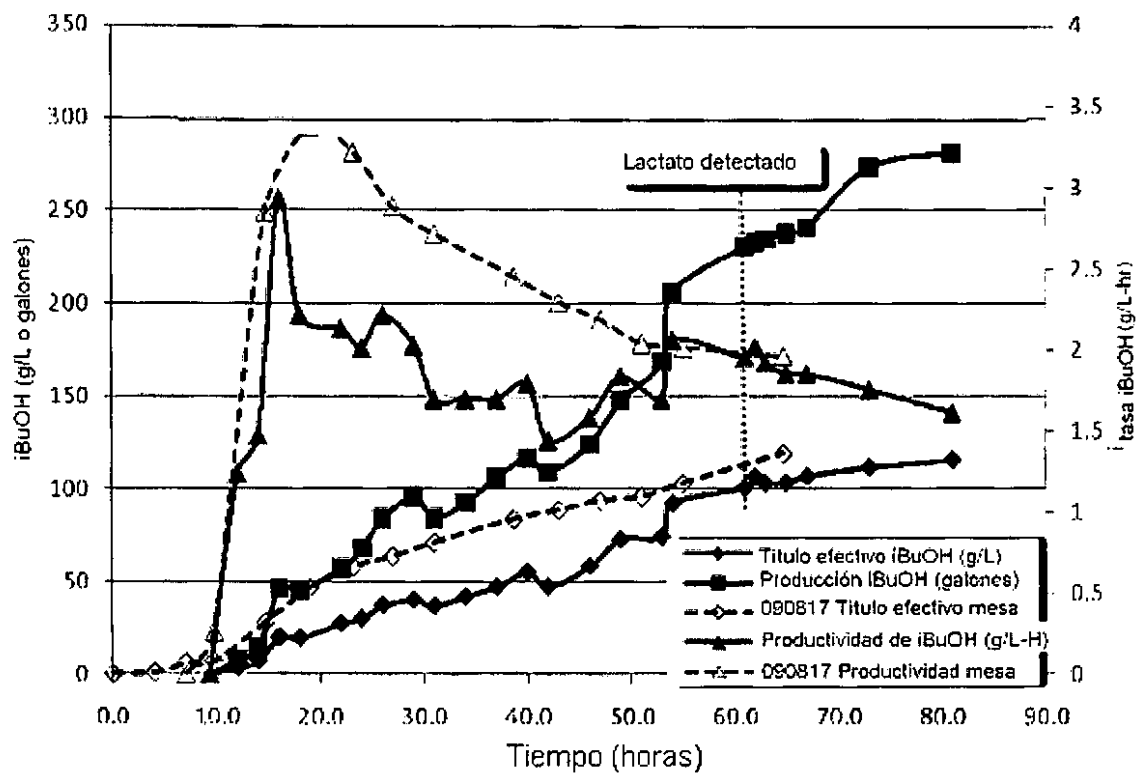


Fig. 11

000181

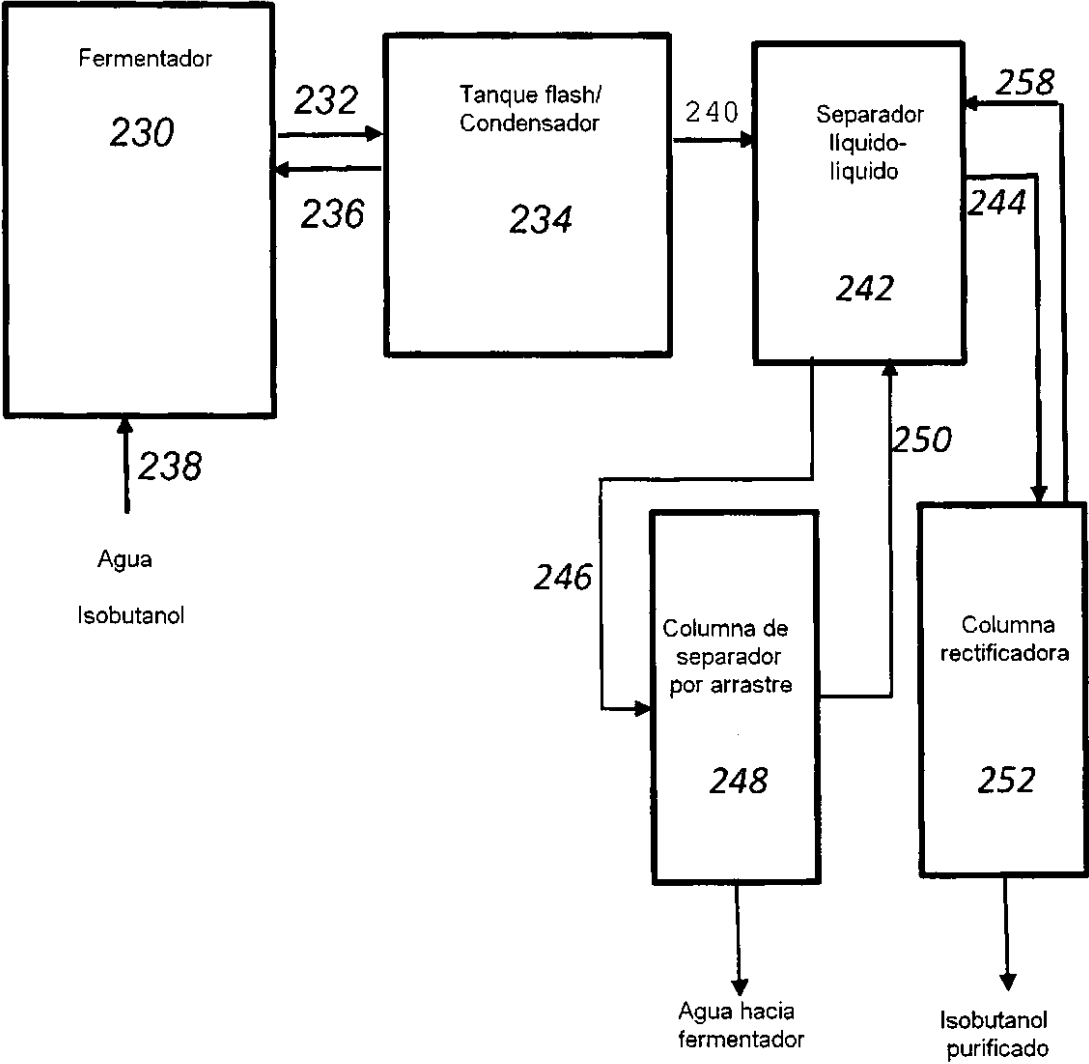


Fig. 12

000182

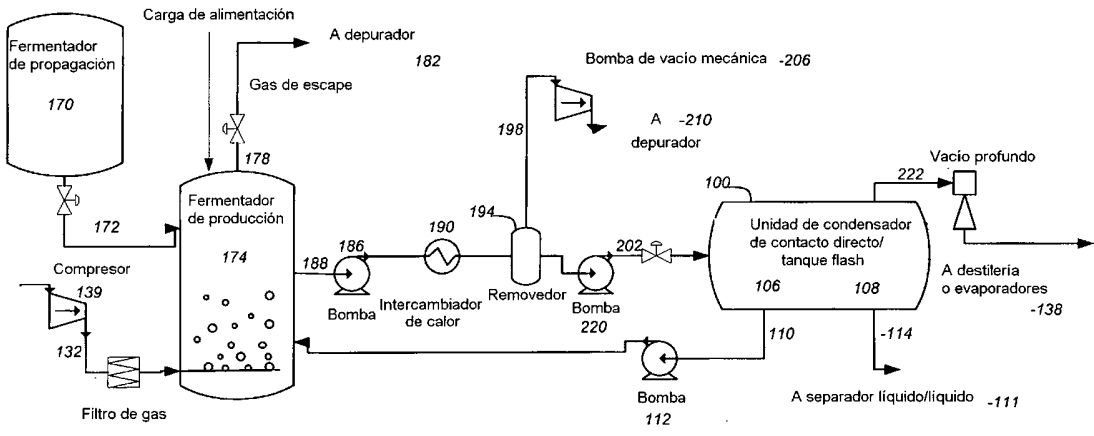


Fig. 13

000183

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(10) International Publication Number
WO 2010/151832 A1

(51) International Patent Classification:
C12P 7/16 (2006.01)

(74) Agent: GRAFF, Darla, A.; Sheridan Ross P.C., 1560 Broadway, Suite 1200, Denver, CO 80202 (US).

(21) International Application Number: PCT/US2010/040095

(81) **Designated States** (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date: 25 June 2010 (25.06.2010)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) **Priority Data:**
61/220,967 26 June 2009 (26.06.2009) US

(71) **Applicant** (for all designated States except US): **GEVO, INC.** [US/US]; 345 Inverness Drive South, Building C, Suite 310, Englewood, CO 80112 (US).

(84) **Designated States** (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

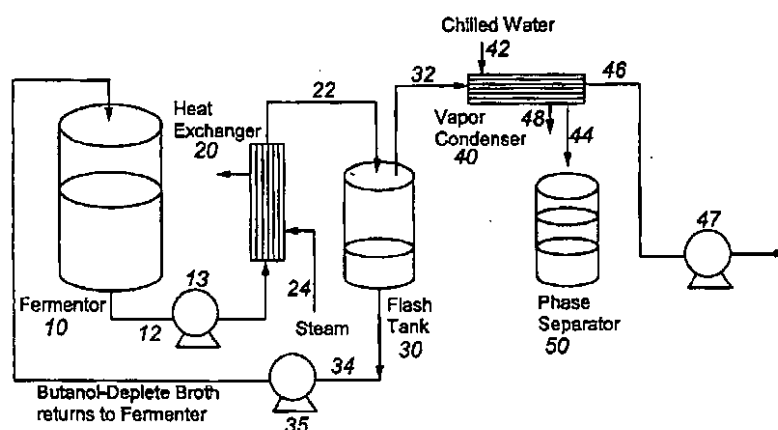
(75) **Inventors/Applicants (for US only):** **EVANKO, William, A.** [US/US]; 301 Allen Street, Golden, CO 80401 (US). **BROTHERS, Mark** [US/US]; 3935 Hawthorne Circle, Longmont, CO 80503 (US). **DROBISH, Ken** [US/US]; 6120 Huron Lane, Castle Rock, CO 80108 (US). **ARISTIDOU, Aristos, A.** [US/US]; 10198 Alexa Lane, Highlands Ranch, CO 80130 (US). **EVANS, Kent** [US/US]; 5204 S. Everett Court, Littleton, CO 80123 (US). **HAWKINS, Andrew, C.** [US/US]; 17377 Cornerstone Drive, Parker, CO 80134 (US). **LUCAS, Scott** [US/US]; 12505 Hardtner Court, Wichita, KS 67235 (US).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: RECOVERY OF HIGHER ALCOHOLS FROM DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS



Schematic Diagram of the continuous vacuum flashing process for isobutanol recovery.

Fig. 1

(57) Abstract: This invention is directed to methods for recovery of C3-C6 alcohols from dilute aqueous solutions, such as fermentation broths. Such methods provide improved volumetric productivity for the fermentation and allow recovery of the alcohol. Such methods also allow for reduced energy use in the production and drying of spent fermentation broth due to increased effective concentration of the alcohol product by the simultaneous fermentation and recovery process which increases the quantity of alcohol produced and recovered per quantity of fermentation broth dried. Thus, the invention allows for production and recovery of C3-C6 alcohols at low capital and reduced operating costs.

WO 2010/151832 A1



No. 12-010206- -00000-0000

Fecha: 2012-01-24 14:40:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 184

PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
 - ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☒ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐