

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 367 731**

21 Número de solicitud: 201030596

51 Int. Cl.:

C02F 3/28

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

23.04.2010

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.11.2011

Fecha de la concesión:

23.04.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

07.05.2013

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC)
SERRANO, 117
28006 MADRID (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**SANCHEZ HERNANDEZ, Enrique Pablo y
COLMENAREJO MORCILLO, Manuel Francisco**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN BIOGAS.**

57 Resumen:

Procedimiento para la disminución de la concentración de dióxido de carbono en biogás. Procedimiento para la producción anaeróbica de metano, en un digestor anaeróbico caracterizado porque entre un 5 y un 30% en volumen del biogás producido es burbujeado al efluente del digestor que comprende al menos las siguientes etapas: derivación de parte del biogás producido desde el lugar de almacenamiento del mismo o desde la salida del digestor; almacenamiento del afluente al digestor en un depósito de capacidad igual al caudal de alimentación diario al digestor en el caso de alimentación intermitente o a un volumen para una capacidad determinada por un tiempo de residencia preferiblemente entre 1-3 horas; burbujeo del biogás en el seno del afluente del digestor mediante un distribuidor, preferiblemente hasta que el pH es inferior a 7,5; y captación del biogás burbujeado y su reintegro a la corriente principal de biogás después de reducir la concentración de H₂S.

ES 2 367 731 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la disminución de la concentración de dióxido de carbono en biogás.

La presente invención se refiere a un proceso para la disminución del dióxido de carbono del biogás y mejorar la eficiencia de la digestión anaerobia. Por lo tanto la invención pertenece al sector de la técnica de procesos de depuración/regeneración de aguas residuales, producción de energía renovable y disminución de gases de efecto invernadero.

Estado de la técnica anterior

Existe muy poca información acerca de la utilización del dióxido de carbono en la digestión anaerobia.

El 30-40% del biogás que se produce durante la digestión anaerobia esta constituido por dióxido de carbono. Además cerca del 30% del metano se basa en la acción de bacterias autotróficas anaerobias estrictas que transforman el dióxido de carbono y el hidrógeno en metano.

El protocolo de Kyoto ha establecido que las emisiones de gases de efecto invernadero deben reducirse a partir de 2008 en un 6%. Se ha establecido un sistema de comercialización para las emisiones de dióxido de carbono que sitúan el precio de la tonelada de dióxido de carbono en 11-19 € (Greefield and Batstone, 2005). Teniendo en cuenta la importancia que para la digestión anaerobia tiene el dióxido de carbono, se han sugerido diversas aplicaciones para el mismo.

Ghafari *et al.*, 2009 estudiaron la utilización del dióxido de carbono y el bicarbonato durante la aclimatación de bacterias desnitrificantes autohidrogenotróficas y el hidrógeno como donador de electrones. La naturaleza pH-reductora del dióxido de hidrógeno, mostró un impacto desfavorable en la velocidad de desnitrificación sin embargo el bicarbonato favoreció el proceso dándole una mayor capacidad buffer, lográndose un pH entre 7,0-8,2. Lei *et al.*, 2007 utilizaron el dióxido de carbono presente en el biogás para disminuir del pH del efluente de digestión anaerobia cuyo pH fue elevado a 11 para lograr el despojamiento del amoníaco. La aplicación del biogás al efluente a pH alrededor de 11 disminuyó en 43 minutos el pH a 7, lográndose un aumento de la concentración de metano en el biogás de 60% a 74%. Kim *et al.*, 2006 estudiaron el burbujeo de dióxido de carbono en la producción continua de hidrógeno. Los mejores resultados se obtuvieron a un flujo de dióxido de carbono de 300 ml/min. Gangagni-Rao *et al.*, 2007 estudiaron la aplicación del biogás para la acidificación de residual de cervecería antes de la digestión anaerobia en un reactor de flujo ascendente y manto de lodos. Los autores argumentan las ventajas económicas de la utilización del biogás como agente acidificante del residual de cervecería. En la WO2008002538 A2 se describe un procedimiento para el burbujeo del dióxido de carbono procedente de máquinas de combustión de hidrocarburos para incrementar la producción de biogás y reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

Descripción de la invención

En vista del estado de la técnica considerado, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de biogás que reduce entre un 10-20% las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. Además, el proceso de la invención permite aumentar la producción de metano en un 9-15%, siendo la eficiencia del 10-15% superior a los del estado de la técnica. Al aumentar la eficiencia y la remoción de materia orgánica, preferiblemente el proceso está asociado a una mejora en la calidad del medio ambiente y en reducción del impacto medio ambiental de los desechos industriales de biogás.

Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención es un procedimiento para la producción anaeróbica de metano, en un digestor anaeróbico caracterizado porque entre un 5 y un 30% en volumen del biogás producido es burbujeado al afluente del digestor que comprende al menos las siguientes etapas:

- a) Derivación de parte del biogás producido desde el lugar de almacenamiento del mismo o desde la salida del digestor;
- b) Almacenamiento del afluente al digestor en un depósito de capacidad igual al caudal de alimentación diario al digestor en el caso de alimentación intermitente o a un volumen para una capacidad determinada por un tiempo de residencia hidráulico preferiblemente entre 1-3 horas;
- c) Burbujeo del biogás en el seno del afluente del digestor mediante un distribuidor, preferiblemente hasta que el pH es inferior a 7,5;
- d) Captación del biogás burbujeado y su reintegro a la corriente principal de biogás después de reducir la concentración de H_2S .

El burbujeo del biogás a la alimentación del digestor provoca una disminución considerable de la concentración de H_2S en la misma, con lo cual se ha aumentado la eficiencia del proceso. Normalmente la invención conlleva una reducción de la producción de H_2S entre 5-10% en el proceso de digestión anaerobia.

Como consecuencia del pretratamiento efectuado la eficiencia del proceso se puede llegar a incrementar en 4-10% en DQO; en 8-12% en sólidos totales y en 9-13% en sólidos volátiles. En cuanto a la producción de gas metano, se producen incrementos en oscilan del orden de 9-10%.

5 En una realización preferente el volumen de biogás derivado en la etapa (a) está entre el 10% y el 30%. Más preferiblemente entre el 20 y el 30% del biogás producido en el digestor anaerobio, es utilizado para burbujearse al
 10 afluente del digestor que se encuentra confinado en un depósito herméticamente cerrado que contiene un volumen equivalente al volumen de un día alimentado. El biogás puede ser bombeado a razón de 1-3 Vol. Biogás/Vol. de Afluente por hora durante un periodo de 1-3 horas durante el cual el pH desciende normalmente a un valor cercano a 7 (ver Figura 1). El burbujeo se puede efectuar mediante un distribuidor sumergido en el seno del afluente al digestor.

El biogás después del burbujeo puede contener una concentración de CO_2 entre 10-20% más baja y una concentración de H_2S tres veces superior, es decir desde 200-300 ppm a 500-600 ppm. Este se reintegra al depósito de
 15 almacenamiento de biogás después de que el H_2S sea removido mediante el procedimiento establecido. El biogás utilizado en el burbujeo puede ser extraído directamente del digestor o desde el depósito empleado para almacenamiento del biogás.

Preferiblemente en el procedimiento el volumen del almacenamiento del afluente del digestor en la etapa (b) está
 20 determinado por el tiempo de retención hidráulico del proceso, dado por la relación entre el volumen del digestor y el tiempo de retención hidráulico: V/TRH , donde V es el volumen útil del digestor y TRH es el tiempo de retención hidráulico en días.

En la etapa (c) preferiblemente se burbujea entre 1 y 3 volúmenes de biogás/volumen de afluente por hora durante
 25 un período inferior a 3 horas. Más preferiblemente se burbujea el biogás necesario hasta que el pH es inferior a 7,5, preferiblemente entre 6,7 y 7,1. Una vez que el pH del afluente haya descendido al valor deseado se alimenta al digestor ese afluente según el tiempo de retención hidráulico seleccionado.

En la etapa (d) se puede captar el biogás mediante un tanque de afluente o tanque de burbujeo el cual está conectado
 30 a un sistema para la reducción y/o eliminación de H_2S presente en el gas.

Aunque el proceso se puede utilizar para la descomposición anaeróbicamente de cualquier biomasa en general, preferiblemente esta biomasa son aguas residuales y/o residuos con pH entre 7-8, como son los residuos de las lecherías.
 35

Preferiblemente en el procedimiento de la invención la digestión anaerobia se realiza en forma de doble fase, donde la primera es una fase acidogénica y la segunda es una fase metanogénica.

Una realización particular de la presente invención esta basada en la utilización de parte del biogás producido
 40 en el proceso de digestión anaerobia de residuos de lechería previamente tamizados. El licor ya tamizado a un pH entre 7,5-8,0 es sometido a burbujeo de biogás durante un período de tiempo entre 1-3 horas con lo cual se logra una disminución del pH hasta valores cercanos a 7. Este burbujeo se efectúa mediante una bomba que distribuye el biogás en el seno del licor tamizado mediante un difusor, a razón de 1-3 V de Biogás/V de licor hora. El biogás que sale del proceso se incorpora nuevamente a la corriente principal de biogás en dirección a un equipo donde se elimina el sulfuro
 45 de hidrógeno y posteriormente es almacenado para su uso. El biogás requerido para el burbujeo de la alimentación del digestor se puede extraer directamente del digestor o de donde se almacena el biogás. Una bomba o compresor, se encarga de suministrar el biogás necesario ara reducir el pH del afluente al valor deseado. El biogás burbujead al afluente de la digestión anaerobia almacenado en un depósito hermético sale con una concentración de CO_2 entre 10-20% mas baja y arrastra parte del H_2S disuelto en el afluente con lo cual el proceso de digestión anaerobia es
 50 favorecido. El biogás del digestor incrementa la producción de metano en un 10-20% y disminuye la concentración en sulfuro de hidrógeno en 5-10%.

Definiciones

55 Por el término biogás en el contexto de la presente invención se entiende como el gas generado durante el proceso de digestión anaeróbica de la materia orgánica compuesto normalmente por: ~70% de metano (CH_4); ~30% de dióxido de carbono (CO_2); y trazas de sulfuro de hidrógeno (H_2S).

60 C: carbono.
 H: hidrógeno.
 S: azufre.

65

DQO: Demanda Química de Oxígeno (g/L).

N: Nitrógeno (g/L).

N-NH₄: Nitrógeno Amoniacal (g/l).

NTK: Nitrógeno Total Kjeldhal (g/l).

ppm: Partes por millón.

PO₃⁻³: Ortofosfato (g/L).

SV: Sólidos Volátiles (g/L).

ST: Sólidos Totales (g/L).

Descripción de las figuras

Figura 1. Curva de variación de pH con el tiempo para un caudal de 1-3 Vol. de biogás/Vol. de afluente hora.

Figura 2. Vista de la instalación de burbujeo de biogás a escala de banco.

Figura 3. Vista de los digestores a escala de banco.

Figura 4. Esquema del procedimiento.

Ejemplos

Ejemplo 1

Para un digestor de residuos de vaquería, con un volumen de digestor de 500 m³ de volumen, que opera a un tiempo de retención hidráulico de 20 días, se alimentan diariamente 25 m³ de residuos con las siguientes características:

Parámetro	Antes del burbujeo	Después del burbujeo
DQO (g/kg)	41,84 ± 4,82	43,59 ± 2,66
ST (%)	3,65 ± 0,63	4,09 ± 0,59
SV (%)	2,71 ± 0,50	3,04 ± 0,56
NTK (g/kg)	2,45 ± 0,18	2,52 ± 0,15
N-NH ₄ ⁺	1,13 ± 0,13	1,14 ± 0,13
PO ₄ ⁻³	0,44 ± 0,10	0,43 ± 0,08
DQO/N	17,18 ± 2,62	17,46 ± 1,50

La cantidad de materia orgánica a procesar, será de 1090 kg/d. En un sistema convencional con la introducción del burbujeo de biogás, la producción de biogás se vería incrementada en 10-15 m³/d o de 3 650-5 475 m³/año lo que equivaldría a 2,4-3,6 ton de petróleo equivalente adicionales. Por otra parte las emisiones de CO₂ se verían reducidas en 3 285 m³/año o sea entre 5-7 ton/año.

La cantidad de biogás a burbujear, sería de 25-75 m³/h durante 1-3 horas, lo que sería entre el 11% y el 34% del biogás generado.

Ejemplo 2

Para un digestor de residuos municipales de una población de 50000 habitantes equivalentes. Se emplearía un digestor convencional de 4000 m³ de volumen que procesaría unos 120 m³/d de lodo con las características siguientes:

DQO: 28,3 kg/m³.

ST: 3,21%.

SV/ST: 87,2%.

Estos lodos generarían 1300 m³/d de biogás con 65% de metano (845 m³/d). La aplicación de este procedimiento implicaría un incremento de 84,5 m³/d de metano o 30842 m³/año equivalentes a 20,6 ton/año de petróleo y una reducción de las emisiones de CO₂ de 38 ton/año.

La cantidad de biogás necesaria para el burbujeo del afluente sería de 360 m³/d para un burbujeo durante 3 horas del afluente. Con lo cual se conseguiría una reducción del pH de 7,8 a cerca de 7,0.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción anaeróbica de metano, en un digestor anaeróbico **caracterizado** porque entre un 5 y un 30% en volumen del biogás producido es burbujeado al efluente del digestor que comprende al menos las siguientes etapas:

a) Derivación de parte del biogás producido desde el lugar de almacenamiento del mismo o desde la salida del digestor;

b) Almacenamiento del afluente al digestor en un depósito de capacidad igual al caudal de alimentación diario al digestor en el caso de alimentación intermitente o a un volumen para una capacidad determinada por un tiempo de residencia preferiblemente entre 1-3 horas;

c) Burbujeo del biogás en el seno del afluente del digestor mediante un distribuidor, preferiblemente hasta que el pH es inferior a 7,5;

d) Captación del biogás burbujeado y su reintegro a la corriente principal de biogás después de reducir la concentración de H_2S .

2. El procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque el volumen de biogás derivado en la etapa (a) está entre el 10% y el 30%.

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el volumen del almacenamiento del afluente del digestor en la etapa (b) está determinado por el tiempo de retención hidráulica del proceso.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la etapa (c) se burbujea entre 1-3 volúmenes de biogás/volumen de afluente por hora durante un período inferior a 3 horas.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en la etapa (c) se burbujea biogás hasta que el pH es inferior a 7,5, preferiblemente entre 6,7 y 7,1.

6. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque en la etapa (d) se capta el biogás mediante un tanque de afluente o tanque de burbujeo el cual está conectado a un sistema para la reducción y/o eliminación de H_2S presente en el gas.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la biomasa que se descompone a anaeróbicamente son aguas residuales y/o residuos con pH entre 7-8.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque es un proceso de digestión de doble fase donde la primera es una fase acidogénica y la segunda es una fase metanogénica.

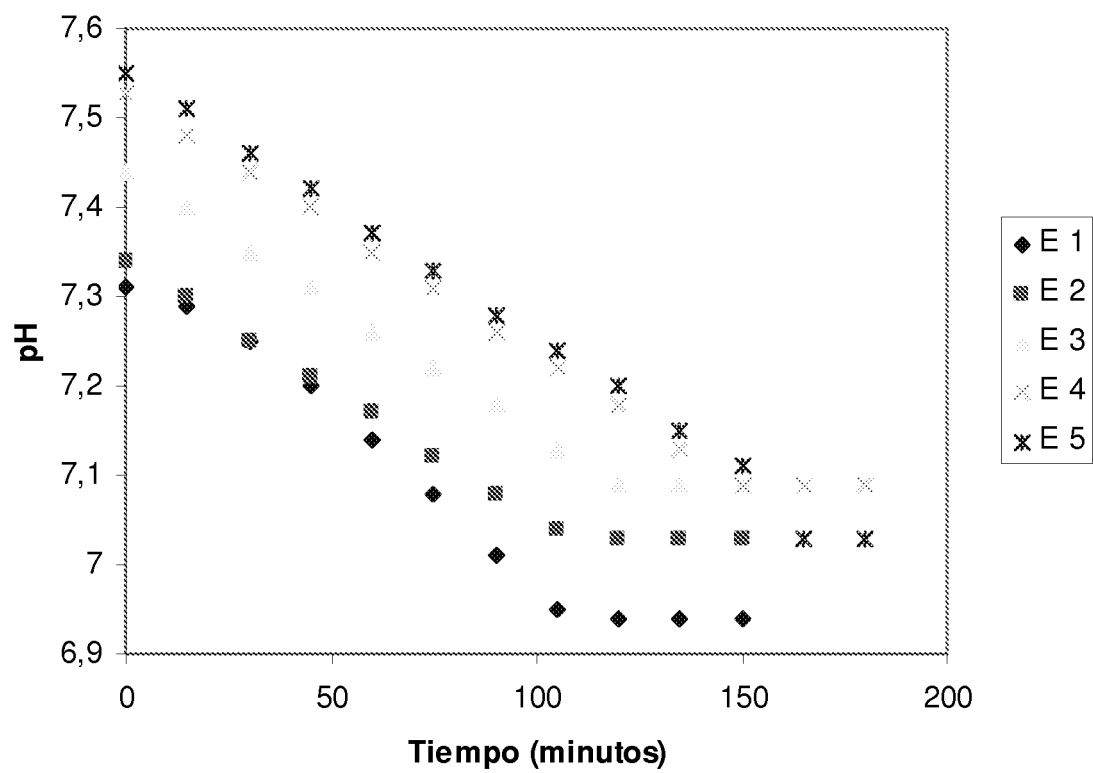


Fig. 1

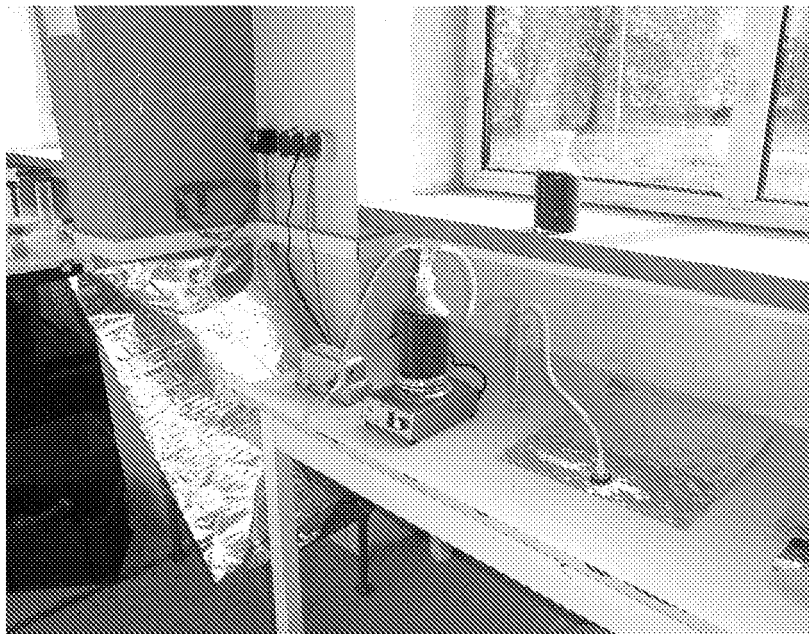


Fig. 2



Fig. 3

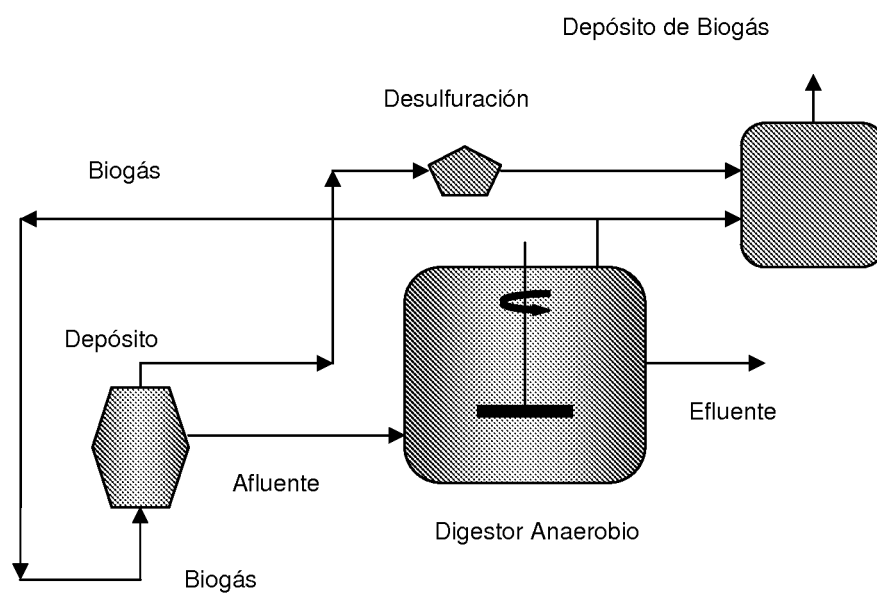


Fig. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030596

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.04.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F3/28** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4022665 A (INST GAS TECHNOLOGY) 10.05.1977, figura 1; columna 2, líneas 20-62; columna 3, líneas 1-5; columna 4, líneas 30-50; columna 5, líneas 10-15,49-60; columna 6, líneas 65-70.	1-8
A	US 4604206 A (ENVIREX) 05.08.1986, columna 1 – columna 2 línea 30; columnas 4-6.	1-8
A	US 6299774 A (AINSWORTH JACK L et al.) 09.10.2001, columnas 6-7; figura 2.	1-8
A	US 4354936 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 19.10.1982, columnas 3-4; reivindicación 1; figura 1.	1-8
A	WO 9119682 A1 (BIODYNAMIC SYSTEMS INC) 26.12.1991, páginas 4-6.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.03.2011

Examinador
A. Urrecha Espluga

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, TXTUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4022665 A (INST GAS TECHNOLOGY)	10.05.1977
D02	US 4604206 A (ENVIREX)	05.08.1986
D03	US 6299774 A (AINSWORTH JACK L et al.)	09.10.2001

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la producción anaeróbica de metano en un digestor anaeróbico.

El documento D01 divulga un procedimiento de digestión anaeróbica de doble fase, con una primera fase acidogénica y segunda metanogénica, en el que el gas obtenido se trata para separar el CO₂ del metano, de manera que el CO₂ se recircula y burbujea a la etapa metanogénica para agitar y favorecer la formación de metano de manera que se disminuya la concentración de CO₂ en el biogás producto. En todo momento el pH se mantiene por debajo de 7.5 (en la etapa acidogénica entre 5-6, y en la metanogénica entre 6.8-7.4) (figura 1; columna 2 líneas 20-62, columna 3 líneas 1-5, columna 4 líneas 30-50, columna 5 líneas 10-15, 49-60; columna 6 líneas 65-70).

El documento D02 divulga un procedimiento de digestión anaeróbica en dos fases en el que se recircula el CO₂ obtenido para ajustar el pH y agitar la mezcla (columna 1- columna 2 línea 30; columnas 4-6).

El documento D03 señala que la producción de metano por digestión anaerobia se ve favorecida por la recirculación del gas obtenido (del que se ha retirado parte del metano, y por tanto es rico en CO₂) al digestor (columna 7, líneas 22-51, figura 2)

El objeto técnico de la reivindicación 1 de la solicitud difiere de lo divulgado en el documento D01 en que la recirculación del gas obtenido se realiza al afluente en vez de al digestor en el que tiene lugar la metanogénesis. Sin embargo, esta diferencia es una mera opción de diseño, y el hecho de recircular el CO₂ obtenido para aumentar la producción de metano es ampliamente conocida en el estado de la técnica.

Por otro lado, la necesidad de controlar el pH de la alimentación en los procesos de digestión anaerobia, la utilización del CO₂ obtenido con dicho propósito y la necesidad de someter al gas producto a procesos de desulfuración son aspectos técnicos que, en la producción anaeróbica de metano, son sobradamente conocidos en el estado de la técnica (D02, columnas 1-2,4-6; D03, columnas 6-7 figura 2; D04, columnas 3-4, figura1; D05, páginas 4-6).

Se considera, por tanto, que el objeto técnico de la reivindicación 1 es una mera yuxtaposición de elementos conocidos y carece de actividad inventiva. Respecto a las reivindicaciones dependientes 2-8 se puede afirmar que no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de las reivindicaciones de las que dependen, cumplan las exigencias de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el estado de la técnica (Art. 8 LP).