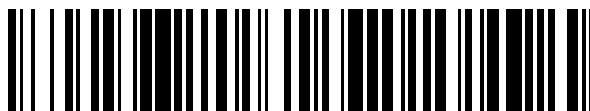


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 549**

51 Int. Cl.:

B01D 61/44	(2006.01)	C02F 1/469	(2006.01)
B01D 61/42	(2006.01)		
C12P 3/00	(2006.01)		
C12P 7/40	(2006.01)		
C12P 7/46	(2006.01)		
C12P 7/48	(2006.01)		
C12P 7/54	(2006.01)		
C12P 7/56	(2006.01)		
C12P 7/62	(2006.01)		
C02F 3/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2013 E 13703551 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2809430**

54 Título: **Procedimientos electroquímicos para separar productos procedentes de conversiones biológicas**

30 Prioridad:

30.01.2012 EP 12153077
16.08.2012 EP 12180727

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2016

73 Titular/es:

UNIVERSITEIT GENT (100.0%)
Sint-Pietersnieuwstraat 25
9000 Gent, BE

72 Inventor/es:

RABAEY, KORNEEL y
STEVENS, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 564 549 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

Procedimientos electroquímicos para separar productos procedentes de conversiones biológicas.

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para aumentar el flujo de especies iónicas fijadas como objetivo en una celda electroquímica. Esto conduce a métodos eficaces para controlar las conversiones biológicas al tiempo que retirar de manera simultánea y convertir algunos de los productos generados. Más específicamente, y por ejemplo, la presente invención describe procedimientos electroquímicos para retirar y capturar ácidos carboxílicos o amonio potencialmente tóxico durante fermentaciones o digestiones anaerobias, respectivamente. Se puede usar así la invención para mejorar los procedimientos de bioproducción por control del pH y/o reducción/oxidación, junto con
10 recuperación de producto in situ.

Técnica anterior

15 Durante la digestión anaerobia, el amonio como está presente en corrientes de desecho tales como agua residual de mataderos, biomasa rica en proteínas y otras corrientes de biomasa, puede llegar a ser tóxico debido a una concentración creciente de amonio junto con niveles de pH elevados. Se requiere la eliminación de este amonio del digestor para conseguir una producción de biogás exitosa. En el pasado se presentaron varias propuestas, principalmente incluyendo la adición de disoluciones alcalinas, tales como cáustica y subsiguientes ácidos para retirar el amoníaco y capturarlo. Estas propuestas implican altos costes de productos químicos así como adición de cantidades considerables de iones al fluido del digestor. Hay, por lo tanto, una necesidad de una tecnología capaz de separar amoníaco sin consumo de productos químicos caros para separación y/o captura.

20 Diversos estudios describieron además la eliminación de amonio de corrientes de desecho por transporte hacia el cátodo y posterior volatilización siguiendo alto pH. Sin embargo, en estos estudios no se mejoró de manera selectiva el flujo de amonio por la acumulación catódica de iones no fijados como objetivo, conduciendo a una movilidad determinada por campo eléctrico sólo además de un pequeño gradiente producido por volatilización de amoníaco.

25 La patente japonesa JP10 142395 para Toshiba Corporation describe la electrodiálisis de agua residual retirando amonio por migración del compartimento anódico al catódico por una membrana de intercambio. En el compartimento catódico se convierte amonio en amoníaco debido al mayor pH, que se genera parcialmente por hidróxido de sodio y parcialmente por la generación de aniones hidróxido en el cátodo.

30 También los aniones - el problema con el amonio es un problema basado en cationes - pueden ser problemáticos para conversiones biológicas. La fermentación de biomasa a, por ejemplo, bioetanol conduce a la producción de acetato. Como la fermentación produce disminución del pH, el acetato se convierte en ácido acético que es tóxico para la mayoría de los microorganismos. Las presentes propuestas para mantener las fermentaciones incluyen la adición de disoluciones cáusticas, que elevan el pH y permiten actividad biológica adicional. Esta adición cáustica es costosa y conduce a una salinidad aumentada del propio caldo del fermentador, que es particularmente no deseado en sistemas de bucle cerrado. Hay, por lo tanto, necesidad de una tecnología que pueda separar acetato junto con
35 elevar el pH sin aumento considerable de la fuerza iónica del caldo.

No sólo puede causar toxicidad el acetato como anión, la mayoría de los compuestos orgánicos aniónicos formados durante la fermentación, tales como ácido butírico, caproico o caprílico pueden presentar el mismo impacto negativo. Curiosamente, estos productos químicos presentan un valor comercial considerable si se presentan en una forma purificada. Así, mientras existen procedimientos de producción microbiana para cualquiera de estos productos
40 químicos, y en extensión otros tales como succinato, ácido cítrico, ácido maleico, ácido fórmico y otros, estos productos finales con frecuencia ejercen algún nivel de toxicidad para el organismo productor. Por otra parte, si está presente en un caldo en particular procedente de fermentaciones de cultivo mixtas o como un caldo agotado después de un procedimiento de bioproducción, la recuperación de estos productos aún no es económica.

45 Una técnica que permite la separación de productos iónicos de caldos de fermentación es la electrodiálisis (ED). En la ED, se separan dos electrodos por una secuencia de múltiples membranas de intercambio de aniones y cationes alternas. Esto permite la eliminación de una disolución de tanto aniones como cationes, que se capturan en una disolución concentrada. Mientras es aparentemente atractivo en el contexto mencionado, la ED experimenta baja eficacia iónica (ya que se separan de manera predominante otros iones tales como sodio o cloruro) y no siempre son compatibles con la naturaleza viscosa de los caldos de fermentación o los fluidos del digestor. Como un ejemplo en
50 el uso de la electrodiálisis, nos referimos a Boniardi y colaboradores (Journal of Applied Electrochemistry 27, pág. 125-133, 1.977).

En la denominada electrodiálisis bipolar (Wong et al Biotechnology Letters 32 pág., 1.053-1.057, 2.010), se ha mostrado por otra parte que la aplicación de corriente eléctrica a un cultivo de *Escherichia coli* que fermenta glucosa impactaba de manera negativa en este organismo, al tiempo que aumentaba el pH de la disolución así como se transportaba acetato del caldo a un compartimento contenedor. En este compartimento se creó una disolución de recuperación. Sin embargo, el procedimiento aún condujo a una disolución débil del acetato formado en el
55 compartimento de recuperación. Por otra parte, el último estudio es muy similar al trabajo más temprano por Nomura

colaboradores (Applied and Environmental Microbiology 54 (1) pág., 137-142, 1.988) en el que se mejoró la de acetato a partir de etanol en una pila de ED. Hongo y colaboradores (Applied and Environmental Microbiology 52 pág., 314-319-142, 1.986) describen un procedimiento de fermentación para lactato con separación de lactato in-situ control del pH por electrodiálisis. Turek y colaboradores (Desalination 233 pág., 119-125, 2.008) describen la eliminación de boro de agua residual usando electrodiálisis con membranas de intercambio catiónico y aniónico alternas. El pH en el segundo compartimento se mantiene tan alto como es posible conduciendo a un flujo de borato mejorado.

Las desventajas clave de los métodos anteriores son que los productos aún no se recuperan en alta concentración, que la eficacia de la transferencia de los productos hacia los compartimentos de recuperación es limitada o que el sistema no es susceptible de tratar fluidos viscosos como están presentes en muchos ambientes de bioproducción.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una celda electroquímica con un ánodo y un cátodo, separados por una membrana de intercambio iónico, preferiblemente una membrana de intercambio catiónico. Un flujo de agua residual va por el ánodo, debido a que se requiere que los cationes del proceso oxidativo migren del ánodo al cátodo. El amonio se mueve así del ánodo al cátodo. En el cátodo se genera una disolución alcalina con mayor salinidad que el ánodo. Esto conduce a la formación de amoniaco a partir de amonio. Este amoniaco se puede separar de la disolución catódica y recuperar con posterioridad.

La Figura 2 muestra una celda electroquímica con un ánodo y un cátodo, separados por una membrana de intercambio iónico, preferiblemente una membrana de intercambio aniónico. Un flujo de agua residual va a través del cátodo, debido a que se requiere que los aniones del proceso reductor migren del cátodo al ánodo. El acetato se mueve así del cátodo al ánodo. En el ánodo se genera una disolución ácida con mayor salinidad que el cátodo. Esto conduce a la formación de ácido acético a partir de acetato. Este ácido acético se puede separar de la disolución anódica y recuperar con posterioridad. Alternativamente, el ácido acético puede reaccionar con un alcohol presente en el ánodo para formar un éster.

La Figura 3 muestra una realización diferente de la Figura 2 en la que el electrodo anódico está en contacto sólo indirectamente con el compartimento de recuperación y sirve para modificar el contenido iónico del compartimento de recuperación así como su pH sin interactuar directamente con el fluido de recuperación. El separador que separa el electrodo anódico del compartimento de recuperación es, por ejemplo, una membrana de intercambio catiónico, mientras que el compartimento de recuperación se separa del cátodo por una membrana de intercambio aniónico. La última puede ser útil en el caso de que el fluido de recuperación contenga cloruro, que puede reaccionar en el ánodo. Es claro que lo inverso se puede conseguir para un cátodo y que tales combinaciones pueden implicar múltiples ánodos, múltiples cátodos y múltiples membranas en modos de apilamiento en serie o en paralelo.

La Figura 4 muestra la configuración como se describe en el ejemplo 1 incluyendo celda electroquímica y absorbedores. El fluido catódico se envía por una columna de separación, donde un gas portador tal como gas nitrógeno o aire va por el fluido catódico y se separa el amoniaco. La fase gaseosa que contiene el amoniaco se envía con posterioridad a un absorbedor donde un fluido ácido captura el amoniaco como amonio.

La Figura 5 muestra los resultados de los experimentos en los que se investigó el flujo de amonio del ánodo al cátodo en diferentes condiciones de operación, esto es, influencia de la densidad de corriente aplicada (A), concentración anódica de NH_4^+ (B), pH del cátodo (C), concentración catódica de NaCl (D) y pH del ánodo (E). A-E son experimentos realizados con agua residual sintética. En (F) la influencia de la densidad de corriente sobre el flujo de nitrógeno se investigó con digerido. La línea continua negra indica eficacia de corriente del 100% para transferencia de NH_4^+ al cátodo. Símbolos: A-D: triángulos; flujo de circuito abierto, círculos negros y grises: flujo de circuito cerrado (duplicado); E: círculo: flujo anódico 4 L L^{-1} compartimento anódico d^{-1} , cuadrado: flujo anódico 66 L L^{-1} compartimento anódico d^{-1} , triángulo: flujo anódico 131 L L^{-1} compartimento anódico d^{-1} ; F: triángulo: flujo de circuito abierto, círculos negros: flujo de circuito cerrado (no duplicado).

La Figura 6 muestra la contribución relativa de los cationes al equilibrio de carga en función de la densidad de corriente aplicada durante la operación con digerido.

Sumario de la invención

La presente solicitud se refiere a un procedimiento electroquímico para separar amonio de un caldo microbiano al menos dos compartimentos de electrodo separados por una membrana selectiva de cationes en el que: a) un en un primer compartimento está en contacto con un caldo microbiano que fluye por dicho primer compartimento, b) amonio presente en dicho caldo microbiano se separa de dicho caldo por un flujo de producto conducido por electricidad hacia un segundo compartimento, c) una disolución fluye por dicho segundo compartimento, d) dicho segundo compartimento comprende un cátodo y dicha disolución que fluye por dicho segundo compartimento tiene pH que es elevado desde el pH de dicho caldo por al menos 2 unidades de pH y f) la concentración de iones no como objetivo de la misma polaridad de amonio de la disolución en dicho segundo compartimento es mayor que la concentración de iones no fijados como objetivo de la misma polaridad de amonio de dicho caldo por al menos un

factor 2.

La presente invención se refiere a un procedimiento como se describió anteriormente en el que el caudal de dicho caldo en dicho primer compartimento es mayor por un factor 2 que el caudal de dicha disolución en dicho segundo compartimento.

- 5 La presente invención se refiere además a un procedimiento como se describió anteriormente en el que dicho caldo es un fluido en el que tiene lugar digestión anaerobia, fermentación u otros procedimientos microbianos.

La presente invención se refiere a un procedimiento como se describió anteriormente en el que dicho electrodo en dicho primer compartimento es un ánodo está en contacto con el caldo y en el que dicho amonio es transportado hacia dicho segundo compartimento que comprende un cátodo.

- 10 El pH de dicha disolución en dicho segundo compartimento permite la conversión de dicho amonio en amoníaco. El catión no fijado como objetivo en el compartimento catódico es por ejemplo potasio o sodio.

La presente invención se refiere además a un procedimiento como se describió anteriormente en el que se eleva dicho pH y es producido por reducción catódica de agua u oxígeno.

- 15 La presente invención se refiere a un procedimiento como se describió anteriormente en el que dicho amonio se recupera además como amoníaco en un fluido.

Alternativamente, la presente invención se refiere a un procedimiento como se describió anteriormente en el que dicho electrodo en dicho primer compartimento es un cátodo en contacto con el caldo y en el que dichos iones fijados como objetivo son aniones que son transportados hacia dicho segundo compartimento que comprende un ánodo. Dicho anión no fijado como objetivo en el compartimento anódico es cloruro, sulfato, fosfato o nitrato. Un ejemplo específico de dicho anión fijado como objetivo se elige de la lista de: carboxilato, acetato, citrato, succinato, piruvato, maleato, oxalato, lactato o caproato.

- 20 La presente invención se refiere además a un procedimiento como se describió anteriormente en el que el pH de la disolución en dicho segundo compartimento permite la conversión de dicho anión fijado como objetivo en un ión cargado menos negativamente que se puede eliminar. Dicho ión cargado menos negativamente puede ser eliminado por volatilización con la introducción de una corriente de gas en el segundo compartimento o por modificación química. Dicha modificación química es, por ejemplo, una reacción con un alcohol para crear un éster.

- 25 La presente invención también se refiere a un procedimiento como se describió anteriormente en el que el pH de la disolución en dicho segundo compartimento es menor que en el otro compartimento y es producido por oxidación anódica y/o a un procedimiento como se describió anteriormente en el que el ánodo y el cátodo se separan por una membrana de intercambio aniónico.

La presente invención se refiere además a un procedimiento como se describió anteriormente en el que el electrodo anódico se separa del electrodo catódico vía dos membranas incluyendo - del ánodo al cátodo -: una primera membrana de intercambio catiónico y con posterioridad una membrana de intercambio aniónico y en el que dichos iones fijados como objetivo se recuperan en el compartimento medio entre dichas membranas.

35 Descripción detallada de la invención

Una solución a los problemas anteriores en términos de eficacia de extracción electroquímica es mejorar de manera selectiva el flujo de iones fijados como objetivo del caldo al compartimento receptor. En el contexto de los carboxilatos, esto implica alto flujo de carboxilato hacia el ánodo y posterior recuperación del carboxilato en cualquier forma. Esto también implica bajo flujo de otros iones no deseados (no fijados como objetivo) tales como sulfato, fosfato, carbonato. En el contexto de iones cargados positivamente como iones fijados como objetivo tales como amonio, esto implica alto flujo de iones fijados como objetivo hacia el cátodo y posterior recuperación de dichos iones fijados como objetivo. Esto también implica bajo flujo de otros iones no deseados tales como iones sodio y calcio.

- 40 La presente invención describe un procedimiento electroquímico en el que al menos dos compartimentos de electrodo están separados por un separador, tal como una membrana de intercambio aniónico o una membrana de intercambio catiónico. En contacto directo o indirecto con uno de los electrodos está un caldo microbiano. En el otro compartimento de electrodo está una disolución con una fuerza mayor (= una concentración mayor) de iones diferentes de los iones fijados como objetivo que el caldo microbiano y/o un pH diferente. Dicha fuerza iónica es un factor dos relativo al caldo. Dicho pH es diferente del pH del caldo por al menos dos unidades de pH.

- 50 La corriente eléctrica conduce la migración de los productos cargados (aniónicos o catiónicos) hacia el contador del compartimento que contiene el caldo y los productos (cargados). El flujo de productos deseados (que también se denominan como iones fijados como objetivo) aumenta manteniendo una alta concentración de iones no fijados como objetivo en el compartimento receptor y manteniendo una baja concentración de iones fijados como objetivo en el compartimento receptor. Esto se puede conseguir por acumulación de iones no fijados como objetivo el compartimento receptor, por ejemplo, disminuyendo el flujo neto de fluido (no considerando recirculaciones) por el

compartimento receptor relativo al flujo de fluido del caldo y permitiendo simultáneamente que el pH difiera con al menos 2 unidades de pH del pH del caldo. Esto produce en el compartimento receptor una modificación de los fijados como objetivo” a una forma que se puede retirar (está “forma” también se denomina el producto “deseado”). ejemplo, los carboxilatos se convertirán en ácidos carboxílicos más volátiles. Por ejemplo, el amonio se convertirá en amoníaco más volátil. Los iones no fijados como objetivo no se convierten en el compartimento receptor, causando acumulación de estos iones debido al menor flujo de fluido relativo al caldo. El aumento de concentración de los no fijados como objetivo ocasiona la retrodifusión de estos iones al caldo, disminuyendo de ese modo el flujo neto de iones no fijados como objetivo. Se indican además ejemplos no limitantes de dicha “reacción de los productos”. Ejemplos no limitantes de iones no fijados como objetivo en el contexto de amonio son: sodio, potasio, magnesio, calcio y otros cationes como conoce un experto en la materia. Iones no fijados como objetivo en el contexto de los aniones son: cloruro, sulfato, nitrato y fosfato.

Por lo tanto, la presente invención se refiere el primer caso a un procedimiento electroquímico usando al menos dos compartimentos de electrodo separados por un separador en el que el electrodo en un primer compartimento está en contacto (directamente o indirectamente) con un caldo microbiano y en el que los productos (iones fijados como objetivo) presentes en dicho caldo microbiano se separan del caldo por un flujo de producto conducido por electricidad hacia un segundo compartimento (o compartimento contador) que comprende otro electrodo en contacto directo o indirecto con una disolución en la que tanto la concentración de iones no fijados como objetivo como el pH son diferentes del caldo por al menos un factor 2 y 2 unidades de pH, respectivamente. Dicho caldo se refiere específicamente a un fluido en el cual tiene lugar digestión anaerobia, fermentación u otros procedimientos microbianos.

En una realización de la invención, un fluido como está presente en digestores o fermentadores anaerobios y que contiene amoníaco se envía por el compartimento anódico de un sistema electroquímico. El fluido puede estar en contacto directo con el electrodo anódico o el electrodo puede estar protegido por un separador tal como una membrana de intercambio iónico. Ejemplos de ánodos son electrodos de titanio recubiertos de óxido de iridio u otros electrodos conocidos típicamente como ánodos dimensionalmente estables u otros electrodos adecuados para uso en el fluido de la presente invención. El compartimento anódico está separado del compartimento catódico por una membrana selectiva de cationes. El flujo de corriente eléctrica por el sistema electroquímico forzará la migración de cationes del ánodo al cátodo. Los cationes son amonio (iones fijados como objetivo) y sodio y potasio son ejemplos de iones no fijados como objetivo. En el compartimento catódico, tiene lugar un procedimiento de reducción tal como reducción de agua a gas hidrógeno. Debido a la afluencia de otros cationes que los protones, el pH en el cátodo aumentará. En el caso de que el flujo o caudal de fluido en el cátodo sea menor (por al menos un factor dos) que el flujo o caudal de fluido anódico y en el caso de que el fluido catódico contenga cationes tales como sodio, potasio u otros cationes a mayor concentración que la presente en el fluido anódico, la fuerza iónica del fluido catódico será mayor que la del fluido anódico. En algunos casos se pueden añadir sales tales como cloruro de sodio o bases tales como hidróxido de sodio al flujo de fluido que entra al cátodo. Esto a su vez da como resultado la retrodifusión de iones sodio u otros iones del cátodo al ánodo que limita el flujo neto de estos iones. Como se requiere que se mantenga equilibrio de carga por la celda electroquímica, esto aumentará el flujo neto del ión amonio fijado como objetivo. El alto valor de pH del cátodo hace que el amonio que llega al cátodo se convierta en amoníaco si el pH es suficientemente elevado. Esto implica que pueda ser separado el amoníaco y limitada la retrodifusión de amoníaco. Junto con la alta fuerza iónica por otros iones, este efecto aumentará el flujo de amonio del ánodo al cátodo, al tiempo que permite la separación del amoníaco.

Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento como se indicó anteriormente, en el que dicho electrodo en dicho primer compartimento es un ánodo en contacto con el caldo y en el que dichos productos son cationes que son transportados hacia dicho segundo compartimento que comprende un cátodo. La presente invención se refiere a un procedimiento como se mencionó anteriormente en el que dicho catión es amonio y en el que el pH y la concentración de iones no fijados como objetivo de dicha disolución en dicho segundo compartimento es al menos 2 unidades de pH mayor y una unidad 2 mayor, respectivamente, que dicho caldo permitiendo la conversión de dicho amonio en amoníaco. La presente invención se refiere específicamente además a un procedimiento según se indicó anteriormente en el que dicho catión no fijado como objetivo es sodio, potasio, calcio, magnesio u otros cationes como conoce un experto en la materia.

La invención se refiere específicamente a un procedimiento como se mencionó anteriormente en el que dicho pH elevado es causado por reducción catódica de agua, oxígeno u otros compuestos. La presente invención se refiere a un procedimiento como se indicó anteriormente en el que dicho separador es una membrana selectiva de cationes.

En algunas realizaciones, el fluido en el ánodo o el cátodo puede estar enriquecido con una sal tal como NaCl o Na₂SO₄ u otras como conoce un experto en la materia para permitir una mayor salinidad del fluido.

En algunas realizaciones, el electrodo catódico se separa del fluido receptor (fluido adyacente a la membrana que separa el ánodo) por preferiblemente una membrana de intercambio aniónico. Esto limita la transferencia de cationes hacia el electrodo catódico. El electrodo catódico se puede sumergir así en un fluido que contenga, por ejemplo, Los iones hidroxilo generados en el cátodo migran a través de la membrana de intercambio aniónico al fluido al tiempo que los cationes transferidos del ánodo al fluido receptor no pueden ponerse en contacto directo con el electrodo catódico.

En una realización más el amoníaco, típicamente mezclado con gas hidrógeno, es enviado a través de una fase acuosa en la que el amoníaco puede ser capturado como amonio. En una realización más, la fase acuosa contiene carbonato y en una realización más este carbonato se obtuvo capturando CO₂ de una corriente de gases.

En otra realización la fase acuosa de captura contiene otros iones acidificantes tales como sulfato o nitrato.

- 5 En una realización más, el gas hidrógeno que viene del cátodo se puede mezclar con biogás u otra corriente de gas para aumentar su valor calórico.

La presente invención se refiere así además a un procedimiento como se indicó anteriormente en el que el pH elevado permite la eliminación del amoníaco de dicho segundo compartimento por separación o cualquier otro medio y a un procedimiento como se indicó anteriormente en el que dicho amoníaco se recupera además en un fluido y/o en el que dicho fluido presenta un pH menor que 8.

La presente invención se refiere además a un procedimiento como se mencionó anteriormente en el que dicho pH disminuye por carbonato obtenible de la disolución de biogás u otros gases que contienen CO₂ y en el que dicho procedimiento conduce a la producción de carbonato de amonio.

En una realización diferente un caldo o efluente microbiano está en contacto directo o indirecto con un cátodo. Ejemplos de materiales catódicos son carbono, acero, níquel y otros como es conocido para un experto en la materia. El cátodo puede estar en contacto directo con el caldo o puede estar protegido por un separador tal como, por ejemplo, una membrana de intercambio aniónico. La corriente que fluye a través del cátodo conduce a la formación de gas hidrógeno o la liberación de electrones al caldo o efluente de fermentación. El consumo de protones por el cátodo también puede conducir a un incremento en el pH, lo que en muchos casos conduce a una realización mejorada del bioprocedimiento. En el caso de que se forme gas hidrógeno in situ, esto también puede alterar los resultados de la fermentación. Por ejemplo, la alta presión parcial de hidrógeno conduce a la producción de ácido caproico a partir de acetato y etanol (Steinbusch et al Energy and environmental science 4 pág., 216-224, 2.011). El caldo se separa del compartimento anódico por un separador, por preferencia un separador selectivo de iones, por preferencia una membrana de intercambio aniónico. Los aniones fijados como objetivo, formados, tales como acetato, caproato, formiato, succinato, maleato, fumarato, citrato, caprilato u otros productos aniónicos como son conocidos para un experto en la materia migrarán del cátodo al ánodo. En el compartimento anódico, tiene lugar un procedimiento oxidativo tal como oxidación de agua a gas oxígeno. Debido a la afluencia de otros aniones distintos de hidroxilo, el pH en el ánodo disminuye. En el caso de que el flujo de fluido en el ánodo sea menor que el flujo de fluido del cátodo o en el caso de que el fluido anódico que entra contenga aniones no fijados como objetivo tales como sulfato, cloruro o nitrato a mayor concentración que la presente en el fluido anódico, la fuerza iónica del fluido anódico será mayor que la del fluido catódico. En algunos casos, se pueden añadir sales tales como sulfato de sodio o ácidos tales como sulfato de hidrógeno al flujo de fluido que entra al ánodo. Esto a su vez da como resultado la retrodifusión de sulfato y otros iones del ánodo al cátodo. El bajo valor del pH del cátodo produce que los compuestos orgánicos aniónicos que llegan al ánodo se conviertan en una forma neutra o protonada. Son ejemplos la conversión de acetato en ácido acético, caproato en ácido caproico, succinato en ácido succínico, lactato en ácido láctico.

Por lo tanto, la presente invención se refiere además a un procedimiento como se indicó anteriormente en el que dicho electrodo en dicho primer compartimento es un cátodo en contacto con el caldo y en el que dichos productos son aniones que son transportados hacia dicho segundo compartimento que comprende un ánodo.

La presente invención se refiere además a un procedimiento según se indicó anteriormente en el que dicho anión no fijado como objetivo es cloruro, sulfato, fosfato o nitrato.

La presente invención se refiere además así a un procedimiento como se indicó anteriormente en el que dichos aniones fijados como objetivo se eligen de la lista (la no limitante) de: carboxilato, acetato, citrato, succinato, piruvato, maleato, oxalato, lactato u otro producto aniónico producido microbianamente cualquiera. Los procedimientos de la presente invención se refieren a procedimientos en los que el pH de la disolución en dicho segundo compartimento es al menos 2 unidades de pH menor que el pH del caldo y en el que la concentración de los aniones no fijados como objetivo en dicho segundo compartimento es al menos dos veces tan alta como la concentración de los aniones fijados como objetivo. El flujo de fluido a través del ánodo es menor que a través del cátodo por al menos un factor 2.

En una realización de lo previo, se dirige un flujo de gas a través del ánodo conduciendo a la volatilización de los productos orgánicos. Los compuestos orgánicos separados se pueden recuperar y/o fraccionar después vía diversos medios como conoce un experto en la materia.

En otra realización de lo previo, tiene lugar una reacción química de los aniones procedentes del cátodo. Por ejemplo, en condiciones ácidas los ácidos carboxílicos, tales como ácido acético o ácido caproico, pueden reaccionar con alcoholes tales como etanol. Esto conduce a la formación de compuestos tales como acetato de etilo y caproato de etilo, que pueden ser separados del caldo. La eliminación de estos compuestos mejora la transferencia de cátodo a ánodo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento como se mencionó anteriormente en el que el pH ánodo permite la conversión de dicho anión en un ión cargado menos negativamente que se puede eliminar por

separación o cualquier otro medio. Más específicamente, la presente invención se refiere a los procedimientos en los que dicho ión cargado menos negativamente podía ser eliminado por volatilización con la introducción de una corriente de gas en el segundo compartimento o por modificación química. Dicha modificación química incluye la reacción con un alcohol para crear un éster. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento como se indicó anteriormente en el que dicho menor pH es producido por oxidación anódica.

En algunas realizaciones, el electrodo anódico se separa del fluido receptor (fluido adyacente a la membrana que separa el cátodo) por preferiblemente una membrana de intercambio catiónico. Esto limita la transferencia de cloruro hacia el electrodo anódico. El electrodo anódico se puede sumergir así en un fluido que contiene, por ejemplo, Na_2SO_4 . Los protones generados en el ánodo migran a través de la membrana de intercambio catiónico al fluido receptor al tiempo que el cloruro transferido del cátodo al fluido receptor no puede ponerse en contacto directo con el electrodo anódico.

Resumiendo, la presente invención se refiere a métodos o procedimientos electroquímicos en los que la salinidad aumentada en general junto con el pH modificado permiten la difusión aumentada de productos o compuestos tóxicos a un compartimento de recuperación, así como permitiendo la separación de estos productos del compartimento de recuperación. En varias de las realizaciones anteriores, el principal objetivo de la eliminación de compuesto fue la disminución de su toxicidad en un procedimiento de conversión biológica. Además de esto, la invención propuesta se puede usar para mejorar un procedimiento de bioproducción por control del pH y/o reducción/oxidación junto con recuperación de producto in situ. La presente invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

El presente ejemplo demuestra la extracción de amoníaco de un agua residual sintética. Se proporcionó amoníaco a 5 g por L al ánodo, junto con medio M9 modificado en una configuración como se muestra en la Figura 4. En el cátodo se mantuvo una disolución de pH 13 por la reducción electroquímica y flujo de alimentación apropiado. Se aplicaron corrientes de 10, 20 y 30 A m^{-2} a la celda electroquímica (corrientes relativas a superficie proyectada anódica sobre la membrana). El amonio transportado al cátodo se convirtió en amoníaco, que se separó con posterioridad enviando el fluido catódico a través de una columna de separación en la que se llevó un gas portador (nitrógeno). El gas portador con el amoníaco fue capturado en una disolución de pH bajo de ácido sulfúrico en un absorbedor. La recuperación del amoníaco relativo a la corriente aplicada dependió de la densidad de corriente, por que a mayores densidades de corriente la eficacia expresada como unidades amoníaco recuperado relativo a unidades de corriente proporcionadas al sistema disminuyó, como se puede observar en la Figura 5A. El problema mencionado se debe principalmente a la naturaleza del agua residual sintética, mientras que las aguas residuales reales tendrán más alcalinidad y mayor flujo conduciendo a disminución del pH disminuida en el ánodo y flujo de amonio aumentado así en relación a la densidad de corriente. En todos los casos se consiguió un aumento significativo (experimentos realizados por duplicado) del flujo de amonio en relación con circuito abierto (no corriente), demostrando la capacidad para aumentar el flujo de amonio combinado aquí con recuperación del amoníaco sin adición de sosa cáustica u otros productos químicos como es típico para propuestas actuales. Se podía alcanzar una eficacia de corriente de 77% a 10 A m^{-2} , que significa que la transferencia de cada mol de electrones al cátodo fue acompañada por 0,77 moles de NH_4^+ .

Ejemplo 2

El presente ejemplo muestra la influencia de la concentración de nitrógeno sobre el flujo de amonio en una configuración mostrada en la Figura 4. A una densidad de corriente de 20 A m^{-2} , el flujo de nitrógeno aumentó 3 veces cuando se aumentaba la concentración de amonio en la alimentación anódica de 1 a 5 g de $\text{NH}_4^+ -\text{N L}^{-1}$, así como la eficacia de la corriente de 37 a 51%. Por el contrario, el flujo de nitrógeno OC no aumentó más a una concentración de nitrógeno en el ánodo de 3 g de $\text{NH}_4^+ -\text{N L}^{-1}$.

Ejemplo 3

El presente ejemplo muestra la influencia combinada fuerza iónica del cátodo y pH del cátodo sobre el flujo de amonio en una configuración mostrada en la Figura 4. La influencia combinada de fuerza iónica del cátodo y el pH sobre el flujo de nitrógeno se investigó usando diferentes concentraciones de NaOH como la alimentación catódica. Curiosamente, el flujo de nitrógeno de CC mostró un óptimo a un pH catódico de 13 (NaOH 0,1 M), mientras que OC mostró un perfil similar (Fig. 5C). Este aspecto se investigó además aplicando diferentes concentraciones de NaCl al compartimento catódico. Además, la célula no se acopló a la unidad de separación y absorción para evitar diferencias sustanciales de pH en el cátodo ya que el procedimiento de separación consume iones hidroxilo. En este caso, se produjo NaOH *in-situ* debido a la reducción catódica de $2 \text{H}_2\text{O}$ a H_2O y 2OH^- , dando como resultado un pH de 10,1-10,5 en el compartimento catódico. Esta vez, no se observó pico del flujo de nitrógeno en NaCl 0,1 M, es decir, fuerza iónica igual que NaOH 0,1 M. En su lugar, se pudo observar una tendencia creciente a la linealidad del flujo de nitrógeno dentro del intervalo ensayado (Fig. 5D).

Ejemplo 4

Los protones presentan una movilidad mayor en relación con los otros cationes, que implica que los protones

desempeñar una función importante en el equilibrio del flujo de electrones. Por lo tanto, el presente ejemplo muestra influencia del pH anódico sobre el flujo de amonio en una configuración mostrada en la Figura 4. El flujo anódico aumentó de 4 a 66 y 131 L L⁻¹ compartimento anódico d⁻¹, que dio como resultado un pH en el compartimento de 4,1 y 6,1, respectivamente. La concentración de protones significativamente menor en el caso de pH 6 tuvo un efecto sobre el flujo de nitrógeno, que aumentó con aproximadamente 26% (Fig. 5E) y se pudo obtener una eficacia corriente de 96%.

Ejemplo 5

En el presente ejemplo, se usó digerido como alimentación anódica para investigar el flujo de nitrógeno en una matriz real en una configuración mostrada en la Figura 4. El flujo de nitrógeno que se podía conseguir con digerido (± 2 g N L⁻¹) a diferentes densidades de corriente aplicadas fue comparable con los flujos obtenidos con agua residual sintética (Fig. 5A y 5F). Por ejemplo, a 20 A m⁻² con agua residual sintética que contenía 3 g N L⁻¹, se obtuvo un flujo de 95 g de N m⁻² d⁻¹ comparado con 90 g de N m⁻² d⁻¹ con digerido que contenía ± 2 g de N L⁻¹.

Ejemplos 6

En el presente ejemplo, se investiga la contribución relativa de los diferentes cationes presentes en el digerido que equilibra el flujo de electrones, en una configuración mostrada en la Figura 4. La figura 6 demuestra que se pueden obtener eficacias de corriente de 40% para NH₄⁺, y que el equilibrio de la carga por protones o flujo de hidroxilo invertido del cátodo al ánodo aumenta con densidades de corriente crecientes. Además, el flujo de Na⁺ es relativamente bajo a pesar de una concentración similar para NH₄⁺ en el digerido. Se eliminó potasio, también un nutriente interesante, a una velocidad de 130 - 243 g de K⁺ m⁻² d⁻¹, dependiendo de la densidad de corriente aplicada, conduciendo a eficacias de eliminación de K⁺ de 33 - 68%. Esta cifra demuestra claramente la transferencia selectiva de NH₄⁺ y K⁺ sobre Na⁺, debido a la concentración similar de Na⁺ en ambos compartimentos. Aunque el Na⁺ fue 28% de la fuerza catiónica en el ánodo, representó sólo 0 a 7,1% del flujo al cátodo, dependiendo de la densidad de corriente aplicada.

Ejemplo 7

Se configura una celda electroquímica similar a la celda descrita previamente usando un electrodo de titanio recubierto de IrOx como ánodo y un cátodo de fieltro de grafito. Se envía un caldo conteniendo ácidos grasos y alcoholes por el compartimento catódico. En el ánodo se proporciona un electrolito que contiene inicialmente 0,01 M de Na₂SO₄. Se aplica corriente que conduce a la formación de protones en el ánodo que acidifica el fluido anódico. Una membrana de intercambio aniónico separa el ánodo del cátodo. En el cátodo, el pH aumenta debido a la reducción de agua. En el cátodo, se han observado concentraciones crecientes de caproato (pH 5,5 ~3 g/L de caproato). Este caproato es transportado por la membrana de intercambio aniónico del cátodo al ánodo. Se añade etanol al ánodo, que reacciona con caproato en presencia de una disolución ácida que contiene sulfato para formar caproato de etilo. El producto último se separa del caldo enviando un flujo de gas de gas nitrógeno a través del fluido anódico. El flujo de gas se envía con posterioridad a través de una columna de destilación que permite la recuperación del caproato de etilo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento electroquímico para separar amonio de un caldo microbiano usando al menos dos compartimentos de electrodo separados por una membrana selectiva de cationes, en el que: a) un ánodo en un primer compartimento está en contacto con un caldo microbiano que fluye a través de dicho primer compartimento, b) el amonio presente en dicho caldo microbiano se separa de dicho caldo por un flujo de producto conducido por electricidad hacia un segundo compartimento, c) una disolución fluye a través de dicho segundo compartimento, d) dicho segundo compartimento comprende un cátodo y dicha disolución que fluye por dicho segundo compartimento tiene un pH que es elevado desde el pH de dicho caldo por al menos 2 unidades de pH, e) la concentración de iones no fijados como objetivo de la misma polaridad de amonio de la disolución en dicho segundo compartimento es mayor que la concentración de iones no fijados como objetivo de la misma polaridad de amonio de dicho caldo por al menos un factor 2, f) en el que el flujo neto de fluido de dicho caldo en dicho primer compartimento es mayor por al menos factor 2 que el flujo neto de fluido de dicha disolución en dicho segundo compartimento y g) dicho pH elevado de dicha disolución en dicho segundo compartimento permite la conversión de dicho amonio en amoníaco.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho caldo es un fluido en el que tiene lugar digestión anaerobia, fermentación u otros procedimientos microbianos.
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1-2, en el que el catión no fijado como objetivo en el compartimento catódico es potasio o sodio.
4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1-3, en el que dicho pH elevado es producido por reducción catódica de agua u oxígeno.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicho amonio se recupera además como amoníaco en un fluido.
6. Un procedimiento electroquímico para separar aniones de un caldo microbiano usando al menos dos compartimentos de electrodo separados por una membrana selectiva de aniones, en el que: a) un cátodo en un primer compartimento está en contacto con un caldo microbiano que fluye por dicho primer compartimento, b) se separan los aniones presentes en dicho caldo microbiano, de dicho caldo, vía un flujo de producto conducido por electricidad hacia un segundo compartimento, c) una disolución fluye por dicho segundo compartimento, d) dicho segundo compartimento comprende un ánodo y dicha disolución que fluye por dicho segundo compartimento tiene un pH que es menor que el pH de dicho caldo por al menos 2 unidades de pH, e) la concentración de iones no fijados como objetivo de la misma polaridad de los aniones de la disolución en dicho segundo compartimento es mayor que la concentración de iones no fijados como objetivo de la misma polaridad de los aniones de dicho caldo por al menos un factor 2, f) en el que el flujo neto de fluido de dicho caldo en dicho primer compartimento es mayor por al menos factor 2 que el flujo neto de fluido de dicha disolución en dicho segundo compartimento, g) en el que dicho anión no fijado como objetivo en el compartimento anódico es cloruro, sulfato, fosfato o nitrato y h) en el que el pH de la disolución en dicho segundo compartimento permite la conversión de dichos aniones en un ión cargado menos negativamente que se puede eliminar.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho anión se elige de la lista de: carboxilato, acetato, citrato, succinato, piruvato, maleato, oxalato, lactato o caproato.
8. Un procedimiento según la reivindicación 6-7, en el que dicho ión cargado menos negativamente es eliminado por volatilización con la introducción de una corriente de gas en el segundo compartimento o por modificación química.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicha modificación química es una reacción con un alcohol para crear un éster.
10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en el que el menor pH de la disolución en dicho segundo compartimento es producido por oxidación anódica.
11. Un procedimiento electroquímico para separar aniones de un caldo microbiano usando al menos dos compartimentos de electrodo separados por una membrana selectiva de aniones, en el que:
- a) un cátodo en un primer compartimento está en contacto con un caldo microbiano que fluye a través de dicho primer compartimento,
- b) los aniones presentes en dicho caldo microbiano se separan de dicho caldo por un flujo de producto conducido por electricidad hacia un compartimento medio,
- c) una disolución fluye a través de dicho compartimento medio y dicho compartimento medio se separa de dicho primer compartimento por una membrana de intercambio aniónico,
- d) un tercer compartimento comprende un ánodo y dicho tercer compartimento se separa de dicho compartimento medio por una membrana de intercambio catiónico,

ES 2 564 549 T3

- e) el pH en dicho tercer compartimento disminuye debido a oxidación anódica que genera protones que migran hacia el compartimento medio,
 - f) el pH en dicho compartimento medio es al menos 2 unidades de pH menor que el pH de dicho caldo en dicho primer compartimento,
- 5
- g) la concentración de iones no fijados como objetivo de la misma polaridad de los aniones de la disolución en dicho compartimento medio es mayor que la concentración de iones no fijados como objetivo de la misma polaridad de los aniones de dicho caldo por al menos factor 2,
 - h) en el que el flujo neto de fluido de dicho caldo en dicho primer compartimento es mayor por al menos factor 2 que el flujo neto de fluido de dicha disolución en dicho compartimento medio,
- 10
- i) en el que dichos iones no fijados como objetivo en el compartimento medio es cloruro, sulfato, fosfato o nitrato y
 - j) en el que el pH de la disolución en dicho compartimento medio permite la conversión de dichos aniones en un ión cargado menos negativamente que se puede eliminar.

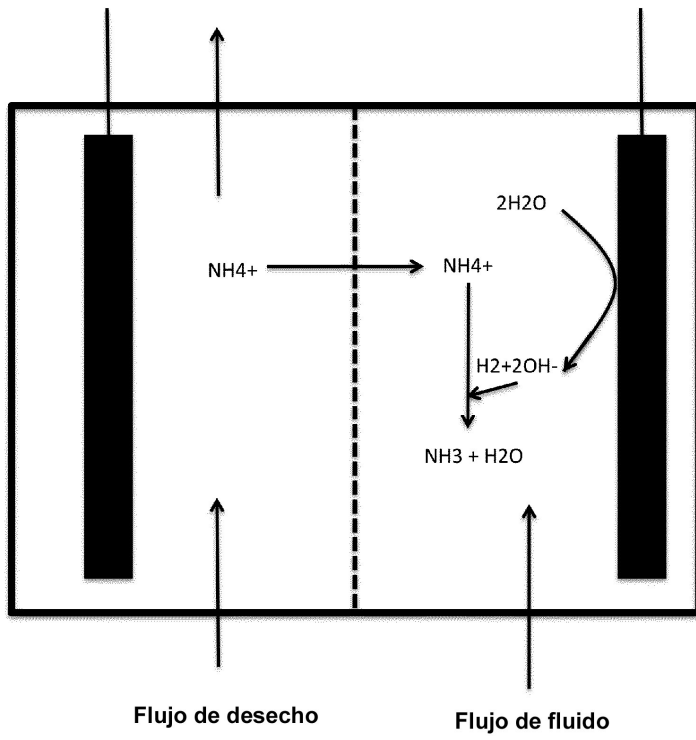


Figura 1

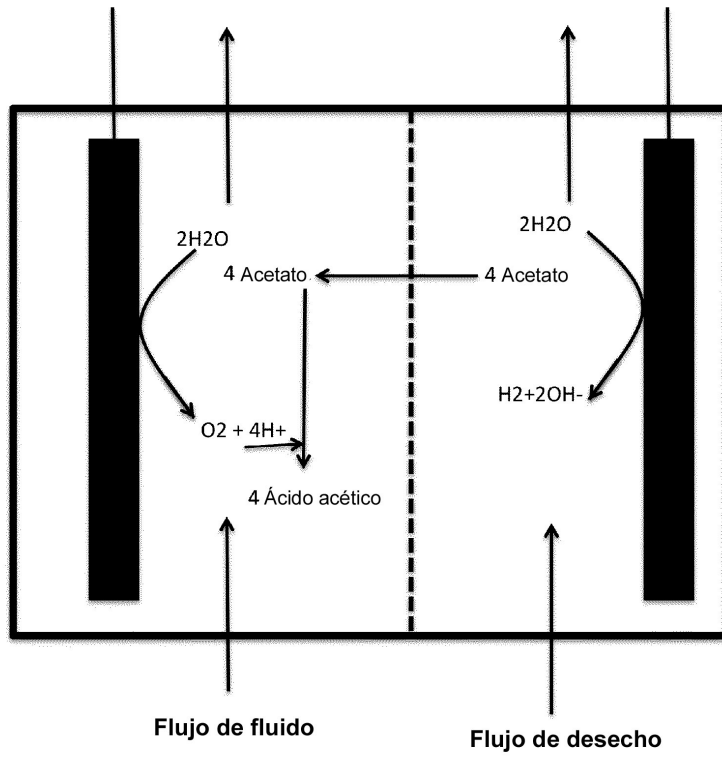


Figura 2

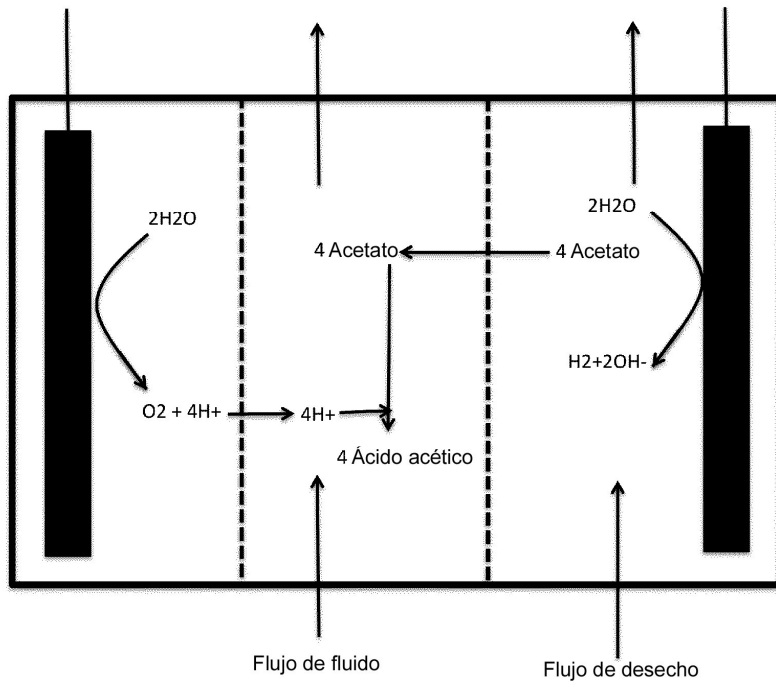


Figura 3

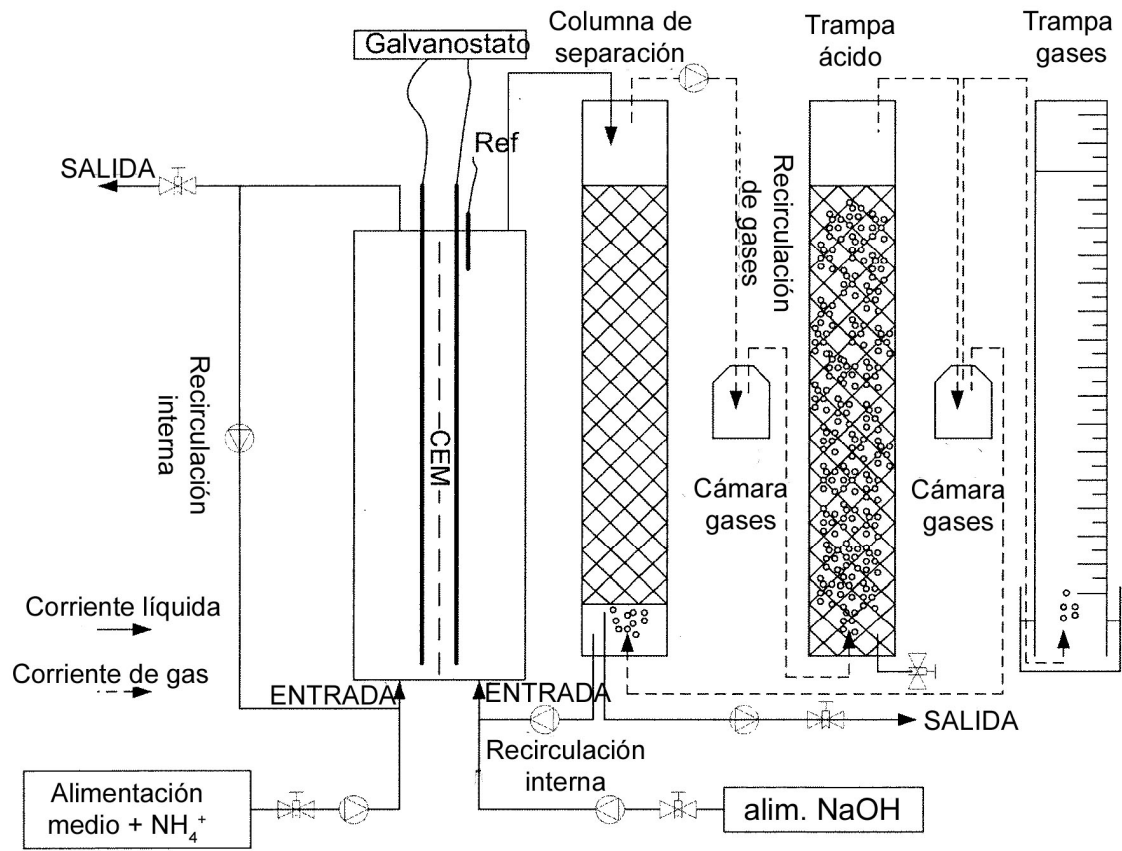


Figura 4

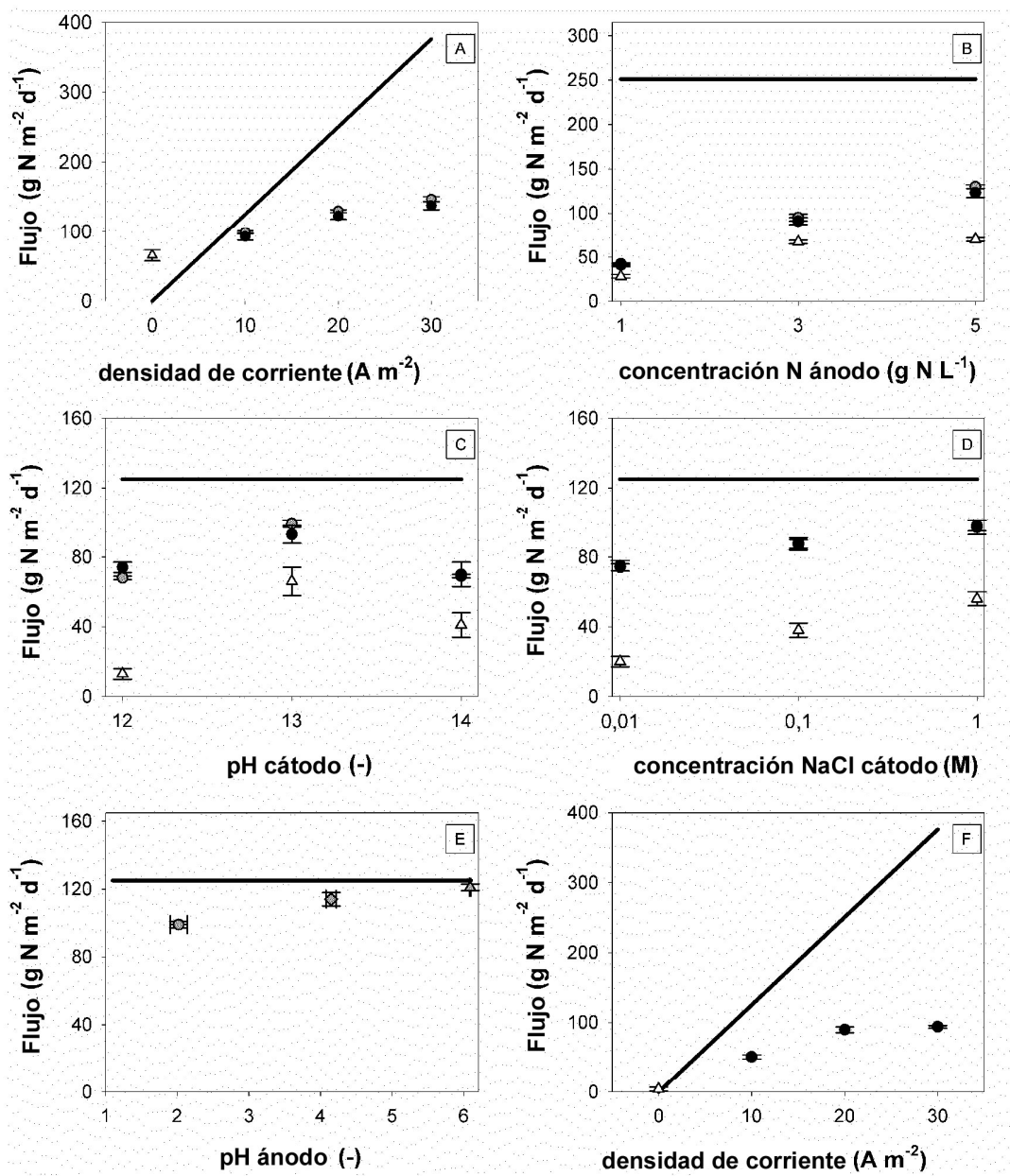


Figura 5

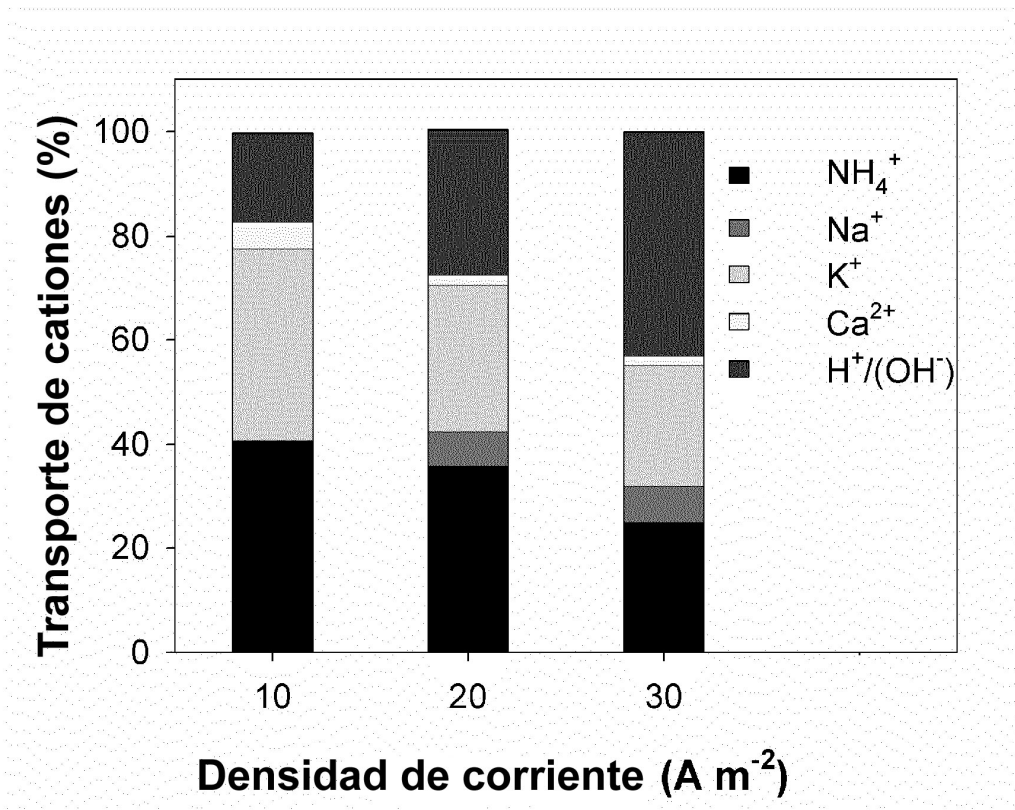


Figura 6