

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 779 450**

51 Int. Cl.:

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2012 PCT/CA2012/000022**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012 WO12094736**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2012 E 12733914 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2663397**

54 Título: **Producción de absorbente biocarbonizado a partir de un digerido anaerobio**

30 Prioridad:

14.01.2011 US 201161432947 P

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

17.08.2020

73 Titular/es:

**CHAR TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
403-789 Don Mills Rd.
Toronto, Ontario M3C 1T5, CA**

72 Inventor/es:

**KIRK, DONALD W.;
GRAYDON, JOHN W. y
WHITE, ANDREW J.**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 779 450 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

Producción de absorbente biocarbonizado a partir de un digerido anaerobio

Campo de la invención

5 Esta invención se relaciona con la formación de un nuevo tipo de absorbente carbonizado que es particularmente adecuado para eliminar contaminantes de azufre del biogás. El absorbente carbonizado después de su uso tiene valor en horticultura y agricultura.

Antecedentes de la invención

10 El desarrollo de fuentes de combustible no petroleras es importante para la sostenibilidad energética a largo plazo para la mayoría de los países. Una de estas fuentes potenciales es del cultivo de biomasa y el uso directo o indirecto del valor del combustible. Una crítica a esta metodología es que las tierras agrícolas productivas pueden ser desplazadas por estos cultivos de combustible. Una fuente de energía menos controvertida son los desechos producidos por la agricultura. Estos materiales incluyen desechos animales, desechos alimenticios y residuos de cultivos. Estos materiales pueden usarse para producir metano utilizando la tecnología de digestión anaerobia. El metano es el componente principal del gas natural y puede ser sustituido por el gas natural en muchas aplicaciones.

15 El metano cuando es puro es un combustible de combustión muy limpio y puede usarse en vehículos, para calefacción y cuando se usa como combustible para un motor en un generador eléctrico puede producir electricidad. Aunque hay muchas fuentes potenciales de desechos que podrían ser digeridos anaeróbicamente, la mayoría no se utilizan en la actualidad debido a la recuperación económica desfavorable para los sistemas a pequeña escala. Uno de los problemas importantes es que el metano producido a partir de la digestión anaerobia no es puro, sino que contiene cantidades sustanciales de dióxido de carbono, un gas inerte que diluye el valor del combustible del biogás, y contiene contaminantes como compuestos de azufre que tienen un olor desagradable y causan corrosión significativa y emisiones ambientales. La eliminación de estos compuestos de azufre es, por lo tanto, una etapa importante en la utilización de biogás.

25 Se conocen muchas técnicas para la eliminación de compuestos de azufre de los gases. Las reacciones de los compuestos con óxidos de hierro o zinc con o sin catalizadores, se usan comúnmente en sistemas a gran escala donde la eliminación de los productos reaccionados no es un problema o coste significativo. La tecnología de membrana también se usa en sistemas grandes donde existe suficiente experiencia en el personal para mantener la operación. Para sistemas de menor escala, se han utilizado lechos de fregado con agua y absorción de carbono. Estos sistemas son relativamente fáciles de operar, pero también producen desechos que requieren su eliminación. Estos desechos suelen tener un olor significativo a partir del sulfuro de hidrógeno, un compuesto de azufre común producido durante la digestión anaerobia. El sulfuro de hidrógeno es un gas tóxico, además de ser oloroso, lo que complica la eliminación de residuos.

35 La producción de carbono vegetal a partir de biomateriales es conocida. La atención se centró en producir un sólido de combustión relativamente limpio, un combustible que todavía se usa en barbacoas y cocinas. Los elementos que no son de carbono se eliminan calentando el biomaterial en ausencia de aire y provocando la volatilización de estas especies. Más recientemente, se ha hecho hincapié en convertir la mayor cantidad de biomaterial posible en volátiles que tengan valor de combustible en un proceso conocido como pirólisis. El carbono residual en ambos casos es algo poroso, pero no tiene un área de superficie alta. Para los absorbentes de carbono de alta superficie, el tratamiento químico se aplica antes de la pirólisis o después, con un segundo tratamiento térmico. A menudo, esto es seguido por un lavado con agua para eliminar la sustancia química activadora o la ceniza no deseada.

40 Para la producción de carbono activado, se utilizan dos etapas. La primera produce el carbono elemental y la segunda activa el carbono. Para producir carbonos activados con características de absorción específicas, se utiliza una tercera etapa en la que se cargan productos químicos catalíticos específicos en la superficie del carbono. Como debe quedar claro, el coste del producto de carbono activado aumenta con la extensión del procesamiento requerido para el producto final.

45 El uso de materiales de desecho como fuente para la producción de carbono activado no se discute comúnmente porque el contenido de carbono es relativamente bajo. En un artículo de Chen et al. ("Physical and Chemical Properties Study of the Activated Carbon made from Sewage Sludge 2002, Waste Management, 22, 755-760) describen el uso de lodos de aguas residuales; un residuo digerido anaeróbicamente del tratamiento de aguas residuales municipales. Se requirió cloruro de zinc como agente activador para mejorar el área superficial del producto de carbono y el contenido de carbono del carbono activado fue solo del 38.9 % en peso.

50 También se informó que el uso de lodos anaerobios es deficiente para la producción de carbono activado por Tay et al. En una publicación titulada "A Comparative Study of Anaerobically Digersted and Undigersted Sewage Sludges in Preparation of Activated Carbons" Chemosphere 2001, 44, 53-57, Tay et al. descubrieron que el lodo no digerido producía un carbono activado con mayor contenido de carbono, menor contenido de cenizas, mayor área superficial y mejores características de adsorción de fenol. Por lo tanto, se disuade el uso de lodos digeridos.

Martin et al. ("Feasibility of Activated Carbon Production from Biological Sludge by Chemical Activation with ZnCl₂ and H₂SO₄", Environmental Science and Technology 1996, 17, 667-672) mostró que las condiciones óptimas de activación produjeron un área superficial de 257 m²/g con un contenido de cenizas de 38 % y un rendimiento del 34 %. Este material tenía una eliminación de contaminantes de solo el 20 % de eso para un carbono activado comercial. Nuevamente, esto sugiere que el lodo anaerobio es un material pobre para la producción de carbono activado.

En una patente sobre carbonos activados de estiércol animal (Patente de los Estados Unidos No. 7,524,795 expedida a Lima et al.) se describe un proceso mediante el cual la carbonización del estiércol de aves de corral seguido de la activación se utiliza para producir un carbono activado con buenas características de adsorción de iones metálicos. En este trabajo, el material de partida es el estiércol de aves de corral crudo y no el digerido de lodo anaerobio del estiércol de aves de corral.

Una patente de Freel et al. (Patente de los Estados Unidos No. 7,199,080) describe cómo los derivados agrícolas del maíz pueden usarse para producir carbono de maíz activado. El proceso consiste en pirolizar los derivados del maíz para generar carbono carbonizado y luego activar el carbonizado mediante una etapa de activación por vapor. También se sugiere una etapa adicional de lavado con ácido para eliminar las cenizas del producto. Este proceso difiere del proceso actual al ser una operación de 2 etapas y al comenzar con derivados de maíz crudo y no con los sólidos digeridos anaeróticamente.

Bandosz et al. (Patente de los Estados Unidos No. 6,962,616) enseña un proceso para eliminar especies de azufre ácido de las corrientes de gas húmedo usando un material de absorción de carbono que se produce a partir de lodos de aguas residuales deshidratados y secos. Este proceso para la preparación de lodos de aguas residuales requiere una operación de secado, adición de aceite mineral y una etapa de pirolización antes de que el material de carbono esté listo para su uso como adsorbente. Quedará claro que el proceso actual tiene ventajas sobre el proceso de Bandosz et al. ya que no se requiere aceite mineral y el material de partida proviene de sólidos de digerido anaerobio y no está restringido a lodos de aguas residuales. Cuando se usa para eliminar especies de azufre ácido de una corriente de gas, Bandosz et al. dependen de los componentes inorgánicos de los sólidos pirolizados para convertir el sulfuro de hidrógeno. En la reivindicación 3, los autores afirman que el sulfuro de hidrógeno reacciona con los constituyentes inorgánicos del carbono para producir dióxido de azufre o azufre elemental o formas de sal de este. En el proceso actual para eliminar el sulfuro de hidrógeno de la corriente de gas, el contenido inorgánico o químicos son insuficientes para oxidar el sulfuro de hidrógeno en la corriente de gas. Para el proceso actual, se debe agregar un pequeño porcentaje de oxígeno o aire a la corriente de gas y es el oxidante que convierte el sulfuro de hidrógeno en azufre o en compuestos sólidos de azufre oxidado. El uso de un bajo porcentaje de adición de aire a la corriente de gas a limpiar es particularmente ventajoso para maximizar la capacidad de nuestro material de carbono para la eliminación de sulfuro de hidrógeno. Sin esta adición, el sulfuro de hidrógeno simplemente se adsorbe y sería un problema para la eliminación del carbono adsorbente utilizado. Esto también es un problema para los carbonos activados comerciales que pueden adsorber sulfuro de hidrógeno, pero no pueden convertir el sulfuro de hidrógeno en azufre elemental o sales de azufre oxidadas.

El material de carbono producido por el proceso actual tiene la capacidad de convertir esencialmente todo el sulfuro de hidrógeno en la corriente de gas a azufre o sólidos de azufre oxidado cuando la corriente de gas tiene un pequeño porcentaje de adición de aire. La conversión de sulfuro de hidrógeno en azufre elemental tiene una ventaja significativa en que los sólidos de carbono adsorbentes utilizados pueden utilizarse como un producto secundario de valor agregado en horticultura o agricultura.

Una patente de Beckler y Miller (Patente de Estados Unidos No. 6,277,780) describe la preparación de un carbono activado a partir de una variedad de fuentes carbonosas y un tratamiento térmico, pero para que este material sea adecuado como un adsorbente, el material debe cargarse con un químico que contenga fósforo. Claramente, el tratamiento con calor simple no es suficiente para la preparación de un adsorbente de carbono.

Una patente de Khalili et al. (Patente de Estados Unidos No. 6,030,922) describe la preparación de un carbono activado a partir de lodo crudo pero que requiere la activación química del material de lodo seco antes del tratamiento térmico. Está claro que esta adición química es necesaria para producir un carbono activado útil.

Una patente de Piskorz et al. (Patente de Estados Unidos No. 5,853,548) describe un proceso de dos etapas para convertir biosólidos en combustibles y para el tratamiento con calor adicional del carbonizado residual para producir un carbono activado. En la primera etapa se usó un intervalo de temperatura de 390 a 450 °C. En el proceso actual, la temperatura mínima que resultó efectiva fue de 500 °C. Una diferencia significativa es que la patente de Piskorz et al. se ha enfocado en utilizar material de biomasa triturado en lugar de un digerido anaerobio que se utiliza en el proceso actual. La degradación microbiana de la biomasa en los digestores anaerobios reduce el contenido de especies orgánicas fácilmente degradables y, por lo tanto, reduciría el valor de combustible del material. La segunda etapa del tratamiento con carbonizado en la patente de Piskorz et al. intenta minimizar el volumen de carbonizado calentando a una temperatura de 700 °C para el recocido térmico. En el proceso actual, la producción de un carbono adsorbente es el producto deseado y su minimización no es un objetivo deseable.

En una patente de Abe et al. (Patente de los Estados Unidos No. 5,338,462), se describe un método para descomponer contaminantes del agua tales como peróxido de hidrógeno, hidrazinas, sales de amonio cuaternario, ácidos orgánicos

y compuestos que contienen azufre usando un carbono activado. El material fuente de hidrocarburo es un lodo que contiene proteínas ricas en nitrógeno o un material residual que comprende proteínas microbianas o lodo activado biológicamente. Este material se carboniza primero a una temperatura de 150 °C a 600 °C y luego se activa a una temperatura de 700 °C a 1,100 °C en un gas inerte o una atmósfera de gas reductor que consiste esencialmente en vapor o dióxido de carbono gaseoso.

Debe quedar claro que las fuentes de carbono y las aplicaciones de uso final son muy diferentes en la patente de Abe et al. en comparación con la solicitud actual. El proceso actual reivindica como material de partida el digerido acidogénico que es las estructuras fibrosas celulósicas y de lignina no digeridas de la digestión anaerobia de los materiales de desecho y no el material de lodo activado biológicamente en la patente de Abe et al. El contenido de nitrógeno de nuestro material de partida sería pobre para los fines reivindicados en la patente por Abe et al. y las proteínas microbianas requeridas por la patente de Abe et al. no tendrían la estructura requerida para producir nuestro absorbente de carbono.

En una patente de Lewis (Patente de Estados Unidos No. 4,122,036), se describe un proceso para pirolizar lodos de aguas residuales para producir carbono activado. El lodo de aguas residuales, que tiene un alto contenido de humedad, se mezcla con carbonizado caliente reciclado de un horno rotativo para producir un producto seco, de flujo libre que se alimenta al horno. Está claro que esta patente no enseña las condiciones requeridas por la tecnología actual para producir un absorbente de carbono a partir de un digerido anaerobio.

El documento US 2010/0223839 divulga un proceso de pirólisis selectiva para la producción de bioaceites enriquecidos en azúcares pirolíticos y fenoles y la conversión de estos compuestos en biocombustibles de segunda generación. Una realización del proceso comprende el pretratamiento de una biomasa con vapor o gases sobrecalentados en un intervalo seleccionado de temperaturas, seguido de una pirólisis rápida utilizando gas de síntesis como un portador, y una operación de condensación en dos etapas. La fase acuosa del segundo condensador se puede reformar para producir hidrógeno o se puede gasificar junto con el carbono para producir gas de síntesis.

El documento US 5,605,551 divulga que una alta conversión de biomasa, como madera, aserrín, corteza o desechos agrícolas, en líquidos se obtiene por pirólisis en púas de reacción cortas en un reactor capaz de altas tasas de transferencia de calor; el reactor es de lecho fluidizado, lecho fluidizado circulante o de tipo de transporte en el que el gas transportador contiene cantidades bajas y cuidadosamente controladas de oxígeno, lo que permite un sistema de reacción con bajas concentraciones de monóxido de carbono o gases inflamables con una mejora resultante en la seguridad operativa y mejora potencial en eficiencia térmica y costes capitales. Las etapas de oxidación pueden llevarse a cabo en una o dos etapas. El producto líquido resultante puede usarse como combustible líquido alternativo o como una fuente de productos químicos de alto valor.

El documento US 2008/0047313 divulga una matriz de carbono activado impregnada de ácido que se forma a partir de un material carbonoso mediante la adición de un ácido mineral, y se puede usar para quimisorción del amoníaco a partir de una corriente de gas. El amoníaco reacciona con el ácido para formar una sal fertilizante. La matriz gastada puede usarse como fertilizante, o la sal fertilizante puede ser elutriada de la matriz.

Por lo tanto, lo que se necesita es un proceso mejorado para producir un material absorbente de carbono a partir de un digerido anaerobio.

Sumario de la invención

La presente invención aborda una serie de problemas identificados más arriba.

Más particularmente, la invención usa una fuente de carbono de digerido acidogénico que está disponible en el proceso de digestión anaerobia, evitando así el impacto ambiental de la compra y el uso de carbonos activados producidos a partir de carbono y fuentes de petróleo.

Más particularmente, los inventores han desarrollado un método novedoso para producir un material absorbente de carbono a partir de digerido anaerobio que posee una actividad mejorada para limpiar biogás y que crea un subproducto que contiene azufre con un valor agregado después del uso.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para producir un material absorbente de carbono a partir de digerido acidogénico como se define en la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas.

El potencial para la generación en el sitio tiene beneficios adicionales para eliminar las emisiones de gases de efecto invernadero del transporte. El absorbente de carbono no utiliza ni requiere aditivos químicos como el hidróxido de potasio para el desarrollo o activación de los poros. El absorbente de carbono se produce en una sola operación, lo que simplifica la producción.

El carbono producido no solo adsorbe el sulfuro de hidrógeno del biogás, sino que lo convierte en una forma útil de azufre y, por lo tanto, crea un subproducto útil en lugar de un material de desecho nocivo. Esta propiedad no requiere tratamiento del carbono con catalizadores o aditivos químicos. Como resultado de evitar adiciones químicas, el

carbono usado se puede aplicar ventajosamente a la horticultura y la operación agrícola, eliminando así cualquier problema de generación o eliminación de desechos.

5 El adsorbente de carbono se crea sin el requisito de adiciones químicas para mejorar los poros o la actividad de la superficie y es un material ecológico para su uso en horticultura, agricultura o como adsorbente genérico para contaminantes en el agua o el aire.

Breve descripción de los dibujos

Para que la invención se entienda mejor, se describe una realización preferida, solo a modo de ejemplo, en donde:

La figura 1 es un esquema del aparato utilizado para tratar térmicamente los sólidos de digerido acidogénico;

La figura 2 es un esquema del aparato utilizado para las mediciones de absorción de gas;

10 Las figuras 3A y 3B ilustran el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) del digerido anaerobio tratado con calor;

La figura 4 es un ejemplo de la caracterización del material de digerido acidogénico utilizando TGA; y

La figura 5 es un ejemplo del análisis de las especies de azufre después de que el material de absorción de carbono tratado con calor se haya utilizado para la eliminación de sulfuro de hidrógeno.

15 Descripción detallada de la invención

I. Preparación del material de carbono absorbente

20 Se obtuvieron muestras de digerido acidogénico de una granja lechera que procesa estiércol animal en un digestor anaerobio. Los sólidos del digestor se filtraron por presión y luego se colocaron en pilas donde se tomaron las muestras. Las muestras que consisten en 30 gramos (peso seco al aire) de material se colocaron en un tubo de cuarzo equipado con un disco fritado para soportar las muestras. El tubo se insertó en un horno de tubos y se dirigió gas inerte (nitrógeno) a través del tubo. El tubo se calentó a una temperatura establecida entre 400 y 900 °C durante 1 hora y luego se dejó enfriar. Para algunas muestras, el gas nitrógeno se humidificó y la temperatura del horno se ajustó a una temperatura entre 500 y 850 °C. Se registró el peso de la muestra después del tratamiento térmico. Un esquema del aparato se muestra en la Figura 1.

25 II Análisis de área superficial específica y estructura porosa

30 La medición del área superficial y la estructura porosa se realizó utilizando un sistema de sorción de gas automatizado Quantachrome Autosorb, analizador de superficie (Modelo SA 3100, Coulter Corp., Miami, FL). Se seleccionó nitrógeno como el adsorbato para la medición y se eligió helio como gas de equilibrio. La isoterma de adsorción puede obtenerse trazando en un gráfico el volumen de nitrógeno adsorbido contra la presión relativa de nitrógeno. El área de superficie BET se determina utilizando un modelo BET.

III. Capacidad de absorción

35 La capacidad del absorbente de carbono se determinó utilizando una técnica de análisis de absorción. Un esquema del aparato se muestra en la figura 2. Una muestra pesada del absorbente de carbono se colocó en un tubo de vidrio de 1.1 cm con discos fritos encima y debajo de la muestra. Se pasó un gas que contenía diversas mezclas de dióxido de carbono, nitrógeno, aire, metano, vapor de agua y sulfuro de hidrógeno a través del material absorbente de carbono. Las ratas de flujo de los gases se controlaron utilizando controladores de flujo másico Aalborg. La concentración de sulfuro de hidrógeno se midió utilizando un detector electroquímico de gases Industrial Scientific GasBadge Pro. El tiempo requerido entre el inicio del flujo de sulfuro de hidrógeno, que se ajustó para proporcionar una concentración de 450 ppm en la mezcla de gas de entrada en el absorbente de carbono, hasta que se pudo medir al menos 100 ppm en la composición del gas de salida. Este tiempo se conoce como tiempo de paso. La cantidad de sulfuro de hidrógeno eliminada de la corriente de gas durante este período por masa de absorbente de carbono utilizada en la columna se calculó y se reportó como capacidad de absorción en unidades de mg de sulfuro de hidrógeno por gramo de absorbente de carbono. El aumento de peso de la muestra también se midió para confirmar la absorción del sulfuro de hidrógeno.

45 IV. Análisis de especies absorbidas de azufre

50 La determinación de la forma de las especies de azufre en el absorbente de carbono se realizó utilizando una técnica llamada Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS). En esta técnica, se analizó la energía de los electrones expulsados de la muestra irradiada por una fuente de rayos X monocromática de Al K α . La energía de los electrones expulsados de un átomo de azufre irradiado depende de su estado de oxidación y, a través de la correlación con los estándares conocidos, se puede determinar que sea -2, 0, +4 o +6. Un ejemplo para el análisis de azufre se muestra en la figura 5.

V. Análisis elemental

El análisis de la composición elemental del material de carbono se realizó utilizando una técnica llamada Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICPAES) utilizando un modelo Optima 7300DV ICP AEOS de Perkin Elmer.

5 VI. Morfología de muestra

La morfología de la muestra se determinó utilizando una técnica conocida como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microscopía óptica. Un ejemplo del análisis se muestra en las figuras 3A y 3B.

VII. Caracterización de la muestra de digerido

10 Las muestras de digerido crudas se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA). En este análisis, una muestra se calienta de manera controlada a temperatura creciente bajo un flujo de gas nitrógeno mientras se registra continuamente la masa de la muestra. La pérdida de masa debido al agua, celulosa, hemicelulosa y lignina se identificaron a diferentes temperaturas. Un ejemplo del análisis se muestra en la figura 4.

Ahora se describirá una realización ilustrativa de la invención con referencia a las figuras.

15 La figura 1 muestra un esquema del aparato de tratamiento térmico que incluye una fuente (11) de gas inerte tal como nitrógeno o dióxido de carbono o argón o biogás o gas de combustión de escape. También se muestra un controlador (12) de flujo másico, como un controlador de flujo másico de gas Aalborg para el control de la tasa de flujo de gas inerte. Las válvulas (13) dirigen el flujo de gas, y en la figura 1 la válvula mostrada permite que el gas inerte se seque o humedezca dirigiendo el gas a un humidificador (14).

20 Todavía en referencia a la figura 1, en una realización, el humidificador (14) es un burbujeador de gas usado para forzar al gas inerte y seco a contactar agua en el recipiente. La temperatura del agua en el humidificador se puede aumentar para aumentar la humedad relativa del gas. La humedad relativa varía de aproximadamente 2 % a 95 %. Más preferiblemente, la humedad relativa debería ser mayor de aproximadamente 10 %.

25 Se muestra que un horno (15) proporciona una fuente de calor, y en una realización puede ser un horno tubular Carbolite de temperatura controlable. Aunque en este ejemplo ilustrativo se usa un horno de tubo, en principio, se podría usar cualquier aparato de calentamiento como lecho fluidizado, horno rotativo, asador de solera, siempre que el gas inerte usado tenga poco oxígeno o nada de oxígeno presente. También podría usarse un horno de pirólisis en el que no hay flujo de entrada de gas, pero sería difícil lograr el efecto beneficioso de un flujo de gas humidificado.

30 Todavía en referencia a la figura 1, también se muestra una muestra (16) de digerido anaerobio. En este ejemplo ilustrativo, se coloca una muestra de sólidos de digerido en un disco fritado montado en un tubo de cuarzo. Se coloca un segundo disco fritado encima de la muestra para asegurar que haya pérdidas mínimas de la muestra durante el tratamiento térmico. Se utiliza un disco (17) fritado poroso de cuarzo para soportar la muestra, y se coloca un segundo disco fritado sobre la muestra de digerido anaerobio para evitar pérdidas de sólidos del digerido.

35 El gas (18) de escape mostrado en la figura 1 contiene todos los hidrocarburos volátiles de la muestra de digerido, y adicionalmente cualquier compuesto que contenga carbono producido durante el tratamiento térmico. Por lo tanto, este gas (18) de escape se usa como combustible suplementario para calentar el horno.

Ahora haciendo referencia a la figura 2, se muestra un esquema del aparato utilizado para determinar la capacidad de sulfuro de hidrógeno. Para fines de demostración, el gas (21) a tratar se preparó sintéticamente usando gas presurizado de un cilindro. El gas sintético fue dopado con contaminante de sulfuro de hidrógeno (0-3000 ppm) (22). Se añadió un componente adicional (aire u oxígeno a una concentración de 0.01-5 % en volumen de gas sintético a tratar). Las tasas de flujo se establecieron usando controladores (24) de flujo másico para cada corriente de gas y los gases se combinaron y fluyeron a la columna (25) de absorción que contenía el absorbente (26) de carbono. Se mantuvo una masa pesada de absorbente de carbono entre dos discos fritados en la columna de absorción. La concentración de sulfuro de hidrógeno se midió utilizando un monitor de concentración de sulfuro de hidrógeno de Industrial Scientific GasBadge Pro. El gas tratado de la columna de absorción fue ventilado a la atmósfera (29).

45 Ejemplos

I. Ejemplo 1

50 Se probó el efecto de la temperatura sobre el digerido anaerobio. Usando la configuración experimental mostrada en la figura 1, se tomaron muestras de sólidos de digerido anaerobio. Se colocó una muestra de material de 30 gramos (peso seco) en un tubo de cuarzo equipado con un disco fritado para soportar la muestra. El tubo se insertó en un horno de tubos y se dirigió gas inerte (nitrógeno) a través del tubo. El tubo se calentó a una temperatura establecida a 400 °C, 500 °C o 700 °C durante 1 hora y luego se dejó enfriar. Las muestras se probaron luego en el aparato mostrado en la figura 2 para determinar su capacidad de absorción de sulfuro de hidrógeno como se describe. Los resultados mostraron que las capacidades eran 0.3 para los 400 °C, 2.2 para los 500 °C y 4.1 para los 700 °C en

unidades de mg H₂S por gramo de carbono absorbente tratado con calor. Todas estas capacidades absorbentes son bajas. Está especialmente claro que el tratamiento a 400 °C durante 1 hora no produce un material absorbente útil.

II Ejemplo II

5 Se demostrará el papel beneficioso de la adición de oxígeno o aire a un gas a tratar para la eliminación de sulfuro de hidrógeno usando el carbono absorbente. Las muestras del carbono absorbente producido a 700 °C en el Ejemplo 1 se probaron en el aparato mostrado en la figura 2 para determinar la capacidad de absorción de sulfuro de hidrógeno. Para esta prueba, se midió el aire usando el medidor (24) de flujo másico desde un cilindro (23) de gas comprimido entrando a la corriente de gas que contiene sulfuro de hidrógeno para proporcionar una adición de aire del 2 % al gas enviado a la columna de absorción. En esta prueba, el tiempo de paso aumentó considerablemente y se determinó 10 que la capacidad de ruptura era de 35.8 mg de H₂S por gramo de carbono absorbente tratado térmicamente. El aumento dramático en la capacidad de absorción con pequeñas adiciones de un oxidante como el aire demuestra que el carbono absorbente puede utilizar un oxidante externo y no tiene que depender de grupos reactivos de oxígeno en la superficie del carbono para interactuar con el sulfuro de hidrógeno.

III. Ejemplo 3

15 Se probó el efecto de la humedad durante el tratamiento térmico sobre la capacidad de absorción del carbono absorbente. Una muestra que había sido tratada con calor como en el Ejemplo 1 se calentó adicionalmente en presencia de nitrógeno humidificado a una temperatura de 850 °C durante una hora. El gas nitrógeno se humidificó burbujearlo en el gas a través del agua a temperatura ambiente antes de pasar al tubo que contiene la muestra. La capacidad determinada usando el procedimiento usado en el Ejemplo 2 (2 % de adición de aire) aumentó 20 significativamente a 177.0 mg de H₂S por gramo de carbono absorbente tratado con calor. Este aumento de capacidad fue tan dramático que el experimento se repitió en tres muestras adicionales. El valor de capacitancia promedio para las cuatro muestras fue de 286.8 mg de H₂S por gramo de carbono absorbente tratado con calor. Está claro que el uso de un flujo de gas humidificado a través de la muestra durante un tratamiento con calor de dos etapas es muy importante para lograr una alta capacidad de absorción.

25 IV. Ejemplo 4

Para determinar si el tratamiento con calor humidificado podría aplicarse ventajosamente a la muestra tratada con calor a otras temperaturas, cuatro muestras separadas se trataron con calor a 500 °C durante una hora y luego se calentaron adicionalmente en presencia de nitrógeno humidificado a una temperatura de 850 °C durante una hora. Para estas muestras, la capacidad promedio fue de 407.4 mg de H₂S por gramo de carbono absorbente tratado con calor. 30 Nuevamente, la segunda etapa del tratamiento con gas humidificado aumentó la capacitancia de una manera muy significativa.

Para determinar si la humidificación podría realizarse en una sola etapa de tratamiento de temperatura, una muestra se trató con calor durante una hora a 850 °C con gas de nitrógeno humidificado. En este ejemplo, la muestra tratada con calor tenía una capacitancia de 330 mg de H₂S por gramo de carbono absorbente tratado con calor. Por lo tanto, 35 se demuestra el efecto beneficioso de humidificar el gas inerte que pasa a través de la muestra a la temperatura de tratamiento con calor. Los procesos de tratamiento con calor individuales tienen numerosos beneficios sobre los tratamientos de dos etapas en términos de capital y costes operativos y tiempo de procesamiento.

V. Ejemplo 5

40 La causa de la capacidad de absorción muy alta de las muestras tratadas térmicamente se investigó utilizando SEM como se describió anteriormente. La figura 3 muestra una vista muy ampliada del carbono absorbente. La morfología muestra claramente tubos de fibra hueca carbonizada. Por lo tanto, la naturaleza fibrosa del digerido crudo se ha retenido después del tratamiento térmico. La estructura parece ser única y puede ser la causa de la alta capacidad de absorción.

VI. Ejemplo 6

45 La naturaleza del digerido anaerobio que conduce a la formación del carbono absorbente a través del tratamiento térmico de calor se investigó utilizando el Análisis Gravimétrico Térmico como se describió anteriormente. La figura 4 muestra un termograma de la respuesta de una muestra que se calienta a 10 °C por minuto a una temperatura de 950 °C. La curva de pérdida de peso (a) comienza con un peso de muestra inicial normalizado del 100 %. A medida que aumenta la temperatura, las especies volátiles se pierden y el peso disminuye. Diferentes especies tienen diferentes 50 temperaturas de volatilización. Por ejemplo, la pérdida de peso que comienza a 100 °C se debe a la evaporación del agua residual. Las regiones de temperatura para la pérdida de diferentes especies se identifican más fácilmente trazando la tasa de pérdida de peso (curva b) en función de la temperatura. Para esta curva, hay un pico a 150 °C que representa la pérdida de agua que comienza a 100 °C y se completa a los aproximadamente 180 °C. Hay otros dos picos superpuestos a aproximadamente 325 °C y 390 °C que representan la pérdida de grupos hidroxilo de 55 hemicelulosa y celulosa. A temperaturas más altas hay una pérdida lenta y continua de peso probablemente debido a la degradación de lignina. Los resultados indican claramente que a las temperaturas térmicas utilizadas para el tratamiento con digerido anaerobio, agua y luego los grupos hidroxilo de hemicelulosa y celulosa deben eliminarse

completamente de la muestra. Las condiciones térmicas relativamente suaves son probablemente responsables de retener la estructura de la fibra en las muestras tratadas vistas en la figura 3.

VII. Ejemplo 7

5 La naturaleza de la absorción de sulfuro de hidrógeno en el absorbente de carbono se analizó usando XPS como se describió anteriormente. La figura 5 muestra el espectro XPS del azufre encontrado en un carbono absorbente humidificado, tratado con calor después de la absorción de sulfuro de hidrógeno. Hay dos picos prominentes correspondientes a los estados de oxidación de azufre de 0 y +6. No hay evidencia de un pico entre 161 y 162 eV que representaría sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, el análisis muestra que el absorbente de carbono producido convierte el sulfuro de hidrógeno en estados de oxidación más altos y evita cualquier problema de olor al eliminar completamente el sulfuro de hidrógeno.

10 El material absorbente de carbono producido a partir del digerido acidogénico mediante tratamiento con calor a más de o igual a 500 °C permanece estructuralmente intacto a pesar de perder los grupos hidroxilo de la celulosa y la hemicelulosa y retiene sus elementos no hidrocarbonados.

15 El material absorbente de carbono puede producirse a partir de digerido acidogénico de estiércol animal mediante tratamiento con calor con un gas humidificado a más de o igual a 500 °C y puede permanecer estructuralmente intacto a pesar de perder los grupos hidroxilo de su contenido de celulosa y hemicelulosa y puede retener sus elementos no hidrocarbonados.

El método para producir un material absorbente de carbono puede comprender todas o algunas etapas de:

20 a. Alimentar digerido acidogénico deshidratado en un recipiente (reactor térmico) que se calienta a una temperatura de 500 °C;

b. Pasar gas no combustible humidificado a través de la muestra en el reactor durante más de un período de 30 minutos o más.

c. Retirar el carbono tratado con calor de dicho reactor.

25 El material absorbente de carbono puede usarse para eliminar contaminantes de azufre de una corriente de gas pasando dicha corriente de gas, a la que se ha agregado un pequeño porcentaje de aire u oxígeno (0.01 % a 5 %), a través del carbono tratado con calor para permitir la absorción y reacción de las especies de azufre con el carbono absorbente.

El carbono absorbente puede usarse como un producto hortícola, agrícola o como carbono activado impregnado de azufre.

30 El carbono tratado térmicamente puede usarse directamente después de la etapa c como un producto hortícola, agrícola o para usarse como un carbono activado.

El material de absorción de carbono puede ser de digerido acidogénico de estiércol animal.

En una realización, la temperatura del recipiente (reactor térmico) es de 500 °C a 900 °C, y más preferiblemente a o aproximadamente 850 °C.

35 En una realización, el gas es nitrógeno humidificado, dióxido de carbono, gas de escape de un proceso de combustión, gas de digestión anaerobia.

En una realización, el tiempo de tratamiento térmico es preferiblemente entre 30 minutos y 3 horas, y más preferiblemente alrededor de 1 hora.

40 En una realización, el proceso es un proceso de dos etapas: un tratamiento térmico de gas seco a 500 °C o mayor, seguido de un tratamiento de gas humidificado a o aproximadamente 850 °C.

El gas de salida del reactor se usa como combustible suplementario para proporcionar calor al reactor térmico.

En una realización, el digerido acidogénico comprende uno o más de estiércol animal y desechos agrícolas.

45 En otra realización, el digerido acidogénico comprende estiércoles animales que se procesan en carbono absorbente tratado con calor que permanece estructuralmente intacto a pesar de perder grupos hidroxilo de su contenido de celulosa y hemicelulosa. En otra realización, la temperatura del reactor térmico varía de 500 °C a 900 °C.

En una realización, la temperatura del reactor térmico es de o aproximadamente 850 °C.

En una realización, el gas humidificado es uno o más de nitrógeno, dióxido de carbono, gas de escape de un proceso de combustión y gas de digestión anaerobia.

El método comprende además humidificar el gas a una humedad relativa en un intervalo entre 2 % y 95 %.

En una realización, la humedad relativa del gas es mayor del 10 %.

En una realización, el paso del gas humidificado a través del digerido acidogénico en el reactor térmico varía durante un período de 30 minutos a 3 horas.

- 5 En una realización, el gas humidificado a través del digerido acidogénico en el reactor térmico continúa durante entre 45 a 75 minutos.

En una realización, el paso del gas humidificado a través del digerido acidogénico en el reactor térmico continúa durante aproximadamente 60 minutos.

- 10 El método puede comprender proporcionar un tratamiento térmico de gas seco a 500 °C; y proporcionar un tratamiento de gas humidificado entre 800 °C y 900 °C.

En una realización, el tratamiento de gas humidificado se completa a aproximadamente 850 °C.

- 15 El carbono absorbente producido por el método puede usarse para eliminar contaminantes gaseosos como el sulfuro de hidrógeno o las especies que contienen azufre orgánico del gas de digestión anaerobio, gas de relleno sanitario agregando aire u oxígeno a una concentración de 0.01 % a 5 % al gas a limpiar y pasando la mezcla a través de un lecho de carbono absorbente.

El carbono absorbente tratado con calor que se ha utilizado para eliminar el sulfuro de hidrógeno o las especies que contienen azufre orgánico del gas de digestión anaerobio, el gas de relleno sanitario puede usarse como un producto hortícola, agrícola o como carbono activado impregnado de azufre.

- 20 El carbono absorbente tratado con calor puede usarse directamente como un producto hortícola y agrícola para retener la humedad y los nutrientes en los suelos.

Aunque esta divulgación ha descrito e ilustrado ciertas realizaciones preferidas de la invención, debe señalarse que la invención no está restringida a esas realizaciones particulares. Las realizaciones de la invención en las que se reivindica una propiedad o privilegio exclusivos se definen en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un material absorbente de carbono a partir de digerido acidogénico, que comprende:
alimentar digerido acidogénico deshidratado en un reactor térmico que se calienta a una temperatura de al menos 500 °C;
- 5 humidificar gas a una humedad relativa en un intervalo de entre 2 % y 95 %;
pasar el gas humidificado a través del digerido acidogénico en el reactor térmico durante un período de al menos 30 minutos;
retirar carbono absorbente tratado térmicamente después de enfriar desde el reactor térmico; y
utilizar gas de salida del reactor como combustible suplementario para generar calor para el reactor térmico.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en donde el digerido acidogénico comprende uno o más de estiércoles animales y desechos agrícolas.
3. El método de la reivindicación 2, en donde el digerido acidogénico comprende estiércol animal procesado en carbono absorbente tratado con calor que permanece estructuralmente intacto después de perder grupos hidroxilo de su contenido de celulosa y hemicelulosa.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en donde la temperatura del reactor térmico está entre 500 °C y 900 °C.
5. El método de la reivindicación 4, en donde la temperatura del reactor térmico es de 850 °C.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el gas humidificado es uno o más de nitrógeno, dióxido de carbono, gas de escape de un proceso de combustión y gas de digestión anaerobia.
7. El método de la reivindicación 1, en donde la humedad relativa del gas es superior al 10 %.
- 20 8. El método de la reivindicación 1, en donde el período es entre 30 minutos y 3 horas.
9. El método de la reivindicación 8, en donde el período es entre 45 y 75 minutos.
10. El método de la reivindicación 9, en donde el período es de 60 minutos.
11. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
proporcionar un tratamiento térmico de gas seco a 500 °C; y
- 25 proporcionar un tratamiento de gas humidificado entre 800 °C y 900 °C.
12. El método de la reivindicación 11, en donde el tratamiento de gas humidificado se proporciona a 850 °C.
13. El método para producir un material absorbente de carbono a partir del digerido acidogénico de la reivindicación 1, seguido de las etapas de:
utilizar el carbono absorbente tratado con calor para eliminar contaminantes gaseosos de un gas a limpiar agregando aire u oxígeno en una concentración de 0.01 % a 5 % al gas a limpiar para formar una mezcla de gases y pasando la mezcla de gases a través de un lecho del carbono absorbente,
- 30 en donde los contaminantes gaseosos son sulfuro de hidrógeno o especies que contienen azufre orgánico, y el gas a limpiar es gas de digestión anaerobia o gas de relleno sanitario.
14. El método para producir un material absorbente de carbono a partir de digerido acidogénico de la reivindicación 1, seguido de la etapa de:
utilizando el carbono absorbente tratado con calor, que se ha utilizado para eliminar el sulfuro de hidrógeno o las especies que contienen azufre orgánico del gas de digestión anaerobio o el gas de relleno sanitario, como un producto hortícola, como un producto agrícola o como un carbono activado impregnado de azufre.
- 40 15. El método para producir un material absorbente de carbono a partir del digerido acidogénico de la reivindicación 1, seguido de la etapa de:
utilizar el carbono absorbente tratado con calor directamente como un producto hortícola o agrícola para retener la humedad en los suelos.

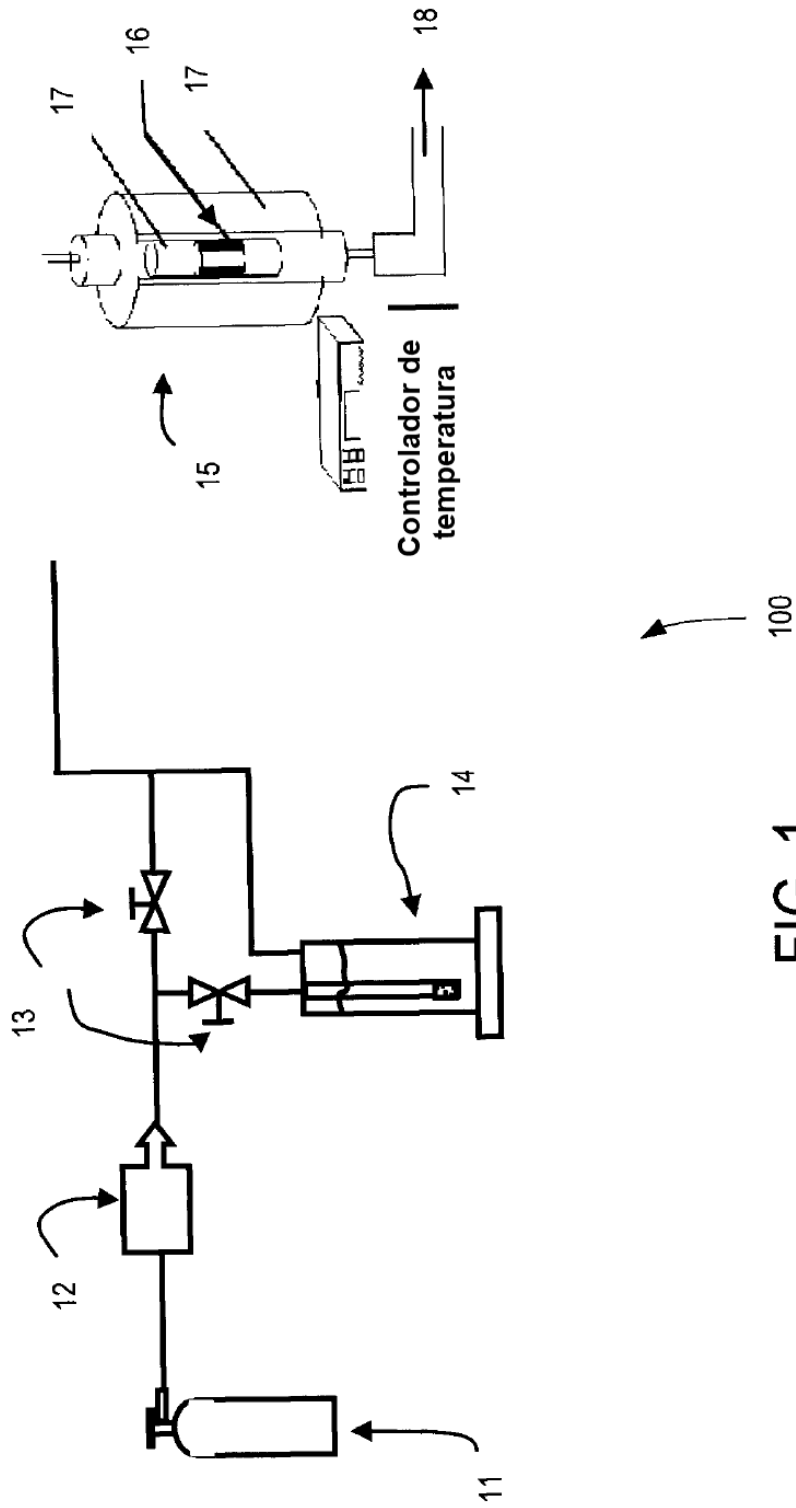


FIG. 1

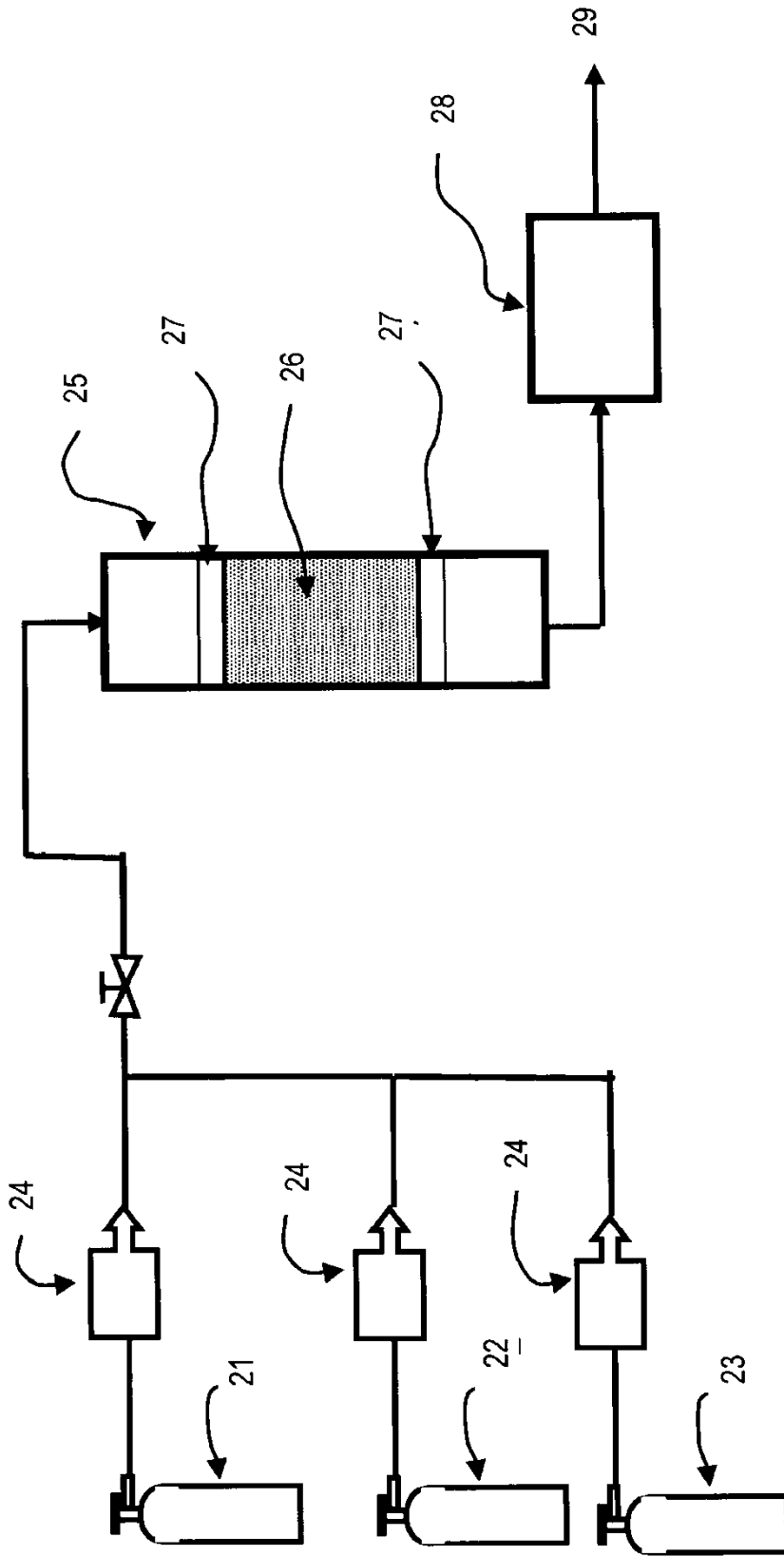


FIG. 2
200

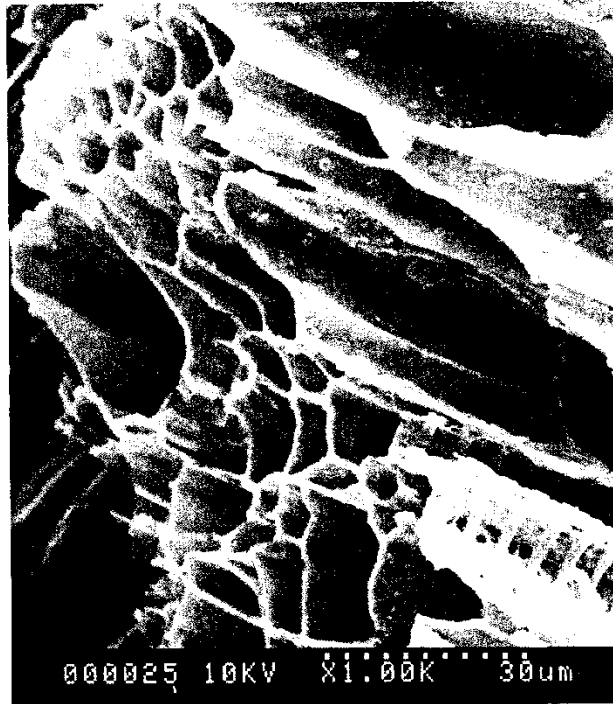


FIG. 3A

300A

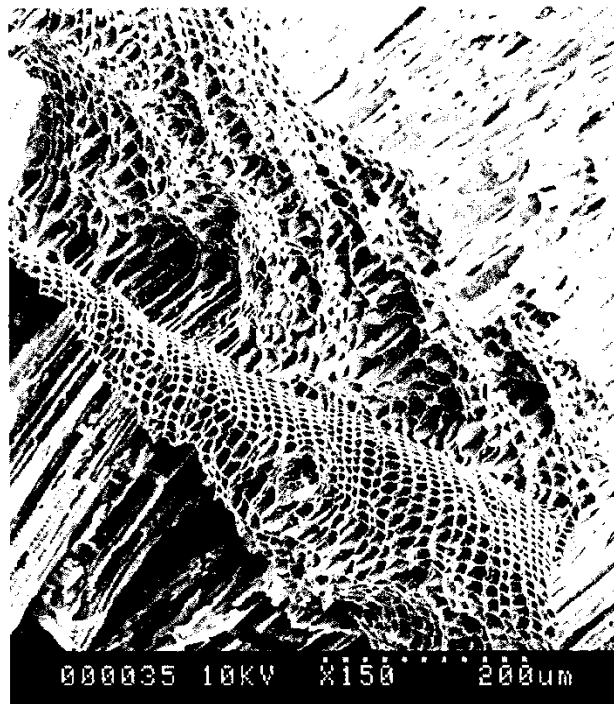


FIG. 3B

300B

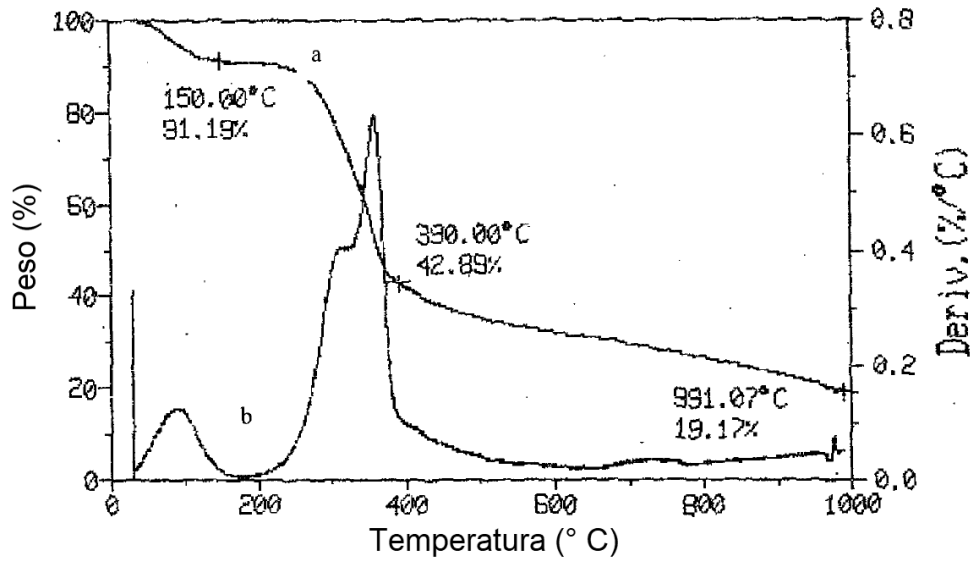
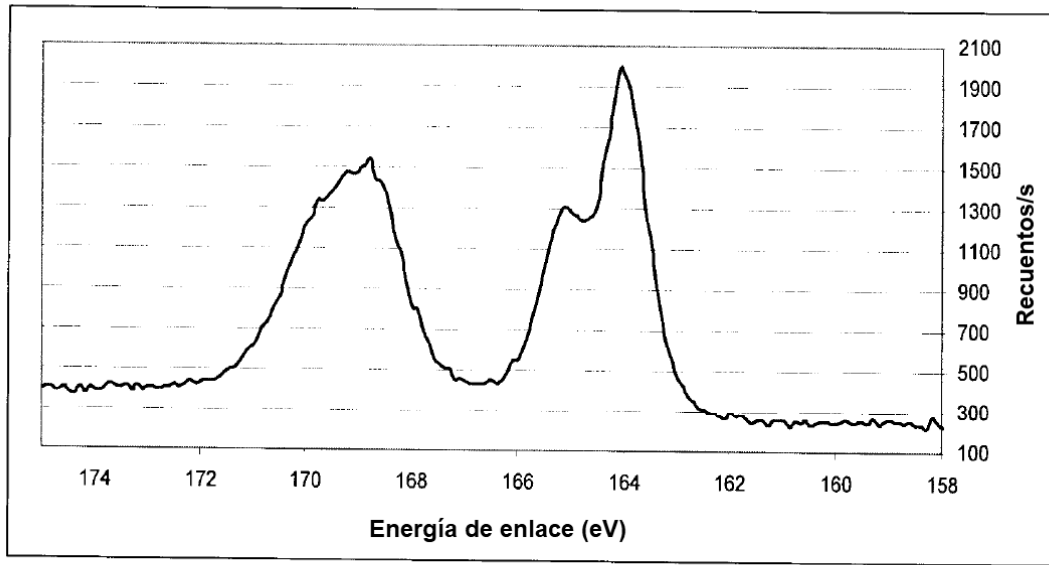


FIG. 4



500

FIG. 5