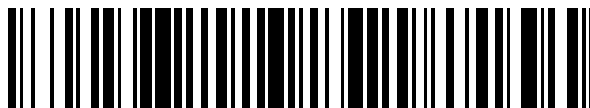


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 066**

21 Número de solicitud: 201330280

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

B01D 53/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.02.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.09.2014

71 Solicitantes:

**AGENCIA DE MEDIO AMBIENTE Y AGUA DE
ANDALUCIA (50.0%)
Johan G. Gutenberg s/n
41092 Isla de la Cartuja (Sevilla) ES y
NATURAL CONNECTIONS AND CONSULTING,
S.L. (KONECTIA) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**YESTE SIGÜENZA, Pilar;
CHEN, Xiowei y
GATICA CASAS, Jose Manuel**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **Procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de gas de vertedero de residuos sólidos urbanos. El proceso integra dos fases diferentes: depuración del biogás de vertedero y reformado de metano.

ES 2 490 066 A1

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos

5

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos. El proceso integra dos fases diferentes: depuración del biogás de vertedero y reformado de metano.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los solicitantes de la presente invención no han encontrado procedimientos completos de obtención de hidrógeno a partir de gas de vertederos urbanos, aunque sí parte de las etapas individuales que componen el procedimiento de la invención.

15

La depuración de biogás, es conocido. Este proceso suelen contener etapas de eliminación de amoníaco, azufre, dióxido de carbono, humedad y compuestos orgánicos volátiles. Los agentes para la desulfuración habituales son compuestos químicos.

20

En la solicitud de patente TW200728212-A titulada "*Anaerobic hydrogen fermentation system, comprises anaerobic fermentation system for fermenting biomass and producing methane, and reformer for reforming it to hydrogen gas*", se describe la fermentación anaeróbica, como solución para producir metano procedente de biomasa.

25

En la patente estadounidense con número de publicación US7575907 se describe la producción de hidrógeno y metano obtenido por fermentación biológica de sustratos orgánicos.

30

En cuanto a la catálisis del proceso de reformado, la literatura también ofrece diversos estudios, tales como el publicado por Xu et al., en la revista International Journal of Hydrogen Energy, 34 (16): 6646-6654 Sp. Iss. SI AUG 2009, y cuyo título es "*Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysis*".

35

También se encuentra publicado el trabajo titulado "*Hydrogen from biogas through steam reforming followed by water gas shift reaction and purification with selective oxidation reaction*", desarrollado por Takahasi, J y Young, BA, publicado en Greenhouse gases and animal agriculture, proceeding: 275-279, 2002.

5

Conviene destacar que en ninguno de los citados trabajos, se utiliza el gas que espontáneamente se genera en los vertederos de residuos urbanos, mediante un tratamiento integrado depuración-reformado.

10 DESCRIPCION DE LA INVENCION

Los inventores han desarrollado un procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos con una eficiencia global de producción de un 93%. Se alcanza una transformación total del metano inicial y parcial del monóxido de carbono producido en la etapa de reformado.

15

El procedimiento de la invención contempla unas etapas iniciales de recuperación y purificación del metano, a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos. En la última etapa, se transforma el metano en hidrógeno, mediante reacciones químicas llevadas a cabo con catalizadores. La eliminación en las etapas iniciales de trazas de diversos compuestos tales como amoníaco, siloxanos, compuestos orgánicos volátiles y sulfuro de hidrógeno, es necesaria para el funcionamiento óptimo de los catalizadores que permiten la generación del hidrógeno a partir del metano.

20

En el procedimiento de la invención, la depuración del biogás se realiza combinando, de forma secuencial, una serie de etapas que permiten aislar el metano del resto de componentes con un grado de pureza adecuado para su alimentación en un reactor de reformado. Las etapas iniciales previstas para la depuración del biogás de vertedero previas a la alimentación de la unidad de generación de hidrógeno, permiten aislar el metano del resto de los componentes inertes, logrando por tanto reducir el contenido de contaminantes que afectan a la actividad de los catalizadores a los niveles de partes por millón (ppm) de sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos volátiles, como por ejemplo, el tolueno ($C_6H_5(CH_3)$).

30

Las citadas etapas son: lavado ácido, para disminuir el contenido de amoníaco presente en el biogás, biodesulfuración en presencia de un microorganismo, para conseguir reducir el

35

contenido de azufre, eliminación de CO₂, para eliminar el dióxido de carbono, eliminación de la humedad, y filtración, para eliminar compuestos orgánicos volátiles y siloxanos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos que comprende las etapas de:

- (1) lavado ácido del biogás;
- (2) biodesulfuración en presencia de un microorganismo;
- (3) eliminación de CO₂;
- 10 (4) eliminación de la humedad;
- (5) filtración y;
- (6) reformado de metano.

El procedimiento de la invención consiste en la obtención de una materia prima de alto valor comercial, hidrógeno, a partir de residuos sólido urbanos que se encuentran en vertederos. El procedimiento de la invención ofrece un importante beneficio medioambiental. Se basa en la valorización del biogás y en la reducción de la emisión de gases perjudiciales, esto es, gases que contribuyen al efecto invernadero (dióxido de carbono y metano, fundamentalmente), gases que contribuyen a la destrucción de la capa de ozono y/o gases que contienen sustancias tóxicas para los seres vivos (compuestos orgánicos volátiles, siloxanos, sulfuro de hidrógeno y amoníaco, fundamentalmente).

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

25 Como se ha dicho arriba la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos que comprende las etapas de:

- (1) lavado ácido del biogás;
- (2) biodesulfuración en presencia de un microorganismo;
- 30 (3) eliminación de CO₂;
- (4) eliminación de la humedad;
- (5) filtración y;
- (6) reformado de metano.

35 El término "biogás" como se utiliza aquí se refiere a una mezcla de gases que se genera a través de la actividad biológica de los microorganismos en los residuos biodegradables,

depositados en los vertederos. Las bacterias del medio degradan la materia orgánica de los residuos, la cual se transforma en compuestos más elementales. Esta descomposición se produce en varias etapas que se pueden agrupar en dos fases principales: fase aerobia y fase anaerobia. La fase aerobia es la etapa inicial de degradación. En ella se consume el oxígeno del aire contenido entre los residuos. Su duración no se prolonga más allá de los dos meses desde la deposición del residuo. Conforme el oxígeno disponible se agota, se comienzan a producir la fase anaerobia. En una primera etapa, se generan, fundamentalmente, ácidos grasos y dióxido de carbono (fase ácida del proceso anaeróbico). Pasados de 1 a 2 años, comienza la etapa conocida como metanogénesis, durante la cual, se generan metano y dióxido de carbono como gases principales. La fase anaerobia se puede extender durante un período que puede superar 30 años. Cuando la generación de biogás alcanza las condiciones estacionarias, su composición se encuentra enriquecida en metano, con una concentración comprendida entre 40-65% v/v. Además, contiene cerca del 45% de dióxido de carbono, entre otros compuestos químicos tales como nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles. A modo orientativo, un metro cúbico de biogás se produce a partir de unos 5-10 Kg de residuos con un 50% de materia orgánica, de la que resulta una mezcla de gases compuesta por un 40-65% de metano, 40-60% de dióxido de carbono, 2-5% de nitrógeno, 1% de oxígeno, pequeñas cantidades de amoníaco y monóxido de carbono, y cantidades traza de otros constituyentes (compuestos orgánicos volátiles, compuestos halogenados, sulfuro de hidrógeno y siloxanos). En términos generales, de todo el gas generado, dependiendo de la eficacia de los sistemas de captación, entre un 50% y un 80% está disponible para su recogida. De esta cantidad, un 60% está disponible durante los 10 primeros años, un 35% en los siguientes 10 años y el resto, en el plazo posterior, de 20 a 30 años.

El procedimiento de la invención es adecuado para la recuperación de metano presente en el biogás de vertedero con independencia de los contenidos de amoníaco, sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos volátiles presentes. Como es sabido, las concentraciones de estos constituyentes pueden variar ampliamente de unos vertederos a otros. Entre los factores que influyen en las citadas concentraciones, se destacan: la composición de los residuos (porcentaje de materia orgánica biodegradable, la humedad, la presencia de nutrientes o inhibidores), el sistema de gestión del vertedero (grado de compactación, mezcla, recirculación de lixiviados, sellado, recubrimiento, etc.), la edad del vertido y las condiciones climatológicas de la zona.

35

Preferentemente el procedimiento parte de biogás de vertedero donde los residuos sólidos urbanos presentan un contenido en materia orgánica próximo al 50% y se han depositado en el vertedero durante un tiempo comprendido entre 2 y 30 años.

5 La etapa (1) de lavado ácido del biogás se emplea para la disminución del contenido de amoníaco presente en el biogás. El proceso consiste en una absorción con reacción química del amoníaco mediante una torre de lavado químico con relleno. La torre de relleno consta de una columna cilíndrica provista de una entrada de gas en la parte inferior, una entrada y sistema de distribución de líquido en la parte superior, salidas para el gas y el líquido en la
10 parte superior y en el fondo, respectivamente, y un lecho de partículas sólidas inertes que rellenan la columna. El gas que se alimenta a la torre contiene el soluto y asciende entre los intersticios del relleno circulando en contracorriente con el líquido. El relleno proporciona una superficie de contacto entre el líquido y el gas y favorece el íntimo contacto entre las fases. El soluto contenido en el gas rico es absorbido por el líquido fresco que entra en la torre y
15 sale agotado por la parte superior. El líquido se enriquece en soluto a medida que desciende por la torre y sale por la parte inferior formando una solución concentrada. Se puede trabajar en sistema cerrado (se recircula el mismo líquido hasta que se alcanza cierta concentración del soluto) o en sistema abierto (el mismo caudal de agua que se alimenta se purga de la base).

20 Preferentemente se utiliza ácido sulfúrico. En el caso de emplearse ácido sulfúrico se forma sulfato de amonio.

Se emplea una torre rellena con anillos Pall para aumentar la superficie de transferencia
25 gas/líquido y favorecer la absorción química del amoníaco.

En la etapa (1), preferentemente el pH está comprendido entre 2,0 a 5,0. Preferentemente en la etapa (1) las velocidades superficiales del gas y líquido están comprendidas entre 82-164 m/h y 11-48 m/h respectivamente. En esta etapa (1) de lavado ácido previo se eliminan
30 los compuestos que puedan interferir en la etapa (2) de biodesulfuración.

En la etapa (2) de biodesulfuración en presencia de un microorganismo, la eliminación de sulfuro de hidrógeno, se realiza preferentemente por absorción en una solución de sulfato de hierro (III). La solución absorbe el sulfuro de hidrógeno y lo oxida a azufre elemental. El
35 azufre elemental se retira del medio mediante una operación de separación y la disolución resultante se pasa a través de un bioreactor donde un microorganismo realiza el proceso

oxidativo. Preferentemente el microorganismo es *Acidithiobacillus ferrooxidans*. La disolución oxidada que resulta en esta etapa biológica se puede utilizar nuevamente en la etapa de absorción, minimizando, por tanto, el consumo de reactivo oxidante.

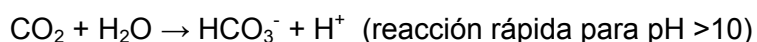
5 Una de las ventajas de este tipo de procesos es que la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el sulfato de hierro (III) es muy rápida y completa, por lo que no se producen gases residuales tóxicos. Además, aparte del azufre, no se generan residuos peligrosos, reduciéndose considerablemente los costes de tratamientos complementarios.

10 Por lo tanto, preferentemente el paso (2) comprende a su vez las etapas de poner en contacto el biogás que contiene sulfuro de hidrógeno con sulfato de hierro (III) para dar azufre y sulfato de hierro (II) y recuperación del sulfato de hierro (III) al poner en presencia de un microorganismo el sulfato de hierro (II). Más preferentemente el microorganismo es *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

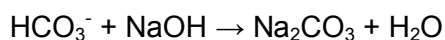
15 La etapa (3) de eliminación de CO₂ preferentemente se realiza mediante lavado alcalino.

Con el lavado alcalino se elimina el dióxido de carbono. Se emplea igualmente una torre de relleno similar a la empleada en la eliminación de amoníaco. El proceso básico consiste en
20 una absorción con reacción química según:

Absorción del dióxido de carbono en agua:



La siguiente reacción es instantánea en medio básico con presencia de hidróxido de sodio:



25 Por tanto, el dióxido de carbono es transformado en carbonato de sodio, siendo de esta forma eliminado del biogás.

El tiempo de residencia del biogás es de entre 25 y 48 segundos con pH de trabajo de la disolución alcalina mayor de 13.0.

30 La etapa (4) de eliminación de la humedad del biogás se fundamenta en el proceso de condensación del agua contenida en el biogás. La eliminación de la humedad es previa a la filtración, ya que de esta manera se aumenta el rendimiento. La condensación del agua ocurre cuando el vapor es enfriado por debajo de su temperatura de saturación
35 produciéndose la nucleación de las gotas de líquido. Tal nucleación ocurre sobre la superficie de un condensador convencional (-18°C hasta 4°C).

Por lo tanto, preferentemente el paso 4) se realiza a una temperatura comprendida entre 4°C y -18°C.

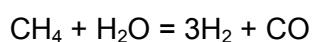
5 La superficie de intercambio es de entre 0,03 a 0,1 m²/(m³/h) para una temperatura del refrigerante de -13°C.

La etapa (5) de filtración se realiza preferentemente con carbón activado y se emplea para eliminar los compuestos orgánicos volátiles y siloxanos. El proceso consiste en la adsorción selectiva de los solutos de la fase gas a las partículas sólidas de carbón activado. Los
10 compuestos son eliminados del biogás al transferirse a la superficie sólida del carbón activado el cual presenta una alta relación superficie volumen. Se trata de una adsorción física en la cual el compuesto es retenido en la superficie del carbón activado por fuerzas electrostáticas débiles. El carbón activado elimina las últimas trazas de H₂S.

15 Por lo tanto, preferentemente el paso 5) se lleva a cabo en presencia de carbón activado.

La etapa (6) de reformado de metano se realiza en presencia de vapor de agua y en presencia de catalizadores produciéndose monóxido de carbono e hidrógeno.

20 Es una reacción fuertemente endotérmica ($\Delta H^0 = 206$ KJ/mol) por lo que el proceso se favorece a temperaturas superiores a 600 °C.



Preferentemente el catalizador es de níquel. Preferentemente el catalizador se activó en H₂ (5%)/Ar a 600 °C durante 2 horas (rampa de calentamiento de 10 °C/min).

25 Preferentemente la etapa (6) de reformado de metano se lleva a cabo en presencia de un catalizador de níquel soportado sobre alúmina y en presencia de vapor de agua.

Preferentemente la etapa (6) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre los
30 600°C y los 900°C. Más preferentemente la temperatura está comprendida entre 675°C y 725°C.

Preferentemente tras la etapa (6) de reformado de metano, hay una etapa (7) de desplazamiento del gas de agua, en el que el monóxido de carbono producido se transforma
35 a dióxido de carbono lográndose aumentar el rendimiento global en hidrógeno generado.

Preferentemente la etapa (7) de desplazamiento del gas de agua se realiza con dos catalizadores distintos dispuestos en serie, el primer catalizador es un catalizador de Fe-Cr y la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre los 350°C y los 475°C, y el segundo catalizador es un catalizador de Cu/Zn y la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200°C y 250°C.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1. Lavado ácido del biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos.

Condiciones experimentales de operación.

A pH de 4,0 se estudia el efecto del caudal del líquido (100, 200 y 400 L/h) y del caudal de gas (12 y 24 L/min) en la eliminación del amoníaco. La eliminación del amoníaco para concentraciones de hasta 1.000 ppmv es plena en los rangos de caudales de gas y líquido ensayados. Los tiempos de residencia del biogás son de 8,32 y 4,16 segundos, para los caudales de 12 y 24 L/min, respectivamente.

EJEMPLO 2. Biodesulfuración del biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos.

Condiciones experimentales de operación.

Proceso de absorción con sulfato férrico y recuperación biológica del reactivo. Los tiempos de residencia de gas son 53 segundos, 33 segundos y 23 segundos, y para cada uno de ellos 3 caudales de recirculación del medio líquido correspondientes a 49,9 m/h, 54,6 m/h y 65,8 m/h. La concentración de hierro total se mantiene por encima de 10 g/L con un pH de medio de recirculación inicial de 1,9. La concentración de entrada de sulfuro de hidrógeno permanece constante en un valor de 4.700 ppmv.

Los porcentajes de eliminación sulfuro de hidrógeno en estas condiciones son desde el 91,1% hasta un 99,4 %.

Biofiltro percolador. El biofiltro se inocula con un consorcio de bacterias nitrato reductoras-sulfuro oxidantes. Se estudia el efecto de la concentración de entrada de sulfuro de hidrógeno desde 478 hasta 5.037 ppmv.

Condiciones de operación:

- pH: 6,8-7
- Velocidad superficial del líquido: 7 m/h
- Concentración de sulfatos: < 33 g/L

- Temperatura: 30°C
- Dosis de nitrato: $\geq 0,3$ g N-NO₃-/g H₂S (NaNO₃ alimentado en discontinuo)
- Tiempo de residencia del gas: 3,4 min.

Se consiguen porcentajes de eliminación de sulfuro de hidrógeno mayores del 95%.

5

EJEMPLO 3. Lavado alcalino del biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos. Condiciones experimentales de operación.

Condiciones de operación:

- 10 • Caudales de biogás de 6 L/min para el equipo con un volumen de relleno de 2,5 L (285 mm de lecho) y 12 L/min para el equipo con un volumen de relleno de 9,55L (1090 mm de lecho). Esto supone unos tiempos de residencia del gas de 47,7 y 25,0 segundos.
- La concentración de dióxido de carbono de $26,53 \pm 7,7\%$ y de $26,85 \pm 1,7\%$ para 25,0 segundos y 47,7 segundos de tiempo de residencia respectivamente.
- 15 • pH igual a $13,6 \pm 0,2$.

Se obtienen porcentajes de eliminación del 100%, para el tiempo de residencia del biogás de 47,7 segundos y mayores del 97% para el tiempo de residencia más bajo, al tener a la salida del sistema de eliminación de sulfuro de hidrógeno a la torre de lavado alcalino.

20

EJEMPLO 4. Eliminación de humedad del gas de vertedero. Condiciones experimentales de operación.

Se ensayan 3 caudales de biogás de 6, 12 y 16 L/min con una humedad de entrada del 100% y temperatura de entrada de 15°C. La temperatura del líquido refrigerante se mantiene constante en -13°C.

Se alcanzan porcentajes de reducción del contenido de humedad de 88%, 87% y 86% para 6 L/min, 12 L/min y 16 L/min de biogás respectivamente.

30

EJEMPLO 5. Filtración con carbón activado del gas de vertedero. Condiciones experimentales de operación.

Eliminación de tolueno

Se utiliza una masa de 127,2987 g de carbón activado. Se emplea un tubo de diámetro 13,6 mm y longitud de 1810 mm. El caudal de biogás es de 12 L/min y la concentración de entrada de tolueno de 1581,22 mg/m³.

- 5 La capacidad de absorción del tolueno hasta las 8 horas es del 7,15% p/p, siendo el tiempo de residencia del biogás de 1,31 segundos. En estas condiciones, se obtiene un 100% de eliminación hasta pasadas 8 horas.

Eliminación de siloxanos

- 10 Se emplea como compuesto modelo Octametilciclotetrasiloxano (D4). Se utiliza una masa de 2,87 g de carbón activado. Se emplea un tubo de diámetro 13,6 mm y longitud de 40 mm. El caudal de biogás es de 12 L/min y la concentración de entrada de siloxanos de 112 mg/m³.

- 15 La capacidad de absorción del D4 hasta los 300 min es del 16,5% p/p. El tiempo de residencia del biogás es de 0,029 segundos. Ensayos realizados a tiempos de residencia del gas mayores a 1 segundo muestran un 100% de eliminación.

- 20 Se emplea carbón activo EnvirocarbTM 207C 4x8 (Chemviron Carbon, Bélgica), obteniéndose una capacidad de absorción de tolueno del 7,15 % p/p y del 16,5% p/p para el siloxano D4 ensayado.

EJEMPLO 6. Reformado con vapor de agua de metano. Condiciones experimentales de operación.

- 25 Activación del catalizador. El catalizador de Ni se activa en H₂ (5%)/Ar a 600 °C durante 2 horas (rampa de calentamiento de 10 °C/min).

- 30 Condiciones de reacción. El catalizador se calienta a razón de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de operación optimizada en 700 °C para el proceso aquí descrito.

EJEMPLO 7. Desplazamiento del gas de agua a alta temperatura. Condiciones experimentales de operación.

- 35

Activación del catalizador. El catalizador de Fe/Cr empleado no requiere tratamiento de activación previo ya que la fase activa se genera in situ bajo las mismas condiciones de operación.

- 5 Condiciones de reacción El catalizador se calienta a razón de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de operación optimizada en 460 °C para el proceso aquí descrito.

10 EJEMPLO 8. Desplazamiento del gas de agua a baja temperatura. Condiciones experimentales de operación.

Activación del catalizador. El catalizador de Cu/Zn se activa en H₂ (5%)/Ar a 200 °C durante 2 horas (rampa de calentamiento de 10 °C/min).

- 15 Condiciones de reacción El catalizador se calienta a razón de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de operación optimizada en 250 °C para el proceso aquí descrito.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero de residuos sólidos urbanos que comprende las etapas de:
 - 5 (1) lavado ácido del biogás;
 - (2) biodesulfuración;
 - (3) eliminación del CO₂;
 - (4) eliminación de la humedad;
 - (5) filtración y;
 - 10 (6) reformado de metano.

2. Procedimiento para la obtención de hidrógeno según reivindicación 1 que comprende después del paso de (6) de reformado de metano una etapa (7) de desplazamiento del gas de agua.
- 15 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 caracterizado porque la etapa (1) de lavado ácido del biogás se realiza con ácido sulfúrico.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 caracterizado porque el pH de la etapa (1) de lavado ácido del biogás se lleva a cabo a un pH comprendido entre 2.0 y 5.0.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 caracterizado porque el paso (2) de biodesulfuración comprende a su vez las etapas de poner en contacto el biogás que contiene sulfuro de hidrógeno con sulfato de hierro (III) para dar azufre y sulfato de hierro (II) y recuperación del sulfato de hierro (III) al poner en presencia de un microorganismo el sulfato de hierro (II).
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque el microorganismo es *Acidithiobacillus ferrooxidans*.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 caracterizado porque la etapa (3) de eliminación de CO₂ se realiza mediante un lavado alcalino.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el paso (4) de eliminación de la humedad se realiza a una temperatura comprendida entre 4°C y -18°C.
- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque el paso (5) de filtración se lleva a cabo en presencia de carbón activado.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la etapa 6) de reformado de metano se lleva a cabo en presencia de un catalizador de níquel soportado sobre alúmina y en presencia de vapor de agua.
- 10 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado porque la etapa 6) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre los 600°C y los 900°C.
- 15 12. Procedimiento según reivindicación 11 caracterizado porque la temperatura está comprendida entre los 675°C y 725°C.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 caracterizado porque la etapa 7) se realiza en presencia de dos catalizadores distintos dispuestos en serie, el primer catalizador es un catalizador de Fe-Cr y la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre los 350°C y los 475°C, y el segundo catalizador es un catalizador de Cu/Zn y la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200°C y 250°C.

25



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201330280

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B3/38** (2006.01)
B01D53/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X		PETERSSON, A y WELLINGER, A. Biogas upgrading technologies- developments and innovations. IEA Bioenergy [en línea], Octubre 2009 [recuperado el 22-07-2013]. Recuperado de internet: http://www.iea-biogas.net/download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf . Páginas 6-11	1, 8, 9
Y			2-7, 10-13
Y		MURADOV N et al. Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases. International journal of hydrogen energy, 2008, Vol. 33, N°8, páginas: 2023 - 2035. Resumen, 1. Introducción, 2. Parte experimental.	2, 10-13
Y		WO 2008000388 A1 (BIOMETHAN N E W GMBH ET AL.) 03/01/2008, Páginas 1-3.	3, 4
Y		MESA et al. Biological iron oxidation by acidithiobacillus ferrooxidans in a packed-bed bioreactor. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. Vol. 16, N°2, páginas 69-73. Resumen e introducción.	5, 6

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
26.07.2013

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/6



②① N.º solicitud: 201330280

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.02.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B3/38** (2006.01)
B01D53/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ABATZOGLOU N et al. A review of biogas purification processes. Biofuels, bioproducts & biorefining, 2009, Vol. 3, Nº 1, páginas: 42 - 71. Resumen, Eliminación de H ₂ S y NH ₃ , Eliminación de siloxanos, Revisión de técnicas biológicas de purificación de biogás.	1-13
A	ALVES et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. International journal of hydrogen energy, 2010, Volumen I-II, páginas 1-11. Resumen, Introducción, 2.11 Reformado con vapor.	1-13

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
26.07.2013

Examinador
M. González Rodríguez

Página
2/6

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

C01B, B01D

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, COMPENDEX, INSPEC, XPESP.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.07.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-7, 10-13	SI
	Reivindicaciones 1, 8, 9	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-13	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	PETERSSON, A y WELLINGER, A. Biogas upgrading technologies- developments and innovations.	01.10.2009
D02	MURADOV N et al. Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases..	01.04.2008
D03	WO 2008000388 A1 (BIOMETHAN N E W GMBH et al.)	03.01.2008
D04	MESA et al. Biological iron oxidation by acidithiobacillus ferrooxidans in a packed-bed bioreactor.	2002

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 obtención de hidrógeno a partir de biogás de vertedero que comprende las etapas de lavado ácido, biodesulfuración, eliminación de CO₂, eliminación de humedad, filtración y reformado de metano.

El documento D01 es un informe de la Agencia Internacional de la Energía que recopila las diferentes etapas, así como las tecnologías más utilizadas, habituales en la purificación de biogás con el objeto de prevenir la corrosión y los posibles daños mecánicos en equipos utilizados en procesos aguas abajo. Entre las etapas principales de purificación, el informe señala la eliminación de amoníaco, la separación de sulfuro de hidrógeno mediante procesos de biodesulfuración, la eliminación de dióxido de carbono mediante procesos de absorción, la retirada del agua por condensación conseguida mediante refrigeración y la eliminación de siloxanos por procesos de adsorción sobre carbón activo (Ver páginas 6-11).

Si bien D01 no divulga de forma explícita la etapa de reformado de metano, la utilización del metano obtenido a partir de biogás en procedimientos de obtención de hidrógeno mediante reformado con vapor es una de sus principales aplicaciones y por tanto, no hay nada en las reivindicaciones 1, 8 y 9 que no haya sido divulgado en D01 o que no sea de conocimiento general en el campo técnico, y en consecuencia estas reivindicaciones no cumplen con el requisito de novedad (Art. 6.1 LP).

Las reivindicaciones 2 y 10-13 se refieren a las condiciones de operación y catalizadores de las etapas de reformado de metano con vapor y desplazamiento de gas de agua (reacción más conocida como Water Gas Shift ó WGS). El documento D02 divulga un procedimiento de producción de hidrógeno a partir de biogás de vertedero, que consta de una etapa de reformado de metano con vapor de agua llevada a cabo de 300-1000°C (preferentemente 850°C) con catalizador de níquel soportado en alúmina, seguida de una reacción WGS en dos etapas, una a alta temperatura (450°C) con catalizador de Fe-Cr y otra de a baja temperatura (200°C) con catalizador de óxido de Zn y Cu (Ver Resumen, 1. Introducción, 2. Parte experimental).

Por lo tanto, se considera que el objeto técnico de las reivindicaciones 2 y 10-13 carece de actividad inventiva, ya que resultaría evidente para un experto en la materia a la luz de la combinación de las enseñanzas técnicas de D01 y D02 (Art. 8.1 LP).

Las reivindicaciones 3 y 4 recogen la etapa de lavado de la corriente de biogás con ácido sulfúrico para eliminar el amoníaco, y la reivindicación 7 a la etapa de lavado alcalino de la corriente para eliminar el dióxido de carbono. El documento D03 divulga un procedimiento de purificación de biogás donde se utiliza ácido sulfúrico para lavar la corriente y eliminar el amoníaco, e hidróxido de sodio para el lavado alcalino y eliminación del dióxido de carbono (Ver páginas 1-3).

Así, se considera que el objeto técnico de las reivindicaciones 3, 4 y 7 carece de actividad inventiva, ya que resultaría evidente para un experto en la materia a la luz de la combinación de las enseñanzas técnicas de D01 y D03 (Art. 8.1 LP).

Por último, las reivindicaciones 5 y 6 se refieren a la etapa de biodesulfuración de biogás. El documento D04 divulga la eliminación de sulfuro de hidrógeno de una corriente de biogás mediante la puesta en contacto con una solución de sulfato de hierro (III), obteniéndose azufre elemental y sulfato de hierro (II), compuesto que se regenera a continuación mediante la oxidación biológica llevada a cabo por el microorganismo Acidithiobacillus ferrooxidans. (Ver Resumen e introducción).

De este modo, D04 propone una etapa de biodesulfuración alternativa a la propuesta en D01, y en consecuencia un experto en la materia podría combinar sin el ejercicio de actividad inventiva las enseñanzas técnicas de ambos documentos para llegar al objeto técnico de las reivindicaciones 5 y 6. En consecuencia, las reivindicaciones 5 y 6 no cumplen con el requisito de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).