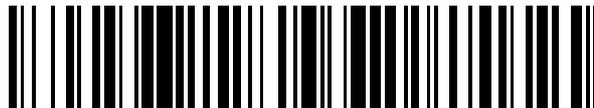


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 979**

21 Número de solicitud: 201930046

51 Int. Cl.:

C12P 7/08 (2006.01)

C12P 7/06 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.01.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.07.2020

71 Solicitantes:

**ABENGOA BIOENERGÍA NUEVAS
TECNOLOGÍAS, S.A. (100.0%)
C/ ENERGÍA SOLAR, 1 CAMPUS PALMAS ALTAS
41014 SEVILLA ES**

72 Inventor/es:

**VICENTE GARCÍA, Ana Isabel;
MONTEJO MÉNDEZ, Cristina;
RAMOS GARCÉS, Vanesa y
GARCÍA DE BUSTOS, Antonio José**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA EL PRETRATAMIENTO DE BIORRESIDUOS**

57 Resumen:

Procedimiento para el pretratamiento de biorresiduos. La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de biorresiduos que contienen materia orgánica a fin de prepararlos para etapas posteriores (como hidrólisis enzimática y fermentación) en la producción de etanol, estando dicho procedimiento basado en un tratamiento de los biorresiduos con una disolución ácida hasta alcanzar un pH de entre 0,5 y 2 y calentar a temperatura entre 60°C y 120°C mediante un calentamiento indirecto.

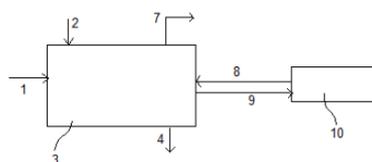


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el pretratamiento de biorresiduos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de
biorresiduos que contienen materia orgánica a fin de prepararlos para etapas
posteriores (como son la hidrólisis enzimática y la fermentación) en la producción de
biocombustible, tal como etanol. Por tanto, la presente invención se encuadra dentro
10 del sector de los biocombustibles, en particular, dentro de los procesos de producción
de etanol.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15 Los residuos sólidos urbanos, en adelante biorresiduos, son corrientes heterogéneas
formadas mayoritariamente por compuestos orgánicos (restos de alimentos
principalmente), celulosas y, en menor medida, por plásticos, metales e inertes
(piedras, vidrios,...).

20 La celulosa y hemicelulosa que forman parte del biorresiduo no son accesibles
directamente a las enzimas, por lo que se necesita de un pretratamiento para
aumentar la accesibilidad de las mismas. Además, dada la naturaleza de esta materia
prima, el biorresiduo contiene una gran carga microbiana inherente por lo que debe ser
tratado de manera adecuada y segura, evitando la descomposición de la materia
25 orgánica en productos no deseables. En concreto, los microorganismos presentes en
el biorresiduo lo degradan mediante el consumo de azúcares, generando otros
compuestos (como ácidos orgánicos) alternativos al etanol. Para evitar esta pérdida
potencial de azúcares, el biorresiduo debe ser adecuado antes de llegar a las etapas
de producción de etanol. Esta adecuación o pretratamiento consiste en sanitizarlo,
reduciendo significativamente el número de microorganismos hasta un nivel seguro.

30 El pretratamiento tiene por tanto dos objetivos principales: i) controlar eficazmente la
proliferación de los microorganismos (contaminación) en etapas posteriores del
proceso, principalmente en la hidrólisis enzimática y la fermentación y ii) incrementar la
accesibilidad de las enzimas en las estructuras celulósicas. Con ello se pretende
35 maximizar los rendimientos de producción de etanol, fijando las condiciones óptimas
que mejor rentabilicen el proceso global.

En general, el tratamiento que puede darse a este tipo de materiales como el biorresiduo puede enfocarse desde dos puntos de vista: bien considerando los procesos que actualmente se llevan a cabo para sanitizar este tipo de residuos (véase, por ejemplo, US20120171732A1 y US2011/0011544 A1) , bien aplicando los

5 pretratamientos desarrollados para producir biocombustibles de segunda generación a partir de biomasa (paja, rastrojos,...). En este sentido, actualmente existen diferentes tecnologías para pretratar la biomasa con el objeto de romper las estructuras lignocelulósicas, facilitando el acceso a las enzimas y consecuentemente los rendimientos de las etapas posteriores de producción de etanol. Así, por ejemplo, el

10 documento US2011/0250646 A1 describe pretratamientos que implican adición de amonio seguidos de un tratamiento con vapor directo a presión. Por otra parte, el documento US2011/0011544 A1 describe un pretratamiento específico para residuos sólidos urbanos, basado en un tratamiento con solución ácida al 8% de sólidos totales, seguido de un proceso de esterilización con vapor.

15 Por otro lado, Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías actualmente dispone de una tecnología patentada basada en la producción de etanol a partir de la hidrólisis enzimática del biorresiduo seguida de una fermentación (por ejemplo ES2565555 B1). En este proceso, el tratamiento dado al biorresiduo para sanitizarlo está basado en

20 procesos de calentamiento por contacto directo de vapor saturado a temperatura entre 150-220°C (digestión), seguido de una descompresión rápida, cuyo material de entrada puede haber sido previamente tratado con agua, solución básica o ácida, para ajustar su pH antes del calentamiento. Si bien esta tecnología está validada y cumple los requisitos exigidos para la producción de etanol a partir de residuos, los inventores

25 de la presente invención han seguido explorando nuevas alternativas para el pretratamiento del biorresiduo con objeto de seguir mejorando el proceso, maximizando rendimientos y reduciendo costes.

Actualmente la materia orgánica procedente de los residuos urbanos puede tratarse

30 mediante procesos de digestión anaerobia (en ausencia de oxígeno) o procesos de compostaje (aeróbicos, en presencia de oxígeno). La primera vía tiene como fin la generación de gas rico en metano (biogás) y la segunda, la descomposición controlada de la materia biodegradable que origina un material desinfectado y estabilizado, denominado "compost", con propiedades que lo hacen idóneo para su

35 uso como abono para la tierra. En este caso particular, la descomposición de la materia incluye la degradación de azúcares presentes en la misma, por lo que no es

una alternativa para tratamientos previos a la generación de biocombustibles como el etanol.

5 La invención que aquí se presenta propone un pretratamiento para el biorresiduo que permite una reducción de costes de operación y de inversión manteniendo los rendimientos de producción de etanol.

10 Esta nueva alternativa se presenta como una técnica novedosa tanto en el marco de la producción de biocombustibles a partir de residuos urbanos como en el campo de la gestión de los mismos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15 La presente invención se refiere a un pretratamiento de biorresiduos generado a partir de los residuos sólidos urbanos con objeto de reducir su carga microbiana, evitando así problemas de contaminación y pérdidas de rendimiento en etapas posteriores del proceso de obtención de etanol a partir de dicho biorresiduo. Dichas etapas posteriores comprenden una hidrolisis enzimática y fermentación. El pretratamiento llevado a cabo en el biorresiduo facilita, asimismo, el acceso de las enzimas a los
20 azúcares del biorresiduo durante el proceso de hidrólisis enzimática.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de biorresiduos caracterizado porque comprende contactar el biorresiduo con una disolución ácida hasta alcanzar un pH en la mezcla formada por el
25 biorresiduo y la disolución ácida de entre 0,5 y 2 y calentar dicha mezcla a pH entre 0,5 y 2 a temperatura entre 60°C y 120°C mediante un calentamiento indirecto.

El procedimiento para el pretratamiento se realiza a presión atmosférica.

30 El contacto de la disolución ácida con el biorresiduo y el calentamiento indirecto puede realizarse en un único equipo mezclador (una única etapa) o bien en dos equipos de manera secuencial (dos etapas), es decir, primero se pone en contacto el biorresiduo con la disolución de ácido en un mezclador hasta alcanzar un pH en la mezcla formada por el biorresiduo y la disolución ácida de entre 0,5 y 2 y, seguidamente, se
35 calienta la mezcla formada por el biorresiduo y la solución ácida a temperaturas entre 60°C y 120 °C en un equipo de calentamiento indirecto.

El efecto de la temperatura y el pH ácido impide la supervivencia de toda o gran parte de la carga microbiana presente en el biorresiduo.

En una realización preferida la disolución ácida utilizada es ácido sulfúrico.

5

En una realización más preferida, se añade ácido sulfúrico en una cantidad de entre 0,04-0,2 kg de ácido por kg de biorresiduo en base seca, más preferiblemente 0,1 kg de ácido por kg de biorresiduo en base seca.

10 El calentamiento de forma indirecta implica que no hay contacto directo entre el fluido calefactor y el biorresiduo. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante un sistema que incluya un mezclador recubierto por una camisa por la que circule fluido caliente (aceite térmico, glicol, vapor saturado,...) que transfiera el calor a la mezcla del biorresiduo y la solución ácida, aumentando su temperatura. Adicionalmente, para
15 mejorar la efectividad de esta transferencia de calor, el fluido caliente puede circular también por el eje o conducto central del mezclador consiguiendo, de este modo, una transferencia homogénea a lo largo del mismo.

En una realización preferida, la mezcla formada por el biorresiduo y la disolución ácida
20 a pH de entre 0,5 y 2 se mantiene a la temperatura entre 60°C y 120°C durante un tiempo entre 2 minutos y 20 minutos.

El aumento de temperatura en el biorresiduo genera una reducción de la humedad del mismo que se traduce en la generación de los vapores que deben ser evacuados para
25 evitar un aumento de presión en el interior del equipo. Estos vapores pueden ser recuperados mediante condensación, enviados a un sistema de tratamiento de gases o incluso evacuados directamente a la atmósfera, en función de sus características particulares y la regulación aplicable, en materia de emisiones, en cada caso concreto.

30 El término "biorresiduo" en la presente invención se refiere a una corriente fraccionada enriquecida en material orgánico adecuado para su conversión a monosacáridos tales como, por ejemplo, glucosa y/o xilosa. El material orgánico incluye, pero no se limita a, almidón, celulosa, lignocelulosa y hemicelulosa. Los biorresiduos se caracterizan por comprender al menos un 30 % en peso, o al menos un 35 % en peso, o al menos un
35 40 % en peso, o al menos un 45 % en peso, o al menos un 50 % en peso, o al menos un 55 % en peso, o al menos un 60 % en peso, o al menos un 65 % en peso, o al

menos un 70 % en peso, o al menos un 75 % en peso, o al menos un 80 % en peso o al menos un 85 % de material orgánico (es decir, "contenido orgánico"), y sus intervalos de concentración, tales como de aproximadamente entre el 50% a aproximadamente 85 % en peso, o de aproximadamente 60% a aproximadamente 80
5 % en peso de material orgánico.

Como resultado del pretratamiento de la presente invención, se genera un biorresiduo sanitizado con una carga bacteriana mínima o nula que no interfiere en los procesos biológicos posteriores (tales como fermentación, digestión anaerobia, etc.) de
10 tratamiento del biorresiduo.

Este pretratamiento cumple con los dos objetivos mencionados anteriormente: reducción de carga microbiana hasta valores admisibles y aumento de la accesibilidad de enzimas. Tras este pretratamiento, el biorresiduo está preparado para ser
15 procesado en las siguientes etapas hasta la obtención de etanol, sin riesgos de contaminación y, por tanto, de pérdidas de rendimiento.

Este procedimiento es una alternativa más sencilla a nivel operacional que las estudiadas hasta el momento para el mismo fin (prepara el material para las etapas de
20 producción de etanol). Se trata de un procedimiento que se lleva a cabo a presión atmosférica y a menor temperatura que los procesos conocidos en el estado de la técnica para el mismo fin, con las ventajas operacionales que ello conlleva y, puesto que no se utiliza contacto directo con el vapor, el balance hídrico del proceso se ve enormemente reducido generando una menor cantidad de efluentes a tratar y
25 mejorando aún más el impacto ambiental del proceso de tratamiento de residuos urbanos. Por ejemplo, un proceso conocido es el de "steam explosion" (explosión de vapor), en el que el consumo de vapor asciende a 0,5 kg de vapor por kg de biorresiduo (b.s.) tratado. Este consumo de vapor desaparece en el caso del calentamiento indirecto, como es el caso de la presente invención.

30

También es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de biocombustible a partir de biorresiduos que comprende una etapa o procedimiento de pretratamiento como el definido en el primer aspecto de la invención.

35 Preferiblemente, el biocombustible obtenido es etanol.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10

FIG. 1: muestra un esquema de una realización preferida del sistema utilizado para llevar a cabo el procedimiento de la invención en una única etapa (tratamiento ácido y calentamiento de manera simultánea).

15

FIG. 2: muestra un esquema de otra realización preferida del sistema utilizado para llevar a cabo el procedimiento de la invención en dos etapas (tratamiento ácido seguido de calentamiento).

EJEMPLOS

20

A continuación se ilustrará la invención del pretratamiento de biorresiduos en base a las figuras presentadas y a ejemplos de realización de la invención.

En la figura 1 se muestra un equipo mezclador (3) en el que se introduce una corriente de biorresiduo (1) con una humedad en peso del $60\pm 10\%$ obtenido a partir de los residuos sólidos urbanos tras una etapa de separación, tanto de materiales reciclables (plásticos, metales, papel, cartón, vidrio, tetrabriks) como de impropios (piedras, arenas, cristales). Esta corriente de biorresiduo (1) se alimenta al mezclador (3) donde es humedecida con solución ácida (2) añadida a través de las boquillas dispuestas en dicho mezclador (3) que pulverizan el ácido sobre el biorresiduo de manera homogénea.

La disolución ácida se añade hasta alcanzar un pH en la mezcla del biorresiduo con la disolución ácida ente 0,5 y 2.

Preferiblemente se añade ácido sulfúrico de manera que se cumpla lo siguiente:

- Por un lado la dosis de ácido sulfúrico puro respecto a la cantidad de biorresiduo alimentado es de entre 0,04-0,2 g de ácido (base seca) por gramo de residuo (base seca).
- Por otro lado, la humedad de la mezcla de la disolución ácida con el biorresiduo está entre 50 y 80%, es decir, los sólidos totales en el interior del mezclador, teniendo en cuenta la humedad del propio biorresiduo, deben estar entre el 20 – 50% en peso (masa total de sólidos respecto a la masa total de biorresiduo más la solución ácida añadida). Respecto al biorresiduo a impregnar, la dosificación requerida es de 0,04 g – 0,2 g de ácido sulfúrico (peso de ácido sulfúrico puro) por gramo en base seca de biorresiduo, tal que se alcance un pH en la mezcla del biorresiduo con la disolución ácida ente 0,5 y 2.

Al mismo tiempo que la corriente de biorresiduo (1) es humedecida con solución ácida (2), se produce el calentamiento de la mezcla de forma indirecta mediante un fluido calefactor, es decir, sin contacto entre éste y el biorresiduo, de manera que se alcance la temperatura en la mezcla del biorresiduo con la disolución ácida de entre 60°C – 120°C. El efecto conjunto del pH (impregnación ácida) y el calor impide la supervivencia de toda o gran parte de la carga microbiana.

A fin de realizar el calentamiento indirecto, el mezclador (3) está recubierto entre un 40 %– 90% en su superficie exterior por una camisa o circuito calefactor por cuyo interior circula el fluido caliente, también denominado fluido calefactor o fluido térmico, (aceite térmico, glicol, vapor saturado,...) (8) que trasfiere el calor a la mezcla contenida en el mezclador (3). Adicionalmente, para mejorar la efectividad de esta transferencia de calor, el fluido térmico puede circular también por un conducto central del mezclador que tiene, a su vez, de unas palas dispuestas a lo largo del mismo para lograr la mezcla adecuada entre el biorresiduo y la disolución ácida añadida y conseguir una transferencia homogénea a lo largo de todo el equipo. Una vez que el fluido ha cedido el calor a la mezcla (fluido frío (9)), éste vuelve a calentarse externamente en un sistema térmico independiente (10) para ser introducido de nuevo en el circuito calefactor.

El biorresiduo estará en contacto con la disolución ácida a la temperatura indicada de 2 minutos a 15 minutos.

El biorresiduo tratado (4) sale del mezclador (3) caliente y sanitizado con las características requeridas para las siguientes etapas (como la hidrólisis enzimática) necesarias para la producción de etanol, aunque previamente a las siguientes etapas, 5 el biorresiduo tratado (4) puede acondicionarse adecuadamente, por ejemplo, ajustando el pH.

Los vapores generados (7) en el mezclador son condensados y enviados a la planta de tratamiento de efluentes.

10

Este sistema puede operar bien en continuo, bien en discontinuo, en función de las necesidades y características concretas de la aplicación en cuestión.

En un ejemplo particular, se parte de 100 toneladas (t) de biorresiduos (1) y 53t de disolución de ácido sulfúrico (2) y se obtienen 7 t de efluentes (7) y 146 t de 15 biorresiduo tratado (4), utilizando 11 t de fluido térmico caliente (8) (todas las cantidades indicadas se refieren a base húmeda).

En la figura 2 se presenta un esquema general del sistema utilizado para llevar a cabo 20 la invención en dos pasos. Para ello, el sistema utilizado comprende los siguientes equipos:

- un mezclador (3) que dispone de unas boquillas o inyectores que pulverizan la disolución ácida sobre el biorresiduo de manera homogénea, así como un eje central con palas dispuestas a lo largo del mismo para lograr la mezcla adecuada en del 25 biorresiduo impregnado con la disolución ácida y
- un equipo de calentamiento indirecto (6) en el que la mezcla procedente del mezclador (3) se calienta de manera indirecta entre 60 y 120°C.

El biorresiduo (1) que es introducido en el mezclador (3) es obtenido a partir de los 30 residuos sólidos urbanos tras una etapa de separación, tanto de materiales reciclables (plásticos, metales, papel, cartón, vidrio, tetrabriks) como de impropios (piedras, arenas, cristales), con una humedad del $60\pm 10\%$ en peso. En el mezclador, el residuo se mezcla o impregna con una disolución ácida (2) de ácido sulfúrico al 10% y un ratio en gramos de ácido por gramos de biorresiduo en base seca de 0,12 g/g, tal que el 35 biorresiduo alcance una concentración de sólidos del 30% en peso (70% de humedad)

y un pH de 1. Se realiza la mezcla en el mezclador (3) durante 4 min (tiempo de residencia en el mezclador (3)) obteniéndose un biorresiduo acidificado (5).

Tras el periodo de impregnación ácida de unos 4 min, se continúa con el proceso de calentamiento, durante 5 minutos más, tal que el biorresiduo alcance una temperatura homogénea de 90°C, reduciendo su humedad ligeramente. Este biorresiduo, ya sanitizado (4) (se consigue bajar de 106 UFC/g a entre 10 y 100 UFC/g), es conducido a la etapa de hidrolisis enzimática y posterior fermentación para la producción de etanol.

10

Este equipo utiliza fluido térmico (por ejemplo, aceite) a 180°C (8) para calentar el biorresiduo impregnado, de forma indirecta, transfiriendo el calor a través de las paredes del dispositivo, que trabaja en un rango de temperaturas entre 60°C y 120°C, y del eje central del mismo. Dicho eje consta de una serie de palas que favorecen el mezclado del biorresiduo y la distribución de temperatura en todo el material. El fluido térmico frío (9), una vez cedido su calor, retorna al sistema térmico independiente (10) para volver a calentarse.

15

Los vapores generados (7) en esta etapa de calentamiento son condensados y enviados a la planta de tratamiento de efluentes.

20

En un ejemplo particular, se parte de 100 toneladas (t) de biorresiduos (1) y 53t de disolución de ácido sulfúrico (2) para obtener 153 t de biorresiduo impregnado (5), tras el tratamiento térmico utilizando 11 t de fluido térmico caliente (8).y se obtienen 7 t de efluentes (7) y 146 t de biorresiduo tratado (7) (todas las cantidades indicadas se refieren a base húmeda).

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el pretratamiento de biorresiduos caracterizado porque comprende contactar el biorresiduo con una disolución ácida hasta alcanzar un pH en la mezcla formada por el biorresiduo y la disolución ácida de entre 0,5 y 2 y calentar dicha mezcla a pH entre 0,5 y 2 a temperatura entre 60°C y 120°C mediante un calentamiento indirecto.
5
2. Procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque tanto contacto del biorresiduo con la disolución ácida como el calentamiento indirecto se realizan en un mezclador (3).
10
3. Procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque el contacto del biorresiduo con la disolución ácida y el calentamiento indirecto se realizan secuencialmente en dos etapas: en primer lugar se contacta el biorresiduo con la disolución ácida en un mezclador hasta alcanzar un pH en la mezcla formada por el biorresiduo y la disolución ácida de entre 0,5 y 2 y a continuación se realiza el calentamiento indirecto de dicha mezcla en un equipo de calentamiento indirecto (6).
15
20
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la mezcla formada por el biorresiduo y la disolución ácida a pH de entre 0,5 y 2 se mantiene a la temperatura entre 60°C y 120°C durante un tiempo entre 2 minutos y 20 minutos.
25
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la disolución ácida es ácido sulfúrico.
6. Procedimiento según reivindicación 5 caracterizado porque se añade ácido sulfúrico en una cantidad de entre 0,04-0,2 kg de ácido por kg de biorresiduo en base seca.
30
7. Procedimiento para la obtención de biocombustible a partir de biorresiduos que comprende un procedimiento de pretratamiento como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
35

8. Procedimiento según reivindicación 7 donde el biocombustible es etanol.

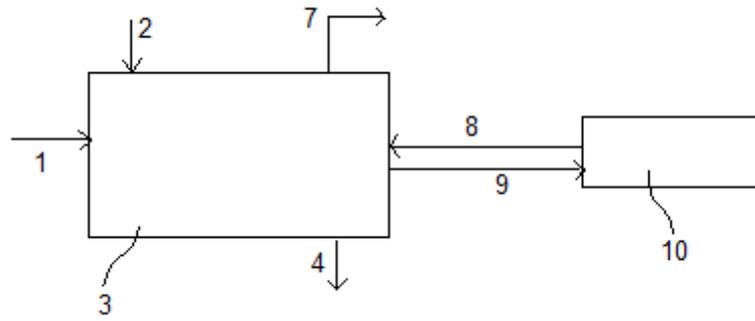


FIG. 1

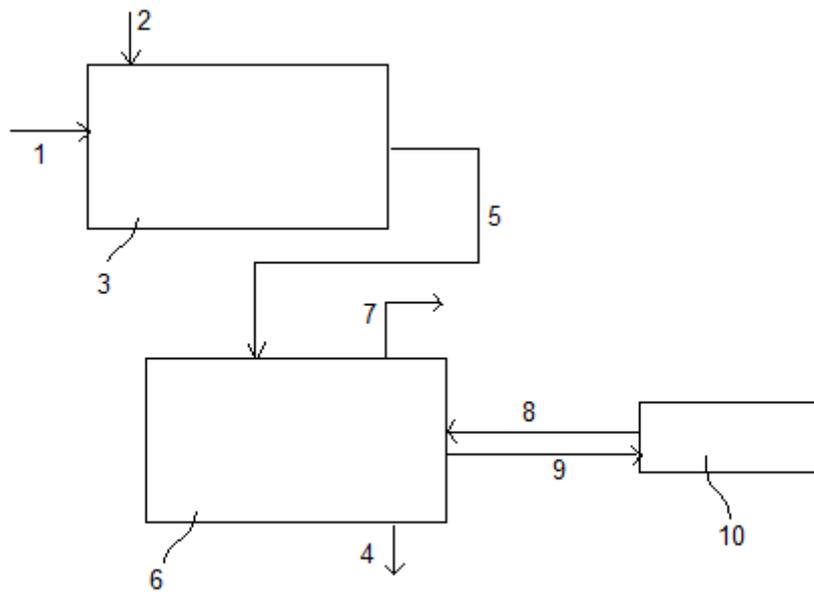


FIG. 2



- ②1 N.º solicitud: 201930046
②2 Fecha de presentación de la solicitud: 22.01.2019
③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤1 Int. Cl.: **C12P7/08** (2006.01)
C12P7/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 102465152 A (GUIBIN LIU et al.) 23/05/2012	1-8
A	JP 2009153442 A (KIRIN HOLDINGS CO LTD) 16/07/2009	1-8

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
13.03.2019

Examinador
I. Abad Gurumeta

Página
1/2

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

C12P

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

EPODOC, INVENES, ESPACENET, INTERNET, NPL, WPIAP, WPI, BASES DE DATOS LÓGICAS DE PATENTES PATENW