

PRODUCCIÓN DE HIDROGENO VIA DIGESTION ANAEROBIA EN 2 CONFIGURACIONES DE REACTOR; EFECTO DEL PH Y EL TRH

Estela Tapia V.

etv410@yahoo.com

Cesar Zamorano

cesarzamorano@gmail.com

Escuela de Ingeniería Bioquímica. Pontificia UNIVERSIDAD Catolica de Valparaiso (PUCV) Calle

Andrés Donoso-Bravo

andres.donosob@mail.ucv.cl

Escuela de Ingeniería Bioquímica. Pontificia UNIVERSIDAD Catolica de Valparaiso (PUCV) Calle

Gonzalo Ruiz-Filippi

gonzalo.ruiz@ucv.cl

Escuela de Ingeniería Bioquímica. Pontificia UNIVERSIDAD Catolica de Valparaiso (PUCV) Calle

Rolando Chamy Maggí

rchamy@ucv.cl

Escuela de Ingeniería Bioquímica. Pontificia UNIVERSIDAD Catolica de Valparaiso (PUCV) Calle

Resumen: El hidrógeno es una fuente de energía limpia de tipo renovable no convencional. Su producción a través de digestión anaerobia presenta importantes beneficios como la posible utilización de residuos orgánicos como materia prima para su generación. El pH del medio, el tiempo de residencia celular (TRS) y la presión parcial de hidrógeno representan las variables que más influyen sobre la producción de hidrógeno por digestión anaerobia. En el presente estudio, se determinó el efecto combinado del tiempo de residencia celular y el pH sobre la producción de hidrógeno en configuraciones de reactor: un reactor de tanque agitado y en 2 reactores de tanque agitado conectado en serie. El sistema de 2 reactores en serie mostró los mejores resultados en cuanto a productividad de hidrógeno con 6 mmol de H₂/L-h y un rendimiento de 3 mmol de H₂/mmol de glucosa consumida a un pH de 4,5 y un TRS de 12 h. Estos resultados indicaron que es posible disminuir el efecto de la presión parcial de H₂ con la utilización de dos tanques en serie, acercándose a la operación de un reactor de tipo flujo pistón. Palabras clave: Digestión anaerobia, energía renovable, hidrógeno, tanque agitado.

HIDROGEN PRODUCTION BY ANAEROBIC DIGESTION IN 2 TYPE OF REACTORS; PH AND HRT EFFECTS

Abstract. Hydrogen is a clean energy source of renewable non-conventional type. Its production through anaerobic digestion presents significant benefits such as the possible use of organic waste as raw material for its generation. The pH of the medium, cell residence time (CRT) and the partial pressure of hydrogen are the variables that influence the production of hydrogen by anaerobic digestion. In this study, it was determined the combined effect of cell residence time and pH on the production of hydrogen in 2 reactor configurations: a reactor tank agitated and 2 reactors agitated tank in series. The system of 2 reactors in series showed the best results in terms of hydrogen's productivity with 6 mmol H₂ / L · h and a yield of 3 mmol H₂/mmol glucose consumed at a pH of 4.5 and a CRT 12 h. These results indicated that it is possible to decrease the effect of the partial pressure of H₂ with the use of two tanks in series, close to the operation of a reactor type piston flow. Keywords: anaerobic digestion, renewable energy, hydrogen, tank agitated

1. INTRODUCCION

El calentamiento global, causado principalmente por el exceso de gases invernadero en la atmósfera, está directamente relacionado con la dependencia de los combustibles fósiles. El hidrógeno como fuente de energía, constituye una alternativa con importantes ventajas sobre otras energías renovables no convencionales (ERN). Además de ser una energía particularmente limpia, ya que su combustión libera solamente agua, posee un alto poder calorífico (122 kJ/g), aproximadamente un 100% mayor que el de los combustibles fósiles, y 3,3 veces mayor que el metano. Por otro lado, el H₂ puede ser utilizado directamente para producir electricidad mediante pilas de combustible (Dunn, 2002; Hefner, 1999; Das et al., 2001). Existen varias alternativas para producir hidrógeno tales como: electrolisis de agua, reformación termocatalítica de combustibles fósiles y combustión de biomasa.

Actualmente el 96% del hidrógeno producido se obtiene a partir de la reformación de gas natural, emitiendo gases dañinos al medio ambiente y consumiendo una fuente de energía no renovable para su obtención (Elam et al., 2003), por lo que el balance energético final no es el más apropiado. Existen diversos tipos de microorganismos tanto anaerobios, aerobios, bacterias fotosintéticas y cianobacterias capaces de producir hidrógeno (Nandi et al., 1998). La producción de H₂ a través de digestión anaerobia posee importantes ventajas destacándose la gran diversidad de bacterias capaces de producir altos niveles de hidrógeno, su producción se puede realizar en forma continua no dependiendo de la energía solar (como el caso del uso de microorganismos fotosintéticos) (Liang et al., 2002). Además, es posible utilizar sustratos orgánicos, como residuos orgánicos, sólidos o líquidos, para su producción y produciendo metano como subproducto final (otra fuente de energía renovable), lo cual puede disminuir los costos de producción de manera importante (Khanal et al., 2004). El hidrógeno es un intermediario en el proceso de digestión anaerobia se produce esencialmente en las etapas acidogénica-acetogénica y también en el metabolismo de algunos alcoholes. Diferentes variables operacionales influyen en su producción; es así como concentraciones de hidrógeno sobre los 100 ppm (10⁻⁴ atmósferas) han sido reportada como inhibitorias tanto para los microorganismos que la producen como para los que la consumen (Speece et al., 1996). Por otro lado es sabido que el pH (Aceves-Lara et al., 2008, Hwang et al., 2004), el TRH (Chen et al., 2001) y el TRS (Lay et al., 1999) también tiene un rol importante. Diferentes valores y rangos de estas variables han sido reportados como adecuados en la producción del hidrógeno pero su efecto combinado es escasamente reportado. El objetivo de este estudio fue determinar el efecto combinado del tiempo de residencia celular/hidráulico y el pH sobre la producción de hidrógeno en 2 configuraciones de reactor donde la presión parcial de hidrógeno era diferente: un reactor de tanque agitado y en 2 reactores de tanque agitado conectado en serie

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Montaje Experimental

Se diseñaron e implementaron 3 reactores continuos de tanque agitado (CSTR) a base de vidrio con chaqueta calefactora: dos de 2 L cada uno conectados en serie y otro de 4 litros funcionando como reactor de una etapa (Figura 1). Se utilizaron bombas peristálticas para la alimentación de los reactores y para la adición de base para el control del pH. Se utilizó un controlador de pH y un sensor de temperatura. Los experimentos fueron realizados a 37°C para lo cual se utilizó un baño termostático.



Figura 1. Fotografia de los reactores utilizados en estudio de producción de hidrógeno mediante digestión anaerobia a) Tanque agitado en una etapa b) Tanque agitado en dos etapas.

2.2 Afluente e inóculo

Se utilizó un afluente sintético a base de glucosa como fuente de carbono a una concentración de 5 g/L. Además se adicionaron macro y micronutrientes para asegurar que no existieran limitaciones de algún compuesto. La Tabla 1 muestra con detalle la composición del afluente sintético utilizado. El inóculo, biomasa anaerobia, utilizado provenía de un digestor anaerobio de lodos de planta de tratamiento de aguas residuales domésticas. La concentración inicial de lodo en cada reactor fue de 13 g/L

Tabla 1. Composición de efluente sintético utilizado en estudio de producción de Hidrógeno

Compuestos	Concentración (g/L)
Macro y micronutrientes	
NH ₄ HCO ₃	2
KH ₂ PO ₄	1
MgSO ₄ •7H ₂ O	0,1
FeCl ₂	0,00278
NaCl	0,01
NaMoO ₄ *2H ₂ O	0,01
CaCl ₂ *2H ₂ O	0,01
MnSO ₄ *H ₂ O	0,0094
Solución elementos traza	
FeCl ₃ x 4H ₂ O	1
ZnCl ₂	0,025
MnCl ₂ x 4H ₂ O	0,25
CoCl ₂ x 6H ₂ O	1
CuCl ₂ x 2H ₂ O	0,015
Ni Cl ₂ x 6H ₂ O	0,025
H ₃ BO ₃	0,025
Na ₂ SeO ₃ x 2H ₂ O	0,05
(NH ₄) ₆ MoO ₂ x 4H ₂ O	0,045
HCl	0,5
EDTA	0,025
Resazurin	0,25

2.3 Diseño experimental

El diseño experimental contempló la aplicación de 4 tiempos de residencia hidráulico (TRH) (en el caso de un CSTR el TRH es igual al tiempo de residencia celular, TRS): 6, 8, 10, 12 h, cada uno de los cuales fue operado a 4 diferentes pH: 4,5; 5,0; 5,5 y 7. Esto entregó un total de 16 variantes experimentales, para cada una de ellas el experimento fue llevado a cabo hasta alcanzar estado estacionario el cual se consideró al menos luego que transcurrieran cinco TRHs. Se calcularon 2 tipos de parámetros para analizar la eficiencia de los sistemas.

$$P = \frac{F_{H_2}}{V_r} \quad (1)$$

Donde P es la productividad FH₂ es el flujo de H₂ al estado estacionario (mmolH₂/h) y V_r e El volumen de reactor (L). La medida de H₂ se realizó en unidad de volumen por tiempo y fue transformada a moles considerando condiciones estándar de temperatura y presión.

$$Y = \frac{F_{H_2}}{F_{GLU}} \quad (2)$$

Donde Y es el rendimiento, FGLU es el flujo de glucosa consumido. Para analizar el efecto combinado del pH y el TRH sobre el rendimiento se realizó una superficie de respuesta realizada en Statgraphic Plus®

2.4 Metodología analítica

Durante cada experiencia se medio en la fase líquida, tanto para el afluente y el efluente de cada reactor la materia orgánica y la concentración de glucosa. Además se midió la concentración de microorganismos y ácidos grasos volátiles (AGV) en el efluente. Para la fase gas se midió El caudal de biogás y su composición. La materia orgánica consumida y producida fue medido por la demanda química de oxígeno (DQO), Método 5220C, Standard Methods (APHA, 1995). El consumo de glucosa fue determinado por el método de los azúcares reductores DNS (Miller, 1959). La producción de ácidos grasos volátiles y etanol fue determinada por cromatografía de gases, Cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC8 y cromatógrafo de gases Perkinelmer modelo Claro 500. La biomasa fue medida por sólidos suspendidos volátiles (SSV) de acuerdo al Standard Methods (APHA, 1995). El caudal de biogás fue medido por desplazamiento de la fase líquida en el tiempo en un volumen determinado, la composición del biogás fue medido por desplazamiento de un volumen de NaOH (Field et al., 1988) y por cromatografía de gases.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Puesta en Marcha

En general se obtuvo que para cada condición estudiada se produjo un rápido lavado de La biomasa metanogénica debido a los TRH utilizados, comprobando así que los microorganismos metanogénicos se ven imposibilitados de crecer en reactores tanque agitado a tiempos cortos. Además a pH 4,5; 5,0 y 5,5 la biomasa metanogénica se encuentra inhibida, tal como se há reportado en bibliografía que la producción de hidrógeno, sin producción de metano, se puede llevar a cabo entre pH 4.5-6.7 (Hwang et al., 2004; Hawkes et al., 2007), Para todas las variantes estudiadas el biogás estuvo compuesto por H₂ y CO₂, sin presencia de metano, lo cual indicó que las bacterias acidogénicas y acetogénicas, que poseen velocidades de crecimiento superiores a las metanogénicas, no se ven mayormente afectadas por los TRH cortos estudiados (Khanal et al, 2004; Levin et al, 2004).

3.2 Productividad

La Figura 2 muestra que la mayor productividad volumétrica en las variantes experimentales estudiadas fue de 6,0 mmol H₂/L-h a un TRH de 12 h y un pH de 5,5, aunque a pH 4,5 se alcanzaron a TRH, 12 h, una alta y constante productividad de 5,3 mmol H₂/L-h, todos estos valores alcanzados en la configuración de reactor tanque agitado de dos etapas. La obtención de la mayor productividad a pH 4,5 concuerda con lo estudiado por Kim et al.,(2004), quienes realizaron ensayos a diferentes pHs y obtuvieron la mayor productividad a pH 4,5. La productividad, como puede observarse en las Figura 2 y 3, fue significativamente mayor em el sistema de 2 etapas que en el de 1 etapa, en especial para pH de 4,5; 5,0 y 5,5. A pH 7,0 la diferencia fue minima, lo cual probablemente se debió a que la baja producción de hidrogeno no produjo ningún tipo de inhibición en el sistema de 1 fase. La diferencia entre la productividad obtenida por el reactor tanque agitado en 1 etapa y el de 2 etapas demuestra que este último tipo de reactor puede disminuir el efecto de la inhibición por presión parcial de hidrogeno al imitar un reactor de flujo pistón.

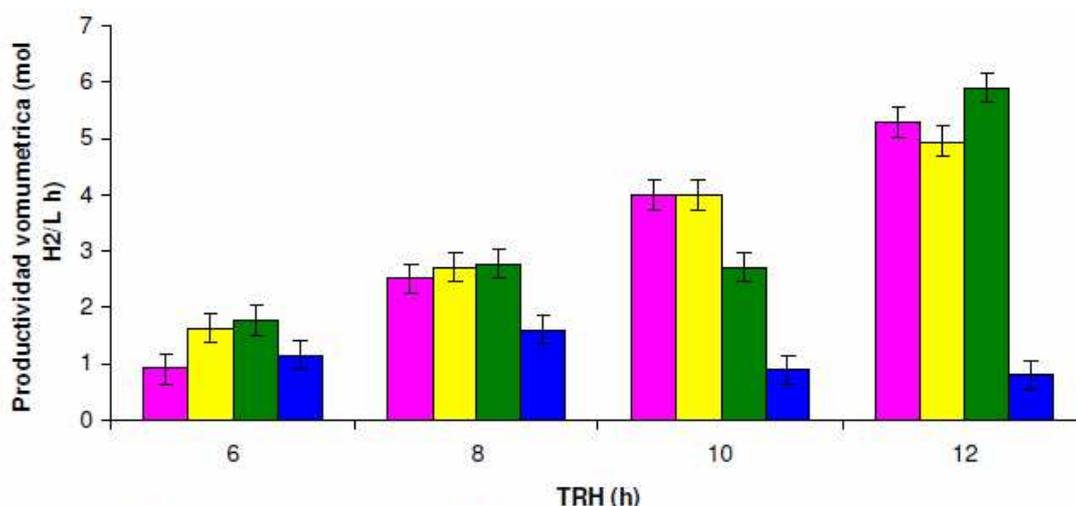


Figura 2. Productividad volumétrica (mmol H₂/Lh) para cada variante experimental estudiada TRS: 6, 8, 10 y 12 y pH; 4,5 (■); 5,0 (■); 5,5(■) y 7,0(■), en reactor tanque agitado en dos etapas en serie.

3.3 Rendimiento

El rendimiento de hidrógeno por glucosa consumida fue mayor para la configuración de reactor en dos etapas en serie, pH 4,5 y TRH de 10 y 12 h, correspondiente a 3 mol H₂/mol glucosa, lo cual fue mayor al obtenido por Kim et al., (2004) quienes alcanzaron un rendimiento de 2,5 mmol H₂/mmol glucosa a un TRH de 12 h, en un reactor con dilución de biogás por argón y enriquecimiento con clostridium, demostrando así que un reactor de mezcla completa en dos etapas y sin enriquecimiento de microorganismos, o se a con un consorcio de microorganismos anaerobios, puede presentar mejores resultados. También los resultados obtenidos fueron bastante mayor a lo obtenido por Cubillos et al., (2008) los cuales obtuvieron valores cercanos a 1 mmol H₂/mmol glucosa en ensayos por lotes.

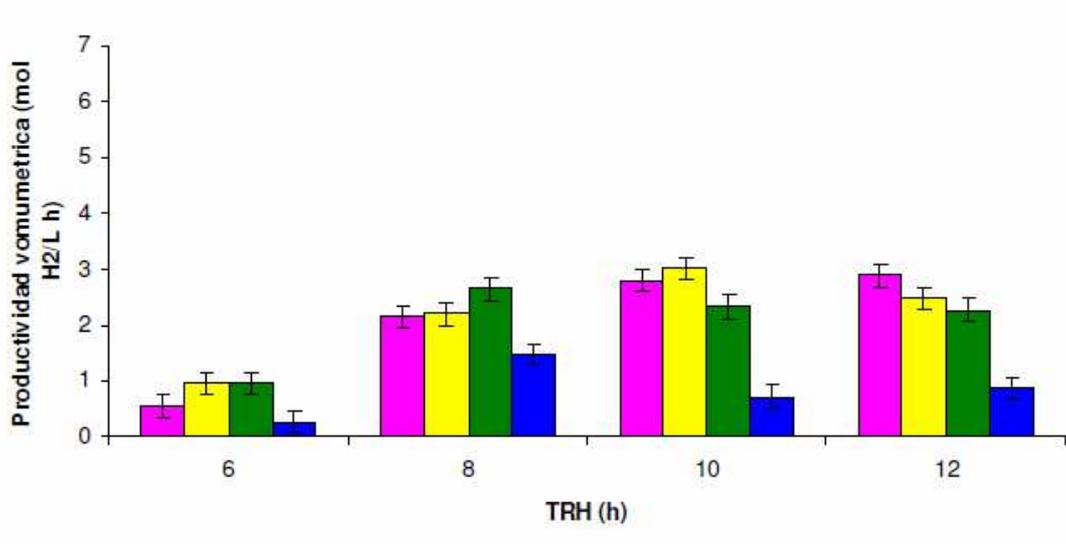


Figura 3: Productividad volumétrica (mmol H₂/Lh) para cada variante experimental estudiada TRS: 12, 10 y 8 h y pH; 4,5 (■); 5,0 (■); 5,5 (■) y 7,0 (■), en reactor tanque agitado en una etapa.

Con el objetivo de seleccionar la mejor combinación de los niveles estudiados se realizó una superficie de respuesta donde el reactor tanque agitado en serie presentó un óptimo a pH 4,5 y TRH 12 h (Figura 4) similar a lo observado para el tanque agitado en una etapa (Figura 5), sin embargo el valor obtenido en el reactor en dos etapas es casi un 50% mayor.

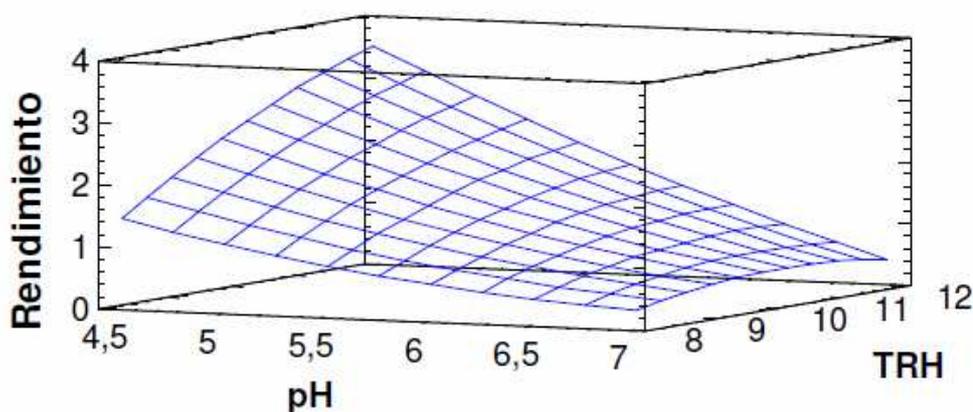


Figura 4: Superficie de respuesta de rendimiento versus pH y TRH, de reactor tanque agitado dos etapas en serie.

En cuanto a la remoción de la materia orgánica presente en el agua residual sintética esta varío dentro 20-30% de remoción logrando mayores porcentajes que los reportados para reactores de tanque agitado que no realizan la etapa metanogénica, 10-15 % (Van Ginkel et al., 2006), lo cual fue debido principalmente a la mayor producción de H₂ obtenida, el cual también aporta una importante cantidad de DQO. La DQO remanente corresponde a ácidos como acético, butírico y propiónico y etanol para el caso de los pH ácidos, tal como ha sido reportado a pHs ácidos (Hwang et al., 2004).

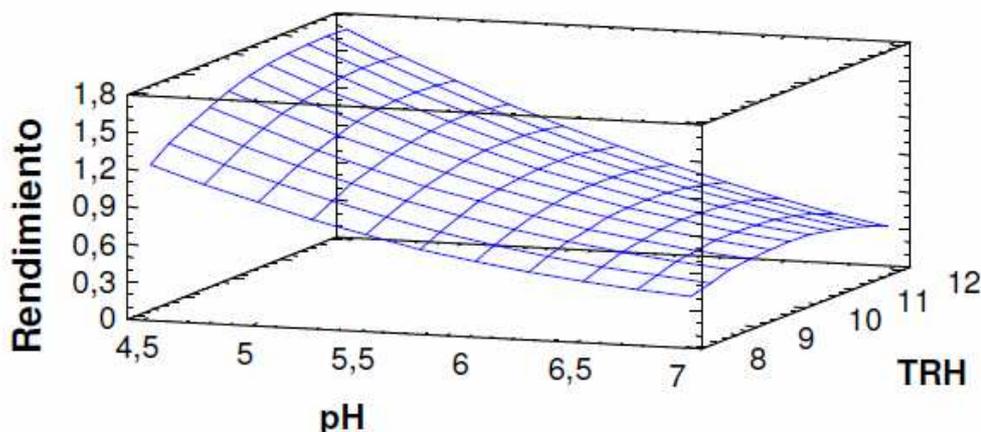


Figura 5: Superfície de resposta de rendimento versus pH y TRS, de reactor tanque agitado una etapa.

4. CONCLUSIONES

Los TRH estudiados permitieron la selección de los organismos productores de H₂ obteniéndose como productos finales hidrógeno, CO₂, ácidos grasos volátiles y en algunos casos etanol. Los ensayos demostraron que es posible generar hidrógeno y presentar un porcentaje de remoción de la DQO entre un rango 20-30%. Las mayores productividades volumétricas de hidrógeno se obtuvieron a pH bajos (5,5; 5,0 y 4,5) y a los mayores TRH 10 y 12 h. La configuración de reactor tanque agitado en dos etapas en serie presentó mejores resultados que el reactor tanque agitado en una etapa, demostrando que es posible disminuir la inhibición por la presión parcial de hidrógeno.

Agradecimientos

Este estudio fue financiado por Fondecyt 1060220.

REFERENCIAS

- Aceves-Lara C. A, Latrille E., Bernet N., Buffie`re .P & Steyer J. P., 2008. A pseudo-stoichiometric dynamic model of anaerobic hydrogen production from molasses. *Water Research*, vol. 42: 2539-2550. Narbonne.
- APHA, AWWA, and WPCP. 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington DC, USA, 1193 p.
- Chen,C.C., C.Y. Lin J.S. & Chang. 2001. Kinetics of hydrogen production with continuous anaerobic cultures utilizing sucrose as the limiting substrate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol 57, n. 1-2 pp. 56-64. Beijing
- Cubillos, G., Arrué, R., Donoso-Bravo, A., Ruiz-Filippi G. & Chamy, R., 2008. Simultaneous effect of the pH and substrate concentration on hydrogen production by acidogenic fermentation. Submitted to *Electronic Journal of Biotechnology*. Valparaíso.
- Das, D. & Nejat Veziro lu, T., 2001. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, n. 1, pp 13-28. Kharagpur
- Dunn, S., 2002. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, n. 3, pp 235-264. Washington, DC
- Elam,C.C., C.E.G. Padro, G. Sandrock, A. Luzzi, P. Lindblad, E.F. Hagen., 2003. Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, n. 6, pp 601-607. Ringwood, NJ,
- Field, J., Sierra, R., Lettinga, G., 1988. Ensayos anaerobios. In *IV Seminario D.A.A.R. Depuración anaerobia de aguas residuales*, Valladolid, pp 52-80
- Hefner, R., 1999. The age of energy gases. In Ausubel JH., eds, *10th Repsol-Harvard Seminar on Energy Policy*, Madrid, Spain, pp. 16-19.
- Hwang, M., Jang N., Hyunb S., Kim I., 2004. Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH. *Journal of Biotechnology*, vol. 111, pp. 297-309. Gwangju
- Khanal,S.K., Chen W.H., Li L., Sung S.W.. 2004. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, n. 11, pp. 1123-1131.

- Ames Lay J.J., Lee Y.J., Noike T., 1999. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Res*, vol. 33, n. 11, pp. 2579–86. Sendai
- Kim, S., Hwanga M., Janga N., Hyunb S., Leec S., 2004. Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 1133 – 1140. Gwangju
- Levin, D., Pittb L., Loveb M., 2004. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical Application. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 173 – 185. Victoria Liang, T.M., Cheng S.S., Wu K.L., 2002. Behavioral study on hydrogen fermentation reactor installed with silicone rubber membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 27, n. 11-12, pp. 1157-1165. Tainan Nandi, R., Sengupta S., 1998. Microbial production of hydrogen: An overview. *Critical Reviews in Microbiolog*, vol. 24, n. 1, pp. 61-84. Calcutta Miller, G.L., 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, vol. 31, n. 3, pp. 426-428. Natick
- Speece, R. E., Duran M., Demirel G., Zhang H., DiStefano T., 1997. The role of process configuration in the performance of anaerobic systems. *Water Science and Technology*, vol. 36, n. 6-7, pp 539-547. Nashville
- Van Ginkel, W.S., Oh S.E., Logan B. E., 2006. Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1535-1542. Pennsylvania