

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 937**

51 Int. Cl.:

C12P 7/40 (2006.01)

C12P 7/64 (2006.01)

C12P 39/00 (2006.01)

C25B 3/10 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

C07C 9/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2014 PCT/FR2014/050923**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14170603**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014 E 14729945 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 2986758**

54 Título: **Procedimiento de producción de hidrocarburos**

30 Prioridad:

19.04.2013 FR 1353567

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

21.02.2020

73 Titular/es:

**BIO-THINK (100.0%)
Route de la Gare
45170 Chilleurs Aux Bois, FR**

72 Inventor/es:

**DUPRE, JEAN-YVES y
RODRIGUEZ, OSWALDO YAGÜEZ**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 743 937 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de hidrocarburos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de hidrocarburos a partir de diversas biomásas. Los hidrocarburos obtenidos están destinados concretamente a utilizarse como biocarburantes o biocombustibles.

Desde hace varios años, numerosos países buscan soluciones para sustituir el petróleo que tiende a agotarse y presenta numerosos inconvenientes de tipo económico y ecológico.

10 En un primer momento se propusieron biocarburantes denominados de primera generación, pero en la actualidad reciben muchas críticas ya que compiten directamente con la alimentación y sus prestaciones para la lucha contra el efecto invernadero se cuestionan debido al desprendimiento de CO₂ ligado con el cambio de asignación de los terrenos indirecto para continuar alimentando a la población mundial.

15 También se ha desarrollado la utilización de biometano producido a partir de la fermentación anaerobia, pero necesita la puesta en práctica de sistemas de distribución muy costosos y de vehículos específicamente equipados para funcionar con gas natural.

20 Otros biocarburantes parten de azúcares o de materias grasas de las que se elimina el oxígeno para obtener hidrocarburos, mediante procedimientos de hidrogenación que son costosos ya que necesitan grandes cantidades de hidrógeno.

25 El objetivo de la presente invención es proponer una solución que alivie estos inconvenientes, gracias a productos que puedan utilizarse en todos los motores existentes y que se encuentren dentro de la categoría de los biocarburantes de segunda y tercera generaciones.

30 Para ello, la invención propone un procedimiento que consiste en producir ácidos grasos volátiles mediante fermentación anaerobia a partir de diferentes biomásas, y en transformar estos ácidos grasos volátiles en hidrocarburos mediante electrolisis.

35 La producción de hidrocarburos mediante electrolisis de ácidos grasos volátiles se conoce desde hace más de treinta años. Para ello, pueden citarse por ejemplo la patente francesa FR2303854 y la patente estadounidense US3992268. No obstante, en la actualidad, este procedimiento no se ha puesto nunca en práctica industrialmente, ya que sólo funciona con buenos rendimientos máxicos y energéticos con una proporción alta (del orden del 90%) de ácidos que presenten por lo menos de 5 a 6 átomos de carbono (ácido valérico y ácido caproico), sobre todo con una proporción alta (superior al 50%) de ácidos de más de 6 átomos de carbono, mientras que la fermentación anaerobia produce principalmente ácidos grasos volátiles más cortos (el ácido caproico sólo está en general en algunas unidades en porcentaje y en los trabajos llevados a cabo por LEVY, Liquid fuels production from biomass, Dynatech 1980, esta proporción, incluso después de la adición de acetato, no superaba el 12%).

45 Más recientemente, se ha descrito la posibilidad de elongación de los ácidos grasos volátiles mediante fermentación mediante una bacteria particular, *Clostridium kluyveri* (Matthew T. Agler *et al.*: chain elongation with reactor microbiomes: upgrading dilute ethanol to medium chain carboxylates Energy and Environmental sciences 2012). No obstante, este procedimiento necesita la utilización de etanol o de hidrógeno en gran cantidad de modo que no resulta económicamente viable, siendo los productos obtenidos demasiado costosos.

50 La publicación de patente US2011/111475 A1 describe un procedimiento de formación de hidrocarburos mediante electrolisis de ácidos grasos volátiles (VFA) obtenidos mediante fermentación anaerobia de biomasa, caracterizado por que utiliza microorganismos del rumen. El documento indica utilizar bacterias del género *Clostridium* o *Butyrivibrio* para aumentar la tasa de ácido butírico y caproico en una segunda etapa de fermentación, que sigue a la etapa inicial de fermentación que produce principalmente el ácido acético y propiónico.

55 Por otro lado, se sabe que es posible obtener ácido caproico a partir de los azúcares alimentarios habituales (glucosa, sacarosa) pero, teniendo en cuenta el coste actual de los azúcares de las plantas sacaríferas (del orden de 1000 dólares por tonelada) y el rendimiento máxico final de las reacciones (una tonelada de hidrocarburos por aproximadamente 4 toneladas de azúcar), es totalmente improbable que puedan producirse hidrocarburos de manera económica a partir de tales azúcares.

60 Para aliviar estos inconvenientes, la presente invención propone un procedimiento que comprende por lo menos las siguientes etapas:

- a) fermentar de forma anaerobia una materia prima fermentable para obtener ácidos grasos volátiles,
- 65 - b) elongar los ácidos grasos volátiles obtenidos en la etapa a) mediante fermentación con una o varias bacterias del género *Megasphaera*, aún más preferentemente con la bacteria *Megasphaera elsdenii*, y

extracción de estos ácidos a partir del mosto de fermentación, siendo los ácidos grasos obtenidos en esta etapa principalmente ácidos grasos con una cadena de por lo menos 5 átomos de carbono,

- c) obtener hidrocarburos sometiendo los ácidos grasos obtenidos en la etapa b) a una electrolisis de Kolbe.

5

Ventajosamente la fermentación de los azúcares y de los ácidos grasos volátiles mediante una bacteria del género *Megasphaera*, y concretamente *Megasphaera elsdenii*, permite obtener principalmente ácidos grasos con una cadena de por lo menos 5 átomos de carbono, sin necesitar la presencia obligatoria de etanol o de hidrógeno.

10 El procedimiento es totalmente compatible con una producción industrial, tanto en términos económicos como gracias a su simplicidad de realización.

Los hidrocarburos obtenidos pueden utilizarse como biocarburantes mezclados con gasolina, gasóleo o queroseno, o como biocombustibles.

15

Según otra ventaja, las materias primas susceptibles de utilizarse son numerosas entre las materias primas recomendadas para los biocarburantes de segunda generación y de tercera generación.

Otras características y ventajas se desprenderán de la siguiente descripción en detalle de la invención.

20

La invención se refiere por tanto a un procedimiento de producción de hidrocarburos, que comprende por lo menos la puesta en práctica de las siguientes etapas:

- a) fermentar de forma anaerobia una materia prima fermentable para obtener ácidos grasos volátiles,

25

- b) elongar los ácidos grasos volátiles obtenidos en la etapa a) mediante fermentación con una o varias bacterias del género *Megasphaera*, aún más preferentemente con la bacteria *Megasphaera elsdenii*, y extracción de estos ácidos a partir del mosto de fermentación, siendo los ácidos grasos obtenidos en esta etapa principalmente ácidos grasos con una cadena de por lo menos 5 átomos de carbono,

30

- c) obtener hidrocarburos sometiendo los ácidos grasos obtenidos en la etapa b) a una electrolisis de Kolbe.

La primera etapa consiste en fermentar una biomasa mediante fermentación anaerobia para obtener ácidos grasos volátiles.

35

Por materia prima fermentable o biomasa se entiende cualquier materia prima susceptible de producir ácidos grasos volátiles mediante fermentación.

Preferentemente las materias primas se eligen de entre las plantas lignocelulósicas así como los residuos y subproductos de estas plantas, las materias de origen animal, en particular las harinas y materias grasas animales, las algas o subproductos de las algas y los residuos y efluentes orgánicos.

40

Las materias primas pueden tratarse previamente mediante un ácido, una base, un disolvente, un procedimiento físico o enzimas antes de la puesta en práctica de la etapa a).

45

De manera particularmente adaptada, las materias primas, sin tratamiento previo o después de tratamiento previo, se eligen de entre:

- los subproductos (melaza, vinaza, residuos de azucarera, desechos) de las plantas de azúcar o de almidón, tales como por ejemplo la remolacha, la caña de azúcar o los cereales,

50

- los azúcares obtenidos mediante hidrólisis de biomasa de origen terrestre (madera, monte bajo de corta rotación, paja, tallos) preferentemente precedida(s) de una deslignificación,

55

- las plantas terrestres recolectadas como "planta entera", tales como por ejemplo el maíz o el sorgo,

- los azúcares obtenidos mediante hidrólisis de biomasa de origen acuático, tales como las microalgas, las macroalgas o los jacintos de agua,

60

- los efluentes o residuos industriales, urbanos, agrícolas o de ganadería.

Ventajosamente los microorganismos utilizadas para la fermentación anaerobia de las materias primas permiten garantizar la primera fase de hidrólisis de la celulosa y de las hemicelulosas recurriendo a tratamientos previos simples sin tener que utilizar necesariamente enzimas costosas como es el caso en numerosos procedimientos existentes.

65

La etapa a) se realiza preferentemente mediante combinaciones de bacterias, como es el caso para las fermentaciones que producen biogás o bacterias que producen ácidos grasos volátiles cortos (*Clostridium Thermoacéticum*, *Tyrobutyricum* o *Propionibactérium* por ejemplo) solas o en mezcla. Puede tratarse en particular de fermentaciones mesófilas (aproximadamente 37°C) o termófilas (aproximadamente 60-70°C).

Los ácidos grasos volátiles obtenidos son principalmente ácidos cortos: acético, propiónico y butírico.

La etapa b) del procedimiento según la invención consiste en alargar la cadena carbonada de estos ácidos grasos volátiles obtenidos en la etapa a) mediante fermentación con una o varias bacterias del género *Megasphaera*, aún más preferentemente con la bacteria *Megasphaera elsdenii*.

Por bacteria del género *Megasphaera* (o bacteria *Megasphaera elsdenii*) en el sentido de la invención, también se entienden las bacterias recombinantes que incorporan genes de una bacteria del género *Megasphaera* (o las bacterias recombinantes que incorporan genes de la bacteria *Megasphaera elsdenii*).

Las bacterias del género *Megasphaera* pueden ser concretamente bacterias silvestres procedentes del rumen o de efluentes de rumiantes o de residuos de procedimientos industriales tales como los de la industria de la cerveza, o bacterias obtenidas en bancos de cepas de microorganismos. Además de *Megasphaera elsdenii*, también puede citarse *Megasphaera cerevisae*.

La etapa b) puede realizarse bajo manto o con burbujeo de metano.

El término "bajo manto" de gas significa que el gas está presente encima de la fase líquida.

El término "con burbujeo" de gas significa que el gas se introduce en forma de burbujas en el líquido.

La etapa b) también puede realizarse:

- bajo manto o con burbujeo de biogás,
- bajo manto o con burbujeo de una mezcla de metano, de gas carbónico y de hidrógeno en proporciones variables,
- en presencia en el líquido de fermentación de un aditivo inhibidor de la coenzima M reductasa, tal como el 2-bromoetanosulfonato (BES) o cualquier otro inhibidor de la coenzima M reductasa conocido por el experto en la materia.

El manto o burbujeo de gas o la presencia de un inhibidor de la coenzima M reductasa permiten mejorar el procedimiento acelerando la velocidad de utilización de los azúcares y de los ácidos grasos cortos y evitando la destrucción de los ácidos grasos alargados en el medio y su retorno para dar ácidos grasos más cortos.

La etapa b) también puede realizarse eventualmente en presencia de etanol.

Para conducir a una buena eficacia de la elongación y evitar que las enzimas de la bacteria destruyan los ácidos grasos medios que se han formado, la etapa b) debe realizarse preferentemente en condiciones específicas, en particular un pH comprendido entre 5 y 6,5, y un potencial de oxidorreducción muy bajo, concretamente comprendido entre -500 mV y -600 mV. La etapa b) de elongación con *Megasphaera* es esencial y debe permitir, antes de la extracción, obtener ácidos grasos de los que por lo menos el 40% son ácidos grasos con una cadena de 6 átomos de carbono.

Muy preferentemente, las etapas a) y b) se realizan por separado.

Según una primera variante, las etapas a) y b) pueden realizarse en conjunto en una misma y única etapa poniendo en un único fermentador la materia prima fermentable en cultivo conjunto con un microorganismo que puede hidrolizar la celulosa y una o varias bacterias del género *Megasphaera*, aún más preferentemente con la bacteria *Megasphaera elsdenii*.

Según una segunda variante las etapas a) y b) se realizan en conjunto con combinaciones de bacterias a las que se les añade un inóculo a base de una bacteria del género *Megasphaera*, aún más preferentemente con la bacteria *Megasphaera elsdenii*.

Una vez realizada la elongación, los ácidos grasos volátiles alargados deben extraerse preferentemente a partir del mosto de fermentación para poner en práctica la etapa c).

Los ácidos grasos (principalmente acético y butírico) cortos que permanecen en el mosto de fermentación en la etapa b) tras la extracción de los ácidos grasos alargados, pueden reutilizarse en las etapas a) o b) o bien utilizarse

para producir alquenos mediante la variante de Hoefer-Moest de la electrolisis de Kolbe.

De manera preferida, la extracción se realiza de manera continua, fuera del fermentador o en el interior del fermentador si se trata de un fermentador bifásico, superponiéndose simplemente las fases acuosa y orgánica o sometiéndose a acciones que permiten reforzar su superficie de contacto (agitación, burbujeo, etc.).

Según un modo de realización particularmente adaptado, esta extracción puede realizarse con un agente de extracción y/o un disolvente. El agente de extracción puede elegirse por ejemplo de entre los compuestos organofosforados tales como el óxido de triocilfosfina y las aminas terciarias o cuaternarias grasas tales como la triocilamina. El disolvente puede elegirse, por ejemplo, de entre alcoholes, ésteres, alcanos y mezclas de hidrocarburos tales como queroseno. Preferentemente el agente de extracción y el disolvente se utilizan en el interior del fermentador en una fermentación bifásica.

Según otra variante, esta extracción puede realizarse con un contactor de membrana que permite evitar poner en contacto el agente de extracción y el disolvente con la bacteria.

Este modo de extracción puede ponerse en práctica preferentemente en medio acuoso con una membrana hidrófoba que, de manera sorprendente, extrae muy preferentemente los ácidos de 6 átomos de carbono y más, lo cual permite aumentar la concentración de tales ácidos.

La etapa b) tras la extracción conduce a una mezcla de ácidos grasos que comprende más del 50% de ácidos de 6 átomos de carbono y más del 90% de ácidos de 5 átomos de carbono y más, lo cual corresponde a las condiciones necesarias para hacer que la electrolisis de Kolbe sea económica, pudiendo reciclarse los demás ácidos grasos en la etapa a) de fermentación anaerobia.

La etapa c) consiste a continuación en someter los ácidos grasos obtenidos en la etapa b) a una electrolisis. Esta electrolisis se conoce con el nombre de electrolisis de Kolbe.

En el ánodo, la reacción es una oxidación que conduce a la formación del radical ácido RCOO^\cdot . Después se combinan dos radicales de este tipo para "dimerizarse", lo cual da lugar a la formación de CO_2 y de un hidrocarburo R-R con una longitud de cadena que es el doble de la de la molécula de origen menos un átomo de carbono. En el cátodo, los iones H^+ conducen a la formación de hidrógeno que se escapa en forma de gas H_2 .

Existen diferentes variantes de esta electrolisis, de las cuales una consiste en realizar una dimerización cruzada entre un AGV y ácidos grasos de aceites vegetales.

Esta electrolisis a partir de los ácidos grasos volátiles obtenidos según la invención en la etapa b) permite obtener hidrocarburos.

Preferentemente, los hidrocarburos obtenidos son alcanos con una cadena de por lo menos 8 átomos de carbono, aún más preferentemente alcanos con una cadena de 8 a 14 átomos de carbono.

La etapa c) puede ir seguida por una etapa d) de purificación de los hidrocarburos obtenidos, según cualquier procedimiento físico o químico conocido, tal como por ejemplo el lavado con agua, la limpieza mediante un disolvente, la destilación, etc.

Estos hidrocarburos pueden utilizarse como biocarburantes concretamente en mezcla con gasolina, queroseno o gasóleo, o incluso como biocombustibles.

En la etapa c), puede tener lugar una reacción anexa en el ánodo con los ácidos grasos volátiles cortos presentes al mismo tiempo que los ácidos de 5 o 6 átomos de carbono, que conduce preferentemente a la formación de alquenos tales como el etileno y el propileno. Estos productos pueden servir de base para la producción de numerosos productos químicos entre ellos polímeros tales como polietileno y polipropileno.

Según un modo de realización, el procedimiento según la invención también puede comprender etapas que permiten valorizar los productos conjuntos.

Ahora se ilustra la invención mediante un ejemplo de puesta en práctica y resultados de ensayos.

Etapas a) y b)

Ejemplo 1

Se realizó un ensayo de fermentación de una disolución al 4% de sacarosa en agua con la cepa NCIMB 702410 de *Megasphaera elsdenii* durante 7 días a 37°C en un matraz Erlenmyer de 500 ml que contenía:

- 250 ml de medio biológico (a base de elementos nutritivos conocidos: extracto de levadura, peptonas, extracto de carne) con adición de sacarosa u otros azúcares y de 5 g/l de butirato de sodio,
- 2 ml de alícuota de la cepa bacteriana,
- 100 ml de disolvente de extracción (Alamine 336 al 10% en una disolución de alcohol oleico), y
- por encima, un manto de metano (>99%) en medio estéril.

Después de 7 días, se valoró la producción de los AGV mediante cromatografía en fase gaseosa. En la tabla 1 a continuación se presenta la composición de las fases acuosa y orgánica obtenida:

Tabla 1

	Fase acuosa	Fase orgánica	Total en las 2 fases en g/l	Perfil de ácido para las 2 fases
Ácido fórmico	0,0	0,3	0,3	1,2%
Ácido acético	0,3	0,3	0,6	2,2%
Ácido propiónico	0,0	0,0	0,0	0,2%
Ácido isobutírico	0,2	0,4	0,6	2,3%
Ácido butírico	2,9	2,6	5,5	22,1%
Ácido isovalérico	0,4	1,1	1,5	5,9%
Ácido valérico	1,4	4,7	6,1	24,2%
Ácido caproico	0,8	9,8	10,6	41,9%

La proporción total de ácido caproico es del 42%, y la proporción en fase orgánica es del 51%. La proporción total de ácidos de 5 átomos de carbono y más (ácidos valérico, isovalérico y caproico) en las dos fases es del 72%. La proporción en la fase orgánica es del 81%.

Ejemplo 2

Se realizó el mismo ensayo con glucosa en lugar de la sacarosa. La proporción total de ácidos de 5 átomos de carbono y más en las dos fases es superior al 73% y la proporción en la fase orgánica es de más del 90%.

Ejemplo 3

Se realizó un ensayo de fermentación de una disolución acuosa que comprende inicialmente 7,6 g/l de ácido acético y 5,2 g de glucosa con la cepa NCIMB 702410 de *Megasphaera elsdenii*, a 37°C con un pH regulado a 6 y un potencial redox inferior a 500 mV, en un biorreactor con un volumen útil de 2,5 litros equipado con un contactor de membrana para la extracción/concentración de los ácidos grasos. Se añadió de manera regular glucosa cuando la concentración descendía por debajo de 0,2 g/l. Al cabo de 112 horas, la cantidad total de ácidos grasos en el reactor y el extractor era en total de 14,2 g/l, entre ellos 7,4 g/l de ácido butírico, 0,2 g/l de ácido valérico y 6,4 g/l de ácido caproico (45%). Se llevó la concentración de ácido acético de 7,6 a 2,2 g/l, es decir, un consumo de 5,4 g/l y el consumo de glucosa fue de 17,5 g/l.

Por tanto, parece que se obtuvo una producción significativa de ácido caproico cuyo carbono procedía en parte de la glucosa y en parte del ácido acético. Dado que una parte del ácido acético también se ha transformado en ácido butírico, puede afirmarse que se ha realizado una elongación real del ácido acético para dar ácidos butírico y caproico. El rendimiento másico global fue del 56% y la productividad en ácido caproico alcanzó 0,10 g/l/h al final de la fermentación.

Ejemplo 4

Se trata de un ensayo similar al anterior. Al cabo de 140 horas, se consumieron 20 g/l de glucosa y 6,4 g/l de acetato y se produjeron 8,5 g/l de ácido caproico y 8,2 g/l de ácido butírico. Por tanto, tuvo lugar una elongación del ácido acético para dar butírico y caproico y el rendimiento másico global fue del 63%.

La extracción mediante resinas de intercambio de iones que se realizó después del ensayo se llevó a cabo muy preferentemente sobre el ácido caproico, ya que la proporción de ácido caproico obtenida tras la recuperación sobre las resinas fue del 96%. Los ácidos así obtenidos pueden utilizarse fácilmente para la electrolisis ya que no están en disolución acuosa.

Este ensayo muestra que puede extraerse una disolución de ácidos muy concentrada en ácido caproico, adecuada para producir rendimientos elevados en cuanto a alcanos mediante la electrolisis de Kolbe, pudiendo recircularse los ácidos que no se han extraído (principalmente ácidos acético y butírico) al fermentador para una nueva

elongación mediante *Megasphaera* o bien recuperarse para producir alquenos mediante la variante de Hoefler-Moest de la electrolisis de Kolbe.

Ejemplo 5

Este último ensayo permitió poner en práctica de manera sucesiva las etapas a) y b).

Se sometieron 300 g (bruto) de mondaduras de patatas en 2700 ml de agua a una fermentación anaerobia con 300 ml de inóculo (digestor de abono/paja por vía seca). Se reguló el fermentador a 55°C así como a pH 5,8. Se inhibió la metanogénesis mediante 0,1340 g de BES (2-bromoetanosulfonato). Al cabo de 400 horas, las concentraciones de AGV cortos obtenidos en la primera etapa o presentes al comienzo de la fermentación eran de 2,2 g/l de ácido acético, 0,7 g/l de ácido propiónico y 1 g/l de ácido butírico.

Se sometió el mosto de fermentación tras la filtración a la fermentación mediante *Megasphaera* mediante adición al remanente de la fermentación anterior tras transvase. Al comienzo de la fermentación, las concentraciones eran de 3 g/l de acético, 3,5 g/l de butírico, 0,2 g/l de valérico y 2,4 g/l de caproico. Al cabo de 120 horas, la cantidad total de ácidos grasos recuperada, con respecto al volumen de fermentador y de extractor, era de 18 g/l entre ellos 1,2 de acético, 8 g/l de butírico, 0,8 g/l de valérico y 8 g/l de caproico. El consumo de glucosa fue de 19,5 g/l y el de ácido acético de 1,8 g/l. Se obtuvo de nuevo una elongación de los ácidos cortos presentes inicialmente u obtenidos en la etapa a) principalmente hacia el butírico y el caproico, con un rendimiento másico global de 18 g/l con respecto a 19,5 g/l de glucosa más 9,1 g/l de AGV iniciales, es decir el 63%.

La elución a partir de las resinas permitió extraer una mezcla que comprendía el 81% de ácido caproico. Por tanto, esta composición obtenida es muy interesante para poner en práctica la electrolisis de Kolbe.

Etapa c)

Ejemplo 6

Se montó una célula de electrolisis de tipo filtro-prensa. Está compuesta por dos placas de grafito mecanizadas para permitir el acceso de la disolución de reactivo a los electrodos. Se colocaron dos electrodos de platino (de 25 cm³) sobre cada placa de grafito.

Se colocaron 80 ml de disolución de ácido caproico a 1 mol.L⁻¹ en NaOH en un tubo graduado que presentaba una salida y una entrada, después se sometieron a la electrolisis. Estos aparatos permiten medir las cantidades de disolución que debe añadirse para mantener la concentración a un nivel constante, al tiempo que se mide la tensión y la intensidad de corriente y la cantidad de productos obtenidos que están en el sobrenadante en la parte superior de la disolución.

Los productos detectados son los siguientes:

- el 90% de decano,
- el 9% de caproato de pentilo, y
- algunos productos procedentes de impurezas presentes en los reactivos utilizados.

El rendimiento másico global es casi del 100% del rendimiento teórico y el consumo eléctrico fue de 1,75 kWh/litro de producto, lo cual representa aproximadamente el 15% del valor energético del carburante obtenido.

Ejemplo 7

Se realizó el mismo ensayo con una disolución que comprendía el 75% de ácido caproico y el 25% de ácido valérico. Los productos detectados fueron casi únicamente alcanos de 8 átomos de carbono. El consumo eléctrico fue de 2,5 kWh/litro de producto, lo cual representa aproximadamente el 22% del valor energético del carburante obtenido.

Ejemplo 8

Se realizó el mismo ensayo con una disolución que comprendía el 50% de ácido caproico, el 20% de ácido valérico, el 20% de ácido isovalérico, el 10% de ácido butírico (mosto sintético representativo del mosto que puede obtenerse fácilmente mediante fermentación mediante *Megasphaera*). Los productos obtenidos fueron en más del 90% alcanos de 8 átomos de carbono y más (octano, nonano, decano). El consumo eléctrico fue de 2,1 kWh/litro de producto, lo cual representa aproximadamente el 18% del valor energético del carburante obtenido.

Ejemplo 9

Se realizó el mismo ensayo con una disolución que comprendía el 70% de ácido caproico, el 20% de ácido valérico,

el 5% de ácido isovalérico y el 5% de ácido butírico (mosto sintético). Los productos obtenidos fueron casi únicamente alcanos de 8 átomos de carbono y más: octano al 6%, nonano y metil-octano al 29%, decano al 65%. El consumo eléctrico fue de 1,7 kWh/litro de producto, lo cual representa aproximadamente el 15% del valor energético del carburante obtenido.

5

De manera inesperada con respecto al estado de la técnica, estos ensayos muestran que el procedimiento según la invención permite obtener una proporción muy grande de alcanos de 8 átomos de carbono y más utilizables como carburantes mezclados con gasolina, queroseno o gasóleo o como combustibles. El procedimiento es además relativamente sencillo, con rendimientos máxicos elevados (hacen falta aproximadamente 5 toneladas de biomasa seca para una tonelada de hidrocarburos, lo cual está apenas por debajo del rendimiento teórico) y un bajo consumo de energía eléctrica, permitiendo por tanto una explotación económicamente viable y muy interesante.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción de hidrocarburos, caracterizado por que comprende por lo menos la puesta en práctica de las siguientes etapas:
- a) fermentar de forma anaerobia una materia prima fermentable para obtener ácidos grasos volátiles,
 - b) elongar los ácidos grasos volátiles obtenidos en la etapa a) mediante fermentación con una o varias bacterias del género *Megasphaera*, y extracción de los ácidos grasos obtenidos a partir del mosto de fermentación, siendo los ácidos grasos obtenidos en esta etapa principalmente ácidos grasos con una cadena de por lo menos 5 átomos de carbono,
 - c) obtener hidrocarburos sometiendo los ácidos grasos obtenidos en la etapa b) a una electrolisis de Kolbe.
- 10
- 15 2. Procedimiento de producción de hidrocarburos según la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa b) se realiza mediante fermentación con la bacteria *Megasphaera elsdenii*.
- 20 3. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa b) se realiza con un pH comprendido entre 5,5 y 6,5.
- 25 4. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa b) se realiza con un potencial de oxidorreducción comprendido entre -500 y -600 mV.
- 30 5. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa b) de fermentación de los ácidos grasos volátiles con una o varias bacterias del género *Megasphaera* se realiza bajo manto o con burbujeo de metano, o bajo manto o con burbujeo de biogás o bajo manto o con burbujeo de una mezcla de metano, gas carbónico e hidrógeno en proporciones variables, o en presencia de un aditivo inhibidor de la coenzima M reductasa en el líquido de fermentación.
- 35 6. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa b) se realiza en presencia de etanol.
7. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los ácidos grasos obtenidos en la etapa b) son principalmente ácidos grasos con una cadena de 6 a 8 átomos de carbono.
- 40 8. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los ácidos grasos obtenidos en la etapa b) son:
- por lo menos en el 50% ácidos grasos con una cadena de 6 átomos de carbono, y
 - por lo menos en el 90% ácidos grasos con una cadena de por lo menos 5 átomos de carbono.
- 45 9. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los hidrocarburos obtenidos en la etapa c) son principalmente alcanos con una cadena de por lo menos 8 átomos de carbono.
- 50 10. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los hidrocarburos obtenidos en la etapa c) son principalmente alcanos con una cadena de 8 a 14 átomos de carbono.
- 55 11. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las etapas a) y b) se realizan en conjunto en una misma y única etapa.
12. Procedimiento de producción de hidrocarburos según la reivindicación 11, caracterizado por que las etapas a) y b) se realizan en conjunto poniendo la materia prima fermentable en cultivo conjunto con un microorganismo que puede hidrolizar la celulosa y una o varias bacterias del género *Megasphaera*.
- 60 13. Procedimiento de producción de hidrocarburos según la reivindicación 11, caracterizado por que las etapas a) y b) se realizan en conjunto con combinaciones de bacterias reforzadas con respecto a una bacteria del género *Megasphaera*.
- 65 14. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los ácidos grasos volátiles alargados obtenidos en la etapa b) se extraen a partir del mosto de fermentación de manera continua.
15. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por

que los ácidos grasos cortos que permanecen en el mosto de fermentación en la etapa b) tras la extracción de los ácidos grasos alargados se reutilizan en las etapas a) o b) o bien se utilizan para producir alquenos mediante la variante de Hoefer-Moest de la electrolisis de Kolbe.

5 16. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los ácidos grasos volátiles alargados obtenidos en la etapa b) se extraen a partir del mosto de fermentación con un agente de extracción y/o un disolvente.

10 17. Procedimiento de producción de hidrocarburos según la reivindicación 16, caracterizado por que el agente de extracción se elige de entre los compuestos organofosforados y las aminas terciarias o cuaternarias grasas, y el disolvente se elige de entre alcoholes, ésteres, alcanos y mezclas de hidrocarburos.

15 18. Procedimiento de producción de hidrocarburos según la reivindicación 16 o 17, caracterizado por que el agente de extracción y el disolvente se utilizan en el interior de un fermentador bifásico.

19. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los ácidos grasos volátiles alargados obtenidos en la etapa b) se extraen con un contactor de membrana con membrana hidrófoba.

20 20. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una etapa d) de purificación de los hidrocarburos obtenidos en la etapa c).

25 21. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las materias primas fermentables se tratan previamente antes de la etapa a) mediante un ácido, una base, un disolvente, un procedimiento físico o enzimas.

30 22. Procedimiento de producción de hidrocarburos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las materias primas fermentables se eligen de entre los subproductos de las plantas de azúcar o de almidón, los azúcares obtenidos mediante hidrólisis de biomasa de origen terrestre eventualmente precedida de una deslignificación, y los azúcares obtenidos mediante hidrólisis de biomasa de origen acuático, efluentes o residuos industriales, urbanos, agrícolas o de ganadería.