

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 148**

51 Int. Cl.:

B01D 53/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2007 E 07025170 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1938886**

54 Título: **Procedimiento biológico para la eliminación del H₂S de un gas**

30 Prioridad:

29.12.2006 ES 200603313

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

19.02.2013

73 Titular/es:

**CASALS CARDONA INDUSTRIAL, S.A. (100.0%)
POL. IND. BUFALVENT CALLE F. CASABLANCA 24
08243 MANRESA BARCELONA, ES**

72 Inventor/es:

**CASALS PERRAMON, PERE;
LAFUENTE SANCHO, FRANCISCO JAVIER;
BUGUÑA, DAVID GABRIEL;
ORTEGA PEREZ, CARLOS y
GAMISANS NOGUERRA, JAVIER**

74 Agente/Representante:

BARROSO SANCHEZ-LAFUENTE , Ignacio M.

ES 2 396 148 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 biológico para la eliminación del H₂S de un gas

Ámbito técnico de la invención

5 [0001] La presente invención se refiere a un procedimiento biológico para la eliminación del H₂S (desulfuración) de una corriente de gas contaminante que lo contiene, y en particular pero no exclusivamente, de un biogás derivado de distintos procesos, por medio de la producción de un líquido que incluye un estado oxidado de S, tal como sales de azufre o azufre elemental.

Antecedentes de la invención

10 [0002] En el sector medioambiental, se sabe de ciertos tipos de procedimientos de purificación tales como, por ejemplo, el tratamiento o la deposición de desechos sólidos urbanos, que producen biogás en forma de un subproducto que puede ser usado como combustible con características similares a las del gas natural, que es susceptible de ser usado, por ejemplo, en motores de combustión térmica.

15 [0003] El uso de este biogás se ve limitado en gran medida por la presencia de azufre en su estado reducido, y en particular en forma de sulfuro de hidrógeno (H₂S) o de ácido sulfhídrico. Estos compuestos condicionan la usabilidad del combustible (que es básicamente metano) que es generado en los procesos de degradación de materia orgánica, puesto que su naturaleza altamente ácida afecta a los motores de combustión.

20 [0004] Por otro lado, otros gases de alta energía tales como el gas natural, que consta en esencia de metano, también contienen grandes cantidades de H₂S y de otros compuestos de azufre reducidos, los cuales también ocasionan problemas similares a los que se han explicado en el caso del biogás. Por consiguiente, es necesaria la eliminación del H₂S de estos gases, para lo cual existen actualmente varias técnicas y varios métodos.

25 [0005] Por ejemplo, la EP 0 547 400 describe un procedimiento químico para la eliminación del H₂S (desulfuración) de gases, por medio de soluciones de hidróxido potásico con distintos grados de regeneración. Esto se logra desulfurando gas a baja presión a una presión situada dentro de la gama de presiones que va desde 0,9 hasta 1,2 bares en dos pasos, hasta ser alcanzado un contenido residual de H₂S de 0,1 a 0,5 mg de H₂S/m³ de gas, y desulfurando gas a alta presión a una presión situada dentro de la gama de presiones que va desde 2 hasta 25 bares, usando una solución de hidróxido potásico e hidróxido sódico, hasta ser alcanzado un contenido residual de H₂S de < 2 mg/m³ de gas, debido a lo cual experimentan una regeneración conjunta las soluciones de hidróxido, cargadas como resultado de los lavados a baja presión y/o a alta presión.

30 [0006] Sin embargo, tales técnicas de desulfuración que son actualmente utilizadas para la eliminación del H₂S traen consigo un alto consumo de reactivos (sistemas químicos), además de importantes dificultades técnicas, debido a la presencia de otras especies químicas (como p. ej. la carbonatación que resulta de los altos niveles de CO₂).

[0007] Los procesos biológicos son una buena alternativa a los tradicionales métodos o técnicas de desulfuración con sistemas químicos debido a sus importantes ventajas, tales como, por ejemplo, el alto rendimiento de eliminación y los menores costes de instalación y mantenimiento.

35 [0008] La WO 91/19558 describe un procedimiento para la eliminación del sulfuro de hidrógeno (H₂S) de biogás, en donde el biogás es tratado con un líquido de lavado alcalino por medio de absorción o lavado. La alcalinidad requerida es generada en una planta de tratamiento biológico aeróbico de aguas residuales. La mezcla de agua y biomasa originaria del tratamiento biológico aeróbico del efluente clarificado es usada en calidad del líquido de absorción. El líquido en el cual es absorbido el H₂S es recirculado a la fase aeróbica para la oxidación del H₂S.

40 [0009] Debe citarse como el más próximo estado de la técnica el documento US-A-5 232 676, que describe un procedimiento según el preámbulo de la reivindicación 1.

Explicación de la invención

45 [0010] El objeto de la presente invención es el de aportar un procedimiento biológico para la eliminación del H₂S de una corriente de gas, que no requiera un tratamiento del H₂S con líquido alcalino, siendo con ello aplicable a gases que no necesariamente se deriven de tratamientos biológicos aeróbicos, una limitación que es un inconveniente de la WO 91/19558.

[0011] Por consiguiente, el objeto de la presente invención es el de aportar un nuevo procedimiento de desulfuración según la reivindicación 1.

50 [0012] Preferiblemente, la fase en equicorriente deberá constar de dos etapas consecutivas de reacción de oxidación dentro de los correspondientes soportes biológicos, en donde el gas contaminante entra por la parte superior del primer soporte biológico, y en cada fase tiene lugar una oxidación fraccionaria del H₂S.

[0013] En este caso se reaporta líquido a ambas etapas de reacción de oxidación, específicamente a la parte superior del relleno biológico de cada etapa.

[0014] El líquido que se reaporta deberá ser preferiblemente mezclado con el metido nutriente mineral para el soporte biológico.

5 [0015] La fase en contracorriente deberá preferiblemente constar de dos etapas consecutivas de reacción de oxidación, con sus dos respectivos anillos rociadores de nutriente y fluido recirculado en la parte superior del soporte biológico de cada etapa.

[0016] Según otra característica de la presente invención, se introduce una base en la parte superior de los soportes de microorganismos biológicos de cada etapa.

10 [0017] Preferiblemente, la base deberá ser previamente mezclada con el líquido recirculado. Dicha base deberá ser preferiblemente, si bien no con carácter limitativo, Na(OH).

[0018] Junto con el líquido recirculado, puede insuflarse aire al interior de la parte superior de al menos una de las etapas de reacción de oxidación, a fin de controlar la adición de O₂ para así regular la proporción de sales de azufre/azufre elemental en el líquido producido.

15 [0019] Según otra característica, pueden ser inoculados al interior del soporte biológico lodos originarios del tratamiento de purificación biológica de aguas residuales.

[0020] El pH de trabajo puede ser controlado preferiblemente por medio de la adición constante de agua al reactor biológico de manera regulada.

20 [0021] Además de las ventajas que se han descrito, que resuelven los inconvenientes del actual estado de la técnica, el procedimiento de la invención incrementa la seguridad de la operación controlando exhaustivamente la adición de aire.

Breve descripción de los dibujos

[0022] Los dibujos adjuntos ilustran realizaciones del procedimiento, en donde:

La Fig. 1 muestra una vista esquemática de una primera realización del procedimiento en la cual se aplica un reactor biológico en una única fase que consta de dos etapas de flujo gaseoso y de líquido en equicorriente;

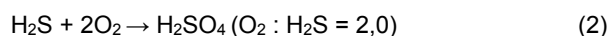
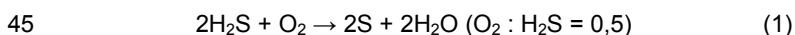
25 la Fig. 2 muestra una vista esquemática, análoga a la de la Fig. 1, de una realización según la presente invención en la cual el biorreactor es aplicado en dos fases, una primera fase de flujo gaseoso y de líquido en contracorriente, y una segunda fase en equicorriente, constando cada fase de dos etapas.

Descripción detallada de los dibujos

30 [0023] Dichos dibujos ilustran el método de trabajo del procedimiento de la presente invención, además del de los reactores (1, 101) (también conocidos como "reactores de biofiltro de percolación") para ponerlo en la práctica. El procedimiento consta de la eliminación del sulfuro de hidrógeno (H₂S) de una corriente de gas contaminante (GC) que lo contiene, tal como una corriente de biogás o de gas sintético, por medio de la producción de un líquido (L) que contiene un estado oxidado de S, tal como sales de azufre o azufre elemental. Según la invención, la oxidación es una oxidación biológica que tiene lugar en distintos soportes biológicos o biofiltros (3, 3', 103, 103') formados por un material o relleno de gran superficie específica (4, 4', 104, 104'), con microorganismos alimentados por nutrientes a distintos niveles, y con el gas contaminante (GC) en contracorriente o en equicorriente con el líquido producido (L).

35 [0024] En ambas figuras, que ilustran los dos ejemplos de realización, los flujos de líquido (L) y de gas contaminante (GC) están representados con flechas que están dibujadas con línea continua en el caso del flujo de líquido (L) y con línea de trazos en el caso del flujo de gas contaminante (GC). En ambas formas de realización, el número de etapas de cada fase puede variarse de acuerdo con las condiciones de trabajo.

40 [0025] La oxidación biológica del sulfuro de hidrógeno se produce mediante la adición de oxígeno, que actúa como un aceptor de electrones, y mediante el uso de S²⁻ por parte de dichos microorganismos, como fuente de electrones. La cantidad de O₂ presente en la fase líquida (L) (el medio reactivo) determina si el proceso producirá protones (oxidación total a SO₄⁻) o azufre elemental.



[0026] El ácido sulfúrico (H₂SO₄) evoluciona hacia una sal sulfato (de la base inoculada en el sistema) cuando la concentración de oxígeno en el líquido está bajo condiciones no limitativas (reacción 2) y el sulfuro de hidrógeno produce principalmente sulfato, que es retirado del sistema por el flujo de purga (7). Si el oxígeno está bajo condiciones

limitativas (reacción 1), el sulfuro de hidrógeno es oxidado a lo sumo a S, permaneciendo adherido al relleno (4, 4', 104 o 104'), con el consiguiente riesgo de contaminación.

5 **[0027]** En la Fig. 1 podemos observar que el reactor (1) es un reactor de gas contaminante (GC) y de líquido (L) con flujo descendente, si bien en algunos casos el flujo de gas contaminante puede ser ascendente, en donde se establece una relación de equicorriente entre el gas y el líquido a través de una fase en equicorriente (2) formada por dos etapas de biofiltro (3 y 3') con el correspondiente relleno (4 y 4'). La fase líquida (L) es constantemente recirculada de la parte superior de la zona de decantación (5) a los rellenos (4 y 4') a través de conductos (13, 14, 15) e impulsada por unos medios de bombeo (16) hacia dos niveles de duchas (6 y 6') que rocían el líquido recirculado. El gas contaminante (GC) es introducido en flujo descendente por una entrada (21) que se encuentra en la parte superior de la cúpula (11) del biorreactor (1). Las duchas (6 y 6') rocían el líquido (L) en un flujo sostenido, que puede variar desde un goteo hasta corrientes en chorro a alta presión. Estas duchas (6, 6') son también conocidas como "rociadores anulares" en la técnica.

15 **[0028]** La primera ducha (6) está dispuesta en la parte superior del reactor (1), y la segunda ducha (6') está dispuesta aproximadamente a medio camino reactor (1) arriba. Al mismo tiempo, la fase líquida es renovada mediante la adición del medio mineral (M). Completa el biorreactor (1) una purga inferior (7) que parte del fondo de la zona de decantación (5) (fondo inclinado).

20 **[0029]** Se añade oxígeno durante la fase líquida (L), siendo aportado aire (A) por medio de un eyector (8). De esta manera, la fase líquida (L) fluye al interior de los biofiltros (3 y 3') junto con aire disuelto y burbujas de aire por la parte superior del reactor (1) y por un punto situado a medio camino reactor (1) arriba. En la parte superior del reactor (1), durante la primera etapa (3) la concentración de sulfuro hidrógeno y de oxígeno es más alta, tanto en la fase de gas como en la fase de líquido, que en la segunda etapa (3') de la parte inferior del reactor (1). Adicionalmente, el gas contaminante (GC) de la fase en equicorriente (2) es cada vez más purificado y menos rico en sulfuro de hidrógeno a medida que desciende y reacciona con el líquido (L).

[0030] El gas purificado (GL) sale por la parte inferior del reactor (1) por encima de la zona de decantación (5).

25 **[0031]** En términos del flujo de líquido, la segunda etapa (3') recibe la suma del caudal de la primera ducha (6) y del caudal de la segunda ducha (6'). A pesar de que esto evacua el S, también reduce la masa de relleno, lo cual puede afectar negativamente al rendimiento de eliminación del contaminante.

30 **[0032]** Adicionalmente, la velocidad de circulación del gas (GC) deberá ser relativamente baja, debido a la sección de paso, debido a lo cual la transferencia del oxígeno, del contaminante y de la fuente de carbono de la fase de gas a líquido deberá ser menor que en el caso de una menor área de paso.

[0033] A fin de resolver estos inconvenientes, se ha concebido una segunda forma de realización según la presente invención, que se muestra en la Fig. 2 y en la cual el reactor (101) tiene variantes de diseño.

35 **[0034]** En este caso, el reactor (101) es un biorreactor bifásico que consta de una primera fase de flujo de líquido y gas en contracorriente (102) y una segunda fase en equicorriente (2), constando cada fase de dos etapas (3, 3' y 103, 103') y teniendo dicho reactor dos niveles de duchas (6 y 6').

[0035] Una pared divisoria (10) separa la primera fase (102) de la segunda fase (2), dejando un espacio abierto en la parte superior de la cúpula (11). De esta manera, el gas (GC) fluye hacia arriba durante la primera fase (102) y hacia abajo durante la segunda fase (2), a la cual accede tras haber cambiado de dirección en la cúpula (11) del reactor (101).

40 **[0036]** Este diseño bifásico (o de "doble paso") permite que el área de paso sea menor para el mismo volumen del reactor (101). Por esta razón aumenta la velocidad de circulación del gas, mejorando con ello la transferencia de materia del gas (GC) al líquido (L). Mejora la disponibilidad del sustrato para el microorganismo. Esto quiere decir que el diseño bifásico permite el uso de un reactor (101) de dimensiones exteriores (diámetro y/o altura total) menores que las del reactor monofásico (1) en equicorriente, para la misma capacidad de desulfuración.

45 **[0037]** Dos niveles de duchas (6 y 6') (también llamadas "rociadores anulares") están dispuestos en cada nivel o etapa de biofiltro (3, 3' y 103, 103') con sus respectivos rellenos (4, 4', 104, 104'). En la primera etapa de biofiltración (103') la concentración de contaminante es elevada y desciende gradualmente a medida que el flujo de GC pasa a través de los biofiltros (103, 3 y 3'), en este orden. La primera ducha (6') del primer paso (102) es muy eficaz, tanto para el transporte de S como para la transferencia de O₂. El uso del líquido de recirculación (L) en la primera fase (102) y en la parte superior de la segunda fase (2) es más eficaz en cuanto a la optimización del uso del oxígeno.

50 **[0038]** La Fig. 2 muestra la adición de una base (12) que es introducida tras haber sido previamente mezclada con el líquido de recirculación (L) en el rociador anular (6 y 6') con la finalidad de regular el pH y el porcentaje de producción de los distintos estados oxidados de S, es decir, de sales o de S elemental. Dicha base puede ser Na(OH), en cuyo caso las sales producidas deberán ser, por ejemplo, sulfatos y sulfatos sódicos. Puede usarse otro álcali en lugar de Na(OH).

[0039] Es insuflado aire (A, A') junto con el líquido recirculado (L) a fin de controlar la adición de O₂ para así regular la proporción de sales de azufre/azufre elemental en el líquido (L) producido.

5 **[0040]** A fin de mejorar la dinámica del proceso, por ejemplo mediante inoculación pueden añadirse a los soportes biológicos de los biofiltros (3, 3', 103 y/o 103') lodos originarios del tratamiento biológico de purificación de aguas residuales.

[0041] Puede añadirse agua al reactor (1) o (101) de manera constante y regulada a fin de ayudar a controlar el pH de la operación.

10 **[0042]** Los diagramas de instrumentación de las Figs. 1 y 2 ilustran un ejemplo indicativo de un posible y adecuado control para efectuar un seguimiento de la ejecución del procedimiento de desulfuración de la invención: El gas contaminante (GC) es mezclado con aire (A, A'), con grados variables y controlados de enriquecimiento en oxígeno, y se mide el caudal. El flujo de aire (A, A') deberá ser regulado según la concentración de H₂S contaminante que entre en el sistema, que es medida con regularidad.

[0043] Antes de la entrada de gas contaminante (GC) en el reactor está dispuesta una válvula antirretorno (17) para impedir que el gas (GC) retorne al sistema en caso de aumentar la presión del reactor (1, 101).

15 **[0044]** El gas que sale del reactor (1, 101) puede ser dirigido ya sea a unas antorchas de seguridad (9) que complementen la instalación o bien a un sistema para explotar el contenido de energía del gas, tal como por ejemplo un sistema de cogeneración termoeléctrica.

20 **[0045]** La Fig. 2 ilustra un conjunto de sondas (18) que miden el pH, el oxígeno disuelto, el potencial redox y la temperatura del líquido de recirculación (L). Las sondas (18) están dispuestas en una derivación (19) y accionan a una válvula (20) del conducto de entrada de la base (12). Por consiguiente, el pH del flujo de líquido recirculado (L) es controlado añadiendo la base.

[0046] El sistema puede estar provisto de otros necesarios elementos de medición, regulación y control, que están simbolizados en los diagramas por medio de círculos y símbolos valvulares comunes que, debido al hecho de ser perfectamente conocidos, no se explican aquí más en detalle.

25 **[0047]** El sólido generado, contenido en el líquido de purificación (7) y que consta fundamentalmente de sal de azufre y de la correspondiente base y/o de azufre elemental, es separado por medio de un dispositivo unido al reactor (1, 101). Dicho dispositivo puede constar de un filtro de manga, un filtro-prensa o un sistema centrífugo.

30 **[0048]** Finalmente, el material de relleno (4, 4', 104 y 104') de los respectivos biofiltros (3, 3', 103 y 103') puede ser un relleno de celda abierta o bien una estructura más porosa, tal como, por ejemplo, espuma de poliuretano de celda abierta.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) de una corriente de gas contaminante (GC) que lo contiene, en donde es producido un líquido (L) que contiene un estado oxidado de S, tal como sales de azufre o azufre elemental, **caracterizado por el hecho de que** comprende:
- 5 la oxidación biológica del H_2S por medio de microorganismos dispuestos dentro de un soporte biológico o de biofiltros (3, 3', 103, 103'), en un reactor biológico (101), por medio de dos fases: una primera fase de oxidación en contracorriente (102), en biofiltros (102, 103') con el gas en flujo ascendente, corriente abajo de la primera fase con respecto al flujo de gas; y una segunda fase de oxidación en equicorriente (2), en biofiltros (3, 3') con el gas en flujo descendente, siendo dicho gas introducido durante la primera fase (102) en dirección ascendente por la parte inferior del reactor (101) y pasando dicho gas de flujo ascendente a flujo descendente en la parte superior del reactor, mezclándose con el caudal de líquido (L) descendente durante la segunda fase en equicorriente (2), con el líquido producido y el gas en equicorriente (2) dentro de dicho soporte biológico;
- la recirculación de parte de dicho líquido (L) desde una zona inferior de decantación del reactor (1, 101) hacia la parte superior del biofiltro, donde el líquido es rociado hacia abajo sobre dicho soporte biológico, desde cuya parte superior le es también aportado a éste un medio nutriente mineral para los microorganismos; y
- 15 la extracción del gas purificado (GL) por la parte inferior del reactor (1, 101).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** la fase en equicorriente (2) comprende dos etapas consecutivas de reacción de oxidación dentro de los correspondientes soportes biológicos o biofiltros (3, 3'), en donde el gas contaminante (GC) entra por la parte superior del primer biofiltro (3), y en cada fase tiene lugar una oxidación fraccionaria del H_2S .
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que** es reaportado líquido (L) a ambas etapas de reacción de oxidación, específicamente a la parte superior del relleno biológico o biofiltro (3, 3') de cada etapa.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por el hecho de que** el líquido (L) que es reaportado es mezclado con el medio nutriente mineral (M) para el soporte biológico.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** la fase en contracorriente (102) consta de dos etapas consecutivas de reacción de oxidación, con dos respectivos rociadores anulares (6, 6') que rocían el fluido recirculado y nutriente y están dispuestos en la parte superior del soporte biológico de cada etapa.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** consta del paso de introducir una base (12) en la parte superior de los soportes de los microorganismos biológicos (3, 3', 103, 103') de cada etapa.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por el hecho de que** la base (12) es previamente mezclada con el líquido recirculado (L).
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, **caracterizado por el hecho de que** dicha base (12) es Na(OH) u otro álcali.
- 35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** se insufla aire (A, A') junto con el líquido recirculado (L) en la parte superior de al menos una de las etapas de reacción de oxidación (2, 102), a fin de controlar la adición de O_2 para así regular la proporción de sales de azufre/azufre elemental en el líquido (L) producido.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** consta del paso de inocular lodos originarios del tratamiento biológico de purificación de aguas residuales al interior de los biofiltros (3, 3', 103, 103').
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** consta del paso de controlar el pH de la operación.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por el hecho de que** el pH es controlado por medio de la constante adición de agua al reactor biológico (1, 101) de manera regulada.

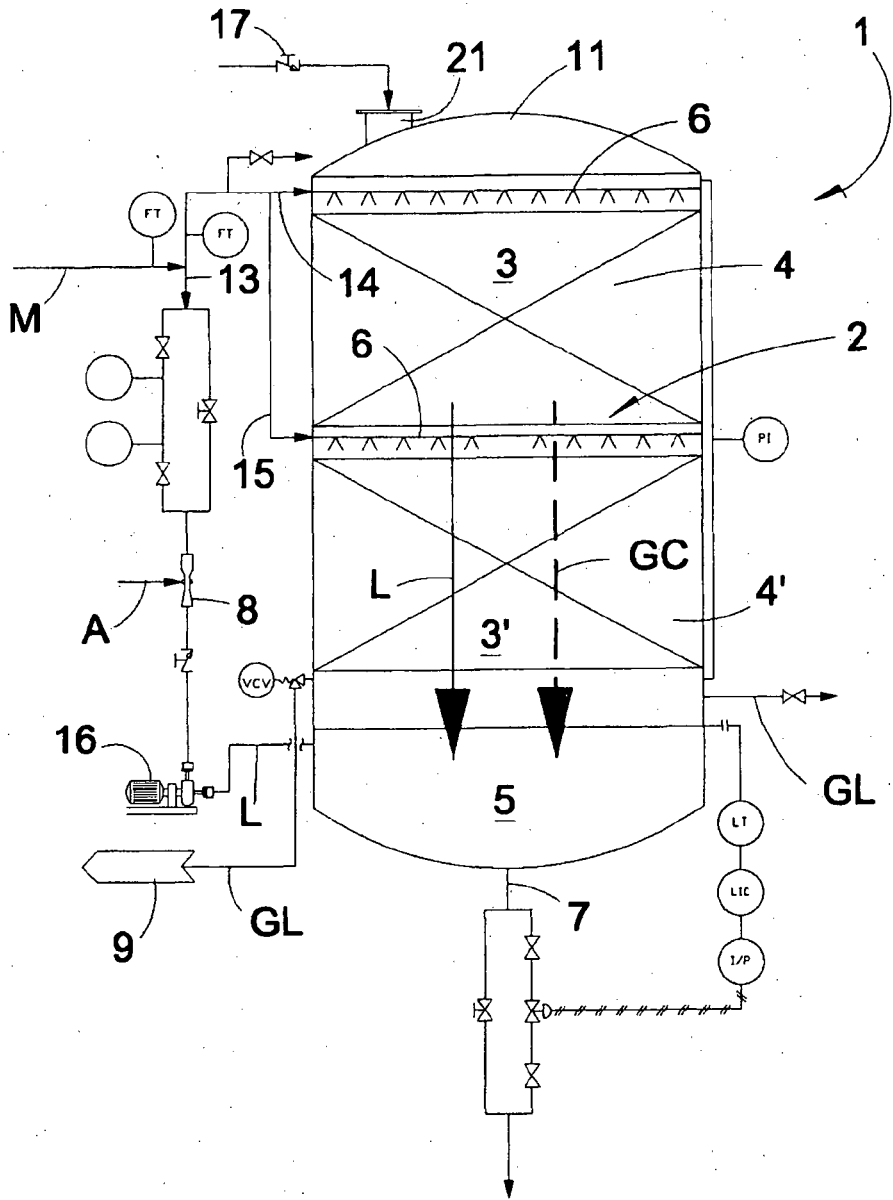


FIG. 1

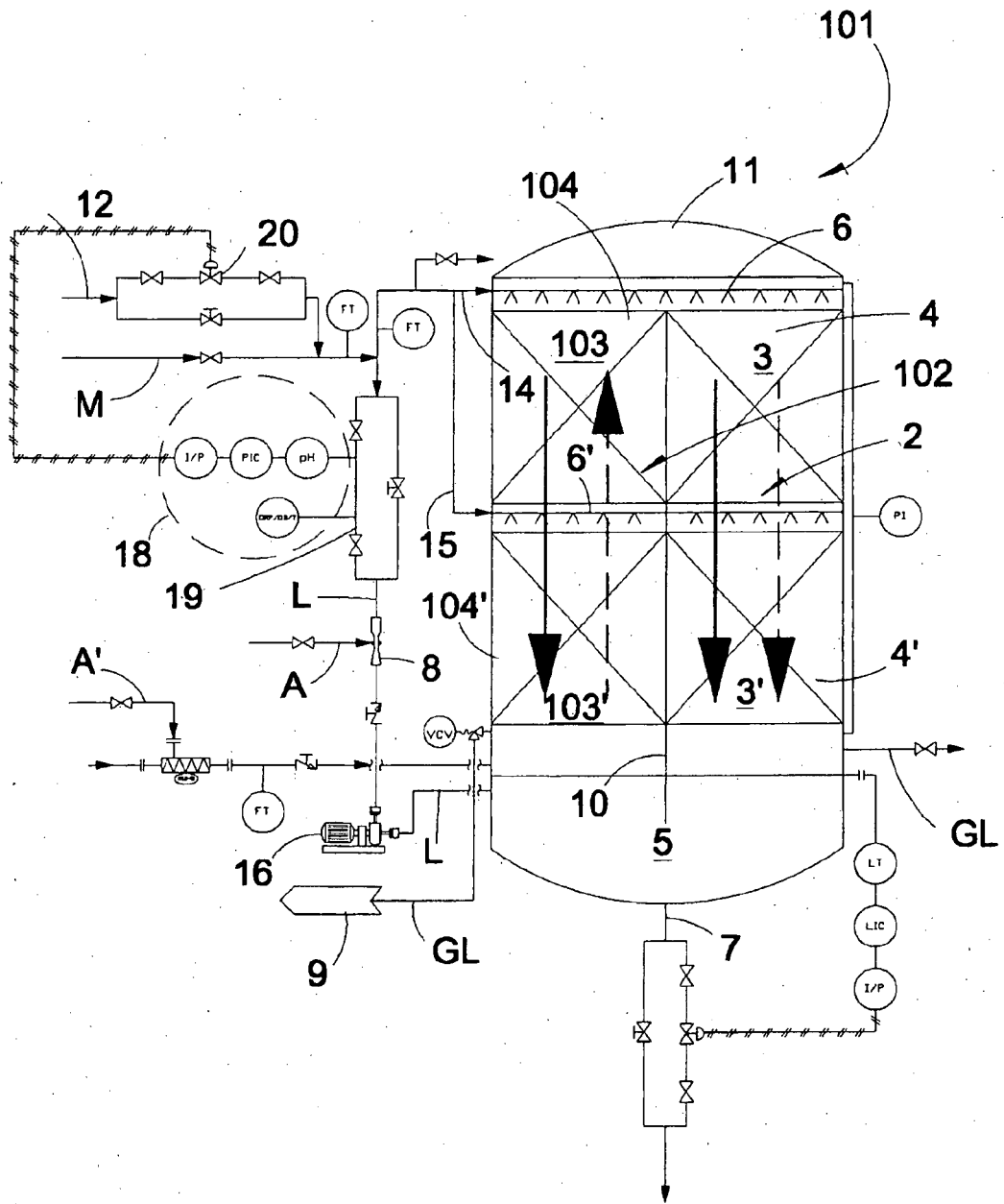


FIG. 2

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias que cita el solicitante se aporta solamente en calidad de información para el lector y no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha procedido con gran esmero al compilar las referencias, no puede excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones, y la OEP se exime de toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos de patente citados en la descripción

- EP 0547400 A [0005]
- US 5232676 A [0009]
- WO 9119558 A [0008] [0010]

10