

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 730**

21 Número de solicitud: 201531820

51 Int. Cl.:

B01J 31/06 (2006.01)

C02F 11/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

16.12.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.07.2017

Fecha de la concesión:

18.04.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

25.04.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070815

73 Titular/es:

ENERSOS I, S.L. (100.0%)

C/ San Antonio 7, 3º

02001 ALBACETE (Albacete) ES

72 Inventor/es:

PÉREZ MARTÍNEZ, Luis Manuel

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

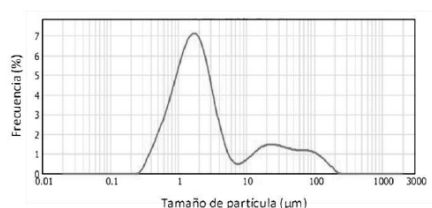
54 Título: **PARTÍCULAS METÁLICAS POLIMÉRICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOGÁS**

57 Resumen:

Partículas metálicas poliméricas para la producción de biogás.

La presente invención se refiere a micropartículas metálicas de liberación controlada que comprenden un núcleo constituido por al menos una sal metálica seleccionada de entre sal de níquel, sal de cobalto, sal de cobre, sal de manganeso, sal de magnesio y mezclas de las mismas y un polímero y una cubierta de un polímero derivado del polietilenglicol, al uso de las mismas para la producción de biogás a partir de material biodegradable y a un procedimiento para la producción de biogás que comprende el uso de dichas micropartículas.

FIG. 1



ES 2 624 730 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCION

PARTÍCULAS METÁLICAS POLIMÉRICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOGÁS.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al uso de partículas metálicas poliméricas para la producción de biogás y a un procedimiento de producción de biogás que utiliza dichas partículas.

Estado de la técnica

10 El biogás es un gas combustible que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos y otros factores, en ausencia de oxígeno.

La producción de biogás por descomposición anaeróbica es una forma de biorremediación y tratamiento de residuos biodegradables y obtención de un combustible de gran valor.

15 El biogás está constituido principalmente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), conteniendo pequeñas proporciones de otros gases como hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y sulfuro de hidrógeno.

En la actualidad hay distintos procedimientos para la producción de biogás, así la solicitud de patente WO2012/123331 describe un procedimiento para la producción de biogás mediante el uso de nanopartículas de óxido de hierro.

20 Sin embargo, el procedimiento descrito en la solicitud WO2012/123331 presenta ciertos problemas, ya que el procedimiento descrito se encuentra limitado por el tamaño de la partícula, puesto que describe un efecto positivo de las partículas de hierro si su tamaño es nano o milimétrico, pero presenta efectos desfavorables con partículas de tamaño micrométrico. Otra limitación de dicha solicitud de patente es la dosis de aplicación, ya que se describe un efecto significativo a dosis de 0,5-1 mg/ml, dosis muy elevada. Otra tercera
25 limitación de la solicitud WO2012/123331, es la ausencia de efecto acelerador de producción de biogás, ya que el efecto favorable no se observa hasta pasados los primeros 10 días del inicio del experimento. De hecho, durante los primeros 10 días de experimento, se observa un efecto desfavorable de las nanopartículas de hierro descritas.

Existe pues la necesidad de proporcionar un procedimiento para la producción de biogás de forma sostenida que sea rentable y eficiente.

Breve descripción de la invención

5 La presente invención soluciona los problemas del estado de la técnica ya que proporciona un procedimiento para la producción de biogás a partir de material biodegradable que comprende el uso de unas micropartículas metálicas de liberación controlada que reduce las fluctuaciones en la concentración del material activo y su consiguiente toxicidad.

Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a micropartículas metálicas de liberación controlada (de aquí en adelante, micropartículas de la presente invención) que
10 comprenden un núcleo constituido por al menos una sal metálica seleccionada de entre sal de níquel, sal de cobalto, sal de cobre, sal de manganeso, sal de magnesio y mezclas de las mismas y un polímero y una cubierta de un polímero derivado del polietilenglicol (PEG). Es decir, son micropartículas de sales metálicas combinadas con un polímero natural, microencapsuladas en un polímero derivado del PEG.

15 El término "microencapsulada" tal como se utiliza en la presente invención, se refiere a la producción de una partícula con las tres dimensiones en la microescala, donde la microescala es el intervalo de aproximadamente entre 1-100 μm .

En una realización particular de la presente invención, el polímero es seleccionado de entre celulosa, quitosano, agarosa o polifluoruro de vinilideno, entre otros. En una realización
20 preferente, el polímero es un polímero natural.

En otra realización particular de la presente invención, el polímero derivado del PEG es seleccionado de entre PEG, ácido poliacrílico (PAA) o, isopropilacrilamina (PNIPAM).

En otra realización particular de la presente invención, el diámetro de las micropartículas está comprendido entre 1-10 μm .

25 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de biogás (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) a partir de material biodegradable que comprende el uso de micropartículas de la presente invención y comprende las siguientes etapas:

a) añadir a un reactor las micropartículas de la presente invención a un material biodegradable inoculado con microorganismos,

b) realizar una digestión anaerobia

5 En la presente invención, el orden de adición de las micropartículas, material biodegradable o inóculo no es relevante, pudiéndose realizar en cualquier orden.

El término "material biodegradable" como se usa aquí, se refiere a material orgánico capaz de ser convertido generalmente por bacterias y otros microorganismos en elementos básicos como CH_4 y CO_2 . En una realización en particular de la presente invención, el material biodegradable son lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales, residuos
10 industriales, residuos sólidos urbanos, los subproductos animales o los residuos agrícolas.

El término "biogás" como se usa en la presente invención, se refiere a un gas producido por la descomposición biológica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. El biogás se produce por digestión anaeróbica de materiales biodegradables. Este tipo de biogás comprende principalmente CH_4 y CO_2 .

15 El término "digestión anaerobia" tal como se utiliza aquí, se refiere a una serie de procesos en los que los microorganismos descomponen material biodegradable en ausencia de oxígeno utilizado con fines industriales o domésticos para gestionar los residuos y/o para liberar energía.

20 En una realización en particular, las micropartículas de la presente invención se disuelven previamente antes de ser añadidas al digestor.

En otra realización en particular de la presente invención, las micropartículas de la presente invención se disuelven en el medio presente en el digestor, permitiéndose una distribución homogénea en la solución y la liberación controlada de iones metálicos a lo largo del proceso de metanización. De este modo, la concentración de las micropartículas en el
25 digestor se mantiene constante durante un periodo más largo, cubriendo prácticamente todo el periodo de retención necesario para optimizar la producción de biogás a partir de material biodegradable. Así, se evitan las altas concentraciones en el momento de inoculación y una disminución rápida de la concentración de sustancias activas.

La microencapsulación de las sales metálicas y celulosa en el polímero derivado del PEG, produce una liberación controlada de las sales metálicas, reduciendo fluctuaciones en la concentración del material activo y su consiguiente toxicidad.

5 En otra realización en particular de la presente invención, la concentración de las micropartículas en el digestor está comprendida entre 0,5-50 µg/ml. De tal forma que no producen toxicidad al ser administradas a dosis bajas.

En otra realización en particular de la presente invención, la temperatura de reacción está comprendida entre 30°C - 70°C. Preferentemente entre 37°C - 40°C.

10 En otra realización en particular de la presente invención, los microorganismos son bacterias mesófilas, bacterias acidogénicas, bacterias acetogénicas, bacterias metanogénicas o mezcla de las mismas.

En una realización en particular, el procedimiento se realiza de manera continua (como un flujo de entrada constante) o de manera semicontinua (adicionando pequeñas cantidades periódicamente), preferentemente a un tanque de premezcla que alimente al primer reactor
15 en una pluralidad de reactores conectados en serie. Sin embargo, este suministro puede realizarse en cualquiera de los reactores suministrados en serie, siempre que haya recirculación de contenido entre ellos.

Descripción de las figuras

20 La figura 1 muestra la distribución del tamaño de partícula por difracción láser tras preparar una disolución al 1% en agua destilada (Frecuencia versus Tamaño de partícula (µm)).

La figura 2 muestra el gráfico de la producción de biogás (ml) frente al tiempo (días) en presencia de micropartículas metálicas de níquel, cobalto, cobre, magnesio y manganeso combinadas con celulosa y polietilenglicol (tres replicados, Grupos 1-3). La producción de biogás en otro grupo sin micropartículas se utilizó como Control.

25 La figura 3 muestra el gráfico de la producción de biogás (m³) frente al tiempo (días) en presencia de micropartículas metálicas de níquel, cobalto, cobre, magnesio y manganeso combinadas con celulosa y polietilenglicol.

La figura 4 muestra el gráfico de la potencia generada (Kw) frente al tiempo (días) en presencia de micropartículas metálicas de níquel, cobalto, cobre, magnesio y manganeso combinadas con celulosa y polietilenglicol, tras el reinicio de producción en una planta de biogás. Los datos obtenidos de otro reinicio tras parada de producción sin utilizar microencapsulados se utilizaron como control.

Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1.- Preparación del inóculo.

Los lodos de la inoculación se obtuvieron de reactores anaerobios mesófilos en plantas de tratamiento de subproductos animales. Los lodos se obtuvieron de la recirculación de estos reactores. Estos lodos se mantuvieron almacenados durante dos semanas a 37°C para eliminar cualquier materia orgánica biodegradable que pudiera interferir en los resultados. A continuación, para preparar el inóculo, se añadieron 2 g/L de ácido acético, 0,5 g/L de ácido propiónico y 0,5 g/L de ácido butírico inmediatamente antes de realizar la prueba de determinación de producción de biogás en el laboratorio.

Ejemplo 2.- Preparación de microencapsulados.

Diferentes tipos de microencapsulados se sintetizaron en fase acuosa, utilizando agua de calidad milli-Q. Todos los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se usaron tal como se recibieron.

Para preparar las micropartículas en fase acuosa, utilizando agua de calidad milli-Q, cantidades de 50 g de acetato de níquel, cobalto, cobre, magnesio o manganeso se disolvieron en 1 Litro de agua. Después de 30 min de agitación vigorosa, se añadieron 5 g de acetato de celulosa y continuó la agitación vigorosa durante otros 30 minutos. A continuación, se añadieron 100 g de PEG6000 y se continuó agitando vigorosamente durante 2 horas más. Por último, los solventes se extrajeron por evaporación y las muestras fueron purificadas después de la síntesis para eliminar las sales que no reaccionaron y el exceso de los estabilizadores.

La Figura 1 muestra el tamaño de los microencapsulados preparados mediante este procedimiento. Esta medición se realizó varias veces y tras repetidos procedimientos de

síntesis y se obtuvieron resultados similares, por lo que se muestra que es un proceso estable y reproducible.

Ejemplo 3.- Determinación de la producción de biogás.

La metodología para determinar la producción de biogás en condiciones anaerobias se realizaron en reactores herméticos de gas de 600 ml, equipados con un transductor de presión para monitorear la producción de biogás. Se obtuvo una muestra del fermentador de alrededor de 2 Kg, procurando un mezclado previo del contenido del reactor que garantice la homogeneidad de la muestra y una composición similar al total del contenido del fermentador. Cada reactor anaeróbico contenía 500 ml de inóculo (2 g/L de ácido acético, 0,5 g/L de ácido propiónico y 0,5 g/L de ácido butírico; utilizando como disolvente el digestato almacenado durante 21 días para eliminar la materia orgánica residual) y 500 µg de microencapsulados. El pH de cada reactor se ajustó a 8. El gas nitrógeno se usó antes de la prueba para purgar el oxígeno residual que pudiera quedar en el interior de los reactores. Los reactores se agitaron manualmente y el biogás se purgó cada día de trabajo. También se preparó una muestra sólo con digestato (blanco) para restar la producción de biogás a partir de cualquier materia orgánica biodegradable que se hubiera quedado tras 21 días de almacenamiento previo al estudio, y otra sólo con inóculo (control) para comparar la producción de biogás con la prueba donde se añadieron los microencapsulados. Cada experimento se llevó a cabo por triplicado y los resultados se muestran en la Figura 2.

Como se muestra en la Figura 2 (expresado en valores medios $\pm$ SEM), los microencapsulados de sales metálicas, celulosa y PEG produjeron un aumento del $17,5 \pm 0,4\%$ en la producción de biogás, en comparación con el control. Por otro lado, el ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ se incrementó en un $11,4 \pm 0,1\%$ con la presencia de microencapsulados. En conjunto, el incremento de la productividad en el proceso de producción de biogás equivale a un $28,9 \pm 0,4\%$, incluyendo incrementos en la cantidad y calidad del biogás generado. Este experimento con los microencapsulados se repitió en las mismas condiciones varias veces y se obtuvieron los mismos resultados.

Ejemplo 4.- Determinación de la producción de biogás en una planta de biogás.

Una instalación de biogás que funcionaba con estiércol vacuno y codigestión con restos vegetales, y mostraba una producción de biogas estable, se alimentó con una cantidad de

microencapsulados determinada en función del volumen de residuo introducido en el reactor diariamente y de la producción de biogás media de la planta durante los últimos 3 meses. La alimentación diaria consistía en 180 ± 10 toneladas de estiércol vacuno y $1,5 \pm 0,1$ toneladas de restos vegetales (pienso y ensilado de hierba). Tras la adición de los microencapsulados

5 diariamente a dosis de 30 g/tonelada de estiércol vacuno se produjo, en un plazo de 24 a 72 h, un aumento tanto de la calidad del gas como de la cantidad de gas formado (Fig. 3). En concreto, el ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ se incrementó en un $4,57 \pm 0,07\%$ a partir de las primeras 48 horas del estudio, manteniéndose constante este incremento hasta la finalización del proceso.

Además, durante los 15 días del estudio se observó una mejora constante de las

10 condiciones del proceso y un aumento de la producción de biogás del 11,04% al final del estudio. En conjunto, la producción de la instalación de biogás aumentó en los quince primeros días un 15,45%, con respecto a la producción al inicio del estudio.

Como se muestra en la Figura 3, los microencapsulados de sales metálicas, celulosa y PEG a dosis de 30 g/tonelada de estiércol vacuno produjeron un aumento importante en la

15 producción de biogás, en comparación con el inicio del estudio. Además, también se produjo un incremento del ratio $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ en el biogás generado durante el proceso.

Ejemplo 5.- Determinación del tiempo necesario para alcanzar una producción de biogás estable en un reinicio tras parada total de producción de biogás.

En una instalación de biogás en la que se produce la cofermentación de estiércol vacuno con restos vegetales se produjo una parada total de la formación de biogás durante una

20 semana. Tras esta parada, se reinició la producción de biogás introduciendo 180 ± 10 toneladas de estiércol vacuno y $1,5 \pm 0,1$ toneladas de restos vegetales (pienso y ensilado de hierba). Además, se trataron con microencapsulados diariamente a dosis de 150 g/tonelada de estiércol vacuno. Como control, se utilizaron los datos obtenidos tras otra

25 parada de una semana, tras la que se alimento el reactor con la misma cantidad de estiércol vacuno y restos vegetales, pero sin microencapsulados.

En el proceso de reinicio con tratamiento con microencapsulados se observó un rápido aumento de la cantidad y calidad del biogás, mientras que en los datos control este aumento observado fue más paulatino (Fig. 4). De hecho, el tiempo hasta alcanzar una producción

30 estable fue de 4 días en presencia de microencapsulados, en comparación con los 15 días

necesarios para alcanzar una producción estable sin adición de microencapsulados junto a material biodegradable.

REIVINDICACIONES

1. Micropartículas metálicas de liberación controlada caracterizadas por que comprenden un núcleo constituido por al menos una sal metálica seleccionada de entre sal de níquel, sal de cobalto, sal de cobre, sal de manganeso, sal de magnesio y mezclas de las mismas y un
5 polímero y una cubierta de un polímero derivado del polietilenglicol.
2. Micropartículas según la reivindicación 1, donde el polímero es seleccionado de entre celulosa, quitosano, agarosa o polifluoruro de vinilideno.
3. Micropartículas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero derivado del polietilenglicol es seleccionado de entre polietilenglicol, ácido poliacrílico o
10 isopropilacrilamina.
4. Micropartículas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el diámetro de las micropartículas está comprendido entre 1-10 μm .
5. Uso de micropartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 para la producción de biogás.
- 15 6. Procedimiento para la producción de biogás a partir de material biodegradable que comprende el uso de micropartículas según las reivindicaciones 1-4 y comprende las siguientes etapas:
 - a) añadir a un reactor las micropartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 a un material biodegradable inoculado con microorganismos
 - 20 b) realizar una digestión anaerobia
7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde las micropartículas se disuelven previamente antes de ser añadidas al digestor.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6-7, donde la concentración de las micropartículas en el digestor está comprendida entre 0,5-50 $\mu\text{g/ml}$.
- 25 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6-8, donde la temperatura de reacción está comprendida entre 30°C- 70°C.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6-9, donde los microorganismos son bacterias mesófilas, bacterias acidogénicas, bacterias acetogénicas, bacterias metanogénicas o mezcla de las mismas.

5 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6-10, caracterizado por que se realiza de forma continua.

FIG. 1

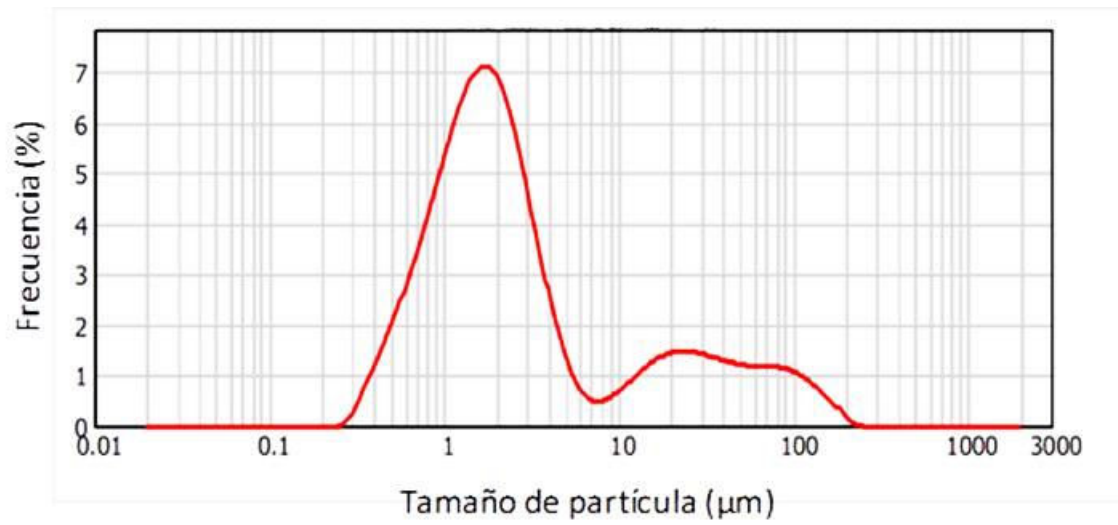


FIG. 2

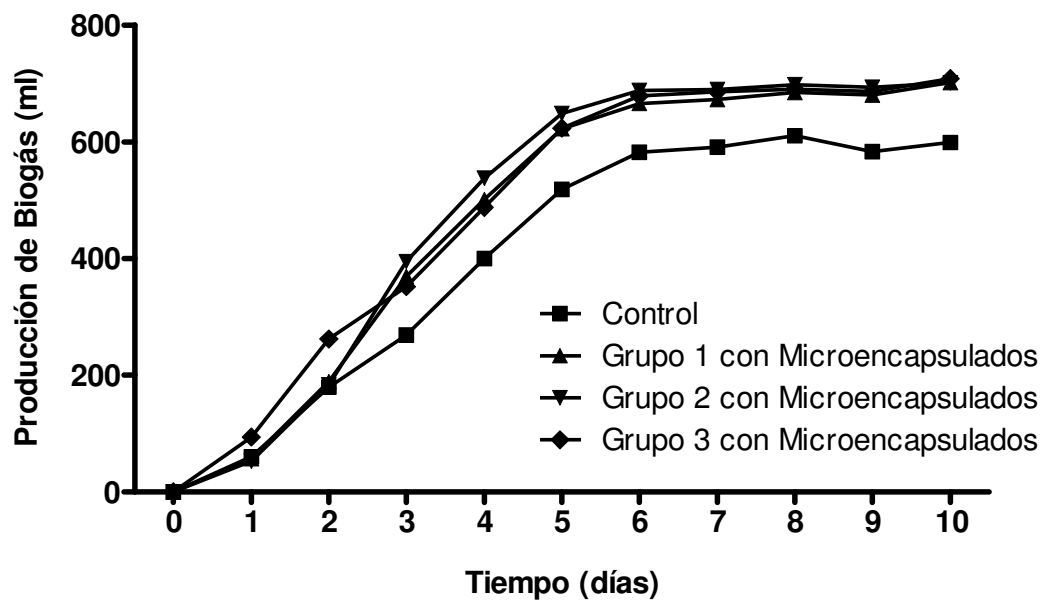


FIG.3

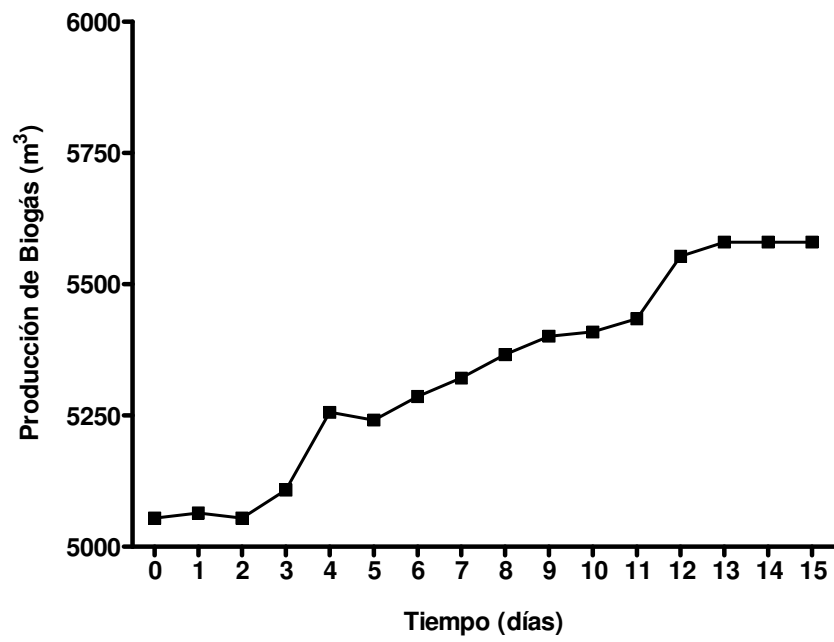


FIG.4

