

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 102**

51 Int. Cl.:

**C12P 5/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2007 PCT/NL2007/050492**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2008 WO08044929**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2007 E 07834630 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 2079843**

54 Título: **Procedimiento para la producción de biogás**

30 Prioridad:

**10.10.2006 EP 06076862**

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

**14.04.2021**

73 Titular/es:

**STICHTING WAGENINGEN RESEARCH (100.0%)  
Droevendaalsesteeg 4  
6708 PB Wageningen, NL**

72 Inventor/es:

**VAN GROENESTIJN, JOHANNES WOUTERUS y  
BOS, GIJSBERT MAURITS**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 819 102 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 para la producción de biogás

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de biogás a partir de biomasa, en particular a partir de biomasa que contiene lignocelulosa.

5 Las energías renovables combustibles están desempeñando un papel cada vez más importante en el mundo actual. Los productos valiosos, tal como el metano, se pueden producir a partir de materias primas renovables, tal como la biomasa, mediante procedimientos de conversión biológica.

10 El término biogás como se usa en este documento se refiere a un gas que comprende metano y opcionalmente también dióxido de carbono. Una forma sostenible de obtener biogás es mediante la digestión anaeróbica de biomasa. Uno de los problemas que enfrenta la digestión anaeróbica de la biomasa es que la lignina y la lignocelulosa permanecen estables en condiciones anaeróbicas y, de este modo, no se pueden convertir. La lignocelulosa es una estructura fibrosa compleja de los polímeros de azúcar celulosa y hemicelulosa, fuertemente entrelazada con el copolímero aromático lignina. Tanto la lignina como la lignocelulosa son biopolímeros muy abundantes y están presentes en la mayoría de las formas de biomasa.

15 Los procedimientos de digestión anaeróbica actualmente disponibles para producir biogás, por ejemplo el procedimiento conocido del documento WO-A-2004/016796, no logran convertir eficazmente los valiosos carbohidratos que permanecen capturados dentro del complejo de lignocelulosa. Esto da como resultado una menor eficiencia de conversión en valioso biogás. Como resultado, los procedimientos de digestión anaeróbica también suelen dar como resultado una cantidad considerable de residuos no convertidos invaluables.

20 En el documento WO-A-2005/000748 se sugiere hidrolizar anaeróbicamente el material que no ha sido digerido en el reactor de digestión para que el material esté disponible para la digestión bacteriana. Sin embargo, a bajas temperaturas, el fraccionamiento y la hidrólisis de la lignocelulosa serán muy incompletos, y en tiempos de reacción prolongados, la cantidad de subproductos inhibidores (furfural y 5-hidroximetilfurfural) producidos será alta. Además, los presentes inventores encontraron que los resultados todavía dependen en gran medida del pH aplicado. A un pH superior a 7, el fraccionamiento es muy pobre.

25 El documento US-A-5 221 357 describe la hidrólisis de lignocelulosa en dos etapas. En la primera etapa, la hemicelulosa se hidroliza a una temperatura de 140-220 °C a un pH de entre 1.4 y 3. La segunda etapa es un procedimiento puramente químico en el que la celulosa se hidroliza a temperaturas de 160-240 °C. A temperaturas tan elevadas, la actividad microbiológica no es posible. Este documento no describe una etapa de digestión anaeróbica.

30 El documento US-A-5 705 369 describe la prehidrólisis de lignocelulosa, en la que la materia prima lignocelulósica se somete a una prehidrólisis a 90-240 °C y un pH de 1.0 a 5.5. Este documento no describe la digestión anaeróbica para producir biogás.

35 El documento US-A-2002/102673 describe un procedimiento para la producción de metano mediante digestión anaeróbica en dos fases de material orgánico. El método comprende un digestor de hidrólisis y un digestor de fase metano, ambos operativos en un intervalo de pH de 4.5 a 7.5. La temperatura del pretratamiento térmico del material orgánico es desde 50 °C a 120 °C. El documento no menciona el valor de pH durante la etapa de pretratamiento.

El documento EP-A-1 127 850 está dirigido a la eliminación anaeróbica de compuestos de azufre de aguas residuales.

40 El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de biogás en el que se aumenta el rendimiento de biogás y al mismo tiempo se reduce la cantidad de residuo no convertido.

Los inventores encontraron que este objetivo se puede alcanzar produciendo biogás a partir de biomasa que contiene lignocelulosa en un procedimiento, en el que la celulosa y la hemicelulosa en la lignocelulosa se hacen accesibles para la bioconversión. De acuerdo con lo anterior, la invención está dirigida a la producción de biogás a partir de una corriente de alimentación de biomasa que contiene lignocelulosa que comprende las etapas de:

45 i) someter la corriente de biomasa a una temperatura de 150-250 °C a un pH de 3-7; y

ii) someter el producto de la etapa i) en su conjunto a digestión anaeróbica, en presencia de bacterias acidógenas anaeróbicas que excretan enzimas hidrolíticas, para obtener la hidrólisis del material insoluble, produciendo así una corriente de biogás.

50 Sorprendentemente, se encontró que el procedimiento de la invención permite liberar el complejo de lignocelulosa y fraccionar la lignocelulosa en celulosa y hemicelulosa accesibles, que se pueden hidrolizar adicionalmente y convertir en biogás en un digestor biológico anaeróbico. No se requiere hidrólisis en la etapa i) de tratamiento térmico con ácido, ya que la hidrólisis tiene lugar en el digestor anaeróbico. Por lo tanto, en comparación con el estado de la técnica, el

procedimiento de la invención da como resultado un aumento considerable de la producción de biogás y una reducción del invaluable residuo no convertido.

5 Como material de partida se puede usar cualquier biomasa que contenga lignocelulosa, incluidos los desechos agrícolas (tales como rastrojo de maíz, paja de trigo, paja de arroz, cáscaras de semillas, restos de caña de azúcar, bagazo, cáscaras de nueces y estiércol (por ejemplo, de ganado, aves y cerdos)), materiales de madera (tales como madera o corteza, aserrín, madera cortada y desechos de aserradero), desechos municipales (tales como papel de desecho y recortes de jardín) y cultivos energéticos (tales como álamos, sauces, pasto varilla, alfalfa, tallo azul de la pradera, maíz, remolacha y soja).

10 La corriente de alimentación de biomasa que contiene lignocelulosa está preferiblemente en forma de una lechada. Por lo general, esta lechada tiene un contenido de sólidos de 1-50% en peso, preferiblemente 5-35% en peso. Tal lechada se puede producir cortando y triturando la biomasa y mezclándola con agua.

15 La figura 1 es una representación esquemática del procedimiento de la presente invención. La biomasa (F) que contiene lignocelulosa se somete a una etapa en la que se lleva a temperaturas elevadas a un pH ácido (R), de modo que la lignocelulosa se libera al menos parcial y posteriormente se alimenta a un digestor (D) anaeróbico, desde el cual se obtiene el producto (P) de biogás.

20 En una realización de la presente invención, cuya realización es particularmente útil en el caso de alimentaciones de biomasa voluminosas con una fracción baja de lignocelulosa (por ejemplo, inferior al 10% en peso), la materia prima se alimenta primero a un digestor (D) de modo que se digiere anaeróbica y posteriormente a una etapa en la que se libera la lignocelulosa (R), seguida de una etapa (D) como se explicó anteriormente. Esta realización se puede realizar de diferentes formas. En la figura 2, se muestran dos digestores D diferentes. Sin embargo, es particularmente ventajoso usar la configuración de la figura 3, en la que la etapa de digestión es el mismo que la etapa ii), que luego tiene que extenderse con una corriente de reciclado para reciclar el producto a la etapa i). La corriente de ciclo se puede someter a una etapa de concentración (por ejemplo, mediante filtración o centrifugación) antes de alimentarla al tratamiento térmico de la etapa i). La biomasa que sale de la etapa i) se alimenta posteriormente a la etapa ii).

25 En la etapa i) del procedimiento según la invención, el pH se mantiene en 3-7, preferiblemente 3.5-6, más preferiblemente 4-5. El pH se puede reducir agregando un ácido orgánico, tal como ácido fórmico, ácido láctico o ácido acético. También se pueden usar ácido sulfúrico y ácido fosfórico, pero no se prefieren. El ácido sulfúrico se convierte en la etapa de digestión anaeróbica en sulfuro, que a su vez inhibe la digestión anaeróbica a metano. Por lo tanto, la cantidad de sulfuro en la etapa i) es preferiblemente como máximo 1000 mg/l, más preferiblemente como máximo 500 mg/l. La adición de ácido fosfórico conduce a la producción de fosfatos indeseables.

30 Es ventajoso reducir el pH con ácidos orgánicos en lugar de ácidos inorgánicos, porque los ácidos orgánicos también se convierten en biogás. Adicionalmente, la mayoría de los ácidos inorgánicos tienen desventajas intrínsecas: los ácidos sulfúricos pueden provocar la producción de sulfuros tóxicos, el ácido nítrico puede inhibir la actividad metanogénica debido a un aumento del potencial redox, el uso de ácidos clorhídricos puede provocar corrosión y efectos ambientales no deseados, y el ácido fosfórico puede provocar efectos ambientales indeseables.

35 Durante el fraccionamiento térmico de la lignocelulosa se libera ácido acético de la hemicelulosa, lo que contribuye a una disminución del pH.

40 La temperatura en la etapa i) del procedimiento según la invención es 150-250 °C, preferiblemente 160-220 °C. A estas altas temperaturas, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina se fraccionan de modo que la celulosa y la hemicelulosa se vuelven accesibles para la degradación biológica. Adicionalmente, una gran parte de la hemicelulosa se hidroliza a estas temperaturas. Las temperaturas superiores a 250 °C producen subproductos indeseables que inhiben la digestión anaeróbica. Si la temperatura es inferior a 150 °C, la lignocelulosa no está suficientemente fraccionada. Por lo general, la temperatura es aproximadamente 190 °C. Se prefiere que la biomasa se mezcle bien, de modo que se pueda bajar la temperatura. La energía que se requiere para este calentamiento se obtiene preferiblemente de los gases de escape del dispositivo o instalación que se alimenta con el biogás.

45 La etapa i) se lleva a cabo generalmente a presión elevada. La presión en la etapa i) es preferiblemente igual o superior a la presión de vapor de saturación a la temperatura (alta) usada.

50 La etapa i) del procedimiento según la invención se lleva a cabo por lo general durante unos pocos minutos, por lo general 2-15 minutos, más preferiblemente 3-5 minutos. Los tiempos de reacción más largos conducen a la producción de subproductos indeseables, tales como furfural y 5-hidroximetilfurfural.

La etapa i) se puede llevar a cabo en un intercambiador de calor de flujo de pistón o en un Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) en el que el tiempo que la lechada tiene una temperatura superior a 150 °C se puede ajustar con precisión. Se encontró que solo se obtienen cantidades menores de subproductos cuando se usa calentamiento y enfriamiento rápido de la lechada.

55 Aunque no es necesario, la biomasa que sale de la etapa i) se puede enfriar antes de entrar en la etapa ii), en la realización en la que la etapa i) va seguida de la etapa ii). El calor liberado se puede recuperar útilmente.

- 5 En la etapa ii) del procedimiento según la invención se digiere la biomasa. Durante el procedimiento de digestión anaeróbica, los compuestos de nitrógeno orgánico se convierten en amoníaco, los compuestos de azufre se convierten en sulfuro de hidrógeno, el fósforo en ortofosfatos y el calcio, magnesio y sodio se convierten en una variedad de sales. Mediante un funcionamiento adecuado, los constituyentes inorgánicos se pueden convertir en una variedad de productos beneficiosos. El biogás obtenido se puede usar como combustible.
- 10 La digestión anaeróbica se lleva a cabo por un grupo de bacterias acidógenas anaeróbicas que excretan enzimas hidrolíticas que trabajan juntas para convertir la materia orgánica en gas y constituyentes inorgánicos. La primera etapa de la digestión anaeróbica es la descomposición del material particulado en constituyentes orgánicos solubles que se pueden procesar a través de la pared celular bacteriana. La hidrólisis, o licuefacción de materiales insolubles, es la etapa que limita la velocidad en la digestión anaeróbica de las lechadas residuales. Esta etapa la llevan a cabo una variedad de bacterias a través de la excreción de enzimas extracelulares que residen en las proximidades de las bacterias. Los materiales orgánicos solubles que se producen a través de la hidrólisis consisten en azúcares, ácidos grasos y aminoácidos. Estos constituyentes solubles se convierten en dióxido de carbono y una variedad de ácidos orgánicos de cadena corta por bacterias formadoras de ácido. Otros grupos de bacterias reducen la toxicidad del hidrógeno al eliminar el hidrógeno para producir amoníaco, sulfuro de hidrógeno y metano. Un grupo de metanógenos convierte el ácido acético en gas metano. Tiene lugar una amplia variedad de reacciones físicas, químicas y biológicas.
- 15 Las bacterias responsables de la digestión anaeróbica requieren una concentración suficiente de nutrientes para lograr un crecimiento óptimo. La proporción de carbono a nitrógeno en los desechos es preferiblemente menor de 43. La proporción de carbono a fósforo es preferiblemente menor de 187.
- 20 La digestión anaeróbica de la etapa ii) del procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 20-40 °C, preferiblemente de 30-38 °C. La digestión termofílica a una temperatura de 45-70 °C es otra opción, que combina muy bien con el pretratamiento térmico descrito. Preferiblemente, la temperatura en la etapa ii) de digestión anaeróbica es como máximo 100 °C, preferiblemente como máximo 80 °C, más preferiblemente como máximo 70 °C, con el fin de crear condiciones en las que sea posible una actividad microbiológica considerable.
- 25 El pH en la etapa ii) de digestión anaeróbica puede estar entre 6 y 9. El pH más alto en comparación con el pH usado en la etapa i) de tratamiento térmico se obtiene como resultado de la biodegradación de ácidos orgánicos o la conversión de ácido sulfúrico (un ácido fuerte) en sulfuro de hidrógeno (un ácido débil). Para tener buenos resultados con respecto a la digestión anaeróbica, se prefiere que el pH en la etapa ii) sea al menos 5, preferiblemente al menos 6.
- 30 Una ventaja adicional de la invención es que no se requiere la adición de enzimas, tales como celulasa. La digestión anaeróbica en biogás se lleva a cabo en presencia de bacterias acidógenas anaeróbicas que ya excretan estas enzimas hidrolíticas. Las enzimas hidrolíticas se excretan, por ejemplo, por bacterias acidogénicas anaerobias estrictas o facultativas, tales como *Clostridium*.
- 35 En una realización preferida, el procedimiento de la invención se lleva a cabo antes de un generador de electricidad o una central termoeléctrica.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de biogás a partir de una corriente de alimentación de biomasa que contiene lignocelulosa que comprende las etapas de:
- i) someter la corriente de biomasa a una temperatura de 150-250 °C a un pH de 3-7; y
- 5 ii) someter el producto de la etapa i) en su conjunto a digestión anaeróbica en presencia de bacterias acidogénicas anaerobias que excretan enzimas hidrolíticas, para obtener la hidrólisis de materiales insolubles, produciendo así una corriente de biogás.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que una corriente de biomasa que contiene una fracción baja de lignocelulosa se alimenta primero a una etapa de pretratamiento en la que se somete a digestión anaerobia para producir dicha corriente de alimentación que se alimenta a la etapa i).
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha etapa de pretratamiento se lleva a cabo en el mismo aparato que la etapa ii) y en el que el producto de la etapa i) se recicla a la etapa ii).
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH en la etapa i) es 4-5.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura en la etapa i) es 160-220 °C.
- 15 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de sulfuro en la etapa i) es como máximo 1000 mg/l.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de sulfuro en la etapa i) es como máximo 500 mg/l.
- 20 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa i) dura de 2-15 minutos.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa i) se realiza a una presión igual o superior a la presión de vapor de saturación a la temperatura usada.

Fig. 1

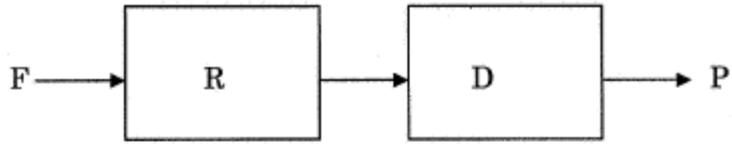


Fig. 2

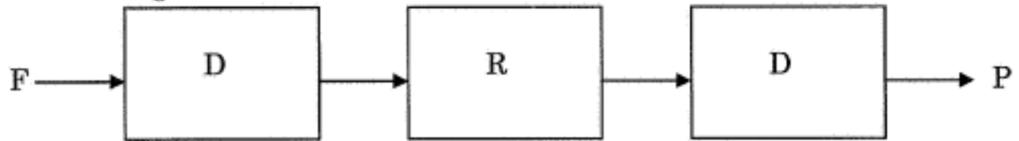


Fig. 3

