



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 292 312**

② Número de solicitud: 200502314

⑤ Int. Cl.:

C12P 3/00 (2006.01)

C12P 5/02 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **23.09.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2008**

Fecha de la concesión: **14.01.2009**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2009**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

⑰ Titular/es: **Universidad de León**
Avda. de la Facultad, nº 25
Edificio Rectorado
24071 León, ES

⑱ Inventor/es: **Gómez Barrios, Xiomar;**
Cuetos Revuelta, María José y
Morán Palao, Antonio

⑳ Agente: **Ungría López, Javier**

⑳ Título: **Un procedimiento para la obtención de hidrógeno y metano a partir de biorresiduos.**

㉑ Resumen:

Un procedimiento para la obtención de hidrógeno y metano a partir de biorresiduos, que comprende una primera etapa que comprende someter, en un primer reactor, una suspensión acuosa de biorresiduos triturados hasta un tamaño de partícula inferior a 5 mm, a hidrólisis a un pH entre 5 y 6, en presencia de microorganismos facultativos capaces de generar hidrógeno libre a partir de los biorresiduos, inyectándose de forma intermitente aire en la suspensión en volúmenes suficientes para mantener el potencial de óxido-reducción en unidades negativas no inferiores a 450 mV, y obteniéndose una suspensión fermentada que comprende ácidos orgánicos volátiles, hidrógeno y dióxido de carbono que se retiran; y una segunda etapa que comprende introducir la suspensión fermentada en un segundo reactor, tratar la suspensión fermentada para convertir los ácidos orgánicos volátiles en metano mediante la acción de cultivos metanogénicos, obteniéndose dióxido de carbono y metano que se retiran, y un residuo sólido que se extrae del segundo reactor.

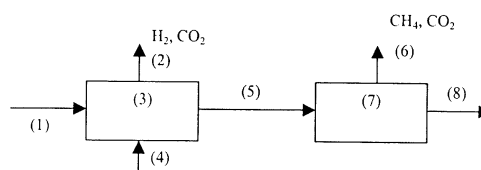


Figura única

ES 2 292 312 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Un procedimiento para la obtención de hidrógeno y metano a partir de biorresiduos.

5 **Campo técnico de la invención**

La presente invención se encuadra en el campo de los métodos de tratamiento de biorresiduos que sirven para obtener gases, tales como hidrógeno y metano, así como sólidos descontaminados.

10 **Estado de la técnica anterior a la invención**

Los procesos biológicos conocidos para la producción de hidrógeno por vía fermentativa se fundamentan principalmente en la presencia de una enzima productora de hidrógeno. Se cree que la cantidad o la actividad inherente a ésta enzima limita la producción en el proceso global. Dado que la actividad catalítica de las distintas enzimas difiere enormemente, no hay evidencia aún para relacionar la concentración presente de la enzima y la producción de hidrógeno. Es más, en muchos procesos biológicos la actividad catalítica potencial de la enzima supera con creces a la cantidad de hidrógeno producido. La enzima productora de hidrógeno cataliza la reacción química: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. En el caso de la producción de hidrógeno, el proceso es muy similar al ya conocido de digestión anaerobia. Las bacterias fermentativas productoras de hidrógeno pueden ser cultivadas como cultivos puros o cultivos mixtos y se pueden obtener a partir del inóculo proveniente de sistemas de digestión anaerobia, del compost o del suelo.

La mayoría de la producción microbiológica de H_2 se deriva del metabolismo anaerobio del piruvato formado durante el catabolismo de varios sustratos. En los sistemas biológicos, el piruvato generado por glicólisis es utilizado en ausencia de oxígeno para producir acetil-CoA, del cual se genera ATP y dependiendo de la ruta: formiato o ferredoxina reducida (Fd(red)), a partir de la cual se genera H_2 . Las bacterias entéricas generan H_2 a partir de formiato y los anaerobios estrictos lo hacen a partir de Fd(red). En teoría se podría producir 12 moles de H_2 por cada molécula de glucosa metabolizada. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico el máximo rendimiento posible es de 4 moles de H_2 por cada mol de glucosa. En realidad estos rendimientos no son posibles dado que imposibilitaría la producción de biomasa celular. La fermentación anaerobia o fermentación oscura, como también se le conoce al proceso de producción de hidrógeno por vía anaerobia, permite conseguir rendimientos cercanos a 2-3 moles de H_2 por mol de glucosa (Hallenbeck PC, Benemann JR (2002). *Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. Int J Hydrogen Energy*; 27(11-12):1185-93.).

El proceso anaerobio convencional puede ser dividido en dos etapas: acidificación y producción de metano. Cada etapa se lleva a cabo por un número de microorganismos diferentes a través de interacciones sintróficas. La acidificación produce hidrógeno como subproducto, el cual a su vez es utilizado como donante de electrones por muchos metanógenos en la segunda etapa del proceso. Sin embargo, el hidrógeno en sí mismo tiene un alto valor comercial. Puede ser económicamente interesante extraer el hidrógeno producido en la primera etapa del proceso y dejar los sub-productos generados en la primera etapa (ácidos grasos volátiles) para ser convertidos a metano en una etapa subsiguiente.

El hidrógeno también puede ser producido por un gran número de procesos que incluyen la electrólisis del agua, el reformado termocatalítico y los procesos biológicos. Los procesos de producción de hidrógeno por vía biológica son recientes y abren un nuevo campo de desarrollo tecnológico (Levin, D.; Pitt, L.; Love, M. (2004). *Biohydrogen production; prospects and limitations to practical application. International Journal of Hydrogen Energy*; 29 p.173-185). Entre los procesos de producción de hidrógeno por vía biológica se encuentra la biofotólisis directa o indirecta, la foto-fermentación, la producción a partir de la reacción de water-shift por vía biológica además de la fermentación oscura. Entre todos estos procesos, es éste último el que actualmente presenta las mayores posibilidades de desarrollo, dado que los rendimientos conseguidos hasta el momento son muy superiores a cualquiera de los procesos anteriores. Bajo condiciones mesofílicas los rendimientos reportados por distintos autores varían entre 20 y 120 mmol H_2 /(lxh) (Moran M, Shapiro H. *Fundamentals of engineering thermodynamics*, 3rd ed. New York: Wiley, 1996.; Jouanneau, Y.; Lebecque, S.; Vignais, P.M. (1984). Ammonia and light effect on nitrogenase activity in nitrogen-limited continuous cultures of *Rhodospseudomonas capsulata*: role of glutamate synthetase. *Arch Microbiol*, 119 p. 326-31; Ueno, Y.; Otauka, S.; Morimoto, M. (1996). Hydrogen production from industrial wastewater by anaerobic microflora in chemostat culture. *J Ferment Bioeng*, 82 p.194-7.).

La ventaja adicional que presenta el proceso es que no depende de fuentes de luz externa y por lo tanto no se requiere que el licor en el que están presentes los microorganismos sea transparente (Vijayaraghavan, K.; Amin Mohd Soom, M. (2004). Trends in biological hydrogen production- a review. *International Journal of Hydrogen Energy*), además en el caso de cultivos mixtos los microorganismos presentes en el mismo sustrato no interfieren con la biomasa activa, lo que hace que ésta técnica sea ideal para el tratamiento de biomasa residual.

Por otra parte se han descrito diversas tecnologías para la producción de hidrógeno por vía anaerobia fermentativa en documentos de patente. Algunos de estos documentos se centran en la tecnología del digestor (US 2005009159-A1, CZ15266U) y otros se refieren a la configuración del proceso o a los microorganismos utilizados en él (US2005009159-A1, JP2001149983-A; JP57174092-A y JP90005394-B; JP5096294-A y JP2511336-B2; CN 1522805-A; JP2002272491-A).

Si bien las tecnologías del estado de la técnica han supuesto un progreso continuado en la producción de hidrógeno a partir de biorresiduos, era deseable poder disponer de un procedimiento biológico alternativo para la producción de hidrógeno a partir de biorresiduos que combinara una simplicidad de ejecución con rendimientos aceptables.

5 Descripción de la invención

Es un objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento biológico alternativo para la producción de hidrógeno a partir de biorresiduos que combine una simplicidad de ejecución con rendimientos aceptables.

10 Es otro objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento del tipo antes mencionado que a la vez permita la obtención de metano a partir de los biorresiduos.

Es todavía otro objeto de la presente invención poner a disposición un procedimiento que además permita la obtención de un subproducto sólido de reducido impacto medioambiental que puede aplicarse como abono o material de enmienda orgánica, a suelos, tales como por ejemplo suelos agrícolas, suelos de jardines, etc. y, en general, suelos en los que crece vegetación.

La presente invención permite alcanzar los objetivos antes enumerados mediante un procedimiento para la obtención de hidrógeno y metano a partir de biorresiduos, que comprende una primera etapa en la que los biorresiduos se someten a hidrólisis en la que se generan ácidos orgánicos volátiles y una segunda etapa en la que se genera metano a partir de los ácidos orgánicos volátiles, cuyo procedimiento comprende, en la primera etapa la alimentación al sistema de una suspensión acuosa de biorresiduos triturados hasta un tamaño de partícula inferior a 5 mm, con una concentración de sólidos de 5 a 10% en peso preferentemente, que se somete a un proceso de hidrólisis en un primer reactor, manteniendo el pH entre 5 y 6, en presencia de microorganismos facultativos capaces de producir hidrógeno y obtenidos por ejemplo a partir de sistemas de digestión metanogénicos, y a su vez de forma intermitente se inyecta aire en la suspensión acuosa de biorresiduos en volúmenes suficientes para mantener el potencial de óxido-reducción entre 0 y -450 mV, preferentemente entre -250 y -350 mV. De esta manera se obtiene hidrógeno, dióxido de carbono y una suspensión fermentada que comprende ácidos orgánicos volátiles. El hidrógeno y dióxido de carbono que se han generado se retiran del reactor. Preferentemente, la primera etapa se realiza durante un tiempo de retención hidráulica menor que 5 días.

En la segunda etapa del procedimiento, se introduce la suspensión fermentada obtenida en la primera etapa en un segundo reactor, en el que la suspensión fermentada se trata para convertir al menos parte y preferentemente la mayor parte de los ácidos orgánicos volátiles presentes en metano, mediante la acción de cultivos metanogénicos, obteniéndose dióxido de carbono, metano y un residuo sólido, después de lo que se retira el metano del segundo reactor, y se extrae el residuo sólido del segundo reactor. Preferentemente, la segunda etapa se realiza durante un tiempo de retención hidráulica entre 8 y 17 días.

El término “microorganismos facultativos” tiene el significado comúnmente conocido, es decir, se trata de microorganismos o de cultivos de microorganismos mixtos que comprenden microorganismos de digestión aerobia y microorganismos de digestión anaerobia, que, en dependencia del medio en el que se encuentren, presentan actividad metabólica tanto en presencia de oxígeno (respiración) como en ausencia de oxígeno (fermentación). Tales microorganismos y cultivos de microorganismos son en sí conocidos y están presentes, por ejemplo, en sistemas de digestión anaerobia o aerobia. Microorganismos de este tipo capaces de generar hidrógeno a partir de los biorresiduos son, por ejemplo, microorganismos de la especie principal *Enterobacter aerogenes*, si bien preferentemente se emplean consorcios de microorganismos. Tales consorcios pueden estar comprendidos, por ejemplo, combinaciones de dos o más microorganismos de las especies

Enterobacter aerogenes

50 *E. cloacae*

Clostridium butyricum

55 *C. pasteurianum*

Desulfovibrio vulgaris

Magashaera elsdenii

60 *Citrobacter intermedius*

Escherichia coli.

El mantenimiento del potencial de óxido-reducción se realiza preferentemente efectuando mediciones del potencial continuas o periódicas en el primer reactor e inyectándose aire las mediciones dan valores umbral cercanos a los límites superior e inferior más arriba definidos. Convenientemente, cuando la primera etapa del procedimiento es continua, las mediciones se efectúan continuamente o en intervalos cortos, mientras que, cuando la primera etapa es discontinua, las mediciones se efectúan al menos una vez al día.

ES 2 292 312 B1

Para efectuar las mediciones de potencial de óxido-reducción en el primera reactor, pueden emplearse sondas en sí convencionales, como por ejemplo los analizadores ORP comercializadas por Hanna Instruments, Honeywell, Chemtrol, Corning Electrochemistry, Schott Instruments, ABB, etc.

5 De acuerdo con la invención, en la primera etapa de hidrólisis se realiza básicamente la conversión de los compuestos complejos a ácidos de número par de carbonos (C₂, C₄ y C₆) principalmente. Principalmente los ácidos orgánicos obtenidos son ácido acético, ácido butírico y ácido caproico. El gas producido es una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono resultantes de éste proceso de rotura de las moléculas complejas.

10 Los productos líquidos generados en la primera etapa son transformados en la segunda etapa en metano y dióxido de carbono y como subproducto se obtiene un biosólido con condiciones aptas para ser aplicado al suelo.

15 Convenientemente, los biorresiduos se higienizan antes de suspenderlos en agua mediante un pre-tratamiento químico y/o térmico para conseguir las características del subproducto sólido finalmente obtenido que permitan la aplicación a suelos.

20 El procedimiento de la presente invención puede realizarse, en dependencia de las necesidades de los cultivos de microorganismos facultativos que se emplean, en condiciones termofílicas, por ejemplo a temperaturas entre 50 y 60°C, o en condiciones mesofílicas, por ejemplo a temperaturas entre 30 y 40°C.

En una realización de la invención, se realiza una inyección de aire a la suspensión de biorresiduos cada 6 a 24 horas hasta conseguir el potencial deseado, es decir, un potencial de óxido-reducción en unidades negativas no inferiores a 450 mV.

25 **Breve descripción de la figura**

A continuación, se describirá una realización del procedimiento de la invención sobre la base de una figura que forma parte integrante de la presente memoria descriptiva y en la que aparecen referencias numéricas que identifican los siguientes elementos:

- 30 1 Corriente de alimentación de suspensión de biorresiduos al sistema
- 2 Biogás producido de la hidrólisis y acidificación
- 35 3 Reactor de hidrólisis mixta
- 4 Corriente de inyección de aire al sistema
- 5 Efluente ácido de la primera etapa
- 40 6 Biogás producido en la etapa metanogénica
- 7 Reactor metanogénico
- 45 8 Sólido estabilizado

Descripción de un ejemplo de realización de la invención

50 Como sistema de producción de hidrógeno se utilizó un reactor 3 de una capacidad de un litro al que se le adicionó un inóculo de un cultivo activo mixto, proveniente de sistemas de digestión metanogénicos que comprendía, entre otros, microorganismos de las especies *Enterobacter aerogenes* y *E. cloacae* a una temperatura de 34°C.

55 Se estableció un tiempo de retención hidráulica del sistema de 3 días. Se alimentó al reactor 3 una suspensión acuosa de biorresiduos 1 en forma de pasta conformada por la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos previamente triturados y preparados con una concentración de sólidos totales del 7% y con una proporción de sólidos volátiles a totales del 92%. Junto con la alimentación al sistema se realizó una inyección de una corriente de aire 4 hasta conseguir un potencial de óxido-reducción de -350 mV medido por con una sonda ORP de Hanna Instruments. Se realizó una medición del potencial de óxido-reducción cada 24 horas inyectándose aire con cada medición hasta ajustar potencial a -350 mV. En ésta etapa la producción de biogás (H₂ y CO₂) referenciado con el número 2, fue de 2,6 litros de gas/l reactor con una composición en H₂ media del 27%. La concentración de los ácidos grasos volátiles principales en la primera etapa era: 1.060 mg/l de acético; 1.013 mg/l de butírico; 3.437 mg/l de caproico. El efluente consistente en una suspensión fermentada 5 proveniente de la primera etapa se utilizó para alimentar al reactor 7 de la segunda etapa que es una etapa metanogénica con un volumen de 4,5 l y un tiempo de retención hidráulica de 15 días. La producción de biogás 6 que comprendía metano y dióxido de carbono en ésta etapa es de 1,5 l gas/l reactor con una composición media en metano del 60%. La destrucción de sólidos volátiles conseguida por el sistema era del 72%.

65

ES 2 292 312 B1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de hidrógeno y metano a partir de biorresiduos, que comprende una primera etapa en la que los biorresiduos se someten a hidrólisis en la que se generan ácidos orgánicos volátiles y una segunda etapa en la que se genera metano a partir de los ácidos orgánicos volátiles, **caracterizado** porque
- los biorresiduos son biorresiduos triturados hasta un tamaño de partícula inferior a 5 mm;
- la primera etapa comprende
- someter, en un primer reactor, una suspensión acuosa de biorresiduos triturados, a un proceso de hidrólisis, manteniendo el pH entre 5 y 6, en presencia de microorganismos facultativos capaces de generar hidrógeno libre a partir de dichos biorresiduos;
- intermitentemente inyectar aire en la suspensión acuosa de biorresiduos en volúmenes suficientes para mantener el potencial de óxido-reducción entre 0 y -450 mV, preferentemente entre -250 y -350 mV, obteniéndose una suspensión fermentada que comprende ácidos orgánicos volátiles;
- retirar el hidrógeno y dióxido de carbono generado;
- y la segunda etapa comprende
- introducir la suspensión fermentada generada en la primera etapa en un segundo reactor,
- tratar la suspensión fermentada para convertir al menos parte de los ácidos orgánicos volátiles presentes en metano mediante la acción de cultivos metanogénicos, obteniéndose dióxido de carbono, metano y un residuo sólido;
- retirar el metano del segundo reactor y extraer el residuo sólido del segundo reactor.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la suspensión acuosa de biorresiduos sometida a hidrólisis en la primera etapa tiene una concentración de sólidos de 5 a 10% en peso.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque en la primera etapa se convierten compuestos orgánicos complejos presentes en la suspensión de biorresiduos en ácidos orgánicos con un número par de átomos de carbono.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la primera etapa se realiza durante un tiempo de retención hidráulica menor que 5 días.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la segunda etapa se realiza durante un tiempo de retención hidráulica entre 8 y 17 días.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se realiza en condiciones termofílicas.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 60°C.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se realiza en condiciones mesofílicas.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 30 y 40°C.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se realiza una inyección de aire a la suspensión de biorresiduos cada 6 a 24 horas hasta conseguir el potencial de óxido-reducción en unidades negativas no inferiores a 450 mV.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los microorganismos facultativos son cultivos mixtos que comprenden microorganismos de digestión aerobia y microorganismos de digestión anaerobia.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los microorganismos facultativos comprenden microorganismos seleccionados entre microorganismos de las especies *Enterobacter aerogenes*, *E. cloacae*, *Clostridium butyricum*, *C. pasteurianum*, *Desulfovibrio vulgaris*, *Magashaera elsdenii*, *Citrobacter intermedius*, *Escherichia coli* y mezclas de los mismos.

ES 2 292 312 B1

13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los biorresiduos han sido higienizados antes de su puesta en suspensión, mediante un tratamiento de higienización seleccionado entre tratamientos de higienización térmicos, tratamientos de higienización químicos y combinaciones de los mismos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

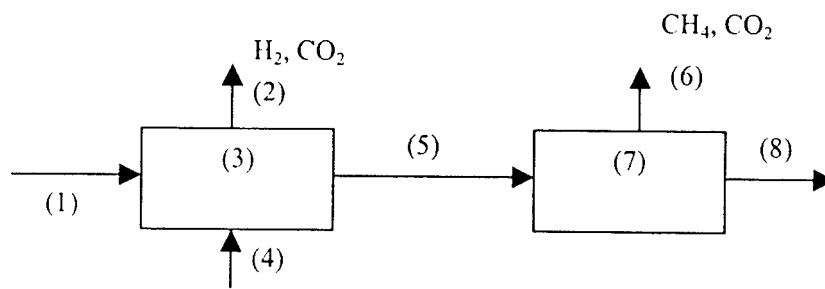


Figura única



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 292 312

② Nº de solicitud: 200502314

③ Fecha de presentación de la solicitud: 23.09.2005

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C12P 3/00** (2006.01)
C12P 5/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2005077845 A1 (SAPPORO BREWERIES; MITANI YUTAKA; NISHIO NAOMICHI) 25.08.2005, párrafos [0009],[0012],[0020-0021],[0036-0039].	1-13
A	JP 7031998 A (EBARA RES CO LTD; EBARA CORP) 03.02.1995, resumen. [en línea] [recuperado el 01.02.2008]. Recuperado de EPO WPI Database. DW: 199515 nº acceso: 1995-109776.	1-13
A	WO 2004062808 A1 (FRACTIVATOR OY; PALM CARL-OLOF) 29.07.2004, página 1, líneas 4-7; reivindicación 3.	1-13

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
04.02.2008

Examinador
E. Usero Sánchez

Página
1/1