

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 868**

51 Int. Cl.:

C12P 5/02 (2006.01)

C07C 7/11 (2006.01)

B01D 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07723377 .3**

96 Fecha de presentación: **19.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2066796**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.06.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA SEPARACIÓN DE METANO Y DIÓXIDO DE CARBONO DE BIOGÁS.**

30 Prioridad:
20.09.2006 DE 102006044192

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2011

73 Titular/es:
**MT-Biomethan GmbH
Ludwig-Elsbett-Strasse 1
27404 Zeven, DE**

72 Inventor/es:
GÜNTHER, Lothar

74 Agente: **Tomas Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 368 868 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

Procedimiento y dispositivo para la separación de metano y dióxido de carbono de biogás

5 [0001] La invención se refiere a un procedimiento para la separación de metano y dióxido de carbono de biogás y a un dispositivo para la ejecución del procedimiento. Éstos están destinados a la purificación de biogás, donde el dióxido de carbono es separado del biogás.

10 [0002] Los biogases conocidos tienen las siguientes composiciones:

Metano	40 hasta 70% de volumen
Hidrógeno	hasta 2% de volumen
CO ₂	hasta 60% de volumen
Nitrógeno	hasta 5% de volumen
Oxígeno	hasta 2% de volumen
H ₂ O	2 hasta 4% de volumen
H ₂ S	0,01 a 0,6% de volumen

15 [0003] Según el procedimiento conocido para la separación de dióxido de carbono y para la purificación de gas de refinería, éste se trata con un lavado a presión con una presión de 10 hasta 30 bar con soluciones de lavado diferentes, como aminas, H₂O, metanol o acetona, a temperaturas de 10 hasta 40 °C en una columna de absorción, donde los componentes de dióxido de carbono contenidos en el gas de refinería se ligan en una solución de lavado. La solución de lavado utilizada cargada con dióxido de carbono y que sale de la columna de absorción se expande a continuación a una presión de 1 hasta 5 bar y se suministra a una columna de desorción, donde bajo suministro de calor sucede la expulsión del dióxido de carbono contenido en la solución de lavado. El dióxido de carbono separado se elimina de la columna de desorción al entorno, o se vuelve a licuar mediante una purificación y compresión posteriores. Para esto también se conocen procedimientos. El gas purificado con el proceso utilizado contiene en su mayor parte metano e hidrógeno, con lo que se puede separar dióxido de carbono hasta por debajo de 20 ppm.

20 [0004] Según la solución de lavado que se utilice, también es posible desprender junto al dióxido de carbono, H₂O, COS (compuestos sulfúricos orgánicos) o SO₂ al mismo tiempo. Estos componentes quedan entonces contenidos en el dióxido de carbono separado.

25 [0005] Además, es conocido que según el mismo principio, sucede la purificación de un gas de proceso en la fabricación de amoníaco mediante potasa como solución de lavado. Aquí, el dióxido de carbono separado se elimina al entorno en forma gaseosa a una presión de hasta 5 bar.

30 [0006] Para la separación de metano y CO₂ de biogás, se conoce (DE 203 00 663 U1), mezclar biogás en un compresor de anillo líquido con un líquido de lavado (éter de polietilenglicol), comprimir la mezcla de gas/líquido a una presión de 8 bar y suministrar la mezcla de gas/líquido comprimida a una columna de adsorción con un caudal de cuerpos de acero inoxidable, en el que se pulveriza el éter de polietilenglicol como líquido de cierre. Con ello, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno se ligan físicamente en el líquido de lavado. El líquido de lavado se acumula en el fondo de la columna y el gas metano comprimido se extrae por la parte superior de la columna. El líquido de lavado separado se expande, se procesa de forma regenerativa, y se reconduce de nuevo a la columna de adsorción.

35 [0007] En un lavado físico bajo presión, se dan pérdidas de presión y concentraciones altas de biometano conducen a pérdidas de gas metano. Además, no se consigue una separación completa del CO₂. En la explicación y fabricación de la columna de absorción han de tenerse en cuenta requisitos especiales para la seguridad, que conducen a un mayor consumo y costes adicionales.

40 [0008] En caso de que el biogás purificado bajo presión según el proceso conocido, el biometano, deba suministrarse a una red de gas natural, éste debe expandirse nuevamente, puesto que en la red de gas natural hay una presión considerablemente menor. Este procedimiento es poco rentable desde el punto de vista energético.

45 [0009] También se conocen investigaciones sobre modelos cinéticos para la absorción de CO₂ y H₂S de gases ácidos en una columna mediante una solución de lavado con amina, donde también se cita el biogás como gas ácido (Bishnupada, Environ. Sci. Technol. 2006, 40, 6076 a 6084). Las investigaciones sobre la absorción se realizaron bajo presión atmosférica y temperatura normal en una columna de película descendente.

50 [0010] La invención se basa en la tarea de crear un procedimiento para la separación de metano y conseguir CO₂ de biogás, que se caracteriza por un funcionamiento energético favorable. Además, debe crearse un dispositivo adecuado para la ejecución del procedimiento.

55 [0011] Según la invención, la tarea se resuelve mediante las características indicadas en la reivindicación 1. Perfeccionamientos ventajosos del modo de proceder son objeto de las reivindicaciones 2 hasta 10. Un dispositivo adecuado para la ejecución del procedimiento se indica en la reivindicación 11. Las reivindicaciones 12 hasta 14 se

refieren a otras configuraciones del dispositivo.

5 [0012] El biogás previamente purificado en caso necesario se suministra a una columna de absorción, en la que se elimina el dióxido de carbono contenido en el biogás a presión atmosférica y temperatura normal. El biogás está libre de dióxido de carbono cuando sale de la columna de absorción, es decir, se ajustó un determinado contenido residual de CO₂. Para una absorción bajo presión atmosférica y temperatura normal, es ventajoso que el relleno muestre una superficie lo más grande posible. Preferiblemente, la carga de relleno posee una superficie de 600 a 1200 m²/m³. La carga espacial es de 5 hasta 40 Nm³/m³h. Durante el ascenso del biogás a través de la carga de relleno, el dióxido de carbono contenido en el biogás se liga mediante quimisorción en el líquido de lavado. El tiempo de contacto entre el líquido de lavado y el biogás debería ser de al menos 40 segundos, preferiblemente de 50 a 400 segundos para lograr una pureza alta del gas metano.

15 [0013] El tiempo de contacto respectivo depende de la concentración de dióxido de carbono en el biogás y de la concentración de amina en la solución de lavado. La temperatura del biogás y de la solución de lavado no tienen en este caso ninguna influencia en lo fundamental en el ámbito de 10 a 50 °C.

[0014] El ajuste del tiempo de contacto se realiza con una extracción regulada de biometano del lavador, a través de un compresor, dependiendo del valor de gas puro previsto para CO₂ que se mide.

20 [0015] Según el modo de proceder propuesto, el biogás se puede separar de forma especialmente económica en metano y CO₂. No se dan pérdidas de metano y el CO₂ puede ser separado completamente, salvo pequeñas cantidades en el rango de ppm. El gasto energético para una eventual necesidad de compresión del gas metano, es en comparación con un lavado a presión, de aprox. un 50% menos, puesto que el CO₂ ya está casi completamente separado y la cantidad de gas a comprimir es notablemente menor.

25 [0016] La velocidad de flujo del biogás se ajusta de 0,01 a 0,1 m/s en la entrada de la columna de absorción en relación a la sección transversal libre de la columna.

30 [0017] Como líquido de lavado se utiliza preferiblemente una solución de amina, que consiste por ejemplo, en dietanolamina disuelta en agua con una concentración del 20 % en peso. La solución de lavado utilizada tiene aproximadamente la misma temperatura que el biogás suministrado. Esto tiene la ventaja de que el régimen hídrico se puede mantener constante en la columna de lavado. De esta manera, se garantiza además que no se modifica la concentración de amina.

35 [0018] El dióxido de carbono aún ligado en el líquido de lavado después de la absorción se elimina a continuación a una presión mayor, de 2 a 30 bar y una temperatura de al menos 120 °C mediante desorción. Para la desorción, se puede usar vapor o aceite térmico como medio intercambiador de calor.

40 [0019] Para lograr un metano con una pureza más alta, p.ej. de más del 99,5%, es conveniente purificar el biogás antes de suministrarlo a la columna de absorción mediante un lavado apropiado y/o adsorción, para eliminar los componentes de NH₃, COS (compuestos sulfúricos orgánicos), H₂S y SO₂ que contiene.

45 [0020] El biometano extraído sin presión de la columna de absorción puede ser conducido a través de un secado o filtro de seguridad, y a continuación suministrado a una red de gas natural o a cualquier otro uso material.

[0021] Para una compresión del biometano, en caso de ser necesaria, se pueden utilizar compresores de acero ordinario.

50 [0022] Un dispositivo adecuado para la ejecución del procedimiento debería estar construido de tal forma que los módulos necesarios en la columna de absorción, la carga de relleno, tenga una superficie de 600 a 1.200 m²/m³ y un factor de carga espacial de 5 a 40 Nm³/m³ h, preferiblemente 20 Nm³/m³ h. Los rellenos individuales deberían tener un diámetro medio de 5 a 8 mm. Una carga espacial, o bien un factor de carga espacial de 5 a 40 Nm³/m³ h significa que para una cantidad de biogás de 5 a 40 Nm³/h suministrada a la columna de absorción, se necesita al menos 1 m³ de volumen de reacción. El volumen de reacción se determina a través de los rellenos empleados, que en comparación, poseen una superficie extremadamente grande. Este tipo de pequeños rellenos, que dan lugar a una superficie de contacto grande, resultan completamente inadecuados para su uso en el marco de un lavado a presión. Partiendo de la superficie grande necesaria de la carga de relleno (600 a 1200 m²/m³) pueden ajustarse mediante una aspiración regulada de gas metano, la velocidad de aspiración, o bien, la velocidad de flujo del metano, y los tiempos de permanencia, o bien, los tiempos de contacto del biogás en el lavador, p.ej. de 50 a 400 segundos, para garantizar una eliminación casi completa del CO₂. En caso de ser necesario, también puede ajustarse un contenido restante deseado de CO₂ en el metano.

65 [0023] Dependiendo de la cantidad de biogás a purificar y del volumen de reacción necesario de la carga de relleno, la columna de absorción en forma de receptáculo cilíndrico debería presentar una proporción longitud/diámetro de 4 a 20, preferiblemente de 10 a 20, o bien de 14 a 18. También es ventajoso, que en comparación con un lavado a presión, la altura de la columna pueda ser reducida. La proporción longitud/diámetro de la columna de absorción, depende

fundamentalmente de la cantidad de biogás a tratar.

5 [0024] La columna de absorción propuesta para la eliminación de CO₂ corresponde en su estructura de base a un lavador. Debido a la disposición especial de la carga de relleno, el proceso al que se somete el biogás dentro de la columna para la separación de CO₂ por quimisorción, corresponde al modo de funcionamiento de un reactor.

10 [0025] La solución de lavado que sale de la columna de absorción con una temperatura de 10 a 50 °C, se comprime con una presión de 2 a 30 bar, se calienta mediante una regeneración convencional por suministro de calor a una temperatura de 120 a 180 °C, preferiblemente hasta 160 °C, y se suministra a una columna de desorción/expansión Flash. Aquí se realiza la separación de dióxido de carbono y vapor de agua. La solución de lavado purificada se reconduce nuevamente a la columna de lavado sin presión.

15 [0026] Con la producción de biometano sin presión, en la que se ahorra aprox. un 50 % del rendimiento de compresión, se pueden usar materiales económicos. Esto no es posible con un lavado a presión u otro procedimiento de depuración por presión.

[0027] La invención se explica a continuación con dos ejemplos.

20 **Ejemplo 1**

[0028] Para la separación de metano y CO₂ de biogás, se utiliza una columna de absorción o bien una columna de lavado, que tiene una longitud de 12 m y un diámetro de 1,75 m. Como módulo, se dispone una carga de relleno, que consiste en elementos de relleno con un diámetro medio de 5 a 8 mm y una superficie específica de 800 m²/m³. Los elementos de relleno son de plástico, preferiblemente polipropileno.

25 [0029] La carga de relleno dispuesta por encima del fondo presenta una altura de descarga de 8 m. El volumen de la columna de carga de relleno es por consiguiente de 19,23 m³. Partiendo de la explicación de la columna con una proporción longitud/diámetro de 4,57 se da en la entrada de la columna, con el suministro de 500 Nm³/h (N=estado normal) de biogás, una velocidad de flujo del biogás a purificar de 0,062 m/s, referido a la sección transversal libre de la columna.

30 [0030] Bajo las condiciones previamente citadas resulta un factor de carga espacial de 26,3. Por debajo del fondo de la columna, se insertan en ésta 500 Nm³/h de biogás con una temperatura de 25 °C y una presión de 1015 mbar. El biogás suministrado, previamente purificado, posee la siguiente composición:

35	CH ₄	53,5% de volumen
	CO ₂	44,0% de volumen
	H ₂ O	2,5% de volumen
	H ₂ S	150 ppm

40 [0031] En la parte superior de la columna de lavado, se echa como medio de lavado una solución de lavado con amina, consistente en agua y dietanolamina, con una concentración del 20% en peso, con una temperatura de 25 °C, en una cantidad de 15 m³/h.

[0032] La solución de lavado se conduce en circuito, y una vez efectuada la regeneración, particularmente de la separación de restos de CO₂ y H₂S, se vuelve a utilizar.

45 [0033] En el proceso de contraflujo, el biogás suministrado sin presión atraviesa la carga de relleno y entra en contacto con la solución de lavado. El tiempo de contacto para la separación casi completa del CO₂ y los compuestos sulfúricos contenidos en el biogás es de 138 s. En este proceso se ligan químicamente el CO₂ y los compuestos sulfúricos en la solución de lavado.

50 [0034] El gas metano formado en la parte superior de la columna de lavado se retira con un compresor posconectado. Al mismo tiempo se mide en el metano la concentración de CO₂ y dependiendo del valor medido, se ajusta el número de revoluciones del compresor. Con el número de revoluciones del compresor se ajusta el tiempo de contacto dentro de la columna de lavado. El metano separado en la salida de la columna se retira con una velocidad de flujo de 0,033 m/s y tiene la siguiente composición:

55	CH ₄	97,3% de volumen
	CO ₂	0,2% de volumen
	H ₂ O	2,5% de volumen
	H ₂ S	1 ppm

Ejemplo 2

[0035] Para la separación de metano y CO₂ de biogás, se utiliza una columna de absorción o bien una columna de

ES 2 368 868 T3

lavado, que tiene una longitud de 12 m y un diámetro de 0,45 m. Como módulo, se dispone una carga de relleno que consiste en elementos de relleno con un diámetro medio de 5 a 8 mm y una superficie específica de 800 m²/m³. Los elementos de relleno son de plástico, preferiblemente de polietileno.

5 [0036] La carga de relleno dispuesta por encima del fondo presenta una altura de descarga de 8 m. El volumen de columna de la carga de relleno es por consiguiente 1,27 m². Partiendo de la explicación de la columna con una proporción longitud/diámetro de 17,8, se da en la entrada de la columna, con el suministro de 25Nm²/h (N=estado normal) de biogás, una velocidad de flujo del biogás a purificar de 0,043 m/s, referido a la sección transversal libre de la columna.

10

[0037] Bajo las condiciones previamente citadas resulta un factor de carga espacial de 19,7. Por debajo del fondo de la columna se insertan en ésta 25Nm³/h de biogás con una temperatura de 28°C y una presión de 1015 mbar. El biogás suministrado posee la siguiente composición:

CH _a	51,1% de volumen
CO ₂	46,0% de volumen
H ₂ O	2,9% de volumen
H ₂ S	80 ppm

15

[0038] En la parte superior de la columna de lavado se echa como medio de lavado una solución de lavado con amina, consistente en agua y dietanolamina con una concentración del 30 % en peso, con una temperatura de 15°C, en una cantidad de 0,45 m³/h.

20

[0039] La solución de lavado se conduce en circuito y una vez efectuada la regeneración, particularmente de la separación de restos de CO₂ y H₂S, se vuelve a utilizar.

25

[0040] En el proceso de contraflujo, el biogás suministrado sin presión atraviesa la carga de relleno y entra en contacto con la solución de lavado. En este proceso, el CO₂ y los compuestos sulfúricos contenidos en el biogás se separan casi completamente y se ligan en la solución de lavado. El gas metano formado en la parte superior de la columna de lavado se retira con un compresor posconectado. Al mismo tiempo, se mide en el metano la concentración de CO₂, y dependiendo del valor medido se ajusta el número de revoluciones del compresor. Con el número de revoluciones del compresor se ajusta el tiempo de contacto dentro de la columna de lavado. En el presente ejemplo se ajusta un tiempo de contacto de 184s para la eliminación por completo del CO₂ a través del compresor. El metano separado en la salida de la columna, se extrae con una velocidad de flujo de 0,025 m/s y tiene la siguiente composición:

30

CH ₄	98,4% de volumen
CO ₂	0,1% de volumen
H ₂ O	1,5% de volumen
H ₂ S	0,1 ppm

[0041] Con una deshumidificación del metano a un contenido restante de 50 mg/Nm³ de agua, se obtiene un metano altamente puro con la siguiente composición:

35

CH ₄	99,80% de volumen
CO ₂	0,12% de volumen
H ₂ O	50 mg/Nm ³
H ₂ S	0,1 ppm

[0042] El metano deshumidificado ya sólo contiene 0,08% de volumen de hidrógeno y CO₂. El gas metano puede por consiguiente suministrarse sin más tratamiento a una red de suministro de gas natural local o utilizarse con cualquier otro fin.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la separación de metano y dióxido de carbono de biogás mediante lavado en una columna de absorción en la que el biogás asciende como líquido de lavado bajo presión atmosférica y temperatura normal en contraflujo a una solución suministrada de aminas que liga dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, donde el biogás atraviesa una columna de absorción con carga de relleno y una carga espacial de 5 a 40 Nm²/m³h, y al mismo tiempo el dióxido de carbono contenido en el biogás se liga por quimisorción en el líquido de lavado, y el gas metano se extrae en la parte superior de la columna de absorción con una velocidad de flujo definida, y para la regeneración posterior del líquido de lavado se elimina el dióxido de carbono ligado en él mediante desorción a una presión más alta, de 2 a 30 bar y a una temperatura de al menos 120 °C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el biogás atraviesa en la columna de absorción una carga de relleno con una superficie de 600 a 1200 m²/m³ y una carga espacial de 5 a 40 Nm³/m³h.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado por el hecho de que** para el lavado se ajusta un tiempo de contacto de al menos 40 segundos, preferiblemente de 50 a 400 segundos.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado por el hecho de que** se mide la concentración de CO₂ en el metano y dependiendo del valor determinado, se ajusta la velocidad de flujo del gas metano extraído y con esto el tiempo de contacto.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado por el hecho de que** la velocidad de flujo del biogás, en relación con la sección transversal libre de la columna, se ajusta de 0,01 a 0,1 m/s.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, **caracterizado por el hecho de que** la concentración de amina del líquido de lavado influye en el tiempo de contacto.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado por el hecho de que** mediante el ajuste de la temperatura del biogás y la temperatura del líquido de lavado conducido en circuito, se mantiene constante el contenido de agua del líquido de lavado.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado por el hecho de que** el biogás y la solución de lavado suministrada presentan la misma temperatura.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizado por el hecho de que** la desorción se realiza bajo una presión de 8 a 20 bar y a temperaturas de hasta 180 °C.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 9, **caracterizado por el hecho de que** los componentes de NH₃, COS, H₂S y SO₂ contenidos en el biogás se eliminan ya antes del suministro del biogás a la columna de absorción.
11. Dispositivo para la ejecución del procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores que consiste en al menos una columna de absorción con una carga de relleno, **caracterizada por el hecho de que** la carga de relleno presenta una superficie de 600 a 1200 m²/m³ y una carga espacial de 5 a 40 Nm³/m³h.
12. Dispositivo según la reivindicación 11, **caracterizado por el hecho de que** la relación longitud/diámetro del recipiente es de 4 a 20, preferiblemente 10 a 20.
13. Dispositivo según una de las reivindicaciones 11 ó 12, **caracterizado por el hecho de que** los elementos de relleno de la carga de relleno muestran un diámetro medio de 5 a 8 mm.
14. Dispositivo según una de las reivindicaciones 11 hasta 13, **caracterizado por el hecho de que** un compresor para el ajuste de la velocidad de aspiración del metano y el tiempo de contacto del biogás se posconecta a la columna de absorción.