

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 005**

51 Int. Cl.:

C12P 5/02 (2006.01)

B01D 53/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2011 PCT/EP2011/057561**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2011 WO11141484**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011 E 11719000 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2569438**

54 Título: **Procedimiento para producir biogás**

30 Prioridad:

10.05.2010 EP 10162425

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

17.03.2017

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**BACH, JAN;
BURGSTALER, JÖRG;
WIEDOW, DENNY y
DEGRAEVE, FREDERIK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 606 005 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 para producir biogás

Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud europea N° 10162425.2 presentada el 10 de mayo de 2010, incorporándose en esta memoria el contenido completo de esta solicitud como referencia para todos los propósitos.

5 **Campo Técnico**

La invención se refiere a un procedimiento para producir biogás a partir de materia orgánica en un reactor de biogás (denominado digestor en lo que sigue).

Técnica anterior

10 El biogás es el nombre común del gas que resulta de la fermentación anaerobia de la materia orgánica por parte de microorganismos. El biogás se compone generalmente de metano (50-65% en volumen), dióxido de carbono (35-45% en vol.), nitrógeno (0-3% en vol.), hidrógeno (0-1% en vol.) y sulfuro de hidrógeno (0-1% en vol.). El biogás es una fuente de energía alternativa que ha comenzado a ser utilizado tanto en las zonas rurales como industriales desde finales de los años cincuenta.

15 La materia orgánica es un material que comprende carbono que tiene la propiedad de descomponerse por la acción de microorganismos y, especialmente, por las bacterias metanogénicas para producir metano, en un proceso que depende de factores tales como la temperatura, el pH, la relación carbono/nitrógeno. La materia orgánica puede incluir residuos agrícolas, residuos animales, residuos industriales, residuos de la elaboración de alimentos, basura urbana y algas marinas. En general, en unidades industriales productoras de biogás se utiliza una mezcla de ensilado de cereales (tal como ensilado de maíz), ensilado de hierba y estiércol animal (como estiércol de pollos, cerdos y vacas).

20 La producción de biogás se puede dividir en cuatro fases. En una primera fase, a saber, la hidrólisis, las moléculas complejas de la materia orgánica tales como hidratos de carbono, lípidos y proteínas se descomponen en sus monómeros. Posteriormente hay una degradación de los monómeros en cadenas cortas de ácidos orgánicos tales como ácidos grasos, aminoácidos, y ácido propiónico (acidogénesis). En una tercera etapa (acetogénesis) y una cuarta etapa (metanogénesis), se produce en primer lugar la generación de ácido acético y después la de metano CH₄ y dióxido de carbono CO₂, generando biogás.

25 La producción de biogás se puede hacer funcionar a diferentes temperaturas, por ejemplo entre 20 y 70°C. La fermentación metanogénica es un proceso biológico que involucra a muchos microorganismos que se reproducen mejor a diferentes temperaturas: las bacterias psicrófilas a aproximadamente 20°C, las bacterias mesófilas a aproximadamente 35°C y las bacterias termófilas a aproximadamente 55°C. Generalmente, los digestores de biogás industriales se hacen funcionar a una temperatura entre 30° y 42°C.

La relación óptima de carbono / nitrógeno / fósforo / azufre en los digestores es de aproximadamente 500/15/5/3 para las fases de hidrólisis y acidogénesis, y de aproximadamente 600/15/5/3 para las fases de acetogénesis y metanogénesis.

35 Los microorganismos metanogénicos pertenecen al grupo de Archeobacteria. Varios procesos de metabolismo de microorganismos metanogénicos utilizan factores de coenzimas tales como el factor de coenzima F430 con ion central de níquel, o tal como formilo-etanofurano-deshidrogenasa con iones centrales de molibdeno. Por lo tanto, los micronutrientes que contienen níquel, molibdeno, pero también hierro, zinc, cobalto y manganeso pueden añadirse al digestor de biogás cuando los micronutrientes están insuficientemente presentes en la materia orgánica.

40 El valor de pH óptimo en las fases de hidrólisis y acidogénesis está en el intervalo de pH 3,5 a 6,3. Esto corresponde a condiciones ácidas. El pH óptimo en las fases de acetogénesis y metanogénesis está en el intervalo de pH 6,6 a 7,8. Esto corresponde a condiciones de pH casi neutras.

5 La producción de biogás se realiza generalmente mediante un procedimiento por tandas o mediante un procedimiento continuo. En un procedimiento por tandas, una cantidad dada de materia orgánica se introduce en un digestor hasta que la reacción química y biológica alcance el grado de avance deseado. En un procedimiento continuo la reacción se implementa continuamente en un digestor, añadiendo continua o semi-continuamente la materia de alimentación al digestor; los productos de la reacción (el biogás, y el rebose del contenido del digestor) se recuperan de forma continua o semi-continua en una o varias salidas del digestor a una velocidad de avance deseada para la reacción. Cuando un digestor se hace funcionar de forma continua, la alimentación se lleva a cabo generalmente de forma semi-continua. En este último caso la alimentación del digestor se lleva a cabo por partes de las necesidades diarias o semanales.

10 La producción de biogás se hace funcionar generalmente en unidades de una etapa en donde las cuatro fases de la digestión (hidrólisis, acidogénesis, acetogenesis, metanogénesis) se llevan a cabo en el mismo digestor. La producción de biogás también se puede llevar a cabo en unidades de dos etapas: las primeras dos fases en condiciones ácidas son hechas funcionar en un hidrolizador-reactor separado que alimenta un segundo reactor, a saber, el digestor anaerobio, en donde las dos últimas fases se llevan a cabo en condiciones casi neutras.

15 El documento GB1462736 describe un tratamiento biológico anaerobio de aguas residuales, en el que una parte del efluente se recicla a la entrada del digestor anaerobio para controlar su pH con una adición opcional de un reactivo tamponador del pH tal como carbonato de calcio o bicarbonato de sodio, pero el documento no dice nada sobre el contenido total de carbono inorgánico y la capacidad de tamponamiento del digestor; por otra parte, la carga de alimentación orgánica del digestor es muy baja.

20 El documento US4529701 describe un procedimiento para mejorar la acción bacteriana en un digestor anaerobio utilizando un producto estimulante de pirofosfato con bicarbonato de sodio para regular el pH, pero el carbono inorgánico total y la carga de alimentación orgánica del digestor son también bajos.

25 Los digestores de biogás que contienen microorganismos vivos son muy sensibles a las condiciones de funcionamiento. Cuando existe una adición excesiva de materia orgánica acidificante tal como ensilado de cereales o hierba, o una sobrealimentación del digestor, o cuando existe un cambio rápido de la calidad de la materia orgánica, entonces la producción de metano cae. Esto puede conducir también a un vuelco del digestor deteniendo totalmente la producción de metano. En este último caso, es necesario un apagado completo del digestor con la retirada del medio de digestión. Un reinicio de un digestor tarda habitualmente 50 días, y hasta varios meses para recuperar completamente el nivel de la producción de biogás, lo que afecta correspondientemente al factor de corriente de la unidad de biogás y a la reducción de la producción anual de biogás.

30 Un factor conocido a seguir para el buen funcionamiento de un digestor anaerobio es la capacidad de tamponamiento ($KS_{4.3}$) del medio de digestión a mantener en 250 a 500 mmol/l (Instituto Nacional de Baviera para la Agricultura LfL -Información del prospecto: protección de la estabilidad del proceso en instalaciones de gases biológicos agrícolas - julio de 2007).

35 Otro factor conocido a seguir para el buen funcionamiento de un digestor anaerobio son los ácidos orgánicos volátiles (tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico) del líquido transparente del digestor. La medida se puede hacer de acuerdo con la norma alemana DIN 38414-19 (Determinación de los ácidos orgánicos de vapor volátiles S19 - diciembre de 1999). Otros autores también utilizan el método estándar de titulación de VTI (Thüringer Verfahrenstechnisches Institut für Umwelt und Energie - Arbeitsanweisung zur Bestimmung des Verhältnisses FOS/TAC) para medir una titulación de ácidos orgánicos volátiles (en idioma alemán "Flüchtige organische Säuren" o valor FOS) y el informe de que la relación de los ácidos orgánicos volátiles, expresada en valor FOS en mg de ácido acético equivalente (HAc) por litro, reseñado al contenido de carbono inorgánico del líquido transparente expresado en mg de equivalente de $CaCO_3$ por litro (en idioma alemán "Totales anorganisches Carbonat" o TAC), tiene que ser mantenida por debajo de 0.8 o, de acuerdo con diferentes autores, por debajo de 0,6, y por encima de 0,1. Aunque se ha demostrado (Mähnert P. "Kinetics of digestión gas production", tesis en la Universidad Humboldt, Berlín, marzo de 2007) de que un alto contenido orgánico volátil es el resultado de una digestión anaerobia insuficiente, y no es la causa.

50 Las mejores prácticas de las unidades de biogás existentes tales como las publicadas por el Instituto Nacional de Baviera para la Agricultura LfL (F. Kaiser et al., Folleto Informativo de Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft: Protección de la estabilidad del proceso en instalaciones de gases biológicos agrícolas - julio de 2007) enseñan una tasa de alimentación de materia orgánica máxima de:

- 2 a 3 kg de materia seca por metro cúbico de digestor y por día cuando se alimenta con ensilado de cereales y ensilado de hierba (NawaRo: "Nachwachsender Rohstoff ") sin estiércol animal y
- 3 a 4 kg de materia seca por metro cúbico de digestor y por día cuando se alimenta con ensilado de cereales y ensilado de hierba (NawaRo: "Nachwachsender Rohstoff ") con estiércol animal.

5 Por lo tanto, existe la necesidad de mejorar los procesos anaerobios para la producción de biogás que mejoren la calidad del biogás y para mejorar la productividad de digestión anaerobia de los digestores anaerobios.

El documento Ghaly et al. (1999), "Controlling the pH of acid cheese whey in a two-stage anaerobic digester with sodium hydroxide", Energy Sources, vol. 21, págs. 475-502 describe un procedimiento continuo para la digestión anaerobia de suero de queso en un digestor anaerobio de dos etapas para producir biogás, en el que el pH se controla en la segunda etapa utilizando hidróxido de sodio.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para mejorar la producción de un biogás que contiene metano a partir de una materia orgánica susceptible de digestión anaerobia, que comprende alimentar un digestor anaerobio con la materia orgánica, conteniendo dicho digestor anaerobio un medio acuoso que comprende microorganismos capaces de digerir dicha materia orgánica para obtener un medio de digestión que comprende un líquido acuoso, convirtiendo parte de la materia orgánica en biogás, en el que:

- el digestor anaerobio se hace funcionar de forma continua y la tasa de alimentación del digestor anaerobio con la materia orgánica es de al menos 4,1 kg de materia orgánica seca por metro cúbico de medio de digestión y por día, y en donde:
- la concentración total de carbono inorgánico del líquido acuoso del medio de digestión está durante la digestión anaerobia por encima de 9500 mg de equivalente de CaCO_3/l y,
- la capacidad de tamponamiento del medio de digestión se mantiene por encima de 200 mmol/l, mediante la adición de un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio al medio de digestión.

La presente invención se refiere, además, al uso de bicarbonato de sodio en el procedimiento anterior para reducir el contenido de sulfuro de hidrógeno del biogás.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una ilustración esquemática de una realización del procedimiento procesado en un digestor (procedimiento de una etapa) de acuerdo con los principios de la presente invención.

La Fig. 2 es una ilustración esquemática de una realización preferida del procedimiento procesado en dos reactores (procedimiento de dos etapas) de acuerdo con los principios de la presente invención.

La Fig. 3 es el gráfico trazado de los valores de pH en función del tiempo de los digestores 1 a 3 en el ejemplo 1.

La Fig. 4 es el gráfico trazado de los valores de pH en función del tiempo de los digestores 1 a 3 en el ejemplo 2 durante las fases de acidificación y de convalecencia.

La Fig. 5 es el gráfico trazado de la composición de biogás en metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, y la producción de biogás del digestor 2 en función del tiempo en el ejemplo 2.

La Fig. 6 es el gráfico trazado de la composición de biogás en metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, y la producción de biogás del digestor 3 frente al tiempo en el ejemplo 2.

Descripción detallada de la invención

Uno de los objetos de la invención es mejorar la productividad de los digestores de biogás que permiten tasas de alimentación por encima de las comúnmente mejores prácticas.

5 Sorprendentemente, se ha observado que un digestor de biogás puede ser hecho funcionar con una tasa de alimentación más alta que las actuales mejores prácticas máximas, y en un largo período de tiempo, con un alto contenido de metano del biogás, un "potencial de gas residual" inferior de los residuos de materia orgánica en la salida del digestor, un rendimiento más alto en la transformación de materia orgánica en metano, una cantidad reducida de sulfuro de hidrógeno del biogás y sin incidentes de acidosis cuando el digestor es hecho funcionar de forma concomitante con una concentración total de carbono inorgánico por encima de 9000 mg de equivalente de CaCO_3/l y una capacidad de tamponamiento por encima de 200 mmol/l, gracias a la adición de reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio.

10 En consecuencia, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un biogás que contiene metano a partir de una materia orgánica susceptible de digestión anaerobia, que comprende alimentar un digestor anaerobio con la materia orgánica, conteniendo dicho digestor anaerobio un medio acuoso que comprende microorganismos capaces de digerir dicha materia orgánica para obtener un medio de digestión que comprende un líquido acuoso, convirtiendo parte de la materia orgánica en biogás, en el que:

15 - el digestor anaerobio es hecho funcionar de forma continua y la tasa de alimentación del digestor anaerobio con la materia orgánica es de al menos 4,1 kg de materia orgánica seca por metro cúbico de medio de digestión y por día, y en el que:

- la concentración total de carbono inorgánico del líquido acuoso del medio de digestión se mantiene por encima de 9500 mg de equivalente de CaCO_3/l , y

20 - la capacidad de tamponamiento se mantiene por encima de 200 mmol/l, mediante la adición al medio de digestión de un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio.

En la presente invención, la concentración total de carbono inorgánico de líquido acuoso del medio de digestión se mantiene por encima de 9500, preferiblemente por encima de 10000, más preferiblemente por encima de 10500, y lo más preferiblemente por encima de 15000 mg de equivalente de CaCO_3/l . Al mismo tiempo, la capacidad de tamponamiento del medio de digestión se mantiene por encima de 200, preferiblemente por encima de 210, más

25 preferiblemente por encima de 220, incluso más preferiblemente por encima de 230, y lo más preferiblemente por encima de 250 mmol/l. No son necesarios valores excesivos de las capacidades de tamponamiento e inducen un mayor costo de reactivo tamponador. Por lo tanto, la capacidad de tamponamiento del medio de digestión es preferiblemente a lo sumo de 500, más preferiblemente a lo sumo de 400 mmol/l.

30 Se entiende que la expresión concentración total de carbono inorgánico significa la concentración de carbono no en una forma orgánica del líquido acuoso del medio de digestión. Las especies de carbono inorgánicas incluyen dióxido de carbono, ácido carbónico, aniones bicarbonato y aniones carbonato. En el presente documento, las concentraciones de carbono inorgánico del líquido acuoso del medio de digestión se miden de acuerdo con el método de análisis descrito en el ejemplo 1. Se expresa como mg de CaCO_3 equivalente por litro de líquido acuoso.

35 Se entiende que la expresión capacidad de tamponamiento significa la alcalinidad total del medio de la digestión, incluyendo las materias sólidas en suspensión, cuando se mide con un ácido fuerte diluido HCl 0,1 N a pH 4,3: en el presente documento, la capacidad de tamponamiento del medio de digestión se mide según la norma DIN 38409-7 (método alemán estándar para el análisis de agua, aguas residuales y lodos de ácido y la capacidad bas - marzo de 2004) norma relacionada con la determinación del valor $K_{S4.3}$ (o en alemán: "Säurekapazität bis zum pH-Wert 4,3"), con las únicas diferencias que el medio de digestión como tal, incluyendo las materias sólidas en suspensión, se

40 utiliza para la medición, y que el ácido clorhídrico (HCl) se utiliza como ácido fuerte en lugar de ácido sulfhídrico (H_2SO_4). Se expresa como milimoles de alcalinidad por litro de medio de digestión (mmol/l).

45 Se entiende que la expresión reactivo tamponador significa un reactivo que cuando se añade en cantidad suficiente al medio de digestión actúa sobre el valor del pH a cualquier disminución del pH o aumenta hasta un valor deseado, y que tiene la propiedad de limitar las variaciones de pH cuando un ácido fuerte o base fuerte se añade al medio de la digestión. En general, un reactivo tamponador consiste en una mezcla de un ácido débil y su base conjugada o una base débil y su ácido conjugado.

50 En la presente invención, el reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio puede ser un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio (NaHCO_3) en el sentido estricto. En esta descripción, también cubre reactivos tamponadores que comprenden sales de compuestos que incluyen bicarbonato de sodio tales como: sesquicarbonatos de sodio ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sal wegscheiderita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$), o minerales tales como nahcolita (NaHCO_3) o trona ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Se recomiendan reactivos tamponadores que comprenden bicarbonato de sodio en el sentido estricto.

- 5 En una realización ventajosa de la invención, la tasa de alimentación del digestor anaerobio con la materia orgánica es de al menos 4,1, o al menos 4,3, o al menos 4,5, o al menos 4,7, o al menos 4,9, o al menos 5,0, o al menos 5,2, o al menos 5,4, o al menos 5,6, o al menos 5,8 kg, o al menos 6 kg de materia orgánica seca por metro cúbico de medio de digestión y por día; la velocidad de alimentación es preferiblemente al menos 4,1, más preferiblemente al menos 4,5 y lo más preferiblemente al menos 5 kg de materia orgánica seca por metro cúbico de medio de digestión y por día.
- En una realización preferida de la presente invención, las tasas de alimentación de la materia orgánica de la forma de realización ventajosa se mantienen por encima de al menos 2 días, preferiblemente al menos una semana, y más preferiblemente al menos un mes. Esto permite aumentar sensiblemente la productividad del digestor anaerobio.
- 10 El digestor anaerobio es hecho funcionar de forma continua y la tasa de alimentación del digestor anaerobio con la materia orgánica es de al menos 4,1, más preferiblemente al menos 4,5, y lo más preferiblemente al menos 5 kg de materia orgánica seca por metro cúbico de medio de digestión y por día. Cuando el digestor anaerobio es hecho funcionar de forma continua, el tiempo de permanencia hidráulico, definido como el volumen útil total de medio acuoso del digestor dividido por el medio acuoso de la salida del digestor es generalmente de al menos 10 días,
- 15 ventajosamente al menos 20 días, más ventajosamente al menos 30 días. El tiempo de permanencia hidráulico es generalmente a lo sumo de 250 días, de manera ventajosa a lo sumo de 120 días, más ventajosamente a lo sumo de 90 días.
- En la presente invención, el reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio comprende al menos 30%, preferiblemente 50%, más preferiblemente 70%, y lo más preferiblemente 90% en peso de bicarbonato de sodio.
- 20 El reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio puede añadirse en disolución líquida, en suspensión líquida o en forma sólida tal como un polvo.
- En una realización ventajosa, el bicarbonato de sodio del reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio es un polvo que tiene una distribución del tamaño de partícula tal que al menos 10%, preferiblemente 30%, más preferiblemente 50% de las partículas tienen un diámetro de más de 100 µm.
- 25 El digestor anaerobio puede ser alimentado con una materia orgánica seleccionada entre: plantas que contienen azúcar y el almidón, plantas que contienen aceite y proteínas, granos cereales, plantas de cereales, ensilado de cereales, paja de cereales, hojas, madera, ensilado de hierba, remolacha azucarera, pulpa de remolacha azucarera, ensilado de hojas de remolacha, caña de azúcar, bagazo de caña de azúcar, mezclas de hierba de trébol, alfalfa, sorgo, girasol, ensilado de girasol, ensilado de algodón, colza, desechos de colza, girasol, desechos de girasol, soja,
- 30 residuos de soja, palma de aceite, residuos de palma de aceite, habas, desechos de habas, hojas de remolacha desechos, residuos de procesos de bioetanol, aguas residuales del proceso de bioetanol, desechos de transesterificación, desechos de aguas de transesterificación, residuos animales, residuos agrícolas e industriales orgánicos, residuos de la industria alimentaria, basura orgánica urbana, aguas residuales urbanas y sus combinaciones. Ventajosamente, los residuos animales se eligen entre el ganado vacuno, cerdos, ovejas, cabras,
- 35 aves de corral, camellos, alpacas, dromedarios, llamas, estiércol de équidos y combinaciones de los mismos. Generalmente, la materia orgánica se selecciona de orígenes vegetales o animales o sus combinaciones. Ventajosamente, el digestor anaerobio es alimentado con una mezcla de ensilado de cereales, ensilado de hierba y estiércol animal. Mezcla de ensilado de maíz, ensilado de hierba, estiércol de cerdos y/o estiércol de vacas es particularmente ventajoso.
- 40 Valores típicos de la composición de la materia orgánica utilizable tal como ensilado de cereales, ensilado de hierba, ensilado de maíz para la presente invención se enumeran en Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft publication - Langzeituntersuchungen zur Qualität der in der Thüringer Tierproduktion eingesetzten Futtermittel-Ergebnisse Silagemonitoring – Informe Ewisch 2008 - Temas N° 46.08 .260 de Thüringer Ministerium für Landwirtschaft und Naturschutz - E. Herzog - en las Tablas 3, 7, 11.
- 45 Generalmente, los valores de composición de materia orgánica utilizable como abono animal son: 6-12% en peso de contenido de materia seca (TS), y 75 a 85% de contenido orgánico reseñado a la materia seca (oTS). Esos valores se miden de acuerdo con las normas alemanas DIN EN 12880 y 12879.
- En una realización ventajosa de la presente invención, tanto la materia orgánica de las plantas como el estiércol de animales se utilizan para alimentar el digestor. En ese caso, la relación en peso en bruto de estiércol animal a

materia vegetal es de al menos 0,3, preferiblemente al menos 0,35 t/t. Generalmente, la relación de peso en bruto de estiércol animal a materia vegetal es a lo sumo 10, preferiblemente a lo sumo 4, más preferiblemente a lo sumo 3 t/t.

5 En una realización de la invención, abordando el sistema de microorganismos mesófilos, la temperatura del medio de digestión en el digestor es ventajosamente al menos 30°, ventajosamente al menos 33°, preferiblemente al menos 35°, más preferiblemente al menos 36, lo más preferiblemente al menos 37°C. La temperatura es ventajosamente a lo sumo 45°C, preferiblemente a lo sumo 42°C.

En otra realización de la invención, abordando el sistema de microorganismos termófilos, la temperatura del medio de digestión en el digestor es ventajosamente al menos 45°C, preferiblemente al menos 50°C. La temperatura es generalmente a lo sumo 60°C, preferiblemente a lo sumo 57°C.

10 La temperatura del digestor puede ser regulada por cualquier medio conocido en la técnica: tal como, por ejemplo, parte de calentamiento / enfriamiento en el medio de digestión mediante un bucle externo o interno de calentamiento / enfriamiento. Calorías de calentamiento / enfriamiento pueden ser proporcionadas por el calentamiento solar, la recuperación del gas de escape de la combustión de biogás a baja temperatura, calentamiento hidrotérmico, bomba de calor, recuperación de calor almacenado durante la época de verano en las capacidades térmicas y recuperable
15 durante la época de invierno.

El digestor anaerobio puede ser de un tipo reactor de depósito mixto o de tipo de manto de lodos anaerobio (UASB) de flujo ascendente. En la presente invención, el digestor anaerobio es preferiblemente de un tipo de reactor de tanque mixto. En ese caso, el digestor anaerobio está ventajosamente equipado con un dispositivo de agitación con el fin de homogeneizar el medio de digestión, fomentar una digestión eficaz y reducir las formaciones de espuma o
20 costras. Se prefiere una agitación periódica, por ejemplo 10 minutos cada tres horas, o 5 minutos cada hora.

En una realización de la presente invención, el proceso se ejecuta en un digestor. Esto corresponde a un proceso en unidad de una sola etapa. En esta realización, las cuatro fases (fases de hidrólisis a metanogénesis) de la producción de biogás pueden tener lugar en el mismo digestor. La Fig. 1 es una ilustración de dicha realización utilizando un digestor **1**. La materia orgánica **2** susceptible de digestión anaerobia es alimentada al digestor anaerobio **1** que contiene un medio acuoso que comprende microorganismos capaces de digerir dicha materia orgánica, en donde la concentración total de carbono inorgánico se mantiene por encima de 9500 mg de equivalente de CaCO₃/l y la capacidad de tamponamiento se mantiene por encima de 200 mmol/l mediante la adición de un reactivo tamponador **3** que comprende bicarbonato de sodio. Se utiliza un equipo de calentamiento o enfriamiento para controlar la temperatura del digestor con un fluido de calentamiento o enfriamiento **6**. El biogás **4** producido se
25 retira del digestor **1** para su uso posterior. Y el medio de digestión **5** agotado parcialmente se retira del digestor.
30

En una realización ventajosa de la presente invención varios digestores anaerobios se hacen funcionar en serie o en paralelo.

En una realización preferida, al menos dos reactores se hacen funcionar en serie. En esta realización preferida, el o los primeros reactores se hacen funcionar a pH de carácter ácido y el o los posteriores reactores se hacen funcionar a pH casi neutro. Para diferenciar estos dos tipos de reactores en la presente descripción, los reactores que funcionan en condiciones de pH ácido se denominan hidrolizadores-reactores, y los reactores que funcionan en condiciones casi neutras se denominan digestores. En esta realización de la presente invención, el procedimiento se refiere al o a los digestores. Es decir, la adición del reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio se realiza en el o los digestores. En esta realización preferida, la materia orgánica susceptible de digestión anaerobia es retirada de al menos un hidrolizador-reactor. Como tal, una materia orgánica en bruto alimenta uno o varios reactores hidrolizadores. El hidrolizador-reactor se hace funcionar generalmente en la presente invención a pH ácido entre 3,8 y 5,8, a una temperatura de 40 a 55°C, con un tiempo de permanencia hidráulico entre 3 y 11 días, a una tasa de alimentación de 5 a 20 kg de materia orgánica seca por metro cúbico de medio del hidrolizador-reactor y por día. En el o los reactores hidrolizadores, se hacen funcionar la mayor parte de las fases de hidrólisis y acidogénesis.
35 A continuación, el contenido del o de los reactores hidrolizadores se retira en parte para alimentar el o los digestores anaerobios subsiguientes para la producción de biogás. En el o los digestores anaerobios se hace funcionar la mayor parte de las fases de acetogénesis y metanogénesis.
40
45

Esta configuración en la que las separaciones espaciales y temporales se pueden hacer entre parte de las fases de hidrólisis y acidogénesis y parte de las fases de acetogénesis y metanogénesis, permite mejorar el control de las operaciones de las fases de carácter ácido y casi neutras y aumentar la producción de biogás. Por ejemplo, diferentes temperaturas pueden hacerse funcionar en los diferentes reactores de acuerdo con las fases de privilegio:
50

hasta 70°C para las fases de hidrólisis de carácter ácido y acidogénesis, hasta 56°C para la fase de acetogénesis, hasta 70°C para la fase de metanogénesis. También, diferentes tiempos de permanencia hidráulicos se pueden adaptar a las diferentes fases que tienen lugar en los reactores.

5 La Fig. 2 es una ilustración de una realización preferida de este tipo, utilizando dos reactores **7** y **13**, que ilustran una
unidad de dos etapas. Una materia orgánica bruta **14** alimenta un hidrolizador-reactor **13** hecho funcionar en
condiciones ácidas. Se utiliza un sistema de calentamiento o enfriamiento para controlar la temperatura del
hidrolizador-reactor **13** con un fluido de enfriamiento o calentamiento **15**. Parte del contenido resultante del
hidrolizador-reactor **13** se retira y se introduce como alimentación de materia orgánica **8** en el subsiguiente digestor
7, en el que la concentración total de carbono inorgánico se mantiene por encima de 9500 mg de equivalente de
10 CaCO_3/l y la capacidad de tamponamiento se mantiene por encima de 200 mmol/l mediante la adición de un reactivo
tamponador **9** que comprende bicarbonato de sodio. Se utiliza un equipo de calentamiento o enfriamiento para
controlar la temperatura del digestor **7** con un fluido de calentamiento o enfriamiento **12**. El biogás **10** producido se
retira del digestor **7** para su posterior procesamiento y uso. El gas **16** producido en el hidrolizador-reactor **13** se retira
para el procesamiento específico o mezcla opcional adicional con el biogás **10** producido. El medio de digestión
15 **11** parcialmente agotado se retira del digestor **7**.

En una realización ventajosa de esta realización preferida, parte del medio de digestión parcialmente agotado
retirado del digestor se recicla de nuevo como sustrato de alimentación del hidrolizador-reactor con la materia de
alimentación.

20 El carbono inorgánico total del líquido acuoso del medio de digestión y la capacidad de tamponamiento del medio de
digestión del digestor puede verificarse periódicamente: varias veces al día, realizado, por ejemplo, con un
muestreador automático y un analizador, o puede verificarse una vez al día, o una vez cada pocos días, realizado,
por ejemplo, de forma manual. Ventajosamente esos dos parámetros deberían ser verificados al menos una vez a la
semana, y preferentemente el reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio se añade al menos una
vez al día.

25 Ventajosamente, la cantidad de reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio añadido en el digestor,
calculado sobre una base diaria, es de al menos 0,05 por ciento en peso (%p), preferiblemente al menos 0,10%p,
más preferiblemente al menos 0,12%p del contenido de materia seca del medio de digestión. La cantidad del
reactivo tamponador, calculada sobre una base diaria se entiende que significa la cantidad de reactivo tamponador
añadido en el digestor, dividido por el período de tiempo expresado en días entre dos adiciones de reactivo
30 tamponador. En el caso de que haya una adición continua o semi-continua del reactivo tamponador, la cantidad del
reactivo, calculada sobre una base diaria, será la cantidad del reactivo tamponador añadido en un período de un día.

35 En una realización ventajosa de la invención, el contenido en ácidos orgánicos volátiles del líquido acuoso del medio
de digestión se mantiene en menos de 3000, preferiblemente menos de 1500 mg de HAc/l, con la adición de un
reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio. El ácido orgánico volátil se mide de acuerdo con el
método de análisis descrito en el ejemplo 1. Se expresa como miligramos de ácido acético equivalente (HAc) por
litro (L).

40 En el caso de que la concentración total de carbono inorgánico del medio de digestión se reduzca a menos de 9500
mg de equivalente de CaCO_3/l y que concomitantemente los ácidos orgánicos volátiles asciendan a más de 3000 mg
de HAc/l, un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio es añadido al medio de digestión para
aumentar la concentración total de carbono inorgánico del medio de digestión por encima de 9500 mg equivalentes
de CaCO_3/l .

45 Si las cantidades demasiado importantes de reactivo tamponador basado en sodio se introducen en el digestor, los
microorganismos de la biomasa pueden sufrir estrés o incluso ser exterminados totalmente cuando la salinidad es
demasiado alta. Por lo tanto, la adición del reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio está limitada
de manera que la concentración de sodio del líquido acuoso del medio de digestión sea menor que 60 g/l,
preferiblemente menor que 15 g/l, más preferiblemente menor que 6 g/l.

Aunque para ser tamponada de manera eficiente con un reactivo que contiene bicarbonato de sodio, la
concentración de sodio del medio de digestión es de al menos 0,6, preferiblemente al menos 0,9, más
preferiblemente al menos 1,5 y lo más preferiblemente al menos 2 g/l.

5 El valor del pH del líquido acuoso del medio de digestión es un parámetro importante para una producción de biogás correcta. Un valor de pH demasiado bajo en el digestor de biogás es inadecuado para hacer funcionar correctamente la fermentación de biogás. El valor del pH se puede medir ventajosamente de acuerdo con el método estándar alemán DIN 38404-5 (agosto de 2005) de determinación de los valores de pH de agua, aguas residuales y lodos. Ventajosamente, el valor de pH del líquido acuoso del medio de digestión en la presente invención es de al menos 6,80, preferiblemente al menos 6,90, más preferiblemente al menos 7,35. Un pH demasiado alto también es perjudicial. El valor del pH en la presente invención es ventajosamente a lo sumo 7,90, preferentemente a lo sumo 7,80 y más preferiblemente a lo sumo 7,75.

10 Un valor de pH correcto es importante tener un buen rendimiento de transformación de materia orgánica en biogás, pero el valor pH considerado solo es insuficiente para hacer funcionar y controlar un digestor de biogás. Este es particularmente el caso a una alta tasa de alimentación. De hecho se ha observado que, incluso a un buen valor del pH, cuando existe una adición excesiva de materia orgánica o cuando hay un cambio rápido de la calidad de la materia orgánica, el valor del pH comienza a caer, afectando a la subsiguiente producción de metano. Cuando se observa la caída del valor del pH, es demasiado tarde para agregar incluso reactivo tamponador de reacción rápida para corregir la situación y evitar el choque a los microorganismos: la producción de metano cae rápidamente. Por lo tanto, la información dada por el valor del pH solo no impide el fracaso parcial o total del digestor, conduciendo a la disminución de la producción de biogás. En contraposición, en la presente invención, una concentración total de carbono inorgánico suficiente del líquido acuoso en combinación con una capacidad de tamponamiento suficiente del medio de digestión proporcionada por un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio permite una alta tasa de alimentación del digestor de biogás sin la mayoría de los choques o fallos de digestión comúnmente observados.

25 En una realización particular de la invención, en el caso de que el valor de pH del líquido acuoso del medio de digestión caiga por debajo de 6,5, un reactivo tamponador que comprende carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio, y/o carbonato de sodio, se introduce en el medio de digestión para aumentar el valor del pH hasta al menos 6,0, preferiblemente hasta al menos 6,5, y luego un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio se introduce en el medio de digestión para aumentar el valor del pH hasta al menos 6,6, preferiblemente hasta al menos 6,9, más preferiblemente hasta al menos 7,35. Este incremento del valor de pH en dos etapas permite limitar los consumos del reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio con reactivos menos costosos que comprenden calcio y/o carbonato de magnesio, y/o carbonato de sodio. De hecho, bicarbonato de sodio ha demostrado ser particularmente eficaz para aumentar la concentración total de carbono inorgánico del líquido acuoso del medio de digestión y la capacidad de tamponamiento del medio de digestión por encima de pH 6,5, dado que el carbonato calcio y/o magnesio no lo son. Por debajo de un valor del pH de 6,5 ó 6,0, calcio y/o magnesio reaccionan suficientemente con el medio de digestión para aumentar el pH al menos a 6,5.

35 Reactivos tamponadores que comprenden carbonato de sodio son eficaces para aumentar el pH siempre que sea inferior al valor de pH 8,3, aunque se prefieren los reactivos tamponadores que comprenden bicarbonato de sodio por encima del valor de pH de 6,5, ya que el aumento del pH es más suave y evita una excesiva alcalinidad perjudicial para microorganismos metanógenos.

40 En una realización particular de la invención, un aditivo nutriente se introduce en el medio de digestión. Esto es particularmente útil cuando la productividad exigida del digestor anaerobio es alta con una alta tasa de alimentación del digestor anaerobio. El aditivo nutriente se puede seleccionar de reactivos fertilizantes naturales o sintéticos conocidos en la técnica cuando la materia orgánica no proporciona una relación carbono / nitrógeno / fósforo / azufre eficiente para el medio digestor. El aditivo nutriente también puede comprender micronutrientes seleccionados de: hierro, zinc, níquel, molibdeno, cobalto, manganeso, selenio, boro, vanadio, titanio, wolframio, arsénico y combinaciones de los mismos.

45 En una realización ventajosa de la invención, el aditivo nutriente se selecciona entre fosfato de calcio, apatita de calcio, fosfato de sodio, óxido de fósforo, pirofosfato, carbón animal y sus combinaciones.

50 En una realización preferida de la invención, el aditivo nutriente comprende carbón animal. El carbón animal es un material granular hecho al carbonizar huesos de animales a altas temperaturas en una atmósfera agotada en oxígeno. Carbón animal comprende fosfatos de calcio, carbono y micronutrientes. Se ha observado que la adición de carbón animal al medio de digestión de acuerdo con la presente invención, aumenta la producción de biogás reseñada a la materia orgánica seca, y mejora el contenido en metano del biogás. Sin desear estar ligados por una explicación teórica y sin excluir otros modos de acción, los autores de la invención piensan que el carbón animal añadido al medio de digestión, es lentamente solubilizado y nutrientes y micronutrientes pueden ser metabolizados

de manera útil por los microorganismos del medio de digestión. Además, carbón animal que presenta una gran superficie específica también puede adsorber y separar sustancias o elementos específicos en el medio de digestión que son perjudiciales cuando está presente en exceso.

5 Cantidades de aditivos nutrientes a añadir selectivamente al medio de la digestión se pueden calcular con el fin de obtener una relación de nutrientes próxima a las relaciones óptimas o próxima a los valores óptimos conocidos en la técnica. Relaciones ventajosas de fósforo o azufre a carbono y nitrógeno se dan al comienzo de esta descripción. Cuando el contenido de materia seca del medio de digestión está entre 3 y 9 por ciento en peso, concentraciones ventajosas de micronutrientes en el medio de digestión son: Hierro (Fe): 37 a 250 mg/kg; Níquel (Ni): 0,2 a 1,5 mg/kg; Cobalto (Co): 0,02 a 0,5 mg/kg; Cobre (Cu): 0,5 a 4,0 mg/kg; Manganeso (Mn): 5 a 75 mg/kg; Molibdeno (Mo): 0,0025 a 0,8 mg/kg; Selenio (Se): 0,0025 a 0,2 mg/kg; Wolframio (W): 0,005 a 1,5 mg/kg; Zinc (Zn): 1,5 a 20 mg/kg. En esos intervalos de concentraciones ventajosas, los valores óptimos de las concentraciones de micronutrientes son: Hierro (Fe): 120 mg/kg; Níquel (Ni): 0,8 mg/kg; Cobalto (Co): 0,09 mg/kg; Cobre (Cu): 2,0 mg/kg; Manganeso (Mn): 15 mg/kg; Molibdeno (Mo): 0,2 mg/kg; Selenio (Se): 0,025 mg/kg; Wolframio (W): 0,03 mg/kg; Zinc (Zn): 10 mg/kg.

15 En una variante de la presente invención, el procedimiento comprende, además, las etapas de:

- recoger el biogás que contiene metano,
- quemar el biogás con un gas que contiene oxígeno en un gas de escape que contiene materia gaseosa de carácter ácido,
- inyectar partículas sólidas de bicarbonato de sodio en el gas de escape,
- 20 - llevar a cabo una neutralización de parte de la materia gaseosa de carácter ácido del gas de escape en sales de sodio correspondientes y un gas de escape parcialmente purificado.

Esos gases de carácter ácido pueden ser compuestos de carácter ácido tales como: dióxido de azufre, trióxido de azufre, óxidos de selenio, óxidos de nitrógeno (NOx) o ácidos halogenados (HX). De hecho, el bicarbonato de sodio ha demostrado ser un reactivo eficaz para absorber gases de carácter ácido minerales y orgánicos a temperaturas superiores a 130°C. En una realización ventajosa de la variante de la presente invención, las partículas de bicarbonato de sodio, inyectadas en el gas de escape, tienen una distribución del tamaño de partícula tal que al menos el 50% en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a 40 µm, preferiblemente menos de 30 µm, más preferiblemente menos de 20 µm. En una realización preferida de la variante de la presente invención, la neutralización de parte de la materia gaseosa de carácter ácido se lleva a cabo a una temperatura de al menos 130°C, preferiblemente al menos 140°C, más preferiblemente al menos 150°C. En una realización más preferida de la variante de la presente invención, la neutralización de parte de la materia gaseosa de carácter ácido se lleva a cabo a una temperatura de a lo sumo 400°C, preferiblemente a lo sumo 300°C, más preferiblemente a lo sumo 250°C, lo más preferido a lo sumo 220°C.

35 Llevar a cabo la neutralización de la materia gaseosa de carácter ácido a esas temperaturas permite transformar parte de bicarbonato de sodio en la sal de sodio tal como sulfito de sodio, sulfato de sodio, sales de sodio halogenadas, nitratos de sodio. El bicarbonato de sodio sin reaccionar está en forma de bicarbonato de sodio o en forma de carbonato de sodio cuando se calcina de acuerdo con el tiempo de permanencia de bicarbonato de sodio en el gas de escape.

40 En una realización preferida, el procedimiento de la variante de la presente invención comprende adicionalmente la etapa de:

- recoger las sales de sodio de los gases de escape parcialmente purificados,
- en el que parte de las sales de sodio recogidas se utiliza, además, como un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio o se utiliza como un reactivo tamponador que comprende carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio y/o carbonato de sodio añadido al medio de digestión.

45 De hecho, utilizando parte de las sales de sodio recogidas como un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio o como un reactivo tamponador que comprende carbonato de sodio permite reciclar sales útiles al medio de digestión tal como sulfato, nitrato, o selenita para llevar a cabo de manera eficiente la digestión.

Otro objeto de la invención es mejorar la calidad del biogás producido: se ha observado que mantener una concentración total de carbono inorgánico suficiente del líquido acuoso del medio de digestión y una capacidad de tamponamiento del medio de digestión mediante la adición de un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio conduce a una disminución de sulfuro de hidrógeno del biogás producido. Esto es una mejora ventajosa de la pureza del biogás, ya que el sulfuro de hidrógeno tiene que ser separado del biogás antes de su combustión. De

hecho, sulfuro de hidrógeno conduce a la corrosión de los quemadores y partes del gas de escape tales como turbinas de energía combinadas para la producción de electricidad y los conductos de gas de escape.

Por lo tanto, la invención se refiere también al uso de bicarbonato de sodio en el procedimiento de presente invención para reducir el contenido de sulfuro de hidrógeno en el biogás.

- 5 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención de una manera no limitativa, los resultados de los cuales aparecen en las tablas que figuran más adelante.

Ejemplo 1

10 El procedimiento de acuerdo con la presente invención se ha aplicado en este ejemplo en digestores anaerobios mesófilos de una sola etapa. Se utilizaron tres digestores idénticos y se hicieron funcionar en un modo casi continuo: los digestores fueron alimentados con la materia orgánica una vez al día y funcionaron en un período de cinco meses. El primer digestor, referenciado KF1, se utilizó como digestor de control y no se añadió al mismo reactivo tamponador que contiene bicarbonato de sodio. Los otros dos digestores, referenciados VF2 y VF3, se hicieron funcionar de acuerdo con la presente invención.

15 Los tres digestores anaerobios estaban hechos de polímero acrílico transparente de doble pared (diámetro interno 220 mm y altura 305 mm), con un volumen de trabajo de 10,5 litros. Cada uno de los digestores estaba equipado con un agitador de ancla de accionamiento controlado por ordenador (altura 280 mm, anchura 210 mm del elemento de anclaje, velocidad de rotación 50 rpm, duración 2 minutos cada hora). La agitación periódica era suficiente para homogeneizar periódicamente el contenido del medio de digestión y la superficie.

20 La adición de materia orgánica y la liberación de gas se hicieron a través de aberturas estancas al gas en la cubierta de cada uno de los digestores. Cada uno de los digestores también estaba equipado con un medidor de gas, TG05/5 de Ritter Company, lleno de un fluido de sellado Ondina 909 que tiene una tasa de evaporación menor que el agua, para medir la producción acumulativa de gas. Cada uno de los contadores de gas estaba equipado con dos sensores digitales de la temperatura W180 de Convar GmbH Company, para las mediciones de gas y de la temperatura ambiente y para estandarizar el caudal de gas sea cual sea la temperatura del gas.

25 La temperatura del medio de digestión y de biogás producido se registró de forma continua por los sensores de temperatura y la media de un ordenador de adquisición, y cada uno de los digestores se controló a una temperatura del medio de digestión de 37,5 +/- 0,5°C.

30 Cada uno de los digestores estaba equipado con una bolsa de gas de polietileno revestida con aluminio de gas de 100 litros de capacidad útil, de Tessrau Company. La composición del biogás generado para cada uno de los digestores, atrapado en la bolsa de gas correspondiente entre dos mediciones, se analizó una vez al día, en relación con el contenido en metano, dióxido de carbono, oxígeno y sulfuro de hidrógeno en un analizador de múltiples gases calibrado: Biogas Monitor BM 2000 de Asynco GmbH Company. Las mediciones reseñadas del contenido en biogás en la bolsa de gas se realizaron sobre una base del valor medio durante una medición de una hora durante el bombeo del contenido de la bolsa de gas. Los principios de medición del analizador de múltiples gases son: espectrometría de infrarrojos para CH₄ (intervalo: 0-100% en vol.), CO₂ (intervalo: 0-100% en vol.) y la celda electroquímica para O₂ (0-25% vol. y H₂S (0-5000 ppm vol.)). El contenido de cada una de las bolsas de gas se retiró completamente después de cada medición diaria.

El volumen y la composición del gas activado también permitieron estimar el potencial de gas restante del medio de digestión.

40 La materia orgánica utilizada para la alimentación de los digestores anaerobios era una mezcla estándar de estiércol de vaca y cerdo / ensilado de maíz / ensilado de hierba ("triticale"), que se utilizó en las proporciones correspondientes: 550 mL de estiércol de vaca y cerdo/1 kg de ensilado de maíz/230 g de ensilado de hierba ("triticale"). La característica correspondiente de cada uno de los componentes de la mezcla de materia orgánica se da en la Tabla 1.

45

Tabla 1: Composición de los componentes de la mezcla de materia orgánica

Características	Unidad	Componentes de la materia orgánica de alimentación		
		Estiércol de vaca y cerdo utilizado	Ensilado de maíz	Ensilado de hierba "Triticale"
Valor del pH	-	7,46	4,15	-
Contenido de materia seca (TS)	%FM	7,13	31,58	90,47
Contenido orgánico de la materia seca (oTS)	%TS	76,87	96,4	98,5
Contenido orgánico de la materia seca (oTS)	g kg ⁻¹ FM	54,83	294,6	852,0
Ácidos orgánicos volátiles (Sr) en g.kg ⁻¹ de masa fresca	g kg ⁻¹ FM	5,77	1,16	-
Contenido orgánico (oS) expresado en g.kg ⁻¹ de masa fresca de materia orgánica	g kg ⁻¹ FM	60,6	295,8	852,0
Contenido orgánico (oS)	%FM	6,1	29,6	85,2

5 El contenido de materia seca (TS), y el contenido orgánico de la materia seca (oTS) se midieron de acuerdo con las normas alemanas DIN EN 12880 y 12879, que describen la medición a 105°C del contenido en materia seca (TS o "Trockensubstanzgehalt"), y la medición de la materia orgánica seca después de la separación de las cenizas de la materia calcinada a 550°C (oTS u "organischer Trockensubstanz").

10 La masa reciente (FM o "Frischmasse" en idioma alemán) corresponde a la masa de la materia prima utilizada como materia orgánica. La masa fresca incluye la materia seca, el agua y los compuestos volátiles. Los ácidos orgánicos volátiles (Sr u "organischen Säuren") de la materia orgánica se midieron de acuerdo con la norma DIN EN 38414-19 (método estándar alemán para el análisis del agua, aguas residuales y lodos, fangos y sedimentos (grupo S), Parte 19: Determinación del ácido orgánico de vapor volátil (S 19), diciembre de 1999).

El contenido de materia orgánica (oS u "organischer Substanz") de la materia orgánica se calcula como la suma del contenido orgánico del contenido de materia seca (oTS) y los ácidos orgánicos volátiles (Sr):

$$g \text{ oS/kg FM} = g \text{ OTS/kg FM} + g \text{ Sr/kg MF}$$

15 Esto quiere decir que el contenido orgánico (oS) es superior o igual al contenido orgánico de la materia seca (oTS) de la materia orgánica.

20 En este ejemplo los tres digestores se alimentaron en un período inicial de 28 días. Los tres digestores se llenaron inicialmente con medio de digestión procedente de una unidad de producción de biogás a partir de ensilado de maíz, ensilado de hierba y estiércol de cerdo y/o vaca. La misma cantidad y la misma composición de materia orgánica se utilizaron para la alimentación de los tres digestores, alimentado de una vez sobre una base diaria. La tasa de alimentación diaria se mantuvo constante sobre una base semanal, es decir, la misma cantidad cada día en un período de 7 días.

25 Después del período inicial de 28 días (4 semanas), la tasa de alimentación de contenido orgánico (oS) se aumentó progresivamente desde 1 gramo de contenido orgánico (oS) por litro de medio de digestión y por día (equivalente a kg/m³/día) para llegar a 3,5 gramos de contenido orgánico por litro y día (kg/m³/día) para cada uno de los digestores anaerobios de volumen de trabajo de 10,5 L.

A continuación, los tres digestores fueron alimentados con más de 4,0 gramos de contenido orgánico por litro y día (equivalente a kg/m³/día): de 4,09 hasta 6,01 kg/m³/día durante 5 semanas (35 días). Es decir por encima de las tasas máximas de alimentación de la técnica.

30 En un tercer período, la tasa de alimentación se redujo a 2,54 kg/m³/día y se volvió a aumentar rápidamente a 5,52 kg/m³/día para simular variaciones de las tasas de alimentación.

El primer digestor, de aquí en adelante referenciado KF1 ("Kontrollfermenter 1") se utilizó como digestor de control sin la adición de bicarbonato de sodio.

- En los otros dos digestores, de aquí en adelante referenciados VF2 y VF3 ("Versuchsfermenter 2 y 3"), se utilizó bicarbonato de sodio BICAR Tec de la compañía Solvay Chemicals como un reactivo tamponador para mantener una concentración total de carbono inorgánico del líquido acuoso del medio de digestión durante la digestión anaerobia por encima de 9000 equivalentes de CaCO_3 mg/l y una capacidad de tamponamiento del medio de digestión por encima de 200 mmol/l.
- Las cantidades de bicarbonato de sodio añadido a los digestores 2 y 3 partieron del día 77 cuando la tasa de alimentación de la materia orgánica comenzó a volverse alta (superior a $3,0 \text{ kg/m}^3/\text{día}$). Las cantidades diarias de bicarbonato de sodio eran de 0,5%p (porcentaje en peso), hasta 1,0%p y hasta 0.125%p de materia seca (TS) del medio de digestión.
- El valor del pH se midió de acuerdo con el método de la norma alemana DIN38404-5 (agosto de 2005) de los valores de pH de determinación de lodos.
- El carbono inorgánico total (valor TAC) y el valor de los ácidos orgánicos volátiles (valor FOS) del líquido del medio de digestión se midieron de la siguiente manera:
- se toman muestras de 50 mL de medio de digestión representativo del digestor anaerobio
 - la muestra se filtra a través de papel de filtro rápido de laboratorio o, alternativamente, la muestra se centrifuga a 4500 rpm durante 20 minutos a 10°C para obtener un líquido transparente
 - 20 mL (V_0 mL exacto) del líquido transparente se retiran con una pipeta, y se añaden a un vaso de precipitados agitado con un agitador magnético y equipado con una sonda de pH. Se añade agua destilada al vaso de precipitados, si es necesario, de modo que la sonda de pH esté en contacto con la disolución. El agitador magnético está encendido durante la titulación para homogeneizar de forma permanente el líquido
 - el líquido se titula luego con H_2SO_4 0,1 N a pH 5; y se anota el volumen de ácido utilizado V_1 mL
 - el líquido se titula luego con H_2SO_4 0,1 N a pH 4,4; y el volumen de ácido utilizado (de pH 5,0 a pH 4,4): se anota V_2 mL.
- Si V_0 es la muestra originalmente real cuando se desvía de 20 mL, la fórmula de cálculo de los valores TAC y empíricos FOS es:
- Carbono inorgánico total (TAC) es:

$$\text{TAC (mg de equivalente de } \text{CaCO}_3/\text{L} = 20 \text{ mL}/V_0 \text{ (mL) } \times V_1 \text{ (mL) } \times 250$$
 - Ácidos orgánicos volátiles (FOS) es:

$$\text{FOS (mg de HAc/L} = 20 \text{ mL}/V_0 \text{ (mL) } \times V_2 \text{ (mL) } \times 1,66 - 0,15 \times 500$$
- Cálculo de la relación FOS/TAC:
- El valor FOS/TAC se calcula como la relación de los dos resultados (valor FOS dividido por el valor TAC).
- La Tabla 2 muestra los parámetros correspondientes del digestor de control KF1.
- La Tabla 3 muestra los parámetros correspondientes del digestor de ensayo VF2.
- La Tabla 4 muestra los parámetros correspondientes del digestor de ensayo VF3.
- La Tabla 5 muestra la tasa de alimentación de los tres digestores y la producción de biogás correspondiente reseñada de la tasa de alimentación para las tres digestores.
- La Tabla 6 muestra las cantidades de adición de bicarbonato de sodio al digestor de ensayo VF2.
- La Tabla 7 muestra las cantidades de adición de bicarbonato de sodio al digestor de ensayo VF3.
- La Tabla 8 muestra los valores medios de la composición de biogás para los tres digestores.
- La Fig. 1 muestra los valores de pH del digestor de control KF1, y los digestores de ensayo 2 y 3 (VF2 y VF3) en el período de ensayo.

Tabla 2: Parámetros del digester de control KF1 sin adición de bicarbonato de sodio.

Tiempo Días Número	Valor del pH valor medio	FOS mg de HAc.l ⁻¹	TAC Mg de CaCO ₃ · l ⁻¹	FOS/TAC -	Capacidad de tamponamiento mmol.l ⁻¹	Ácidos orgánicos volátiles (Sr) g.kg ⁻¹ FM
21	7,60	2830	17075	0,17	-	1,07
28	7,62	4988	18700	0,27	-	2,55
35	7,64	3287	20525	0,16	-	1,07
42	7,57	3328	24600	0,14	-	0,90
49	7,53	3162	25000	0,13	-	1,07
56	7,54	2000	19038	0,10	-	0,99
63	7,58	1668	14225	0,12	-	0,92
70	7,55	1959	13638	0,14	-	0,97
77	7,56	2000	14463	0,14	288	1,11
84	7,44	1713	14310	0,12	343	1,43
91	7,32	1377	14055	0,10	327	1,51
98	7,26	1212	12450	0,10	289	1,34
105	7,18	1501	11319	0,13	263	1,41
112	7,17	1375	10347	0,13	243	1,17
119	7,15	1833	9683	0,19	227	1,00
126	7,32	1375	9124	0,15	218	0,93
133	7,21	1332	8138	0,16	200	0,83
140	7,14	1167	7727	0,15	187	0,71
147	7,10	1210	7289	0,17	176	0,97
154	7,06	1747	7109	0,25	169	2,44

Tabla 3: Parámetros del digester de ensayo VF2 con la adición de bicarbonato de sodio (día 77 y siguientes).

Tiempo Días Número	Valor del pH valor medio	FOS mg de HAc.l ⁻¹	TAC mg de CaCO ₃ · l ⁻¹	FOS/TAC -	Capacidad de tamponamiento mmol.l ⁻¹	Ácidos orgánicos volátiles (Sr) g.kg ⁻¹ FM
0	7,63	3287	31500	0,10	s.d.	1,17
21	7,56	1959	18625	0,11	s.d.	1,11
28	7,56	4241	18750	0,23	s.d.	2,33
35	7,71	3079	19413	0,16	s.d.	1,19
42	7,49	2955	23663	0,12	s.d.	0,91
49	7,51	2955	23800	0,12	s.d.	1,12
56	7,42	2042	14263	0,14	s.d.	1,04
63	7,47	1834	13288	0,14	s.d.	0,95
70	7,46	1793	12138	0,15	s.d.	1,23
77	7,51	1585	13425	0,12	305	1,26
84	7,52	1294	14946	0,09	354	1,48
91	7,56	1336	16583	0,08	375	1,23
98	7,59	1046	15438	0,07	341	1,04
105	7,49	1461	13991	0,10	312	1,05
112	7,44	1627	13003	0,13	300	1,03
119	7,45	1460	12556	0,12	286	1,04
126	7,49	1251	11430	0,11	273	0,71
133	7,45	1248	10458	0,12	239	0,78
140	7,42	712	10022	0,07	225	0,59
147	7,38	1127	9411	0,12	216	0,84

Tabla 4: Parámetros del digester de ensayo VF3 con la adición de bicarbonato de sodio (día 77 y siguientes).

Tiempo Días Número	Valor del pH valor medio	FOS mg de HAc.l ⁻¹	TAC mg de CaCO ₃ · l ⁻¹	FOS / TAC -	Capacidad de tamponamiento mmol.l ⁻¹	Ácidos orgánicos volátiles (Sr) g. kg ⁻¹ FM
0	7,59	3287	31500	0,10	-	1,17
21	7,59	1793	18988	0,09	-	1,23
28	7,56	4864	19200	0,25	-	2,54
35	7,68	3121	20638	0,15	-	1,11
42	7,64	2872	24788	0,12	-	0,98
49	7,58	2830	25413	0,11	-	1,19
56	7,60	2291	14913	0,15	-	1,08
63	7,62	1959	14125	0,14	-	1,01
70	7,56	2000	13438	0,15	-	1,02
77	7,59	2208	15563	0,14	353	1,25
84	7,62	1633	16813	0,10	387	1,45
91	7,69	1916	18511	0,10	424	1,87
98	7,68	1211	17308	0,07	383	1,43
105	7,61	1917	15475	0,12	353	1,62
112	7,54	3453	13438	0,26	337	2,40
119	7,48	5519	11358	0,49	311	4,63
126	7,65	1789	12341	0,15	287	1,05
133	7,59	1874	11351	0,17	265	1,09
140	7,49	1415	10783	0,13	251	1,17
147	7,46	2038	9795	0,21	237	2,22

Tabla 5: Tasa de alimentación de los tres digestores y el correspondiente rendimiento de la producción de biogás (producción de biogás Nm3/día dividido por kg de materia orgánica alimentada).

Tiempo	Tasa de alimentación de materia orgánica de los tres digestores	Rendimiento de la producción de biogás			Tiempo de Permanencia Hidráulica de los tres digestores KF1, VF2, VF3
		Control KF1	Digestor de ensayo VF2	Digestor de ensayo VF3	
Número de días	g oS l ⁻¹ .d ⁻¹	Nm ³ .kg ⁻¹ oS	Nm ³ .kg ⁻¹ oS	Nm ³ .kg ⁻¹ oS	Días
28	1,04	0,375	0,389	0,397	267
35	1,05	0,736	0,719	0,735	267
42	2,01	0,596	0,584	0,618	139
49	2,01	0,671	0,672	0,669	139
56	2,56	0,655	0,658	0,671	111
63	2,5	0,667	0,68	0,705	111
70	3	0,67	0,663	0,682	93
77	3,02	0,656	0,648	0,669	93
84	3,5	0,668	0,67	0,672	80
91	4,09	0,667	0,676	0,677	70
98	4,59	0,638	0,643	0,641	62
105	5,17	0,624	0,632	0,645	56
112	5,52	0,624	0,649	0,638	51
119	6,01	0,628	0,635	0,606	47
126	2,54	0,761	0,768	0,841	112
133	3,51	0,645	0,662	0,688	81
140	4,52	0,606	0,611	0,631	63
147	5,52	0,605	0,614	0,608	51

Tabla 6: Cantidades de adición diaria de bicarbonato de sodio al digestor de ensayo VF2

Número de días	Contenido TS de VF2	Contenido TS de VF2	Porcentaje diario añadido Bicar	Cantidades añadidas	Tasa de alimentación de oS del digestor	Bicar añadido VF2
D	g kg ⁻¹	g	% Bicar .TS ⁻¹ .d ⁻¹	g Bicar .d ⁻¹	.g oS.l ⁻¹ . d ⁻¹	g .l ⁻¹ .d ⁻¹
77	47,4	498	0,500	2,49	3,0	0,237
84	44,9	472	1,000	4,72	3,5	0,449
91	48,5	509	1,000	5,09	4,1	0,485
98	52,1	547	0,500	2,74	4,6	0,261
105	60,2	632	0,125	0,79	5,2	0,075
112	61,0	640	0,125	0,80	5,5	0,076
119	58,5	615	0,125	0,77	6,0	0,073
126	65,2	684	0,125	0,86	2,5	0,081
133	64,1	673	0,125	0,84	3,5	0,080
140	54,9	576	0,125	0,72	4,5	0,069
147	53,2	558	0,125	0,70	5,5	0,066

Tabla 7: Cantidades de adición diaria de bicarbonato de sodio al digestor de ensayo VF3

Número de días	Contenido TS de VF3	Contenido TS de VF3	Porcentaje diario añadido Bicar	Cantidades añadidas	Tasa de alimentación de oS del digestor	Bicar añadido VF3
D	g kg ⁻¹	g	% Bicar .TS ⁻¹ .d ⁻¹	g de Bicar .d ⁻¹	g oS.l ⁻¹ . d ⁻¹	g .l ⁻¹ . d ⁻¹
77	49,5	520	0,500	2,60	3,0	0,248
84	53,0	557	1,000	5,57	3,5	0,530
91	54,1	568	1,000	5,68	4,1	0,541
98	58,9	618	0,500	3,09	4,6	0,295
105	69,6	731	0,125	0,91	5,2	0,087
112	66,9	703	0,125	0,88	5,5	0,084
119	63,4	666	0,125	0,83	6,0	0,079
126	69,1	726	0,125	0,91	2,5	0,086
133	71,3	749	0,125	0,94	3,5	0,089
140	59,7	626	0,125	0,78	4,5	0,075
147	55,6	584	0,125	0,73	5,5	0,069

Tabla 8: Composición del biogás (valores medios) para los tres digestores durante el período

Digestor	CH ₄ % en vol.	H ₂ S ppm	O ₂ % en vol.	CO ₂ % en vol.	Σ Gas % en vol.
Digestor de control KF1	49,5	179	0,30	47,0	96,8
Digestor de ensayo VF2	50,4	149	0,30	46,7	97,4
Digestor de ensayo VF3	50,2	138	0,30	46,7	97,2

Tabla 9: Concentraciones de sodio de la materia de alimentación orgánica y del medio de digestión de los digestores.

Muestra	Día de muestreo	Contenido de sodio mg / kg
Materia de alimentación orgánica como masa fresca (FM)	88	357
Digestor de control KF1	88	934
Digestor de ensayo VF2	88	2415
Digestor de ensayo VF3	88	2830
Digestor de control KF1	147	697
Digestor de ensayo VF2	147	2348
Digestor de ensayo VF3	147	2780

5

10

15

Como se puede ver en la tabla 2, la alta tasa de alimentación del digestor de control (KF1), sin la adición de un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio, tiene la consecuencia de que continuamente:

- disminuye el contenido total de carbono inorgánico (TAC) del líquido del medio de digestión por debajo de 9000 mg de equivalente de CaCO_3/l del líquido del medio de digestión,
- disminuye la capacidad de tamponamiento del medio de la digestión a valores peligrosos hasta 176 mmol/l,
- y disminuye el valor del pH del medio de la digestión desde 7,6 hasta un también peligroso valor del pH por debajo de 7,10,

demonstrando que el medio de digestión ya no tiene la capacidad de absorber tasas de alimentación de materia orgánica tan elevadas y está próximo a colapsar.

20

Comparativamente, los digestores 2 y 3 a los que se ha añadido bicarbonato de sodio permanecen con:

- valores totales de carbono inorgánico (TAC) por encima de 9000 mg de equivalente de CaCO_3/l para el líquido,
- capacidad de tamponamiento por encima de 200 mmol/l
- y un buen intervalo de pH de los medios digestores por encima de 7,38 para ambos digestores.

25

La fig. 3 muestra claramente una rápida caída del valor de pH del digestor de control a una alta tasa de alimentación por encima de 3,0 g de oS//día, especialmente después de la semana número 11 (día 77), en 6 semanas de tiempo, el valor del pH puede aumentar de nuevo cuando la tasa de alimentación disminuye a 2,5 g de oS//día (semana 18 = día 126), pero continuará disminuyendo drásticamente a pH 7,10, cuando la tasa de alimentación se aumenta de nuevo hasta 5,5 g de oS//día en tres semanas (hasta la semana 22) que muestra un proceso de digestión inestable.

30

Comparativamente, los valores de pH de los digestores de ensayo 2 y 3 (VF2 y VF3), en donde se añade el bicarbonato de sodio para controlar una concentración total de carbono inorgánico por encima de 9000 mg de equivalente de CaCO_3/l y la capacidad de tamponamiento por encima de 200 mmol/l, siguen estando en el buen intervalo de pH entre 7,75 y 7,35 como se puede observar en la fig. 1, incluso cuando la tasa de alimentación está por encima de 3,0 y hasta 6,0 g de oS// día.

35

Además de ello, tal como se muestra en las tablas 7 y 8:

- los rendimientos de gases de la fermentación reseñados al contenido de materia orgánica de alimentación (oS) se mantienen para los digestores de ensayo más alto que el digestor control
- el porcentaje global de metano del biogás producido en el período sigue siendo mayor para los digestores de ensayo 2 y 3 utilizando bicarbonato de sodio que el digestor de control,
- y el contenido de sulfuro de hidrógeno se reduce significativamente de 179 ppm para el digestor de control hasta 149 ó 138 ppm para los digestores de ensayo 2 y 3.

40

Ejemplo 2

En este ejemplo se utilizaron los mismos tres digestores de 10,5 litros que en el ejemplo 1. Se realizaron ensayos semi-continuos según la recomendación VDI 4630 (VDI-4630: VDI Society for energy engineering, fermentation of organic materials -2006).

El objetivo de este ejemplo era ensayar la recuperación de un digestor después de un accidente de interrupción con una caída del valor de pH provocada por un exceso de material de alimentación de carácter ácido.

5 La materia de alimentación orgánica de los tres digestores era una mezcla similar (estiércol de vacas y cerdos / ensilado de maíz / ensilado de hierba) a la del ejemplo 1 y en la misma proporción que el ejemplo 1. Las características de la materia de alimentación orgánica del ejemplo 2 se dan en la tabla 10. La adición tuvo lugar en cinco días de la semana, por lo que la cantidad media suministrada de la materia orgánica se refiere a la semana completa. Los tres digestores fueron alimentados cinco días a la semana con 60 g de materia de alimentación orgánica al día, además de agua destilada para permanecer en un volumen constante. Esta carga de alimentación diaria era de 0,5 g de oS.l⁻¹d⁻¹ las dos primeras semanas y luego se aumentó a equivalente a 1 g de oS.l⁻¹d⁻¹, reseñada al volumen total del digestor. Se realizó un análisis semanal en una muestra de 300 g del medio de digestión de los digestores.

El ensayo incluía las siguientes fases:

- fase de desgasificación (días 0 a 40) para los digestores 1 a 3
- fase de estabilización (días 40 a 75) para los digestores 1 a 3
- 15 - fase de acidificación (días 75 a 108) para los digestores 2 y 3
- fase de convalecencia (día 108 a 133) para los digestores 2 y 3.

Tabla 10: Características y composición de los componentes de la mezcla de materia orgánica.

Componente	pH	Contenido de materia seca TS ₁₀₅ % de FM	Contenido orgánico de la materia seca oTS % TS	Contenido orgánico de la materia seca oTS g kg ⁻¹ FM	Ácidos orgánicos volátiles Sr g kg ⁻¹ FM	Contenido de materia orgánica oS g kg ⁻¹ FM	Contenido de materia orgánica oS % FM
Estiércol de vaca y cerdo	6,91	5,59	77,94	43,60	7,49	51,1	5,11
Ensilado de maíz	5,03	43,01	93,26	384,88	7,72	392,6	39,26

En la fase de desgasificación, los tres digestores fueron llevados a condiciones de funcionamiento y características del medio de la digestión y calidad del gas similares y uniformes.

20 El digestor 1 se mantuvo como un digestor de control sin inyección de ácido (fase de acidificación) y sin adición de bicarbonato de sodio (fase de convalecencia).

Los digestores 2 y 3, al comienzo de la fase de acidificación, no fueron alimentados más con la materia orgánica descrita anteriormente. En sustitución, fueron alimentados con ácido propiónico al 99,5%, por medio de bombas, para provocar un accidente de interrupción. La tasa de alimentación de ácido diaria y las cantidades se dan en la tabla 11.

25

La acidificación conduce a una caída progresiva del pH a pH 6,5 el día 108.

Tabla 11. Tasas de alimentación de ácido propiónico a los digestores 2 y 3.

Semana	Día de inicio	Caudal de propiónico (ml min ⁻¹ · d ⁻¹)	Cantidades de ácido propiónico añadido (d ⁻¹)	Cantidades de ácido propiónico añadido (g d ⁻¹)	Cantidades de ácido propiónico añadido reseñadas a volumen (g · l ⁻¹ · d ⁻¹)
1	75	0,9	4	3,6	0,34
2	82	2,0	4	8,0	0,76
3	89	3,9	4	15,6	1,49
4	96	5,2	6	31,2	2,97
5	103	5,1	12	61,2	5,83

El día 108 se inició la fase de convalecencia en la que se utilizó bicarbonato de sodio sólido, BICAR Tec de Solvay Chemicals Company, para tamponar los medios de digestión de los digestores 2 y 3, para alcanzar un contenido total de carbono inorgánico por encima de 9000 mg de equivalentes de CaCO_3/l y una capacidad de tamponamiento superior a 200 mmol/l. Las cantidades añadidas de bicarbonato de sodio se muestran en la Tabla 12.

5 **Tabla 12. Adiciones bicarbonato de sodio a los digestores 2 y 3.**

Digestores	cantidad de bicarbonato de sodio
Digestor de control	-
Digestor de ensayo 2	90 g (primera adición 60 g, y tres horas más tarde 30 g)
Digestor de ensayo 3	90 g (primera adición 60 g, y tres horas más tarde 30 g)

La fig. 4 muestra la evolución del pH de los tres digestores en las fases de acidificación y de convalecencia.

10 La fig. 5 muestra la composición de biogás en metano, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, y la producción de biogás en litros estándar (l_N) del digestor 2.

En la fig. 4 se puede ver que la adición de bicarbonato de sodio es eficaz para recuperar en menos de 2 días valores de pH por encima de 7,2, más particularmente por encima de 7,35 (día 110).

15 En la fig. 5 se puede ver que en la fase de acidificación más fuerte (días 96 a 108) la producción de biogás descendió, y el contenido en metano del biogás también descendió. En el período de convalecencia (después del día 108), después de adiciones de bicarbonato de sodio, el contenido en metano del biogás aumentó bruscamente hasta 83% en vol. antes de estabilizarse en 58% en vol.

20 El día 120 materia orgánica fue alimentada de nuevo a los digestores 2 y 3. El valor del pH cayó por el efecto del ácido de la materia orgánica de alimentación en el intervalo de aproximadamente pH 7,45. Después de que las bacterias metanogénicas se habían adaptado al valor de pH más alto, el rendimiento de gas de digestión se elevó: el ácido propiónico acumulado se transformó en metano. Cuando la materia orgánica se alimentó de nuevo después del día 120, con una carga de alimentación primero en 0,5 g de oS $\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, el ácido propiónico de los digestores 2 y 3 probablemente había frenado la hidrólisis. Por lo tanto, la materia orgánica no se convirtió inmediatamente en biogás, sino sólo a partir del día 124. La causa puede ser el tiempo de ajuste de las bacterias que actúan en la hidrólisis para adaptarse de nuevo a la materia orgánica. Después del día 125, los valores de pH de los digestores 2 y 3 eran similares al digestor de control 1. Desde el día 124 al 133 la carga de alimentación se incrementó a 1,0 g de oS. $\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, con el fin de alcanzar el nivel del digestor de control 1.

30 Al final de la fase de convalecencia, el rendimiento de gas de digestión alcanzó el nivel del digestor de control 1. Y los contenidos de metano y dióxido de carbono de los digestores 2 y 3 también fueron similares a los del biogás del digestor 1. Esto demuestra la eficacia de un reactivo tamponador que contiene bicarbonato de sodio cuando se utiliza a caídas severas del pH próximas a 6,5 sin efecto negativo sobre el sistema biológico en el digestor para recuperar un buen rendimiento de la producción de metano.

Ejemplo 3

35 En este ejemplo, la materia orgánica (mezcla de estiércol de vaca y cerdo, ensilado de maíz, ensilado de hierba) era idéntica a la del Ejemplo 1.

400 g de lodo de siembra con las características de acuerdo con VDI 4630 y 17,5 g de materia orgánica se colocaron en frascos de polietileno, con las diferentes cantidades de carbón animal dadas en la tabla 13. Cada uno de los ensayos de los frascos se dobló y se referenció como KK x y KK x', designando x el número de ensayos.

40 El carbón animal tenía una superficie específica de aproximadamente 100 m^2/g . El análisis químico de los constituyentes principales y los micronutrientes del carbón animal se da en las mesas 14.a y 14.b.

Tabla 13: Cantidades de carbón animal añadidas.

Número del lote de botellas	Cantidades de carbón animal en mg
KK 1 y KK 1'	597,50
KK 2 y KK 2'	298,75
KK 3 y KK 3'	149,38
KK 4 y KK 4'	74,69
KK 5 y KK 5'	37,34
KK 6 y KK 6'	18,67
KK 7 y KK 7'	9,34
KK 8 y KK 8'	4,67
KK 9 y KK 9'	2,33
KK 10 y KK 10'	1,17
KK 11 y KK 11'	Control sin adición de carbón animal

Tabla 14.a: Composición química del carbón animal.

Contenido	% de materia seca
Calcio, como CaO	40,97
Fósforo como P ₂ O ₅	33,46
Sodio como Na ₂ O	1,24
Magnesio como MgO	0,99
Potasio como K ₂ O	0,21
Materia orgánica	12,10
Nitrógeno	0,90
Amonio-N (NH ₄ -N)	0,00960

Tabla 14.b: Composición química de carbón animal en micronutrientes.

Contenido	% de materia seca	Contenido	% De materia seca
As	0,00001	-	-
B	0,00028	Mn	0,00290
Cd	0,00001	Mo	0,00002
Cloruros	0,12334	Ni	0,00011
Co	0,00009	Pb	0,00055
Cr	0,00104	S	0,00001
Cr VI	0,00002	Se	0,05085
Cu	0,00028	Tl	0,00002
Fe	0,12327	W	0,00043
Hg	0,00000	Zn	0,00895

10 Los frascos 1 a 10' contenían carbón animal. Los frascos 11 y 11' no fueron alimentados con carbón animal, y se utilizaron como control.

Los frascos fueron sumergidos en un baño de agua controlado a 35°C.

El biogás producido por cada uno de los frascos se almacenó en un capacitor de gas y se analizó sobre una base diaria como en el ejemplo 1. Después de 28 días la producción de biogás determinada se sumó y se comparó.

15 La tabla 15 muestra los litros normales obtenidos de biogás por kg de materia fresca o kg del contenido orgánico de la materia orgánica, y el porcentaje de metano en el biogás sumados en el período de 28 días.

Tabla 15: Producciones en tandas de biogás y metano después de 28 días.

Frasco número	Gas 1 _N kg ⁻¹ FM	CH ₄ ·1 _N kg ⁻¹ FM	Gas 1 _N kg ⁻¹ oS	CH ₄ ·1 _N kg ⁻¹ oS	Contenido gas CH ₄ % en vol.
KK 1	147	66	516	233	45
KK 1'	146	67	513	236	46
KK 2	133	62	469	219	47
KK 2'	144	65	507	228	45
KK 3	-	-	-	-	-
KK 3'	145	65	511	228	45
KK 4	145	65	511	230	45
KK 4'	-	-	-	-	-
KK 5	131	58	462	205	44
KK 5'	135	62	476	218	46
KK 6	148	67	521	237	45
KK 6'	142	68	500	238	48
KK 7	153	72	537	252	47
KK 7'	-	-	-	-	-
KK 8	132	59	464	206	44
KK 8'	134	60	472	213	45
KK 9	133	64	467	224	48
KK 9'	147	68	516	238	46
KK 10	129	60	455	211	46
KK 10'	141	65	495	228	46
Control sin adición de carbón animal					
KK 11	119	53	418	186	45
KK 11'	112	50	394	174	44

5 La tabla 15 muestra que la producción de biogás potencial de los frascos 1 a 10' que contiene carbón animal era de aproximadamente 455 (frasco KK10) a 537 (frasco KK7) litros normales de biogás por kilogramo de contenido orgánico de la materia orgánica alimentada. El valor medio de la producción de biogás de los frascos KK1 a KK10' fue de 494 litros normales por kilogramo de contenido orgánico de la materia orgánica alimentada, y con un contenido medio en metano de 46% en vol.

Para los frascos de control KK 11 y KK 11', el valor medio de la producción de biogás era 406 litros normales por kilogramo de contenido orgánico de la materia orgánica alimentada, con un contenido medio en metano de 45% en vol.

10 Por lo tanto, en este ejemplo, el carbón animal permitió aumentar la producción de biogás reseñada al contenido orgánico de la materia orgánica de 22%, y la producción de metano de una relación media de 26% en comparación con frascos de control que no contenían carbón animal.

Ejemplo 4

15 El procedimiento de acuerdo con la presente invención se ha aplicado en este ejemplo en digestores anaerobios mesófilos en dos etapas de un modo continuo.

En este ejemplo, se utilizaron dos digestores idénticos y equipos correspondientes, los mismos que los del Ejemplo 1. Para ser hechas funcionar como unidades de dos etapas, cada uno de los digestores anaerobios fue alimentado con la materia orgánica, o "hidrolizado", retirado de un hidrolizador-reactor.

20 El hidrolizador-reactor estaba hecho de polímero acrílico transparente de doble pared (diámetro interno 220 mm y altura 305 mm), con un volumen de trabajo de 10,5 litros. El hidrolizador-reactor estaba equipado con un ancla y un agitador de paletas biseladas (altura 280 mm, anchura 210 mm del anclaje y el elemento de paleta biselada, velocidad de rotación 30 rpm, duración 2 minutos cada 40 minutos).

5 La materia orgánica bruta que alimenta el hidrolizador-reactor era la misma que en el ejemplo 1 (véase la tabla 1 arriba) y en la misma proporción para los tres componentes alimentados. El hidrolizador-reactor se mantuvo a 50°C. Se hizo funcionar en condiciones parcialmente aerobias proporcionadas por aireaciones con el aire ambiente penetrando en el interior del reactor cada vez que parte del hidrolizado se separó para alimentar a los digestores creando una presión negativa dentro del reactor. El tiempo de permanencia hidráulica en el hidrolizador-reactor fue de entre 11 y 7 días, de acuerdo con las tasas de alimentación de los digestores, es decir, de acuerdo con las extracciones diarias de los hidrolizados.

10 La carga de alimentación de la materia orgánica bruta del hidrolizador-reactor estaba en el intervalo de 5 a 20 kg de oS.m⁻³.d⁻¹, el gas generado en el hidrolizador-reactor se almacenó y se analizó por separado a partir del biogás producido en los digestores anaerobios.

Los valores medios medidos de las características del hidrolizado que se utilizó para alimentar los digestores se dan en la tabla 16.

15 Los tiempos de permanencia hidráulicos de los digestores fueron de entre 20 y 35 días de acuerdo con las tasas de alimentación de materia orgánica (tabla 17: tasa de alimentación de los digestores y rendimiento de la producción de biogás (Nm³ de biogás/día dividido por kg de materia orgánica alimentada)).

La fase preparatoria de desgasificación, que duró cuatro semanas, permitió poner al mismo nivel los parámetros de los digestores anaerobios. Cada semana, se recogió de los digestores un equivalente de 200 +/- 100 g de medio acuoso de los digestores anaerobios para el análisis. La tasa de alimentación equivalente del hidrolizador se añadió a cada uno de los digestores después de la fase de desgasificación y el nivel de agua se completo hasta 10,5 litros.

20 **Tabla 16: Características de la materia orgánica hidrolizada en el procedimiento de dos etapas**

Características	Unidad	Valores medios del hidrolizado (alimentación de materia orgánica de los digestores)
Valor del pH	-	4,15
Contenido de materia seca (TS ₁₀₅)	FM%	15,58
Contenido orgánico de la materia seca (oTS)	TS%	93,42
Contenido orgánico de la materia seca (oTS) en g kg ⁻¹ de masa fresca (FM) de la materia orgánica	g kg ⁻¹ FM	145,55
Ácidos orgánicos volátiles (Sr) en g kg ⁻¹ de masa fresca	g kg ⁻¹ FM	3,37
Contenido orgánico (oS) expresada en g kg ⁻¹ de masa fresca de la materia orgánica	g kg ⁻¹ FM	148,9
Contenido orgánico (oS)	% FM	14,89

Las dos unidades de dos etapas se utilizaron de acuerdo con la presente invención, con la adición de bicarbonato de sodio BICAR, Tec de Solvay Company a los digestores anaerobios después de la fase de desgasificación preparatoria y la fase de alto accionamiento. Las cantidades correspondientes de bicarbonato de sodio añadido a los dos digestores anaerobios (VF2 y VF3) se dan en las tablas 18 y 19.

25

Tabla 17: Tasa de alimentación de los dos digestores de dos etapas y el correspondiente rendimiento de la producción de biogás (producción de biogás Nm³/día dividido por kg de materia orgánica alimentada).

Tiempo	Tasa de alimentación de materia orgánica de los dos digestores	Rendimiento de la producción de biogás		Tiempo de permanencia hidráulico VF2 y 3 días
		Digestor de ensayo VF2	Digestor de ensayo VF3	
Número de días	g oS l ⁻¹ .d ⁻¹	Nm ³ .kg ⁻¹ oS	Nm ³ .kg ⁻¹ oS	
35	0,62	0,606	0,657	136
42	1,15	0,668	0,68	74
49	2,54	0,613	0,621	47
56	3,59	0,622	0,624	36
63	4,56	0,58	0,585	30
70	5,02	0,614	0,628	25
77	5,56	0,584	0,594	23
84	6,08	0,559	0,578	22
91	4,58	0,561	0,579	28
98	5,09	0,566	0,578	25
105	5,59	0,57	0,576	24
112	6,09	0,567	0,578	22

Tabla 18: Cantidades de adición diaria de bicarbonato de sodio al digestor de ensayo VF2 dos etapas

Número de días	Contenido seco TS VF2	Contenido seco TS VF2	Porcentaje diario añadido Bicar	Cantidades Añadidas	Bicar añadido VF2
D	g kg ⁻¹	g	% Bicar% .TS ⁻¹ .d ⁻¹	g de Bicar .d ⁻¹	g .l ⁻¹ .d ⁻¹
35	29,9	314	0,125	0,39	0,0374
42	28,8	302	0,125	0,38	0,036
49	30,4	320	0,175	0,56	0,0533
56	33,4	350	0,178	0,62	0,0594
63	36,5	384	0,184	0,71	0,0672
70	39,6	416	0,182	0,76	0,0721
77	45,7	480	0,166	0,79	0,0757
84	48,5	510	0,162	0,82	0,0784
91	54,7	574	0,125	0,72	0,0683
98	53,4	561	0,138	0,77	0,0737
105	55,9	587	0,146	0,86	0,0816
112	55,3	581	0,151	0,88	0,0836

Tabla 19: Cantidades de adición diaria de bicarbonato de sodio al digestor de ensayo VF3 dos etapas

Número de días	Contenido seco TS VF3	Contenido seco TS VF3	Porcentaje diario añadido Bicar	Cantidades Añadidas	Bicar añadido VF3
d	g kg ⁻¹	G	% Bicar% .TS ⁻¹ .d ⁻¹	g de Bicar .d ⁻¹	g .l ⁻¹ .d ⁻¹
35	31,4	330	0,125	0,41	0,0393
42	32,5	342	0,125	0,43	0,0407
49	33	347	0,175	0,61	0,0578
56	35,2	370	0,178	0,66	0,0627
63	38,4	403	0,184	0,74	0,0707
70	42,5	446	0,182	0,81	0,0773
77	48,2	506	0,166	0,84	0,0797
84	50,5	530	0,162	0,86	0,0816
91	54,3	570	0,125	0,71	0,0679
98	52,8	554	0,138	0,77	0,0729
105	55	577	0,146	0,84	0,0802
112	56,4	592	0,151	0,89	0,0852

Los dos digestores anaerobios ase mantuvieron a una temperatura de 38 +/- 1°C y fueron alimentados a una carga de alimentación de 0,62 a 6,09 kg de oS.m⁻³.d⁻¹ sobre una base diaria, 5 días a la semana durante 8 semanas. Y 4 semanas don una base diaria, 7 días a la semana con una carga de alimentación de 4,58 a 6,09 kg de oS.m⁻³.d⁻¹.

5 Los tiempos de permanencia hidráulicos en los dos digestores idénticos eran entre 22 y 36 días de acuerdo con las tasas de alimentación. El biogás producido en cada uno de los digestores se recogió como en el ejemplo 1, en bolsas de gas de polietileno revestidas de aluminio de 100 litros de capacidad útil. La composición del biogás para cada uno de los digestores se analizó como en el ejemplo 1, en un analizador multi-gas calibrado Biogas Monitor BM 2000.

10 Teniendo en cuenta las altas tasas de alimentación de 4,56 a 6,09 kg oS.m⁻³.d⁻¹, el rendimiento de biogás frente a la carga orgánica fue particularmente bueno con valores entre 0,56 y 0,63 Nm³.kg-l.oS durante todo el periodo de alta alimentación.

15 Comparativamente, el digestor anaerobio industrial que no se hizo funcionar como la presente invención y a una menor tasa de alimentación (3,0 +/- 0,5 kg oS.m⁻³.d⁻¹) tiene valores de rendimiento de biogás comunes de 0,34 a 0,64 Nm³.kg de oTS, con valores medios de 0,58 Nm³.kg de oTS.

Las concentraciones de H₂S medidas del biogás producido de los digestores 1 y 2 (respectivamente, VF2 y VF3), hechos funcionar en unidades de dos etapas y/o de acuerdo con la presente invención, se midieron entre 100 y 200 ppm que son particularmente bajas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un biogás que contiene metano a partir de una materia orgánica susceptible de digestión anaerobia, que comprende alimentar un digestor anaerobio con la materia orgánica, conteniendo dicho digestor anaerobio un medio acuoso que comprende microorganismos capaces de digerir dicha materia orgánica para obtener un medio de digestión que comprende un líquido acuoso, convirtiendo parte de la materia orgánica en biogás, en el que:
- 5 - el digestor anaerobio es hecho funcionar de forma continua y la tasa de alimentación del digestor anaerobio con la materia orgánica es de al menos 4,1 kg de materia orgánica seca por metro cúbico de medio de digestión y por día, y en el que:
- 10 - la concentración total de carbono inorgánico del líquido acuoso del medio de digestión se mantiene por encima de 9500 mg de equivalente de CaCO_3/l , y
- la capacidad de tamponamiento se mantiene por encima de 200 mmol/l, mediante la adición al medio de digestión de un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capacidad de tamponamiento del medio de digestión es de a lo sumo 500, más preferiblemente a lo sumo 400 mmol/l.
3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el contenido en ácidos orgánicos volátiles del líquido acuoso del medio de digestión se mantiene en menos de 3000 mg de HAc/l mediante la adición al medio de digestión de un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la adición de un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio se limita de manera que la concentración de sodio del líquido acuoso del medio de digestión es menor que 60 g/l.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la concentración de sodio del medio de digestión es de al menos 0,6 g/l
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el pH del medio de digestión se mantiene de 6,90 a 7,90.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que en el caso de que el valor del pH del medio de digestión caiga por debajo de 6,5, un reactivo tamponador que comprende carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio y/o carbonato de sodio se introduce en el medio de digestión para aumentar el valor del pH hasta al menos 6,5, y luego un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio se introduce en el medio de digestión para aumentar el valor del pH hasta al menos 6,90.
- 30 8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el bicarbonato de sodio del reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio es un polvo, en el que el polvo de bicarbonato de sodio tiene una distribución del tamaño de partícula tal que al menos el 10% de las partículas tienen un diámetro de más de 100 μm .
- 35 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que un aditivo nutriente, preferiblemente que comprende carbón animal, se introduce en el medio de digestión.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que varios digestores anaerobios se hacen funcionar en serie o en paralelo.
- 40 11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la materia orgánica susceptible de digestión anaerobia que alimenta el digestor anaerobio se retira de un hidrolizador-reactor.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el hidrolizador-reactor se hace funcionar a un pH de carácter ácido entre 3,8 y 5,8, a una temperatura de 40 a 55°C, con un tiempo de permanencia hidráulico entre 3 y 11 días a una tasa de alimentación de 5 a 20 kg de materia orgánica seca por metro cúbico de medio del hidrolizador-reactor y por día.
- 45 13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende, adicionalmente:

- recoger el biogás que contiene metano,
- quemar el biogás con un gas que contiene un oxígeno en un gas de escape que contiene materia gaseosa de carácter ácido,
- inyectar partículas sólidas de bicarbonato de sodio en el gas de escape,
- 5 - llevar a cabo una neutralización de parte de la materia grasa gaseosa de carácter ácido del gas de escape en sales de sodio correspondientes y un gas de escape parcialmente purificado.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende, adicionalmente:

- recoger las sales de sodio del gas de escape parcialmente purificado,
- 10 en el que parte de las sales de sodio recogidas se utiliza, además, como un reactivo tamponador que comprende bicarbonato de sodio o se utiliza como un reactivo tamponador que comprende carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio y/o carbonato de sodio añadido al medio de digestión.

15. Uso de bicarbonato de sodio en el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para reducir el contenido en sulfuro de hidrógeno del biogás.

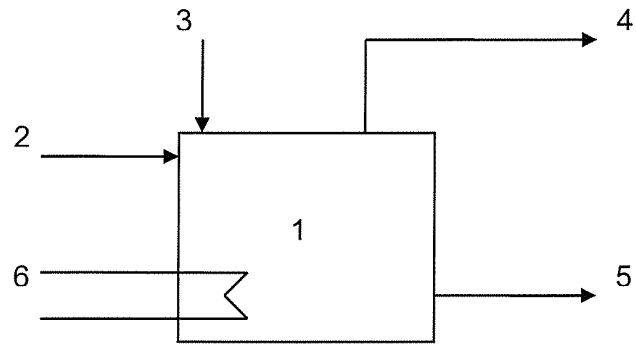


Fig. 1

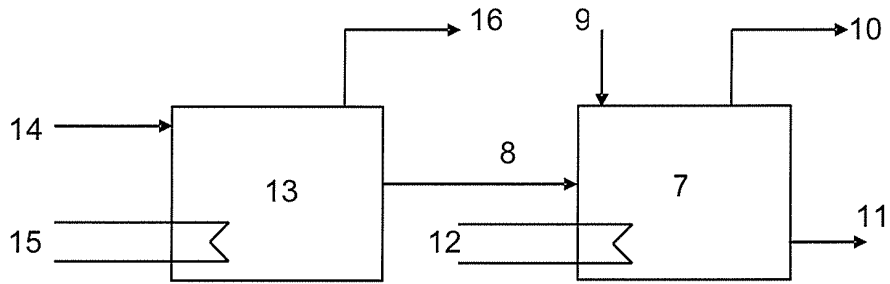


Fig. 2

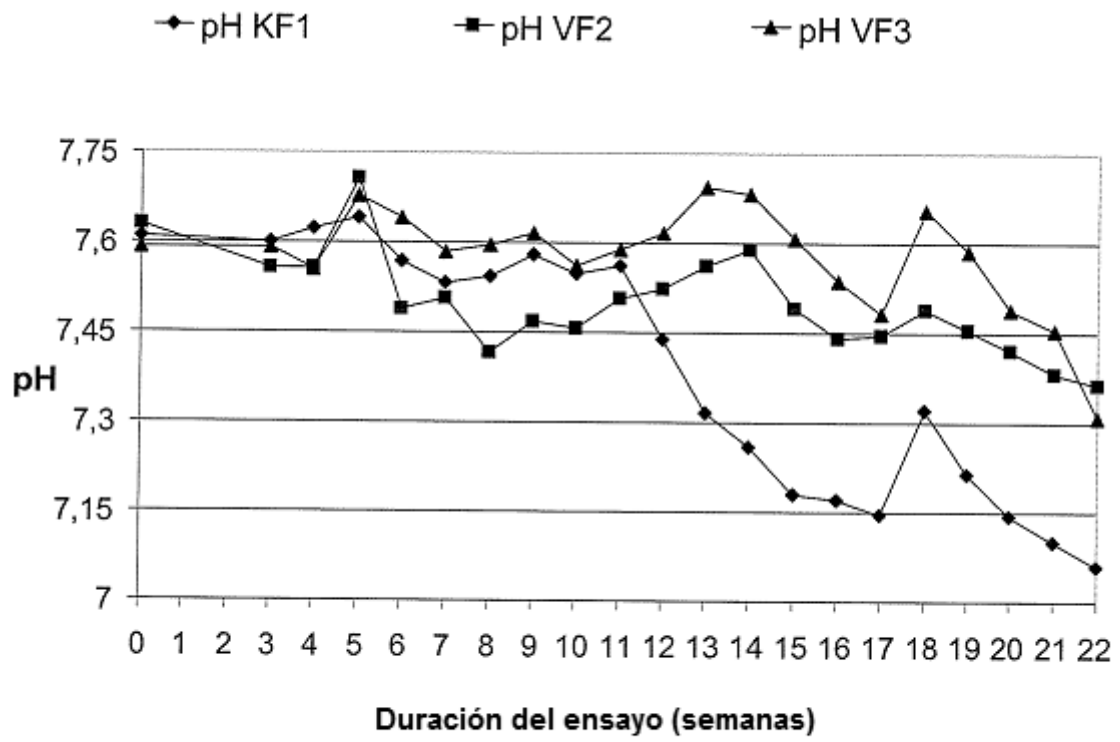


Fig. 3

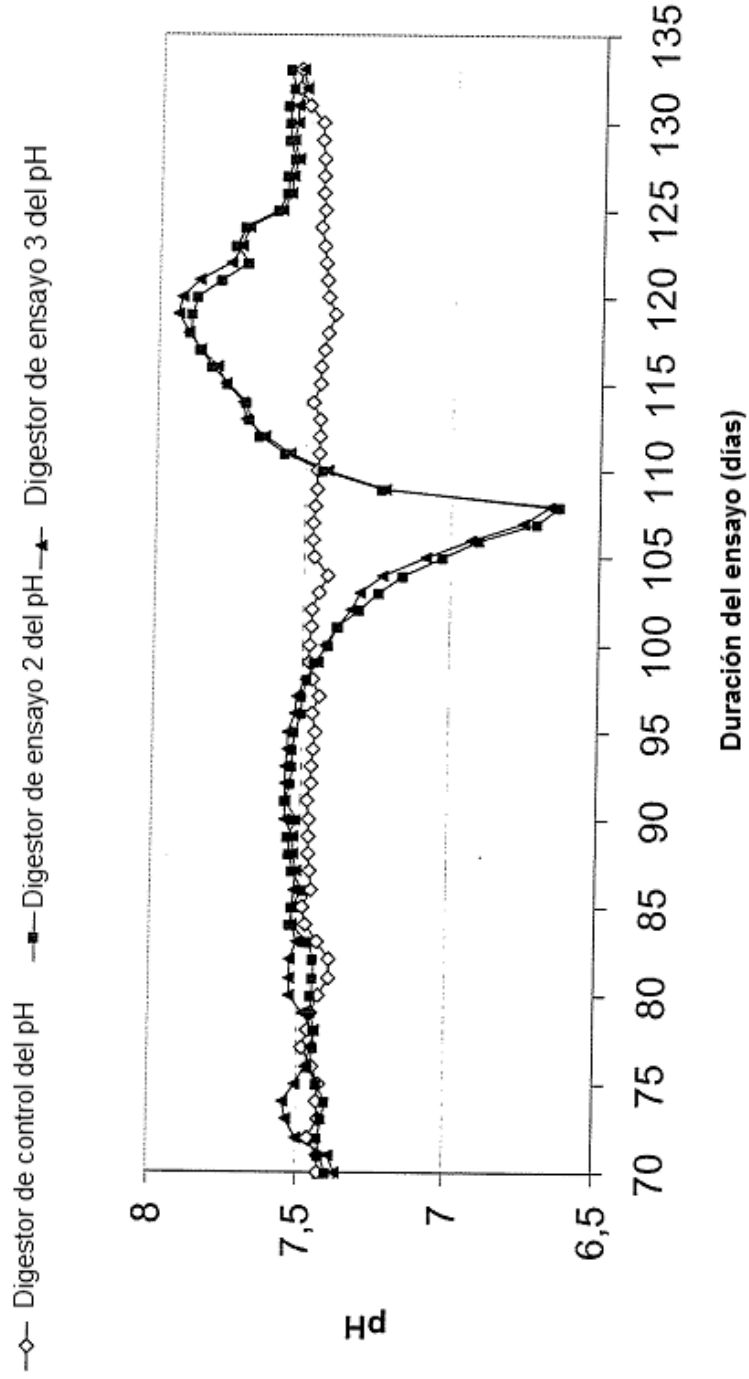


Fig. 4

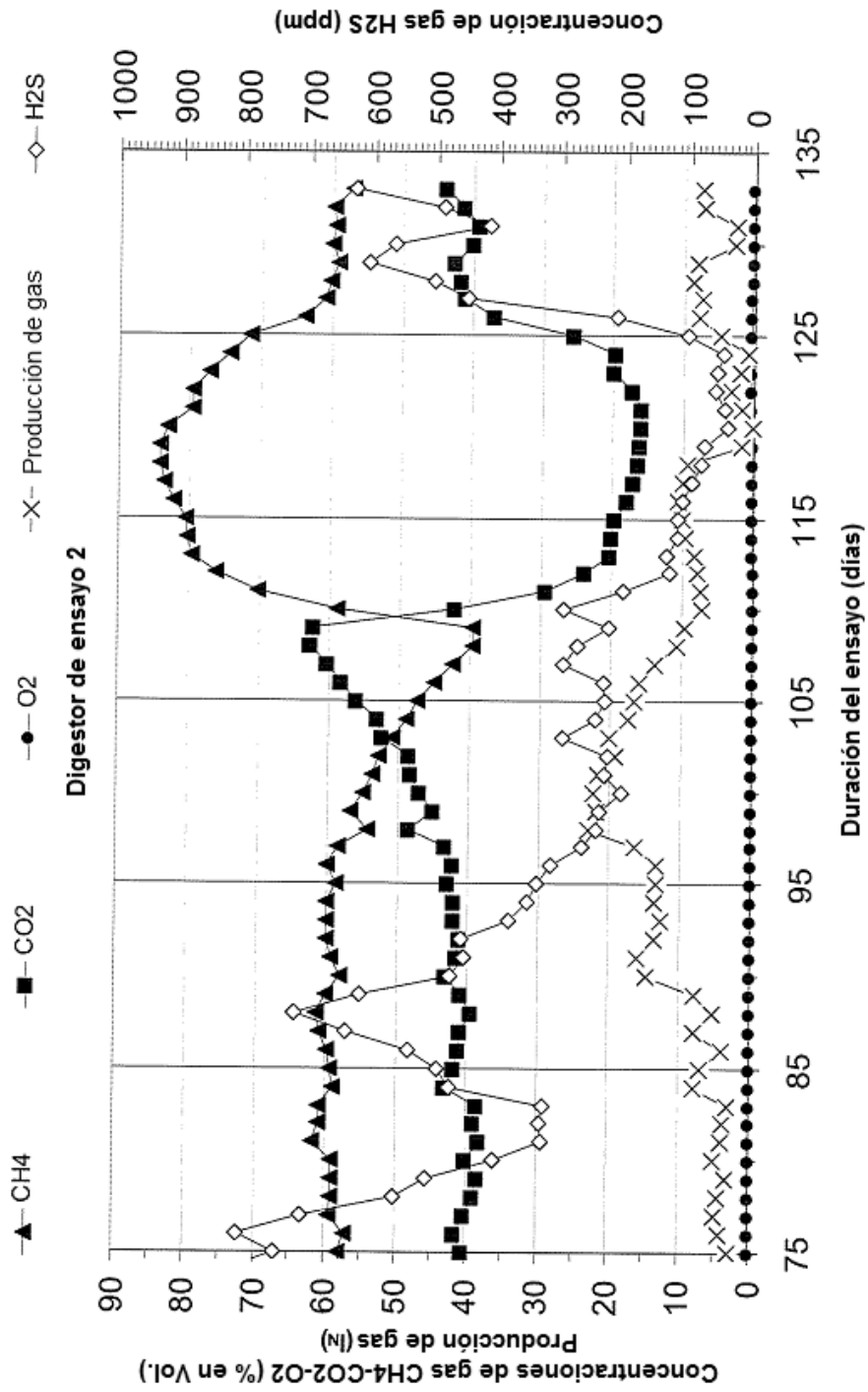


Fig. 5

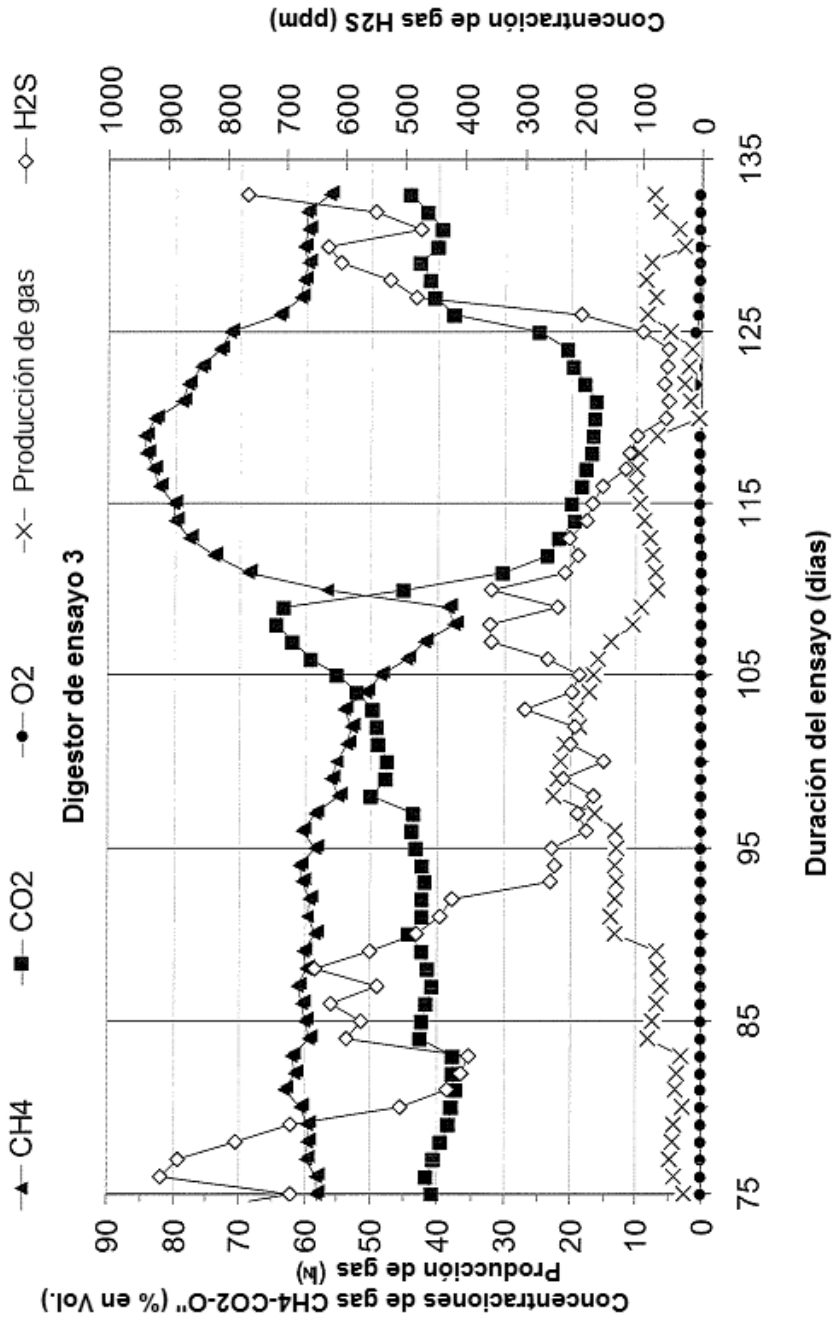


Fig. 6