(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 918 933**

(21) Número de solicitud: 202290048

(51) Int. CI.:

C02F 3/28 (2013.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN B2

(22) Fecha de presentación:

19.12.2019

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

21.07.2022

Fecha de concesión:

31.05.2023

(45) Fecha de publicación de la concesión:

07.06.2023

(73) Titular/es:

ASOCIACION CENTRO TECNOLOGICO CEIT (100.0%)
Pº de Manuel Lardizábal, 15
20018 SAN SEBASTIAN (Gipuzkoa) ES

(72) Inventor/es:

GARCÍA AGUIRRE, Jon y
AYMERICH SOLER, Enrique

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS DE CADENA CORTA A PARTIR DE BIOMASA**

(57) Resumen:

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de ácidos grasos de cadena corta a partir de biomasa en el que se realizan al menos una etapa de fermentación anaerobia en la que se induce una sobrepresión en el reactor, una etapa de ultrafiltración y finalmente una etapa de ósmosis directa. El procedimiento permite obtener una mezcla de ácidos grasos de interés a partir de materia prima de diferente origen que se separan del resto de materia presente en el afluente.

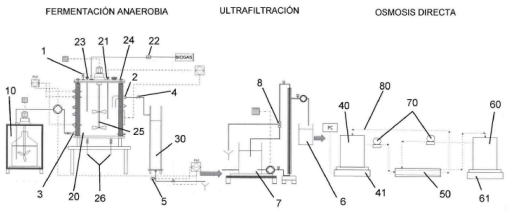

Fig.2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS DE CADENA CORTA A PARTIR DE BIOMASA

Sector de la técnica

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de obtención de ácidos grasos de cadena corta a partir de biomasa en el que se realizan al menos: una etapa de digestión anaerobia, una etapa de ultrafiltración y una etapa de ósmosis directa. El procedimiento permite obtener una mezcla concentrada de ácidos grasos de interés a partir de materia prima de diferente origen.

Estado de la técnica

En los últimos años la elevada cantidad de residuos generados en núcleos poblacionales o en distintas industrias ha propiciado el desarrollo de una bioeconomía que utiliza recursos biológicos terrestres o marinos, o residuos orgánicos, como base para la producción de alimentos y piensos, bioenergía y otros bioproductos. Las biorefinerías llevan a cabo distintos procedimientos para el procesado de la biomasa que, debido a la homogeneidad de sus componentes, permiten la obtención de diversos productos de interés. Muchos de estos procesos están basados en fermentaciones anaerobias realizadas por ciertos microorganismos, que dan lugar a una mezcla de biogás y productos procedentes de lodos digeridos. Estos procesos presentan ciertas ventajas como el uso de cultivos inespecíficos, materia prima e instalaciones de bajo coste, versatilidad en las operaciones, etc. Aunque la variabilidad de los microorganismos presentes y de los componentes iniciales de la biomasa suponen ciertas desventajas como una baja selectividad del producto, rendimientos bajos o complejidad en los procesos de separación y purificación.

Para superar las desventajas en este tipo de procesos se ha investigado los distintos factores que influyen en todo el proceso. En algunos casos se ha probado la influencia de las fuentes de carbono disponibles para los microorganismos como en S. Longo et al. (*Bioresource Technology* 175 (2015) 436–444), en donde se añadió wollastonita como alternativa al uso de NaOH en el lodo con el fin de mejorar la obtención de ácidos grasos de cadena corta, así como separación y filtración por membrana. En otros procedimientos

se han aplicado etapas de ósmosis directa para recuperar ácido succínico de caldos de fermentación (J.Y. Law, et al. *Journal of Membrane Science* 583 (2019) 139–151).

Teniendo en cuenta la variabilidad de los efluentes obtenidos en este tipo de procesos, se requiere el desarrollo de procedimientos que estén específicamente diseñados para obtener rendimientos aceptables de los productos de interés y que a su vez disminuyan la complejidad de las instalaciones para realizarlos.

Objeto de la invención

La presente invención describe un procedimiento de obtención de ácidos grasos volátiles (AGV) que comprende una etapa de fermentación anaerobia, seguido de una etapa de ultrafiltración y de ósmosis directa para la separación de los productos de interés del resto del efluente obtenido.

En un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para obtener ácidos grasos C_2-C_6 a partir de biomasa que se caracteriza por comprender al menos las siguientes etapas:

a) fermentación anaerobia de la biomasa en un reactor que comprende una salida para el biogás en la parte superior y un sistema de rebose en el nivel del líquido, en el que la carga de biomasa se produce en la parte inferior del reactor y la descarga de la biomasa se produce a la altura del nivel del líquido del reactor, y en el que se genera una sobrepresión dentro del espacio libre del reactor mediante el bloqueo de la válvula de salida del biogás;

b) ultrafiltración del efluente obtenido en la etapa anterior;

c) concentración por ósmosis directa del permeado obtenido en la etapa anterior y recuperación de la fracción líquida rica en ácidos grasos volátiles.

En la etapa de fermentación anaerobia de biomasa orgánica, el proceso se activa mediante un inóculo de cultivo mixto que consiste en biomasa anaerobia procedente de un digestato anaeróbico convencional obtenido en instalaciones locales de tratamiento de aguas residuales (EDAR). Después de un paso de acondicionamiento, la biomasa es alimentada en modo semicontinuo al reactor anaeróbico. El reactor está totalmente monitorizado y

automatizado por un controlador programable (PLC) y el software SCADA. En este caso, la operación del reactor se configura de forma que se asemeje a un proceso semi-industrial de las instalaciones convencionales de digestión anaerobia ubicadas en la EDAR.

En una realización preferida, el reactor de la etapa a) comprende una válvula de descarga situada en el nivel de líquido del reactor.

En otra realización preferida, se usa un depósito auxiliar para recibir la biomasa descargada del reactor de la etapa (a) que comprende un sensor de presión en la parte inferior.

La carga de biomasa está automatizada y funciona con un sistema de rebose (2). Cuando el reactor se carga con biomasa nueva, la válvula de salida de biogás se bloquea (1), lo que genera una sobrepresión dentro del espacio libre del reactor. La carga de biomasa se produce debajo del reactor (3) y la descarga de la biomasa es regulada por una válvula de descarga (4) situada en el nivel de líquido del reactor, que es controlada por el PLC. Un sensor de presión (5) situado debajo de un depósito auxiliar controla la cantidad de biomasa descargada. Este sensor de presión regula la cantidad de biomasa fresca alimentada al reactor de fermentación anaerobia. Además, esta automatización de la carga permite un control riguroso de la cantidad de biomasa alimentada y del tiempo de retención hidráulico (HRT) del proceso de fermentación anaerobia, que se define como el tiempo que la biomasa es retenida en el reactor.

En otra realización preferida, el reactor de la etapa (a) comprende un sistema de control de temperatura.

En otra realización preferida, el reactor de la etapa (a) comprende un mezclador mecánico.

El reactor de fermentación anaerobia está equipado con una sonda de temperatura PT100 y un calentador eléctrico que permite mantener la temperatura del proceso en el rango deseado, es decir, en condiciones mesofílicas (35ºC) o termofílicas (55ºC). Un mezclador mecánico permite la mezcla completa del fermentado anaeróbico dentro del reactor. Un medidor de flujo de biogás se utiliza para monitorizar la producción diaria de biogás.

El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de la etapa (a) comprende un sistema de control de pH. El pH, en combinación con la

temperatura y el origen de la biomasa influye en el tipo de AGV que se obtiene finalmente. Por ejemplo:

- Empleando pH ácido (5.5 – 6) y 35 ºC se obtiene ácido propiónico (40 – 65%) con residuos ricos en carbohidratos o similares (FORSU, aguas de vinaza, aguas de glicerina).
- Empleando pH ácido (5.5 – 6) y 55 ºC, se obtiene ácido butírico (60 - 75%) como producto dominante a partir de residuos ricos en carbohidratos como el FORSU o aguas de vinaza.
- A pH alcalino (pH 9 – 10) para todos los tipos de residuos se favorece el ácido acético como producto predominante en la fermentación, i.e. 75 - 90% para ambos rangos de temperatura (35 ºC y 55 ºC).
- A partir de residuos ricos en proteínas como las harinas cárnicas o lodo de depuradora se pueden producir cantidades significativas de ácido iso-valérico a pH alcalino (9 - 10).
- Los residuos ricos en proteínas como las harinas cárnicas pueden producir cantidades significativas de ácido valérico, p.ej. 22% a temperatura mesófila (35 ºC) y pH ácido (5.5 -6).
- Para todos los tipos de residuos testeados se aprecia una baja producción de ácido iso-butírico, i.e. < 5%.

El pH del proceso es controlado continuamente por un algoritmo de control de pH, que dosifica HCl o NaOH y permite mantener el nivel de pH del reactor en los valores deseados especificados por el usuario.

Posteriormente, el efluente de la fermentación se somete a una etapa de filtración o ultrafiltración en la que se recupera la fracción líquida rica en los productos de interés, es decir, los ácidos grasos volátiles (AGV). El efluente del reactor se bombea desde el tanque de almacenamiento (7) hasta la membrana cerámica. La solución de alimentación se alimenta de forma continua en la membrana, y la sobrepresión que se genera, ejerce una fuerza axial, que desprende líquido permeado a través de los poros de la membrana, y que es recogido por un conducto de salida. La bomba helicoidal que carga el sistema de filtración está regulada con un variador de frecuencia que permite operar el sistema de filtración con una velocidad de flujo transversal de aproximadamente 100 - 500 L h-1 y 1 - 5 m s-1. La presión transmembrana se regula mediante una válvula de diafragma a contrapresión (8) en el lado de salida de la membrana. Un dispositivo de alarma de presión

máxima instalado en el circuito permite detener el flujo cuando la presión supera los 2,5 bar. La membrana está formada por una membrana cerámica monocanal tubular de 300 kD, con un diámetro hidráulico de 6 mm y una longitud de 1200 mm, y una superficie de 220 cm^2. El permeado (6) se recoge para su posterior concentración mediante un módulo de ósmosis directa. Los sensores de presión de los lados de entrada, salida y permeado permiten controlar la presión transmembrana.

El resumen esquemático de la configuración de la ósmosis directa aplicada se muestra en la figura 2. El volumen inicial de la alimentación y el volumen de la solución de extracción se ajustan a 2 y 4 L respectivamente. Una bomba peristáltica permite un flujo de contracorriente en la membrana osmótica donde se produce la transferencia de masa entre la solución de alimentación (producto de interés) y la solución de extracción (solución salina, normalmente NaCl, aunque es posible emplear otras soluciones salinas de $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, NH_4HCO_3, $MgCl_2$, KCl, NH_4Cl, KBr, K_2SO_4, $NaHCO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $KHCO_3$, Na_2SO_4, $MgSO_4$). Se utiliza una balanza digital para controlar la reducción del volumen de alimentación a lo largo del tiempo y el flujo de agua a través del módulo de membrana. Para el bucle de retorno y alimentación se utiliza un caudal estándar de entre 100 a 300 mL min-1, lo que permite un flujo laminar a través de las membranas fibrilares poliméricas. La solución de alimentación se bombea a través del lado de la superficie activa de las membranas (bien la superficie de triacetato de celulosa o a la que contiene las proteínas activas, según el tipo de membrana) mientras que la solución de extracción se bombea a través del lado de la superficie polimérica o estructura que soporta la capa activa.

El uso del inóculo de digestión anaerobia de cultivo mixto permite evitar los pasos complejos de inoculación y el uso de condiciones estériles que se requieren durante los procesos de cultivo puro. Esto proporciona un mayor nivel de simplicidad al proceso y un alto nivel de flexibilidad para tratar una amplia gama de biomasa orgánica, incluidos los residuos sólidos orgánicos y las aguas residuales, es decir, las aguas residuales agroindustriales o los residuos urbanos, incluida la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos o los lodos de depuradora.

La modularidad del sistema (Figura 2 a -b) permite desacoplar el tiempo de retención de sólidos (SRT) y el tiempo de retención hidráulica (HRT) de los procesos, lo que supone optimizar el proceso de fermentación y mejorar el rendimiento del procedimiento. Esta es

una configuración similar a la de un biorreactor de membrana anaerobia (AnMBR), que no ha sido reportada para procedimientos de fermentación anaerobia de cultivo mixto.

La integración de la tecnología de ósmosis directa para aumentar la concentración de las sustancias químicas objetivo en el sistema de fermentación es un enfoque novedoso que no ha sido reportado en estudios científicos previos.

Descripción de las figuras

Figura 1. Esquema del procedimiento integrado.

Figura 2. Bioreactor de fermentación anaerobia (a), sistema de ultrafiltración (b) y concentración por ósmosis directa (c).

Descripción detallada de la invención

Se procedió a aplicar el procedimiento de la invención sobre biomasas procedentes de residuos agro-alimentarios y urbanos.

Durante las fermentaciones en el fermentador piloto se ha empleado un ratio volumétrico de 20 – 50% de sustrato (residuo) con inóculo, es decir entre 10 – 25 kg de residuo (en el fermentador de 50L). El inóculo o microorganismos empleados consisten en un cultivo mixto (no caracterizado) procedente de un digestor anaerobio real que opera a 35ºC en la estación depuradora de aguas residuales de una ciudad.

Las condiciones para el proceso de fermentación de la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) fueron las siguientes:

- pH 6.
- Cantidad de residuo: 10 kg FORSU.
- Inóculo: 40 L (lodo digerido procedente del digestor anaerobio de la EDAR).
- Volumen total reactor: 50 L.

Los AGV obtenidos y su concentración (en mg COD L^{-1}) se presentan en la siguiente tabla.

Acético	Propiónico	Isobutírico	Butírico	Isovalérico	Valérico	Suma AGVs
5647,4	1919,7	336,2	5731,6	800,5	1578,6	16014,1

Tabla 1

Se obtienen 19 litros como producto resultante de la fermentación y del procesamiento de la mezcla obtenida mediante las membranas de ultrafiltración (38% volumen). Por tanto:

Se obtienen 304,27 g AGV (expresado en COD).

- Por cada kg de FORSU alimentado: 30,43 g AGV/kg FORSU

El porcentaje de distribución de AGVs en la mezcla se muestra a continuación:

Acético	Propiónico	Isobutírico	Butírico	Isovalérico	Valérico
35,27	11,99	2,10	35,79	5,00	9,86

Tabla 2

Con las membranas de ósmosis y con NaCl 5 M de solución salina, se ha llegado a una eliminación de agua del 88,38%. De 19 L se obtienen 2,21 L de efluente fermentado rico en AGV. En total se han obtenido 137,721 g AGV L^{-1}, por tanto 2,62 kg AGV (expresado en COD).

En resumen, por cada kg de FORSU alimentado, tras la ultrafiltración y concentración mediante membranas de ósmosis directa se han obtenido 261,67 g AGV/kg FORSU alimentado. Para los AGV principales:

- 92,3 g HAc/kg FORSU (acético)
- 93,66 g HBut/kg FORSU (butírico)
- 31,37 g HPr/kg FORSU (propíonico)
- 25,79 g Hval/kg FORSU (valérico)

Otros rendimientos obtenidos en ensayos previos con residuos agroalimentarios y urbanos se presentan a continuación.

Para el caso de lodos de depuradora como biomasa, se obtuvieron principalmente:

- 12 g HAc/kg lodo de depuradora y
- 1,63 – 1,92 g Iso-Val/kg lodo de depuradora.

Para el caso de aguas de vinaza como biomasa, se obtuvieron principalmente:

- 7,35 g HBut/kg agua vinaza.

Para el caso de harinas cárnicas como biomasa, se obtuvieron principalmente:

- 10,74 g Iso-Val/kg harina cárnica
- 27,9 g HVal/kg harina cárnica.
- 91g HAc/kg harina cárnica

Comentarios:

- La concentración de AGV obtenida varía para cada tipo de residuo, pero a partir de las fermentaciones realizadas en Ceit-IK4, la concentración de AGV obtenida oscila entre 12,000 – 50,000 mg AGV L^{-1}.
- El inóculo empleado es un cultivo mixto, procedente de un digestor anaerobio real.
- La distribución de AGV obtenida para cada tipo de residuo varía. En las fermentaciones siempre se obtiene una mezcla de AGV, donde el predominante varía con las condiciones de proceso empleadas.
- Las membranas de ósmosis directa permiten un factor de concentración de producto que oscila entre 4 – 9. Es decir, el efluente fermentado rico en AGV resultante de la ultrafiltración se puede concentrar entre 4 y 9 veces.

Lista de signos de referencia

1	Válvula de salida de biogás
2	Sistema de rebose
3	Carga de biomasa en el reactor
4	Válvula de descarga de biomasa desde el reactor
5	Sensor de presión
6	Permeado
7	Tanque de almacenamiento
8	Válvula de diafragma a contrapresión
10	Frigorífico de biomasa

20 Reactor
21 Sonda de temperatura
22 Medidor de flujo de biogás
23 Sonda de pH
24 Sonda CH
25 Mezclador mecánico
26 Válvula de vaciado
30 Depósito de vaciado de biomasa
40 Solución de alimentación
41 Balanza
50 Módulo de membrana
60 Solución de extracción
61 Agitador magnético
70 Bomba
80 Permeado rico en VFA

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener ácidos grasos C_2-C_6 a partir de biomasa que se caracteriza por comprender al menos las siguientes etapas:

a) fermentación anaerobia de la biomasa en un reactor que comprende una salida para el biogás en la parte superior y un sistema de rebose en el nivel del líquido, en el que la carga de biomasa se produce en la parte inferior del reactor y la descarga de la biomasa se produce a la altura del nivel del líquido del reactor, y en el que se genera una sobrepresión dentro del espacio libre del reactor mediante el bloqueo de la válvula de salida del biogás;

b) ultrafiltración del efluente obtenido en la etapa anterior;

c) concentración por ósmosis directa del permeado obtenido en la etapa anterior y recuperación de la fracción líquida rica en ácidos grasos volátiles.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el reactor de la etapa a) comprende una válvula de descarga situada en el nivel de líquido del reactor.

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa un depósito auxiliar para recibir la biomasa descargada del reactor de la etapa (a) que comprende un sensor de presión en la parte inferior.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de la etapa (a) comprende un sistema de control de temperatura.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de la etapa (a) comprende un mezclador mecánico.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor de la etapa (a) comprende un sistema de control de pH.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de filtración de la etapa (b) opera con una velocidad de flujo de 100-500 Lh-1 y 1-5 ms-1.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de filtración del paso (b) funciona con una presión de flujo máxima de 2,5 bar.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de concentración por osmosis directa del paso (c) funciona con una velocidad de flujo de entre 100 – 300 mL min^{-1}.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de concentración por osmosis directa del paso (c) funciona a contracorriente.

11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la membrana usada en el paso (c) tiene una configuración vertical u horizontal.

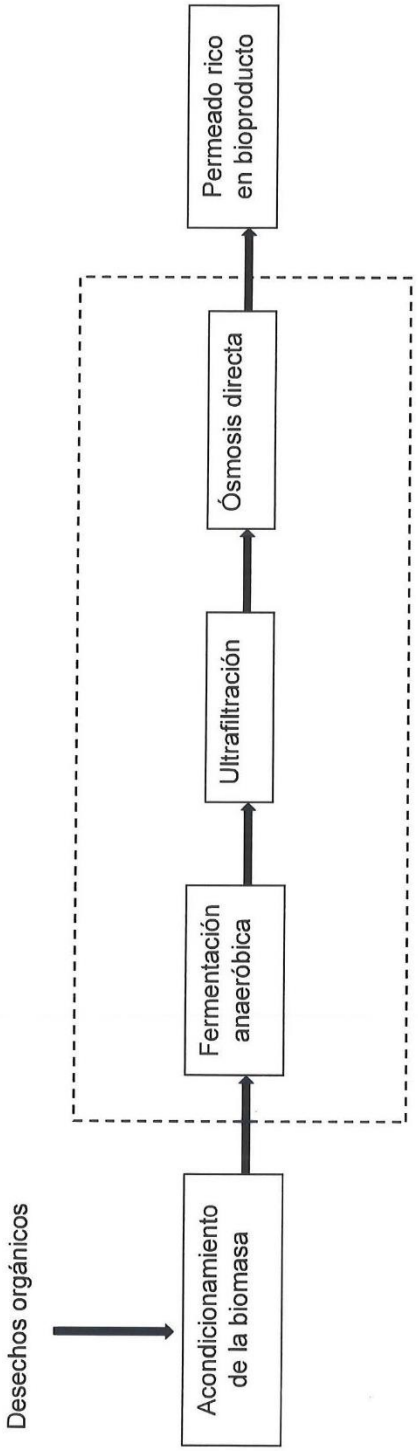
Desechos orgánicos
Acondicionamiento de la biomasa
Fermentación anaeróbica
Ultrafiltración
Ósmosis directa
Permeado rico en bioproducto

Fig.1

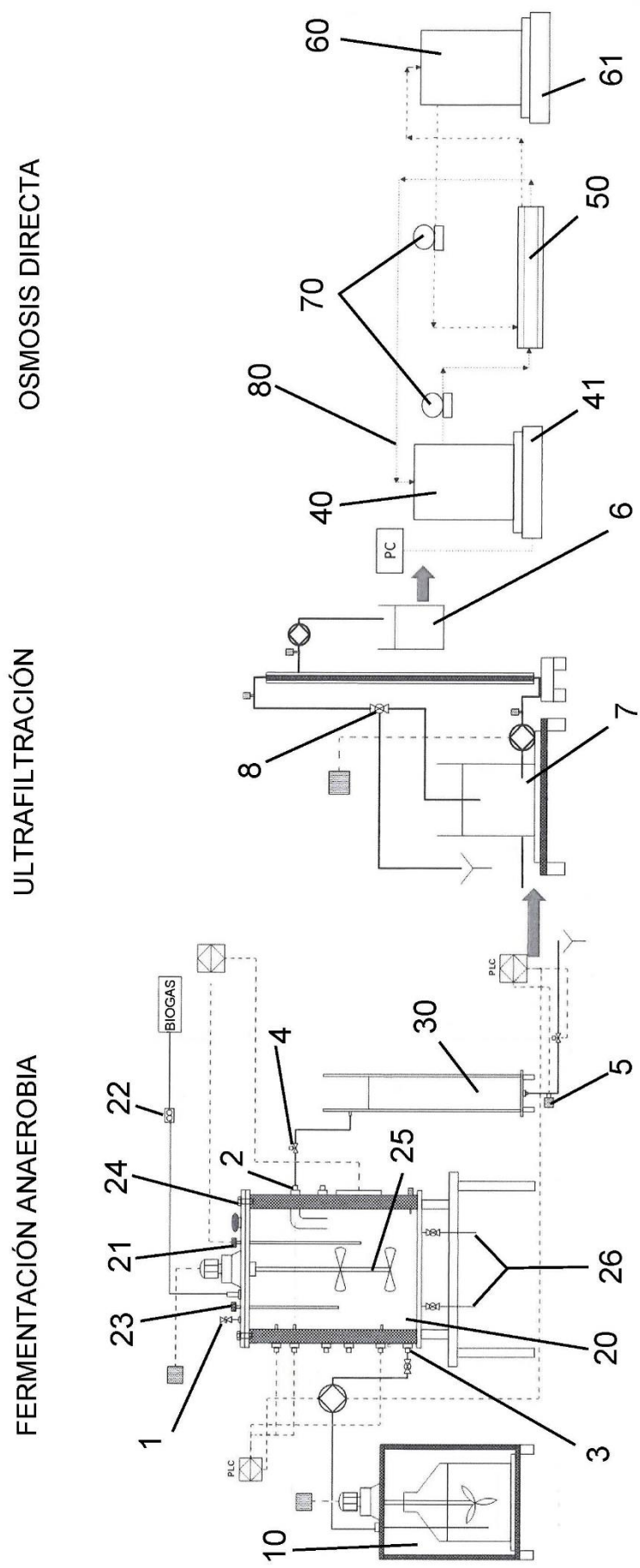
FERMENTACIÓN ANAEROBIA
ULTRAFILTRACIÓN
OSMOSIS DIRECTA
BIOGAS
PLC
PC
1
2
3
4
5
6
7
8
10
20
21
22
23
24
25
26
30
40
41
50
60
61
70
80

Fig.2