(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 425 694**

(21) Número de solicitud: 201230391

(51) Int. Cl.:

C12P 7/16 (2006.01)
C12P 7/06 (2006.01)
C12P 7/28 (2006.01)
C12R 1/145 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

14.03.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

16.10.2013

(71) Solicitantes:

GURADOOR, S.L. (100.0%)
Ctra. Provincial, 79
38390 Santa Úrsula (Tenerife) ES

(72) Inventor/es:

GONZÁLEZ GONZÁLEZ, Daniel y
GONZÁLEZ URANGA, Daniel

(74) Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

(54) Título: **Procedimiento para el almacenamiento de energía solar en forma de combustibles ecológicos**

(57) Resumen:

Procedimiento para el almacenamiento de energía solar en forma de combustibles ecológicos.

Procedimiento para el almacenamiento de la energía solar captada por un colector solar de concentración parabólico, al que se acopla un tanque conteniendo una solución salina y que actúa tanto soportando los posibles esfuerzos a los que se ve sometido el colector solar como para facilitar la temperatura y alimentar uno o más tanques de fermentación anaerobia de biomasa que contienen una bacteria de la especie Clostridium acetobutylicum, para obtener etanol, butanol y acetona por fermentación de dicha biomasa según una fermentación ABE, siendo estos subproductos de la fermentación extraídos en continuo desde los tanques de fermentación hasta unos tanques de almacenamiento donde se mezclan con otros combustibles, para obtener mezclas combustibles industriales de alto octanaje y capacidad energética, siendo el procedimiento aplicable a escala industrial, limpio y respetuoso con el medioambiente y de alta productividad.

ES 2 425 694 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el almacenamiento de energía solar en forma de combustibles ecológicos.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el almacenamiento de la energía procedente del sol en forma de combustibles ecológicos, entendiéndose en este sentido la obtención de combustibles a partir de energía solar y biomasa, cuyo resultado es un producto biocombustible.

Más concretamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para el almacenamiento de la energía solar captada por un colector solar de concentración parabólico al que se acopla en su base un tanque conteniendo una solución salina y que actúa tanto soportando los posibles esfuerzos a los que se ve sometido el colector de concentración solar parabólico como para facilitar la temperatura y alimentar uno o más tanques de fermentación anaerobia de biomasa que contienen una bacteria de la especie *Clostridium acetobutylicum*, para la obtención de etanol, butanol y acetona por fermentación de dicha biomasa según una fermentación ABE, siendo estos subproductos de la fermentación extraídos en continuo desde los tanques de fermentación hasta unos tanques de almacenamiento donde se mezclan con otros combustibles, por ejemplo derivados del petróleo ya conocidos, para obtener mezclas combustibles industriales de alto octanaje y capacidad energética.

El *Clostridium acetobutylicum* (del latín acetum, vinagre y butylicum de butyrum, manteca, del griego boutyron), también denominado organismo Weizmann (1874-1952), rompe los azúcares y almidones y los utiliza como fuente de energía según un proceso de fermentación, dando como subproductos principalmente acetona, butanol y etanol y una cierta cantidad de hidrógeno gas recuperable, además de ácido acético, ácido láctico, ácidos propiónicos e isopropanol. Estas bacterias principalmente utilizan melazas como sustrato (Ni Y. y Sun Z. (2009), Recent progress on industrial fermentative production of acetona-butanol-ethanol by Clostridium acetobutylicum in China, App. Microbiol. Bitechnol. 83: 415-423) y se trata de una especie anaeróbica obligada con forma de bastón que posee un cromosoma de 3,94 Mpb y un plásmido de 192 Kpb. En cepas silvestres, éste plásmido resulta indispensable para la solventogénesis (Lee S.Y., Park J.H., Jang S.H., Nielsen L.K., Kim J. y Jung K.S. (2008), Fermentative butanol, production by Clostridia. Biotechnol. Bioeng., 101: 209-228). *C. acetobutylicum* tiene la ventaja de ser muy diverso en los sustratos que metaboliza, utilizando glucosa, galactosa, celobiosa, manosa, xilosa y arabinosa. Además, es también diversa la batería de enzimas que libera al medio, incluyendo α- y β-amilasas, α- y β-glucosidasas, pululanasas, amilopululanasas, entre otras. Durante el proceso de producción de butanol con *Clostridium* la bacteria sufre un cambio fisiológico importante: los ácidos acético y butírico son liberados al medio durante la fase de crecimiento exponencial, siendo reabsorbidos al interior de la célula para ser metabolizados a butanol, acetona y, aunque en mucho menor medida, en etanol.

Esto se debe a que *C. acetobutylicum* carece de homeostasis al nivel de pH, por lo que depende íntimamente del pH extracelular. La presencia de ácidos en el medio puede provocar una pérdida del potencial protónico de la célula, inactivándola. El pH es muy importante durante la fermentación acetona-butanol, ya que la solventogénesis se inicia a un pH bajo. Sin embargo si éste se encuentra por debajo de 4,5 (antes de que se forme una cantidad suficiente de ácidos orgánicos), la solventogénesis será disminuida e improductiva. Una forma sencilla de incrementar el crecimiento, la utilización de los carbohidratos así como la producción de butanol es incrementando la capacidad tampón del medio. Dependiendo de las condiciones de cultivo y del tipo de sustrato empleado, las fermentaciones en lotes (batch) llevan de 2 a 6 días en completarse, alcanzando la concentración final total de solventes producidos de 12 a 20 g/l, pudiéndose separar éstos por destilación del medio de fermentación (Lee y col., 2008).

La formación de butanol marca el inicio de una fase de esporulación en el *Clostridium*, causando la inactivación del cultivo. Se ha observado que los cultivos continuos con sistemas integrados de separación *in situ* dan los mayores títulos de butanol. Así, el grupo de Ezeji y col. (Ezeji T.C., Qureshi N. y Blaschek H.P. (2004) Acetone Butanol Ethanol (ABE) production from concentrated substrate: Reduction in substrate inhibition by fedbatch technique and product inhibition by

gas stripping, Appl. Microbiol. Biotechnol., 63: 653-658) obtuvo productividades de 0,91 g/l/h de butanol eliminando éste del medio de cultivo activo mediante un gas portador. En 1983 Lin y Blaschek caracterizaron una cepa de *C. acetobutylicum* que alcanzó títulos de producción de butanol de 7,9 g/l en un medio que contenía extracto de maíz al 6%. En ese trabajo, los autores informaron del desarrollo de mutantes tolerantes al butanol que obtuvieron mediante transferencias consecutivas a medios con cantidades gradualmente mayores de butanol. En efecto, una de sus cepas tolerantes reportó el máximo porcentaje de consumo de carbohidrato, el mejor rendimiento de conversión a butanol y la mayor concentración alcanzada (18,6 g/l de butanol). Sin embargo, como *C. acetobutylicum* posee una fermentación mixta, también se produjeron cantidades importantes de acetona y etanol, aún en la cepa adaptada (Lin Y.L. y Blaschek H.P., Butanol production by a butanol-tolerant strain of Clostridium acetobutylicum in extruded corn broth, Appl. Environ. Microbiol. 45: 966-973). Utilizando cultivos lote con un 6% de glucosa y cepas de *C. beijerinckii*, se alcanzaron títulos de hasta 18,6 g/l de butanol (Formanek J., Mackie R., Blaschek H.P. (1997), Enhanced butanol production by Clostridium beijerinckii BA101 grown in semidefined P2 medium containing 6 percent maltodextrin or glucose, Appl. Environ. Microbiol., 63: 2306-2310), aunque también se produjeron 8,6 g/l de acetona.

Así, la aplicación industrial de la fermentación ABE es todavía muy limitada, tanto por el elevado costo de recuperación-separación de los productos como por su baja concentración, en particular por los bajos rendimientos de butanol, así como también por la inactivación del microorganismo durante la producción de acetona-butanol-etanol. El interés reciente en la producción de butanol a partir de biomasa ha permitido reexaminar la fermentación ABE para incluir estrategias que permitan reducir o eliminar la toxicidad del butanol en el medio de cultivo o modificar genéticamente el organismo para obtener una mejor especificidad del producto y rendimiento (Chukwuemeka y col., 2007, BioTecnología, Año 2009, Vol. 13 No. 3).

Por su parte, es sabido que el butanol puede emplearse *per se* como combustible en motores de combustión interna, aunque habitualmente se emplea en forma de mezcla con los combustibles convencionales. Debido a que se trata de un compuesto no polar, su similitud con la gasolina es mayor en comparación con el etanol. Actualmente la producción industrial de butanol a partir de fuentes naturales se basa en los desarrollos de DuPont, BP y Butalco, que está estudiando la producción de levaduras modificadas genéticamente para obtener bioetanol a partir de materiales celulósicos. Las ventajas del uso de butanol en comparación con el de etanol estriban esencialmente en que el primero tolera mejor una posible contaminación con agua y que es menos corrosivo que el etanol, lo que facilita su empleo en las instalaciones de distribución de gasolinas. Igualmente, las mezclas obtenidas a partir de butanol y combustibles convencionales tienen una menor tendencia a la separación de fases que el etanol, lo cual se ve favorecido por la sinergia en la presión de vapor de las co-mezclas de butanol y gasolinas con contenido en etanol, lo cual facilita su almacenaje y distribución.

En este sentido, el octanaje del n-butanol es similar al de las gasolinas, presentando un RON (Research Octane Number) de 96 y un MON (Motor Octane Number) de 78, lo que resulta en un número (R+M)/2 de 87, mientras que el t-butanol alcanza un RON de 105 y un MON de 89. Igualmente, cuando se desea una mayor viscosidad para el combustible final, las mezclas con butanol permiten obtener una viscosidad similar a la del combustible diesel. En la tabla siguiente se observan distintas características de los combustibles basados en gasolina y alcoholes actualmente empleados.

Combustible	Densidad energética	Calor vap.	RON	MON	Visc.cinemática (20ºC)
Gasolina	32 MJ/l	0,36 MJ/kg	91–99	81–89	0,4–0,8 cSt
Butanol	29,2 MJ/l	0,43 MJ/kg	96	78	3,64 cSt
Etanol	19,6 MJ/l	0,92 MJ/kg	107	89	1,52 cSt
Metanol	16 MJ/l	1,2 MJ/kg	106	92	0,64 cSt

En el documento WO 2010/024715, "Strain of Clostridium acetobutylicum and a method of producing organic solvents", se describe un método para producir solventes orgánicos que comprende el cultivo anaeróbico de la cepa de Clostridium acetobutylicum 3108 en un medio suplementado con fuentes de carbono, preferentemente suero lácteo (Ejemplo 3), por fermentación de sacarosa y melaza a 36,5ºC.

La WO 2010/000649 A1, "Method for the combined production of butanol and hydrogen", se refiere a un proceso para la producción combinada de butanol e hidrógeno a partir de biomasa que comprende los pasos de fermentar la biomasa para obtener butanol en una primera mezcla de reacción, eliminándose el butanol y el hidrógeno de esta primera mezcla para obtener un efluente y posteriormente emplear el efluente como sustrato en una segunda mezcla de reacción, en particular en un proceso de obtención de hidrógeno.

El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para el almacenamiento de la energía solar captada por un colector solar de concentración parabólico, en adelante colector solar, al que se acopla, por ejemplo en su base, un tanque conteniendo una solución salina y que actúa tanto soportando los posibles esfuerzos a los que se ve sometido el colector solar como para facilitar la temperatura y alimentar uno o más tanques de fermentación anaerobia de biomasa que contienen una bacteria de la especie *Clostridium acetobutylicum*, para la obtención de etanol, butanol y acetona por fermentación de dicha biomasa según una fermentación ABE, siendo estos subproductos de la fermentación extraídos en continuo desde los tanques de fermentación hasta unos tanques de almacenamiento donde se mezclan con otros combustibles, por ejemplo derivados del petróleo ya conocidos, para obtener mezclas combustibles industriales de alto octanaje y capacidad energética, siendo el procedimiento aplicable a escala industrial, limpio y respetuoso con el medioambiente y de alta productividad.

Para ello, el procedimiento de la invención se basa esencialmente en utilizar la energía del sol concentrada en el colector solar citado para calentar un tanque que contiene una solución de diversas sales cuyo efecto es, por un lado, evitar los posibles esfuerzos mecánicos a los que puede verse sometido el colector solar debido a condiciones ambientales tales como fuertes vientos, elevaciones del terreno, etc., y, por otro lado, suplementar con componentes favorecedores de la fermentación uno o más tanques de fermentación anaerobia de biomasa, donde la fermentación de la biomasa se lleva a cabo según una proceso tipo ABE mediante la bacteria *Clostridium*

acetobutylicum. El resultado de esta fermentación es la obtención de etanol, butanol y acetona, y de hidrógeno en menor proporción, siendo estos subproductos extraídos en continuo desde los tanques de fermentación hasta unos tanques de almacenamiento donde se mezclan con otros combustibles para obtener mezclas combustibles industriales.

La fermentación ABE se ve influida por la presencia de determinadas sales inorgánicas, así como por la cantidad de glucosa presente en el medio de fermentación. A este respecto, Frederic Monot y col. (en "Acetone and Butanol Production by Clostridium acetobutylicum in a Synthetic Medium", Applied and Environmental Microbiology, 1982, p. 1318-1324 Vol. 44, Nº 6) han demostrado que la presencia en el medio de cultivo de Fe^{2+} y de K^+ favorece el crecimiento bacteriano y la conversión de los azúcares en los solventes buscados.

Así, el proceso de la invención incluye las etapas de:

i) emplear la energía solar recogida en un colector solar para calentar un tanque situado en la base del mismo que contiene una disolución de sales inorgánicas que incluyen iones Fe^{2+} y K^+;

ii) suplementar con esta disolución que incluye iones Fe^{2+} y K^+ unos tanques de fermentación anaerobia que contienen *Clostridium acetobutylicum* así como una fuente de hidratos de carbono, llevándose a cabo el proceso de fermentación de tales hidratos de carbono bajo condiciones de suplementación al medio de los citados iones y su conversión a acetona, etanol y butanol;

iii) extracción en continuo de los solventes y del H_2 resultado del proceso de fermentación hacia correspondientes tanques de almacenamiento; y

iv) mezcla de los solventes obtenidos con otros alcoholes o combustibles convencionales y aplicación del hidrógeno gas obtenido para otros procesos industriales o para su almacenamiento.

En un ejemplo de realización del procedimiento de la invención, el colector solar utilizado en la etapa i) es del tipo descrito en la solicitud de patente española nº 201031287, de la misma solicitante, ya que presenta grandes ventajas en cuanto a estabilidad y auto-orientabilidad.

Así, partiendo por ejemplo del colector parabólico mencionado, en la base de éste se dispone un tanque destinado a alojar una disolución de sales inorgánicas conteniendo iones Fe^{2+} y K^+, por ejemplo una disolución de sulfato ferroso y KCl tamponada con $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ y $Na_2HPO_3 \cdot 12H_2O$ (véase Frederic Monot y col., *supra*). Este tanque puede estar dispuesto en la base del colector solar formando parte de la base del mismo, disminuyendo por este medio la absorción de los esfuerzos mecánicos soportados por el propio colector solar o bien constituye un elemento anexo a la base del propio colector solar.

Preferentemente, la temperatura de calentamiento de la etapa i) alcanzada en el tanque conteniendo la disolución de iones Fe^{2+} y K^+ oscila entre 35 y 50ºC, siendo especialmente preferente una temperatura de 46ºC.

En la etapa de proceso ii), parte de esta solución calentada se alimenta a al menos un tanque de fermentación que contiene la bacteria *Clostridium acetobutylicum* junto con una fuente de hidratos de carbono, donde se lleva a cabo la fermentación preferentemente a 46ºC. En una realización preferente de la invención, dicha fuente de hidratos de carbono es pulpa de yuca, patata o batata, la cual se alimenta directamente a los tanques tras un tratamiento previo para facilitar la fermentación.

En la etapa iii), los solventes resultado de la fermentación se extraen en continuo, por ejemplo por destilación, proporcionándose la temperatura adecuada desde el propio colector solar, de forma que no se llega a producir el deterioro de la bacteria por su transformación a espora. Por su parte, el hidrógeno gas subproducto de la fermentación se puede reutilizar en múltiples procesos industriales, por ejemplo para su empleo en la formación de alcoholes en base a gas de síntesis, o para su almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el almacenamiento de la energía solar captada por un colector solar de concentración parabólico caracterizado porque incluye las etapas de:

i) emplear la energía solar recogida en el colector solar para calentar un tanque que contiene una disolución de sales inorgánicas que incluyen iones Fe^{2+} y K^{+};

ii) suplementar con esta disolución que incluye iones Fe^{2+} y K^{+} unos tanques de fermentación anaerobia que contienen *Clostridium acetobutylicum* así como una fuente de hidratos de carbono, llevándose a cabo el proceso de fermentación de tales hidratos de carbono bajo condiciones de suplementación al medio de los citados iones, y su conversión a acetona, etanol y butanol;

iii) extracción en continuo de los solventes y del H_2 resultado del proceso de fermentación hacia correspondientes tanques de almacenamiento; y

iv) mezcla de los solventes obtenidos con otros alcoholes o combustibles convencionales y reutilización del hidrógeno gas obtenido como subpropducto.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la disolución empleada en la etapa ii) como fuente de iones Fe^{2+} y K^{+} es una disolución de sulfato ferroso y KCl tamponada con $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ y $Na_2HPO_3 \cdot 12H_2O$

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la temperatura de calentamiento de la etapa i) alcanzada en el tanque conteniendo la disolución de iones Fe^{2+} y K^{+} oscila entre 35 y 50ºC.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura es de 46ºC.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fuente de hidratos de carbono de la etapa ii) es pulpa de yuca, patata o batata.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la extracción en continuo de los solventes de la etapa iii) se lleva a cabo por destilación fraccionada y porque el subproducto de hidrógeno gas se recicla industrialmente.

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201230391

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 14.03.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2009155864 A1 (BAUER ALAN JOSEPH et al.) 18.06.2009, todo el documento.	1-6
A	WO 2008115080 A1 (LANZATECH NEW ZEALAND LTD et al.) 25.09.2008, todo el documento.	1-6
A	PINTO MARIANO, A. et al. Bioproduction of Butanol in Bioreactors: New insights From Simultaneous In Situ butanol Recovery to Eliminate Producto Toxicity. Biotechnology and Bioengineering.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
05.07.2012	I. Abad Gurumeta	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C12P7/16 (2006.01)
C12P7/06 (2006.01)
C12P7/28 (2006.01)
C12R1/145 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C12P, C12R

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, INTERNET

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.07.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-6	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-6	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2009155864 A1 (BAUER ALAN JOSEPH et al.)	18.06.2009
D02	WO 2008115080 A1 (LANZATECH NEW ZEALAND LTD et al.)	25.09.2008
D03	PINTO MARIANO, A. et al. Bioproduction of Butanol in Bioreactors: New insights From Simultaneous In Situ butanol Recovery to Eliminate Producto Toxicity. Biotechnology and Bioengineering.	08.08.2011

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La presente invención se refiere un procedimiento para el almacenamiento de la energía solar en forma de combustibles, en la que se usa la energía solar captada por un colector para calentar una disolución de sales inorgánicas que se suplementa a unos tanques de fermentación anaerobia que contienen *Clostridum acetobutylicum* e hidratos de carbono y su conversión a acetona, etanol y butanol (reivindicación 1). En dicho procedimiento se realiza la extracción en continuo de los solventes y del hidrógeno obtenido a los tanques de almacenamiento y se mezclan los solventes con otros alcoholes o combustibles reutilizando el hidrógeno gas, todo ello en condiciones concretas (Reivindicaciones 1-6).

D01 divulga la fermentación anaerobia usando *Clostridium* y su conversión a acetona, etanol y butanol, para lo que se usa la energía solar en el fotorreactor de fermentación.

D02 se refiere a la fermentación anaerobia usando *Clostridium* y su conversión a acetona, etanol y butanol, en donde se reutilizan los gases producidos de una segunda fermentación anaeróbica en línea como reactivos de la primera fermentación.

D03 publica la fermentación anaerobia usando *Clostridium* y su conversión a acetona, etanol y butanol, y, además propone mejoras en la bioproducción de butanol de dicha fermentación realizando el proceso al vacío.

1. NOVEDAD (ART. 6.1 Ley 11/1986) Y ACTIVIDAD INVENTIVA (ART. 8.1 Ley 11/1986)

Los documentos del estado de la técnica D01-D03 reflejan el estado de la técnica más cercano. Todos estos documentos, aunque muestran diversos procedimientos similares al descrito en la invención, sin embargo, en ninguno de ellos se usa la energía solar del modo reivindicado en la presenta solicitud.

Por lo tanto, el objeto de las reivindicaciones 1-6 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva de acuerdo con el Artículo 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986.