



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

MASTER EN INGENIERIA AMBIENTAL

MASTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA LA ELIMINACIÓN DE
O₂ Y N₂ DURANTE EL ACONDICIONAMIENTO DE BIOGÁS EN
FOTOBIOREACTORES DE MICROALGAS**



Autor: D. Christian Domínguez Labajo
Tutor 1: D. Raúl Muñoz Torre
Tutor 2: Dña. Raquel Lebrero Fernández
Tutor 3: Dña. Roxana Ángeles Torres

Valladolid, julio, 2019



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

MASTER EN INGENIERIA AMBIENTAL

MASTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA LA ELIMINACIÓN DE
O₂ Y N₂ DURANTE EL ACONDICIONAMIENTO DE BIOGÁS EN
FOTOBIOREACTORES DE MICROALGAS**



Autor: D. Christian Domínguez Labajo
Tutor 1: D. Raúl Muñoz Torre
Tutor 2: Dña. Raquel Lebrero Fernández
Tutor 3: Dña. Roxana Ángeles Torres

Valladolid, julio, 2019

Resumen

Una de las limitaciones del acondicionamiento biológico de biogás en fotobiorreactores de microalgas-bacterias es la contaminación del biometano con O₂ y N₂. Este trabajo tiene como objetivo la reducción de estos gases en el biometano mediante la desgasificación del caldo de cultivo antes de ser alimentado a la columna de absorción. Para ello se propone la utilización de membranas líquido-gas de polidimetilsiloxano (PDMS). Se estudió la capacidad de eliminación de O₂ disuelto de dos configuraciones de membrana, plana y de fibra hueca, obteniendo valores de eficacia de eliminación de 7.7% y 86.8%, respectivamente, operando con un caudal líquido a la columna de absorción de 20 mL/min. Una vez determinada la configuración óptima, se acopló una membrana tubular al sistema de acondicionamiento de biogás, alcanzando eliminaciones del 33% del O₂ disueltos, lo que contribuyó a mejorar la calidad del biometano obtenido. Finalmente, se analizó la influencia de la presión de vacío en la composición final del biometano, realizando ensayos a 100 mbar, 300 mbar y a presión atmosférica. De este modo se observó que las concentraciones de H₂S y CO₂ no dependen de la membrana, mientras que las concentraciones de O₂ y N₂ resultaron similares a 100 y 300 mbar, y mayores al operar sin vacío. Se demostró por tanto que el uso de membranas permite una mejora viable del acondicionamiento fotosintético del biogás.

PALABRAS CLAVE: Acondicionamiento de biogás; Biometano; Fotobiorreactor; Membranas de PDMS; Microalgas

Abstract

One of the limitations of the biological biogas upgrading in microalgae-bacteria photobioreactors is the contamination of the final biomethane with O₂ and N₂. This work aimed at reducing the content of both gases in the biomethane via culture broth degassing before being fed to the absorption column. For this purpose, the use of polydimethylsiloxane (PDMS) liquid-gas membranes was proposed. The dissolved O₂ removal capacity of two membrane configurations, i.e. flat and hollow fiber, was studied, obtaining values of 7.7% and 86.8%, respectively, when operating at a liquid flow rate in the absorption column of 20 mL/min. Once the optimal configuration was determined, a hollow fiber PDMS membrane was coupled to the biogas upgrading system, reaching removals of 33% of the dissolved O₂, significantly improving the quality of the upgraded biomethane. Finally, the influence of the vacuum pressure on the final composition of the biomethane was analyzed, performing tests at 100 mbar, 300 mbar and atmospheric pressure. The tests demonstrated that the concentration of H₂S and CO₂ was independent of the membrane implementation, while similar O₂ and N₂ concentrations were recorded regardless of the pressure at 100 and 300 mbar. These concentrations increased during operation without vacuum. The results evidenced that the use of membranes constitute a feasible alternative for improving the biological upgrading of biogas.

KEY WORDS: Biogas upgrading; Biomethane; Microalgae; PDMS Membrane; Photobioreactor

TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS PARA LA ELIMINACIÓN DE O₂ Y N₂ DURANTE EL
ACONDICIONAMIENTO DE BIOGÁS EN FOTOBIOREACTORES DE MICROALGAS

Agradecimientos

A mis tutores Raúl, Raquel y Roxana por ayudarme durante todo este año.
A la Fundación Domingo Martín por hacer que este proyecto fuera posible.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. BIOGÁS	1
1.1.1. PRODUCCIÓN DE BIOGÁS	1
1.1.2. COMPOSICIÓN	1
1.1.3. USOS DEL BIOGÁS	2
1.1.4. RED GASISTA EN ESPAÑA	3
1.2. TECNOLOGÍAS DE ACONDICIONAMIENTO.....	5
1.2.1. FISCOQUÍMICAS	5
1.2.2. BIOLÓGICAS	6
1.3. MEMBRANAS.....	10
1.3.1. TIPOS DE MEMBRANA Y FUNCIONAMIENTO	10
1.3.2. APLICACIONES	11
1.3.3. MEMBRANAS LÍQUIDO-GAS	12
2. OBJETIVOS.....	15
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
3.1. ESTABILIZACIÓN DEL BIORREACTOR	17
3.1.1. MONTAJE EXPERIMENTAL.....	17
3.1.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	18
3.2. ENSAYOS DE DESORCIÓN DE OXÍGENO EN MEMBRANA	20
3.3. FUNCIONAMIENTO EN CONTINUO DE LA MEMBRANA EN EL FOTOBIOREACTOR	21
3.3.1. OPERACIÓN	21
3.3.2. ENSAYOS DE PRESIÓN	22
3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS	23
3.4.1. MONITORIZACIÓN.....	23
3.4.2. PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS	23
3.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
4.1. MONITORIZACIÓN	25
4.1.1. TEMPERATURA	25
4.1.2. PH.....	25
4.1.3. OXÍGENO DISUELTO	26
4.1.4. SÓLIDOS SUSPENDIDOS TOTALES.....	27
4.1.5. INTENSIDAD DE LUZ INCIDENTE	28
4.1.6. CARBONO ORGÁNICO TOTAL, CARBONO INORGÁNICO Y NITRÓGENO TOTAL (TOC, IC, TN).....	28
4.1.7. NITRATO Y NITRITO	29
4.1.8. BIOGÁS Y BIOMETANO	30
4.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL FLUJO DE LÍQUIDO A TRAVÉS DE LA MEMBRANA EN LA DESORCIÓN DE OXÍGENO DISUELTO.....	32
4.3. OPERACIÓN EN CONTINUO DEL SISTEMA DE MEMBRANAS.....	36
4.3.1. COMPROBACIÓN DE FUNCIONAMIENTO	36
4.3.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL VACÍO EN LA DESGASIFICACIÓN	37

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	41
ANEXO 1 – CALIBRADO DE BOMBAS	45
ANEXO 2 – RECTAS DE CALIBRADO DE BIOGÁS	51
ANEXO 3 – OTROS CÁLCULOS.....	55

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Biogás

1.1.1. Producción de biogás

El biogás es un subproducto obtenido del tratamiento anaerobio de residuos orgánicos. Su alto poder calorífico lo convierte en una alternativa sostenible del gas natural. Esta sostenibilidad ha hecho que en Europa el número de plantas de biogás se haya casi triplicado en la última década (algo más de 6000 en 2009 frente a casi 18000 en 2016). (EBA, 2017)



Figura 1.1 Plantas de biogás en Europa a lo largo de los últimos años (EBA, 2017)

Esta tendencia de crecimiento que se ve en Europa no es aplicable al caso de España. Pese a que la tecnología de producción de biogás es madura y de sobra contrastada, en nuestro país apenas se encuentran 50 plantas a fecha de 2018 debido, principalmente, a las medidas políticas adoptadas entre 2012 y 2018 (AEBIG, 2019).

1.1.2. Composición

La proporción de los compuestos del biogás dependerá del origen del sustrato y del control que se lleve sobre esa digestión anaerobia. De este modo, podemos distinguir dos tipos de biogás por composición, el obtenido en vertederos y el obtenido por digestiones anaerobias, como la biometanización. Esto podemos verlo en la Tabla 1.1.

COMPUESTO	VERTEDERO	DIGESTIÓN ANAEROBIA
CH ₄ (%)	35-65	53-70
CO ₂ (%)	15-50	30-47
N ₂ (%)	5-40	0-3
H ₂ O (%)	0-5	5-10
O ₂ (%)	0-5	0-1
H ₂ (%)	0-3	
CO (%)	0-3	
H ₂ S (ppmv)	0-100	0-10000
NH ₃ (ppmv)	0-5	0-100
Hidrocarburos halogenados (ppmv Cl ⁻ /F ⁻)	20-200	
Hidrocarburos (mg/m ³)		0-200
VOCs (mg/m ³)	0-4500	
Siloxanos (mg/m ³)	0-50	0-41

Tabla 1.1 Composición media del biogás en función de su origen (Muñoz y col., 2015)

La diferencia entre composiciones de ambos gases se debe al origen del sustrato y al control sobre el proceso. En los vertederos, el sustrato es una mezcla de compuestos inorgánicos y otros orgánicos (recogida no selectiva de residuos urbanos, lodos de depuradora o residuos agroindustriales) en los que el proceso de degradación anaerobia no es controlado y la intrusión de aire es significativa. Los procesos de digestión anaerobia tratan efluentes o residuos con alta carga de compuestos biodegradables (lodos de depuradora, estiércol, residuos sólidos de recogida selectiva entre otros) y emplean tecnologías optimizadas al tratamiento y a la producción del biogás, como es el caso de los reactores tipo UASB o los de biometanización para residuos sólidos (Muñoz y col., 2015).

1.1.3. Usos del biogás

Las aplicaciones del biogás son prácticamente las mismas que se le puede dar al gas natural, pues no existe diferencia a nivel molecular en el metano entre el biogás y el gas natural. Las aplicaciones de mayor uso son las siguientes (AEBIG, s.f.):

- Biocombustible. Los vehículos impulsados por gas natural presentan unas menores emisiones respecto a aquellos impulsados por gasolina o diésel. El biometano obtenido en procesos anaerobios puede emplearse como sustituto del gas natural previa purificación. De esta forma, la movilidad con biometano es sostenible respecto a la movilidad tradicional.
- Síntesis o biosíntesis. El biometano puede sustituir al metano del gas natural en los procesos industriales, así como ser la materia prima para nuevos procesos.

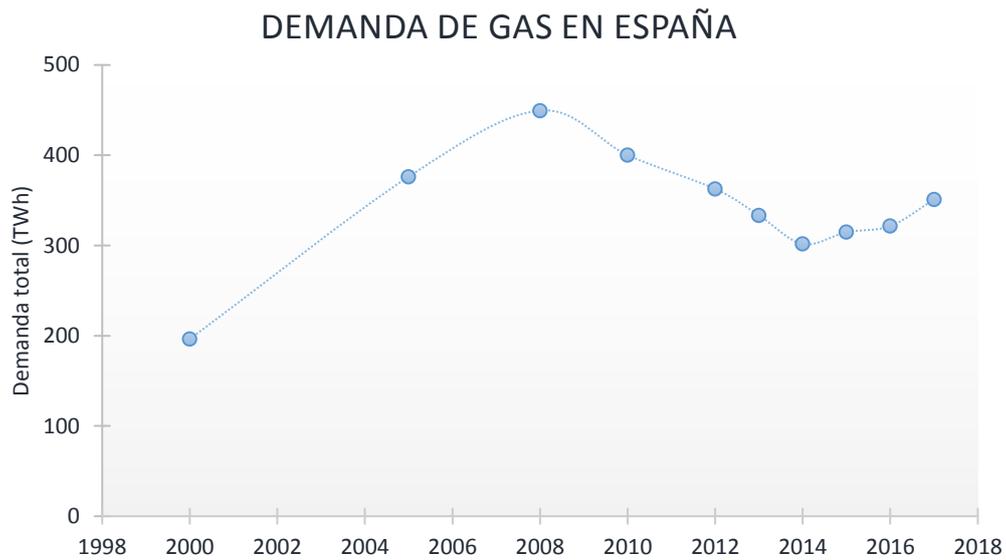


Figura 1.3 Demanda de gas en España (SEDIGAS, 2017)

Debido a esta demanda creciente de gas, el biogás se ha postulado como una alternativa gracias a su sostenibilidad, ya que se estima que inyectar un 20% de biometano en el sistema de distribución reduciría las emisiones en movilidad en un 36% (SEDIGAS, 2017).

La inyección de biometano a la red debe cumplir unos estándares de calidad mínimos, recogidos en la legislación española (BOE, 2018). A continuación, se recogen estos estándares.

PROPIEDAD	MÍNIMO	MÁXIMO
CH ₄ (mol %)	90	
CO ₂ (mol %)		2
H ₂ O (punto rocío °C)		- 8
O ₂ (mol %)		0.3/1*
H ₂ (mol %)		5
CO (mol %)		2
NH ₃ (mg/m ³)		3
Compuestos halogenados (Cl ⁻ /F ⁻) (mg/m ³)		1 / 10
Siloxanos (mg/m ³)		10
Mercurio (µg/m ³)		1
Benceno, tolueno, xileno (BTX) (mg/m ³)		500
Microorganismos	Técnicamente puro	
Polvo/partículas	Técnicamente puro	

Tabla expresada en las siguientes condiciones de referencia: [0 °C, V(0 °C, 1,01325 bar)]

** Los valores son: 0.3 mol % para redes de transporte y 1 mol % para redes de distribución*

Tabla 1.2 Especificaciones de calidad del gas procedente de fuentes no convencionales introducido en el sistema gasista (BOE, 2018)

Debido a estas restricciones legales es necesario acondicionar el biogás a un biometano apto para la inyección en red.

1.2. Tecnologías de Acondicionamiento

Se puede realizar una clasificación de las tecnologías de acondicionamiento en función del método de eliminación. Las tecnologías fisicoquímicas se basan en principios físicos y reacciones químicas (fenómenos de adsorción, absorción, membranas...). Las tecnologías biológicas se ayudan de fenómenos físicos para la separación de los contaminantes del biometano, sometiendo después a estos contaminantes a una degradación biológica. El principal objetivo del acondicionamiento es la eliminación del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno debido a su alta concentración y su poder corrosivo respectivamente.

1.2.1. Fisicoquímicas

Las tecnologías más habituales para la eliminación del CO₂ son:

- **Absorción con agua a presión.** Se basa en la mayor afinidad del CO₂ a solubilizar en agua respecto al CH₄ a presiones de 6-10 bares. Esta tecnología es una de las más extendidas y maduras. Esta tecnología libera el CO₂ a la atmósfera, implicando unos

costes medioambientales asociados al efecto invernadero de este (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

- **Lavado con disolvente orgánico.** Es similar a la absorción con agua a presión, sustituyendo el agua por un disolvente con mayor afinidad como puede ser el polietilenglicol. Esta tecnología emplea equipos más reducidos, pero usualmente llevan un pretratamiento de eliminación de H₂S para evitar el deterioro del disolvente (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).
- **Lavado químico con absorbente reactivo.** Mismo principio que los anteriores, salvo por el empleo de disoluciones de aminas o disoluciones básicas como solventes. La utilización de estos reactivos permite una tecnología más sencilla (Abdeen y col., 2016; Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).
- **PSA (*Pressure swing adsorption*).** Se basa en la adsorción selectiva del CO₂ frente al CH₄ sobre un lecho adsorbente como alúmina, carbón activo o zeolitas. El H₂S y los siloxanos se adsorben de forma irreversible, por lo que suelen eliminarse previamente al PSA (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).
- **Membranas semipermeables.** Se basan en la capacidad de ciertos gases de permear a través de la membrana, de tal forma que el CH₄ y el N₂ quedan retenidos, dejando pasar CO₂ (con una relación de selectividad CO₂/CH₄ de 1000/1), O₂, H₂O y H₂S (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).
- **Separación criogénica.** Aprovecha los distintos puntos de licuefacción de los gases para así destilarlos y obtener finalmente biometano (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

Las tecnologías más habituales para la eliminación del H₂S son:

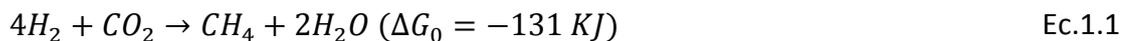
- **Precipitación in situ.** Consiste en la adición de iones de hierro durante la digestión, de tal forma que estos reaccionen con los iones sulfuro y se forme fluoruro de hierro y azufre. De esta forma se controla la concentración de H₂S en el biogás (Abatzoglou y col., 2009; Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).
- **Adsorción.** El biogás pasa a través de un lecho adsorbente (carbón activo, ZnO, Fe(OH)₃, Fe₂O₃). Este lecho se regenerará periódicamente para ser reutilizado (Abatzoglou y col., 2009; Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).
- **Membranas semipermeables.** Se basa en la permeabilidad selectiva de la membrana al H₂S frente al CH₄ (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).
- **Absorción.** Se pone en contacto el biogás con una corriente de agua o de un disolvente orgánico, de tal forma que se transfiere el H₂S a la fase líquida. También pueden emplearse compuestos químicos en disolución que transformen el sulfuro de hidrógeno en azufre elemental o sulfuros metálicos (Abatzoglou y col., 2009; Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

1.2.2. Biológicas

Las tecnologías más habituales para la eliminación del CO₂ son:

- **Eliminación quimioautótrofa.** Esta eliminación biológica emplea microorganismos hidrogenotróficos para producir metano a partir del dióxido de carbono. Estos

microorganismos emplean el CO₂ como fuente de carbono y aceptor de electrones e H₂ como dador de electrones, siguiendo la siguiente ecuación.



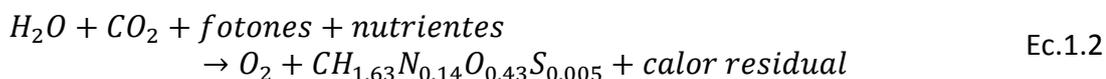
Esta bioconversión debe realizarse con un suplemento de H₂ externo. De esta forma una corriente de biogás no solo puede ser acondicionada, sino que además aumenta la cantidad de biometano. Esto es posible gracias a los microorganismos pertenecientes al dominio de las Archeas. Estos metanógenos autotróficos suele presentar una operación optima a valores de pH de 6.5-8 tanto en condiciones termófilas como mesófilas. En condiciones termófilas, las cinéticas son superiores, pero es en condiciones mesófilas donde obtienen una mayor conversión del CO₂ (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

Existen dos formas de operar, inyectar el H₂ en una etapa posterior al digester anaerobio o bien inyectarlo directamente en el reactor.

La mayor parte de los estudios de esta tecnología se han realizado en condiciones de laboratorio con diferentes configuraciones de reactores. En estos estudios se ha visto como es la transferencia del H₂ de la fase gas a la fase líquida la etapa limitante de la reacción, por lo que ha de operarse a altos tiempos de residencia de gas para favorecer esta transferencia (Muñoz y col., 2015).

Por otro lado, existen pocos estudios sobre inyección directa en el digester anaerobio. Sin embargo, estos reportan que, aparte de la no necesidad de instalación de otro equipo para el acondicionamiento, existen múltiples ventajas: da robustez al sistema ante incrementos de carga, no reduce la actividad enzimática y aumenta la actividad microbiana. Sin embargo, este tipo de reactores no está diseñado para optimizar la transferencia gas-líquido, lo que limita esta eliminación de CO₂. Esta necesidad de H₂ provoca una pérdida de eficiencia energética, pues ha de ser producido in situ, y, además, la presencia de H₂ genera una necesidad de mayor seguridad por ser un gas extremadamente inflamable (Rodero y col., 2018a).

- **Eliminación fotosintética.** Es la bioconversión del CO₂ presente en el biogás en biomasa algal usando la luz solar como fuente de energía. Este tipo de reacciones son llevadas a cabo por microorganismos eucariotas fotosintéticos y cianobacterias, comúnmente llamados microalgas. La reacción que rige este proceso es la siguiente.



Para poder realizar la eliminación de los contaminantes primero es necesario transferirlos del gas al caldo de cultivo donde los microorganismos están presentes. Por esto, este tipo de tecnología necesita de dos equipos interconectados: un fotobiorreactor y una columna de absorción. En la columna de absorción se produce la transferencia del CO₂, retornando la fase líquida el fotobiorreactor. Es entonces cuando los microorganismos eliminan el CO₂ bioconvirtiéndolo en productos.

En esta reacción son necesarios 1.8 g de dióxido de carbono para producir 1 g de biomasa. Son muchas las especies de microalgas capaces de realizar esta bioconversión. Sin embargo, se emplea *Chlorella*, *Arthrospira* y *Spirulina*, especies con gran tolerancia a las altas concentraciones de CO₂ y elevado pH. La presencia de sulfuro de hidrógeno puede inhibir el crecimiento algal, reportando este fenómeno a

concentraciones superiores a 100 ppmv. Este efecto inhibitorio es contrarrestado con las relaciones simbióticas existentes entre las microalgas y las bacterias capaces de oxidar el H₂S. Estas bacterias transforman el H₂S en sulfatos, previniendo cualquier inhibición, mediante el uso del O₂ producido por la fotosíntesis algal (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

La eliminación de CO₂ dependerá de las condiciones de temperatura, pH, intensidad de luz y concentración de O₂. Las microalgas presentan rangos de temperatura óptimos en el rango 15-25°C, aunque algunas especies presentan su óptimo a 30-35°C como *Chlorella*. El pH óptimo de crecimiento de las microalgas es de 7-8, aunque el rango óptimo para maximizar la transferencia de CO₂ es de 9-10 (rango óptimo de crecimiento de cianobacterias) (Muñoz y col., 2015).

Para llevar a cabo estos procesos pueden emplearse tanto fotobiorreactores abiertos como cerrados. Los fotobiorreactores abiertos presentan un coste de construcción y operación menor que los fotobiorreactores cerrados, que cuentan con una mejor eficiencia de utilización de la luz. La mayor parte de los estudios se han realizado en condiciones ambientales, empleando columnas de burbujeo y fotobiorreactores abiertos. La configuración más común se basa en una columna de absorción de biogás interconectada al fotobiorreactor mediante una recirculación del caldo de cultivo, y en el empleo de agua residual o digestato como fuente de nutrientes para el crecimiento algal (Figura 1.3) (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

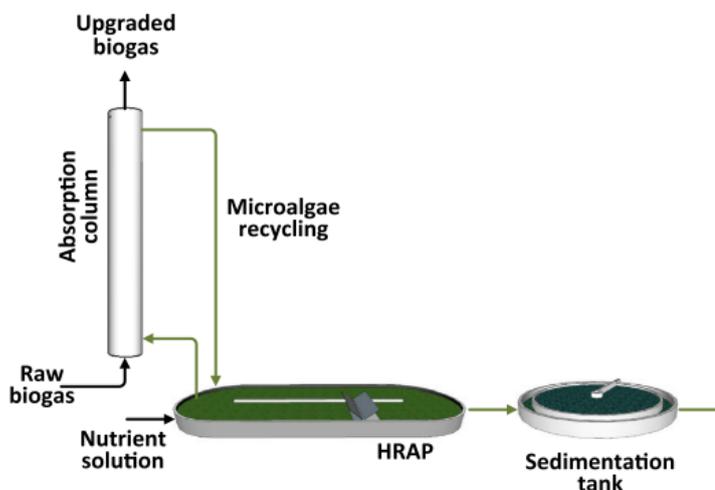


Figura 1.3 Sistema biológico de acondicionamiento de biogás con cultivo de microalgas (Muñoz y col., 2015)

Una de las limitaciones de este tipo de tecnología es la contaminación del biometano con O₂ o N₂. El contacto en la columna de absorción del caldo de cultivo del fotobiorreactor que presenta altas concentraciones de O₂ y N₂ disueltos (en torno a 10 mg/L para el O₂ y en equilibrio con el aire para el N₂) con un gas sin presencia de estos gases provoca un fenómeno de desorción, contaminando el biometano resultante. La concentración de O₂ en el biometano puede alcanzar valores finales de 5-25%, siendo la del N₂ de 6-9%. La presencia de N₂ baja la calidad del biometano, pero la presencia de O₂, en concentraciones elevadas genera problemas de seguridad debido a que forma un gas explosivo (Muñoz y col., 2015).

Otra de las limitaciones de este tipo de tecnología viene derivada del sedimentador y del tipo de microorganismo presente en el sistema. La presencia de biomasa con una baja sedimentabilidad producirá una baja productividad de biomasa, provocando una

mayor tasa de desorción de CO₂ que de eliminación biológica (Franco-Morgado y col., 2018).

El presente trabajo se centra en minimizar la presencia de O₂ y N₂ en el biometano.

- **Eliminación por desorción in situ.**

Debido a la mayor solubilidad del CO₂ en el agua, en el licor mezcla de un reactor anaerobio existe una gran cantidad de dióxido de carbono en forma de bicarbonatos. Lo que esta tecnología propone es llevar este licor mezcla con los gases disueltos a un equipo externo de desorción. Este equipo insufla aire en contracorriente, provocando la desorción de los gases disueltos. Cuanto mayor sea el flujo de aire insuflado, mayor será la desorción de los gases y, por tanto, menores concentraciones de CO₂ y H₂S se tendrá en el biometano. Sin embargo, y aunque el metano es poco soluble en el agua, a mayor flujo de aire mayor será el metano desorbido y mayores serán las pérdidas. Para evitar las pérdidas de metano, se puede aumentar el tiempo de residencia. Esto garantiza una buena desorción de CO₂, pero aumenta la disolución de N₂ presente en el aire (Muñoz y col., 2015).

Las tecnologías más habituales para la eliminación del H₂S son:

- **Biofiltración.**

Consiste en la oxidación biológica del H₂S por parte de bacterias litoautotróficas. Existen múltiples opciones de eliminación según la reacción que se dé (Muñoz y col., 2015).:

H₂S como donador de electrones y el CO₂ como fuente de carbono. El CO₂ eliminado por este procedimiento es despreciable respecto a la eliminación del H₂S, debido a la alta concentración de CO₂.

Oxidación de H₂S con O₂ como aceptor final de electrones, que libera la energía necesaria para que las bacterias crezcan, según las ecuaciones 1.3 y 1.4.

Oxidación de H₂S con nitratos y nitritos como aceptores de electrones según las ecuaciones 1.5 y 1.6, de tal forma que se evita emplear oxígeno, reduciendo la contaminación del biometano con este.



Estos procesos se llevan a cabo en biofiltros. Estos equipos consisten en una torre de relleno cubiertos de una biopelícula que es regada con agua con nutrientes en disolución. De esta forma se alimenta a los microorganismos y se mejora la transferencia gas-líquido (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

- **Eliminación in situ microaerobia.**

La eliminación de sulfuro de hidrógeno in situ se da en el espacio de cabezas de los reactores anaerobios en condiciones limitantes de oxígeno. En estas condiciones se produce azufre elemental según la ecuación Ec. 1.3. Este espacio de cabezas funciona como una unidad de reducción de H₂S. Las bacterias oxidantes de sulfuro se encuentran en este espacio, adheridas a las paredes y el techo del reactor ante la falta

de soporte, donde crecen especies microaerófilas como *Acidithiobacillus* sp., *Arcobacter* sp. o *Sulfuricurvum* sp. entre otras. Para esta tecnología, es necesario un control del flujo de O₂ con el objetivo de minimizar su presencia en el biogás. De este modo se puede bajar la concentración final en el biogás de 1-1.8% hasta 0.3-0.5%, concentraciones por debajo del límite para poder inyectar a red (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

- **Eliminación basada en microalgas.**

La eliminación del H₂S mediante microalgas se basa en el principio de simbiosis existente entre microalgas y bacterias. Gracias a esta simbiosis, el O₂ producido por las microalgas durante la eliminación del CO₂ en la fotosíntesis es empleado por las bacterias oxidantes de sulfuro. Gracias a la alta concentración de oxígeno alcanzado por la actividad de las microalgas, la alta solubilidad del H₂S y la alta velocidad de las cinéticas permite la transformación del sulfuro de hidrógeno a sulfatos. De forma paralela a la eliminación del H₂S, también se da la eliminación de CO₂, siendo el proceso de eliminación limitante de cara al acondicionamiento del biogás (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

1.3. Membranas

1.3.1. Tipos de membrana y funcionamiento

Una membrana se define como una barrera semipermeable que previene el contacto entre dos fases pero que permite el paso preferencial de ciertas sustancias a través de ella. Las membranas pueden clasificarse en dos grupos, membranas sólidas y membranas líquidas (Purkait y col., 2018).

- **Membranas sólidas.**

Siguiendo las diferencias en la morfología, las membranas sólidas pueden clasificarse como simétricas o **isotrópicas** y en asimétricas o **anisotrópicas**. Estas a su vez pueden dividirse según la siguiente clasificación.

- Membranas simétricas **porosas**. Estas membranas presentan una estructura rígida y hueca con multitud de poros distribuidos a lo largo de la membrana. Estas membranas separan según el tamaño, distinguiendo aquello mayor del tamaño del poro de lo que es de menor tamaño, como por ejemplo la ultrafiltración o la nanofiltración.
- Membranas simétricas **no porosas** o **densas**. Estas membranas separan por fenómenos de transporte a través de ella empleando como fuerza motriz gradientes de presión, concentración o potencial eléctrico.
- Membranas simétricas **eléctricamente cargadas**. En estas membranas la separación se debe a la carga y la concentración de los iones en disolución, como es el caso de la electrodiálisis. Estas membranas pueden ser tanto porosas como densas, aunque comúnmente son microporosas, donde en las paredes del poro se encuentran iones fijos cargados positiva o negativamente.

- Membranas asimétricas **anisotrópicas**. Este tipo de membranas están formadas por una primera capa densa de espesor variable (0.1-0.5 mm) y una subcapa porosa que hace de soporte. Ambas capas pueden hacerse por separado o en una única operación.
 - Membranas asimétricas **compuestas**. Cada capa de esta membrana está formada por diferentes compuestos, siendo la primera aquella que determina las propiedades de separación. El resto de las capas cumplen una función estructural.
- **Membranas líquidas.**

Una membrana líquida es una membrana formada por una fina capa de una sustancia líquida. Debido a que los gases tienen una mayor difusividad en los líquidos que en los gases, las membranas líquidas presentan mayor permeabilidad que las membranas sólidas. Estas membranas pueden encontrarse sobre un soporte o sin soporte.

- Membranas líquidas soportadas o **inmovilizadas**. En este tipo de sistemas encontramos una estructura con microporos sobre los que se fija la fase líquida de la membrana. De este modo, los microporos dan la resistencia necesaria para soportar las condiciones de operación, mientras que los poros con la membrana líquida dan la capacidad de separación selectiva. Este tipo de membranas han demostrado gran selectividad en la separación de pares de gases industriales, como CO₂/CH₄, CO₂/N₂ o SO₂/CH₄ (Sasikumar y col., 2018)
- Membranas líquidas no soportadas o **en emulsión**. En este caso, la membrana líquida se encuentra estabilizada por un surfactante, formando una mezcla en emulsión.

1.3.2. Aplicaciones

- **Reactores biológicos de membranas.**

Este tipo de reactores biológicos se emplea en sistemas de depuración de agua sin necesidad de un decantador secundario. De esta forma, la etapa de tratamiento y de separación se da en el reactor biológico. Algunas de las ventajas de este sistema respecto del tratamiento convencional es menor requerimiento de espacio, mayor edad de fango, retención de toda la biomasa o el desarrollo de microorganismos de crecimiento más lento, entre otras (Pearce, 2008; Singh y col., 2016).

- **Desalación.**

Una de las aplicaciones más extendidas de las membranas es la desalación de agua para obtener agua potable. Esto se consigue a través de una ósmosis inversa. La ósmosis inversa es un proceso por el cual se elimina todos los sólidos suspendidos y virtualmente todas las sustancias en disolución. Así, se obtiene un agua virtualmente pura no apta para consumo y un concentrado de salmuera. Esta agua no apta ha de ser mezclada con algo de agua salada para poder ser apta (Bazhenov y col., 2018; Singh y col., 2016).

- **Purificación de biogás.**

Otra de las aplicaciones tecnológicas de las membranas es la purificación de biogás. Esta tecnología permite obtener biometano de concentraciones del orden de 96-98 %, permitiendo concentraciones a la salida de CO₂ y H₂S de 1-3 % y <0.05 % respectivamente (Muñoz y col., 2015; Rodero y col., 2018a).

- **Procesos de separación en industria.**

Debido a la gran variedad de membranas, es posible utilizarlas en múltiples procesos industriales que necesiten de una etapa de separación. Es el caso, por ejemplo, de la producción de proteínas en la industria alimentaria. La utilización de membranas en esta industria permite la separación y concentración de proteínas, siendo un proceso más sencillo que otras operaciones de separación (Issaoui y col., 2019).

1.3.3. Membranas líquido-gas

Las membranas de dos fases están diseñadas para procesos de separación o de reacción química, actuando la membrana como interfase de esas dos fases. Mientras que las membranas tienen el objetivo de transferir materia, las membranas de dos fases se emplean como interfase entre, generalmente, una fase gas y otra líquida, permitiendo un contacto eficiente entre ambas fases, pero sin llegar a mezclarse (Bazhenov y col., 2018; Nagy, 2019).

Esto es posible gracias a la gran superficie contenida en la membrana, empleando normalmente membranas porosas que proporcionan una alta transferencia de materia. Una membrana porosa hidrofóbica evita la entrada de líquido en los poros, estando su espacio completamente lleno de gas. De este modo, se considera que el área de contacto es el área de poros (Bazhenov y col., 2018; Nagy, 2019).

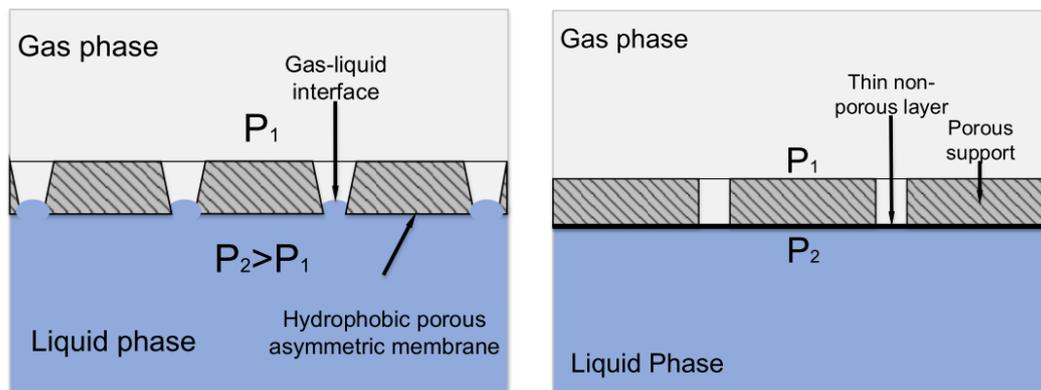


Figura 1.4 Principio de transferencia de masa en membranas, de izquierda a derecha, porosa hidrofóbica asimétrica y compuesta asimétrica con fina capa no porosa (Bazhenov y col., 2018)

El parámetro que define la transferencia de materia es la diferencia de presión entre la fase gas y la líquida. La fase líquida debe tener una presión igual o superior a la de la fase gas para evitar la formación de burbujas en el lado del líquido y por ende la mezcla de fases. Del mismo modo, la presión no puede ser muy superior, pues el líquido llenaría por completo el poro, reduciendo la transferencia (un 5% menos de poros llenos de líquido suponen un descenso del 20% en la transferencia de materia) (Bazhenov y col., 2018).

Una forma de poder aumentar la presión del líquido sin preocuparse del llenado del poro es emplear membranas con una fina capa no porosa. De este modo aumenta el rango de

presiones de operación, aunque habrá que escoger una membrana con alta permeabilidad para minimizar el aumento de resistencia a la transferencia de materia (Bazhenov y col., 2018).

Estas membranas son capaces de realizar tanto absorción como desorción en las regiones de contacto gas-líquido, manteniendo una superficie constante. La gran capacidad de transporte de estos equipos se debe a la gran superficie que albergan por unidad de volumen (del orden de 10.000 m²/m³), permitiendo utilizar equipos muy compactos (Bazhenov y col., 2018).

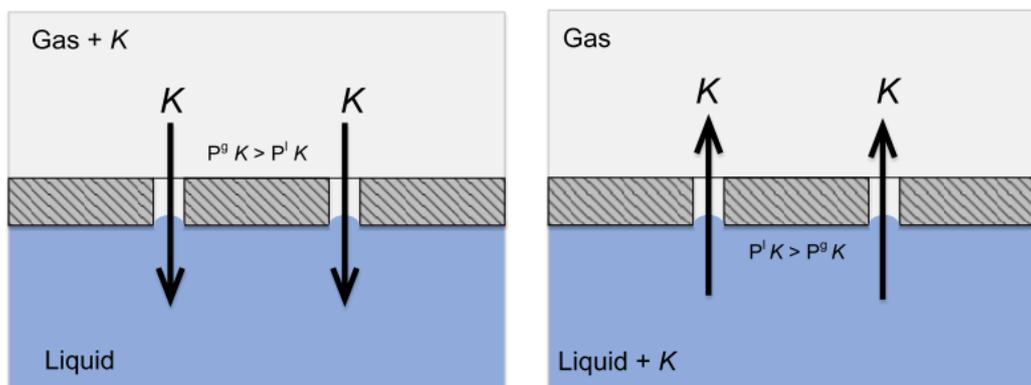


Figura 1.5 De izquierda a derecha, absorción de un compuesto desde la fase gaseosa y desorción de un compuesto desde la fase líquida (Bazhenov y col., 2018)

Otra de las ventajas de estos equipos es que al no haber mezcla entre las fases no es necesario separarlas, así como la no formación de espumas, pudiendo controlar los flujos de gas y líquido de forma independiente.

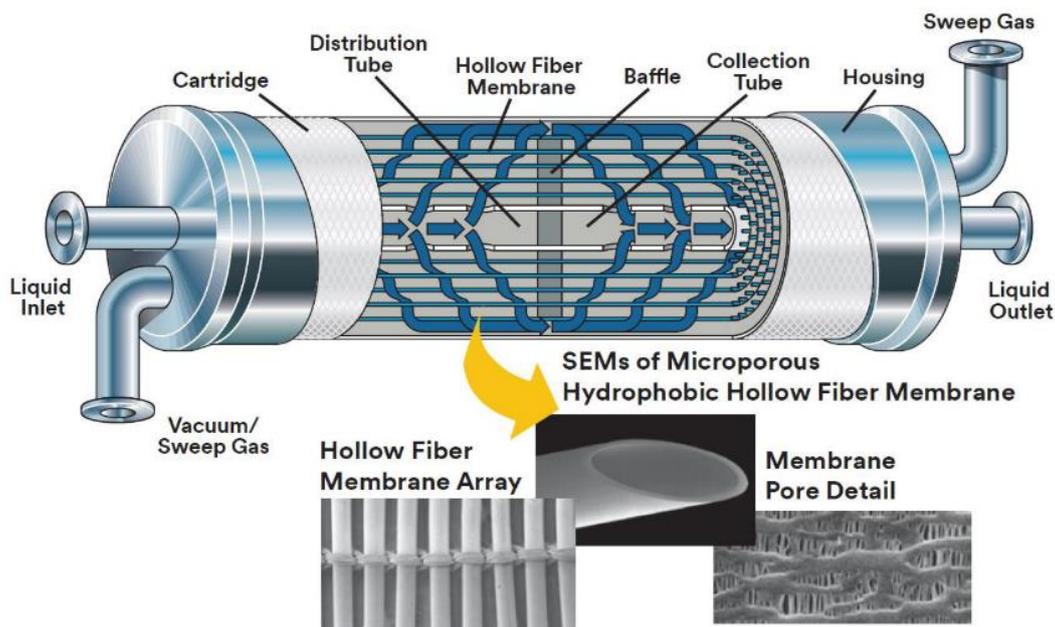


Figura 1.6 Diseño de una membrana de dos fases de fibra hueca (Bazhenov y col., 2018)

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es estudiar la mejora de un sistema de acondicionamiento fotosintético de biogás empleando membranas líquido-gas, minimizando la concentración de oxígeno presente en el biometano final obtenido.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Evaluar la eficacia de desoxigenación de dos configuraciones membranas líquido-gas.
- Evaluar la influencia de la presión de succión en la membrana sobre el oxígeno en el biometano.
- Evaluar el rendimiento de la membrana implementada en el sistema de acondicionamiento fotosintético de biogás.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

El experimento realizado constó de 3 fases:

- 1- Estabilización del biorreactor. Durante esta etapa se operó el reactor en estado estacionario para tener una referencia del funcionamiento normal del sistema.
- 2- Ensayos de desorción de oxígeno disuelto. Esta etapa sirvió para evaluar la capacidad de eliminación de oxígeno disuelto de dos configuraciones diferentes de membranas.
- 3- Funcionamiento en continuo de la membrana. En esta etapa se instaló la membrana seleccionada en la etapa 2 en el fotobiorreactor.

3.1. Estabilización del biorreactor

3.1.1. Montaje experimental

El experimento se realizó íntegramente en el interior del laboratorio, pudiendo controlar las condiciones de éste. El montaje experimental constaba de dos elementos principales, el fotobiorreactor y la columna de absorción.

El fotobiorreactor tipo HRAP (high-rate algal pond), de 180 L y 1.2 m² de superficie, contiene un caldo de cultivo de microalgas alimentadas en continuo con medio mineral. Además, se añadió agua destilada de forma continua para compensar la evaporación del sistema. El fotobiorreactor se encontraba en agitación constante mediante una rueda de paletas y presentaba un sistema de iluminación LED para simular la luz solar con seis paneles de LEDs de alta intensidad (Phillips SA, España). A la salida del fotobiorreactor se encontraba un sedimentador de 8 L, al cual llegaba el caldo del fotobiorreactor por rebose. El sobrenadante del sedimentador era alimentado a la columna de absorción mediante bombeo.

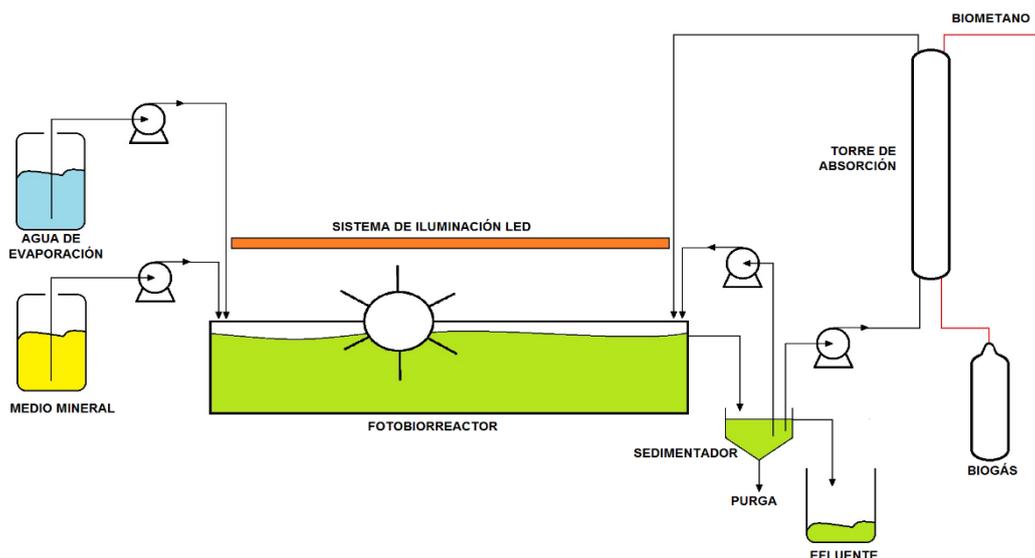


Figura 3.1 Esquema del montaje experimental

La columna de absorción, con un volumen de 2.5 L, 1.65 m de altura y 4.4 cm de diámetro, tenía dos entradas en su parte inferior correspondientes a la alimentación de líquido y de gas. La alimentación gas consistía en un biogás sintético de composición CH₄=70%, CO₂=29.5%, H₂S=0.5% (Abello Linde, España). En la parte superior de la columna, el líquido era recirculado al fotobiorreactor, mientras que el gas ascendía y era expulsado al exterior.

3.1.2. Condiciones de operación

El sistema operó en ciclos de luz-oscuridad de 12 horas. La intensidad de luz incidente fue de 1400 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$. Durante el periodo de luz, el fotobiorreactor recibía medio mineral, agua de evaporación y biogás. El medio mineral presentaba una composición de 1500 mg/L de carbono inorgánico y 500 mg/L de nitrógeno total (Tabla 3.1), y fue alimentado con un flujo de 3.2 L/d. El volumen aportado de agua de evaporación era el necesario para obtener un volumen de efluente igual al de medio mineral alimentado, es decir, 3.2 L/d. El caudal de líquido (L) a través de la columna era de 30 mL/min, y el flujo de biogás (G) de 60 mL/min, resultando en una relación L/G en la columna de 0.5.

COMPUESTO	UNIDADES	CONCETRACIÓN
NaHCO ₃	g/L	7.5
Na ₂ CO ₃	g/L	3.7
K ₂ HPO ₄	mg/L	580.7
NH ₄ Cl	mg/L	1910.2
CaCl ₂ · 2H ₂ O	mg/L	20
FeSO ₄ · 7H ₂ O	mg/L	5
MgSO ₄ · 7H ₂ O	g/L	0.1
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	mg/L	5
MnCl ₂ · 4H ₂ O	mg/L	10
H ₃ BO ₃	mg/L	50
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	mg/L	5
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	mg/L	5
CuSO ₄ · 5H ₂ O	mg/L	0.025
FeSO ₄ · 7H ₂ O	mg/L	3.5
EDTA · 2Na · 2H ₂ O	mg/L	5.1

Tabla 3.1 Composición del medio mineral empleado en el experimento

Durante el periodo de oscuridad, tanto el flujo de biogás como el de medio mineral estuvieron apagados, por lo que solo se mantenía el caudal de líquido a la columna y el agua destilada para evaporación.

La productividad de biomasa algal fijada fue de 16.9 g/d (14.1 g/d·m²). La forma de controlar esta productividad es a través de la purga, ya que, sabiendo la concentración de biomasa en el sedimentador, se puede purgar la biomasa requerida en un volumen determinado.

Durante esta etapa se realizan una serie de análisis para monitorear los parámetros de la Tabla 3.2.

PARÁMETROS	FRECUENCIA
pH	Diario
Temperatura del fotobiorreactor	Diario
Temperatura ambiente	Diario
Oxígeno disuelto del fotobiorreactor	Diario
Luz	Semanal
Composición del biogás	Bisemanal
Sólidos suspendidos totales (SST) en el fotobiorreactor y sedimentador	Bisemanal
Aniones (NO ₃ ⁻ ; NO ₂ ⁻ ; PO ₄ ⁻)	Bisemanal
Carbono Orgánico Total (TOC) Carbono Inorgánico (IC) Nitrógeno Total (TN) en el fotobiorreactor	Bisemanal

Tabla 3.2 parámetros analizados y frecuencia de cada uno

3.2. Ensayos de desorción de oxígeno en membrana

En este experimento se analizó la eficacia de dos tipos de membranas gas-líquido, una membrana plana y una tubular, para eliminar el oxígeno disuelto en un medio mineral. Para ello, el medio mineral se bombeó a través de uno de los lados de la membrana, haciéndose el vacío en el otro. Se colocaron dos oxímetros, uno a la entrada y otro a la salida de la membrana, con el objetivo de medir la eliminación de oxígeno en la membrana (Figura 3.2). Para este experimento se utilizó medio mineral del empleado para alimentar el fotobiorreactor, con una concentración de sales igual al doble de la empleada en el fotobiorreactor (Tabla 3.1).

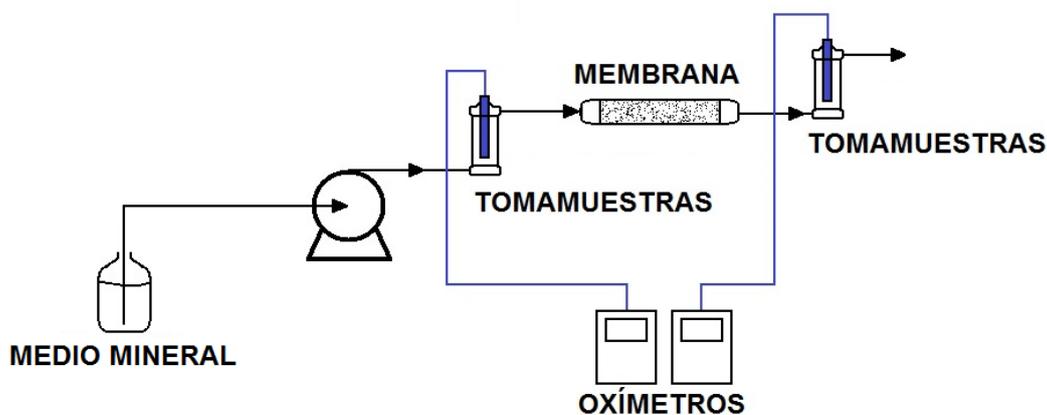


Figura 3.2 Esquema del ensayo de membranas

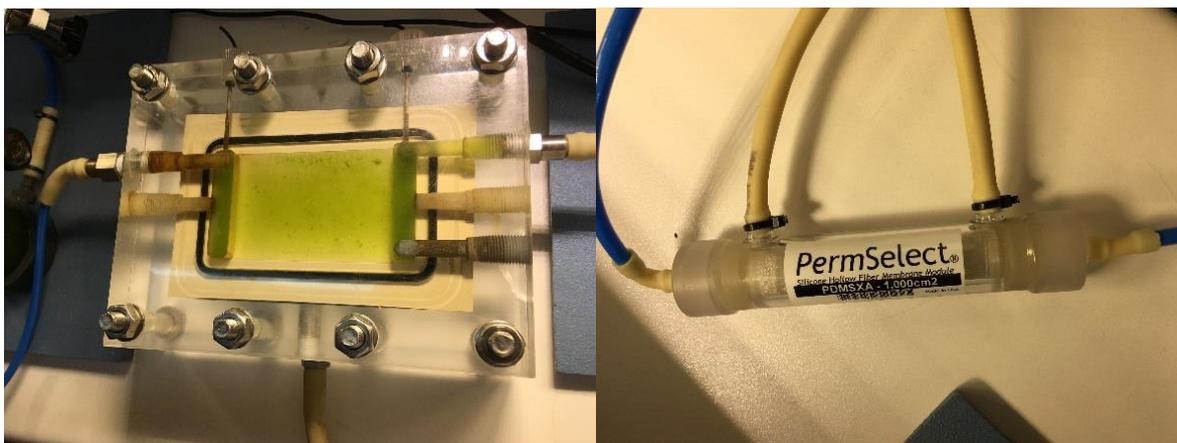


Figura 3.3 Membranas empleadas durante el experimento. De izquierda a derecha, membrana plana y membrana tubular de fibra hueca, ambas de polidimetilsiloxano (PDMS)

Los primeros test se realizaron con una membrana plana de polidimetilsiloxano con una superficie de 150 cm², proporcionada por el departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valladolid (Figura 3.3).

La segunda membrana que se probó fue una membrana tubular de fibra hueca de polidimetilsiloxano, de la marca comercial PermSelect®, con 1000 cm² de superficie, de 1280 fibras huecas de diámetro externo de 0.3 mm (PermSelect, s.f.) (Figura 3.3).

Para forzar la desorción a través de la membrana, se empleó una bomba de vacío BUCHI Vacuum Pump V-700, que estuvo operando a máxima succión, con una presión de vacío de 100 mbar.

3.3. Funcionamiento en continuo de la membrana en el fotobiorreactor

3.3.1. Operación

Una vez seleccionada la membrana óptima, se procedió a acoplar el montaje al fotobiorreactor, instalando la membrana después del sedimentador. Debido a la presencia de biomasa en el caldo de cultivo procedente del HRAP que pasaba a través de la membrana, existía riesgo de que ésta se obstruyera, impidiendo su buen funcionamiento. Por ello se instaló un sistema de floculación previo al sedimentador, aumentando así la eliminación de sólidos (Figura 3.4).

Este sistema de floculación constaba de una cámara de floculación con un sistema de agitación, una bomba de impulsión y un depósito de floculante. El floculante, Chemifloc CV-300, era preparado en concentración de 4 g/L, y era añadido a la cámara en la dosis mínima (0.48 L/d).

Una vez realizada la floculación, el caldo llegaba al sedimentador, donde se separaba la biomasa del caldo de cultivo. El sobrenadante era entonces impulsado a través de la membrana hasta la columna de absorción. Tanto la membrana como los recipientes de muestra que contenían las sondas de oxígeno se taparon con el objetivo de evitar la actividad fotosintética y la producción de O₂.

El resto de los parámetros de operación fueron los mismos que durante la fase de estabilización del sistema (Etapa 1).

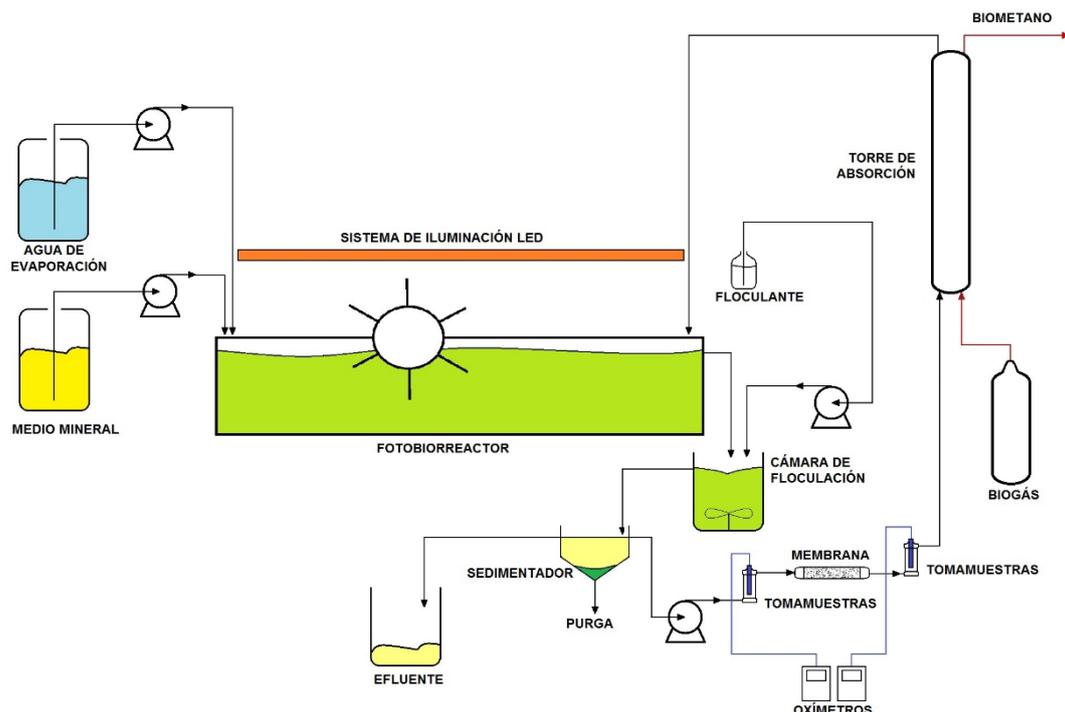


Figura 3.4 Montaje final con el sistema de desoxygenación previo a la columna de absorción

Durante esta etapa se monitorizaron los mismos parámetros que durante la estabilización del sistema, con el objetivo de comparar el funcionamiento del sistema con y sin membrana.

Durante esta etapa, la forma de controlar la productividad fue a través del flujo diario de caldo a través de la cámara de floculación. Conociendo la concentración y sabiendo la productividad objetivo, se sabía el caudal de caldo que debía pasar a través de la cámara. Posteriormente, la biomasa era retirada tanto de la cámara de floculación como del sedimentador.

3.3.2. Ensayos de presión

Manteniendo todas las condiciones de operación en los valores en los que se venía trabajando, se realizaron variaciones en la presión de vacío de la membrana. Se realizaron pruebas en tres situaciones, con presión de vacío de 100 mbar, con 300 mbar y con la bomba apagada. Durante estos ensayos, se monitoreó la tasa de desoxygenación de la membrana de forma continua durante 5 horas.

3.4. Métodos Analíticos

3.4.1. Monitorización

Temperatura y oxígeno disuelto del fotobiorreactor

Tanto la temperatura como la concentración de oxígeno disuelto en el caldo de cultivo se analizaron con un oxímetro, con sonda CelloX[®] 325 (WTW, Germany) y lectores, según disponibilidad, WTW Oxi 3310 y WTW Oxi 330i (WTW, Germany).

pH

El pH del fotobiorreactor se midió con un pHmetro CyberScan pH 510 (EUTECH Instrument, The Netherlands).

Temperatura ambiente

La lectura de la temperatura del laboratorio se realizaba con un termómetro de alcohol.

Luz visible

La intensidad de luz incidente se medía utilizando un LI-250^a Light Meter de LI-COR (Biosciences, Germany).

3.4.2. Procedimientos analíticos

Sólidos suspendidos totales (TSS)

Se analizaron SST de las muestras tomadas en el fotobiorreactor y de la biomasa sedimentada, siguiendo el método estandarizado 2540 de APHA, 2005.

Previo a todo análisis, se prepararon los filtros de fibra de vidrio de 0.7 µm. Se filtró a vacío 20 mL de agua tipo 1 tres veces. A continuación, se llevaron los filtros preparados a una estufa a 104°C para su secado. La estufa empleada en este caso es una estufa Memmert. Después de una hora en estufa, los filtros se llevaron a un desecador donde se enfriaron y almacenaron en sequedad hasta su uso.

Antes de filtrar, los filtros secos y fríos se pesaron en una báscula de precisión Sartorius MC1 Analytic AC 210S. Se añadió muestra en múltiplos de 5 mL hasta la saturación del filtro. Una vez filtrado, los filtros se estufaron a 104°C durante una hora. Posteriormente se depositaron los filtros en un desecador para enfriarse y, una vez fríos, poder pesarlos nuevamente.

Carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC), nitrógeno total (TN) solubles

Inicialmente, la muestra era filtrada, empleando para ello una jeringa de 25 mL, un portafiltros y filtros de fibra de vidrio de 0.7 µm. El filtrado obtenido era diluido en viales de vidrio de 50 mL de acuerdo a la concentración esperada. Esta dilución tenía como objetivo que la muestra a analizar presentase una concentración de analito entre 0 y 100 mg/L, rango de concentraciones de análisis del equipo empleado. La muestra se diluía al 3.33% (1 mL de muestra en un volumen total de 30 mL). Este procedimiento se realizó por duplicado.

Se preparaba también una muestra de control del agua ultrapura, la misma que se empleaba en las diluciones (muestra blanco), así como tres muestras de patrón de concentraciones conocidas (100 mg TOC/L, 100 mg IC/L, 100 mg TN/L).

Los viales fueron analizados en un equipo TOC-V CSH Total Organic Carbon Analyzer de Shimadzu acoplado con un TNM-1 Total Nitrogen Measuring Unit y un muestreador automático ASI-V.

Aniones

Para la preparación de la muestra, se filtró el caldo de cultivo a través de filtros de nylon de 0.22 µm (Filter-Lab). Dada la alta concentración de aniones en el caldo, la muestra era diluida en agua ultrapura con el objetivo de obtener valores de concentraciones en el rango de calibración del equipo. Esta dilución por lo general era del 6.67% (1 mL de muestra en un volumen total de 15 mL). Finalmente, las muestras se guardaban en viales de 1 mL a 4°C hasta su análisis.

Las concentraciones de aniones (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) se analizaron en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución formado por una bomba Waters 515 HPLC Pump y un detector de conductividad iónica Waters 432 equipado con una columna IC-Pak Anion HC (150 mm x 4.6 mm).

Composición del biogás

Las muestras de biogás obtenidas son analizadas en un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 GC-TCD (Palo Alto, USA) equipado con una columna CP-Molsieve 5A (15 m×0.53 mm×15 µm) y una CP-Pora BOND Q (25 m×0.53 mm×15 µm).

Este equipo reportó datos de CH₄, CO₂, N₂, H₂S y O₂ en valores de área y composición en %. Los análisis se realizaron por triplicado para cada una de las muestras.

3.5. Análisis Estadístico

Todos los resultados fueron tratados estadísticamente con el software Statgraphics.

Todos los resultados numéricos se han dado de la siguiente forma:

$$media \pm \text{intervalo de confianza}$$

A través del software Statgraphics se realizaron los análisis ANOVA para el estudio de los resultados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Monitorización

En este apartado se describen y discuten los valores medios de distintos parámetros, así como su representación de históricos a lo largo del tiempo, adjuntando la justificación de esos valores para el experimento realizado.

4.1.1. Temperatura

En la figura 4.1 se puede observar los datos recogidos referidos a la temperatura del caldo del fotobiorreactor y a la temperatura ambiente del laboratorio.

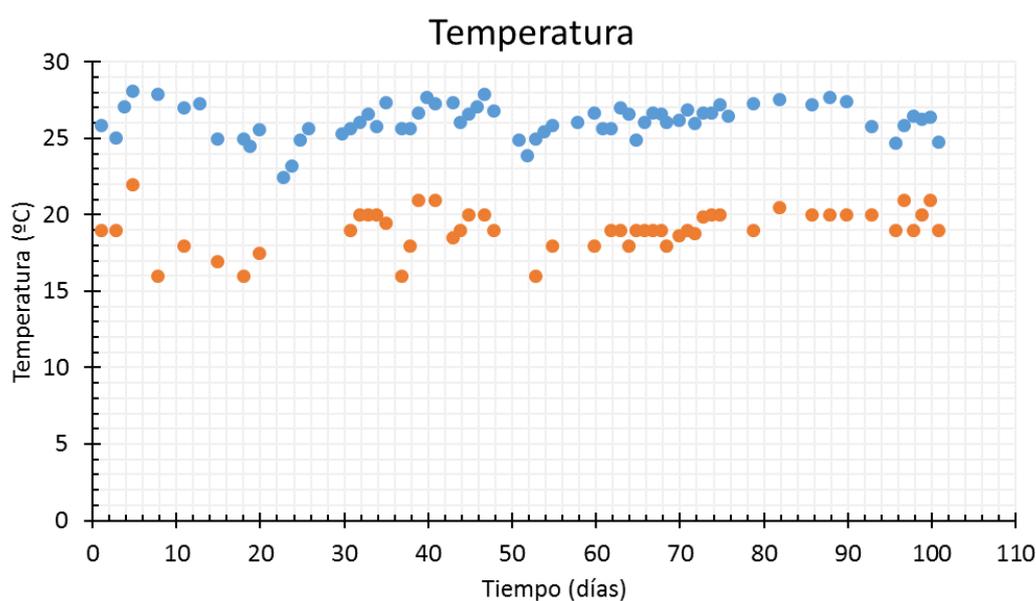


Figura 4.1 Datos históricos de temperatura en el caldo de fotobiorreactor (●) y temperatura ambiente (●)

Durante todo el experimento la temperatura media del fotobiorreactor fue de 26.2 ± 0.3 °C. Por otro lado, la temperatura del laboratorio fue de 19 ± 0 °C. Esta diferencia de temperaturas puede atribuirse al calor generado por el sistema de iluminación LED utilizado como fuente de energía para el crecimiento algal.

Esta temperatura del caldo de cultivo se mantuvo durante todo el experimento dentro del rango 15-30°C, rango de temperaturas reportado en bibliografía como óptimo de actividad de las microalgas (Rodero y col., 2018a).

4.1.2. pH

En la Figura 4.2 se puede observar los datos obtenidos referidos al pH del caldo de cultivo del fotobiorreactor.

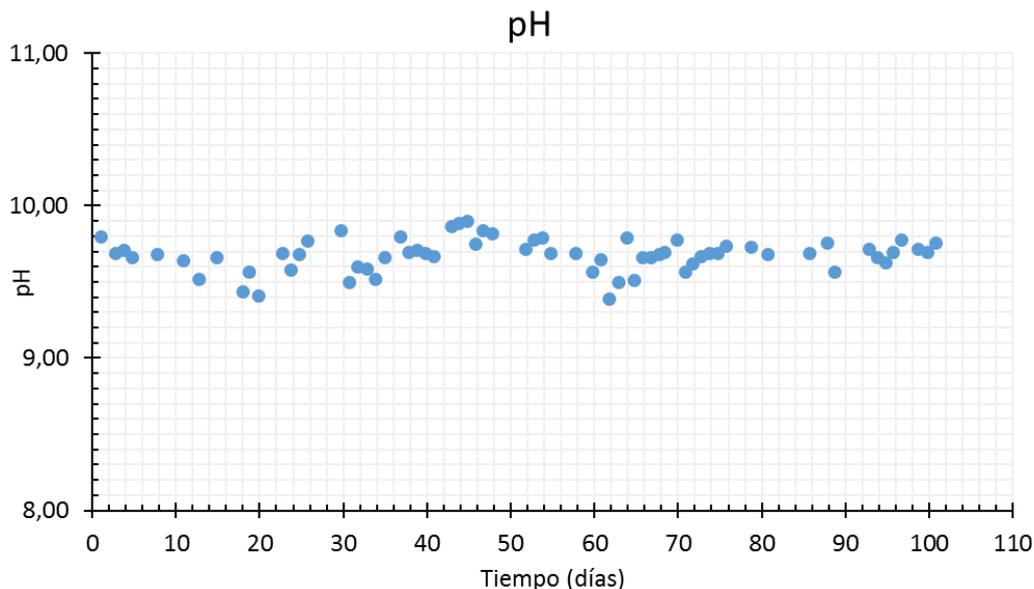


Figura 4.2 Datos históricos de pH de caldo de fotobiorreactor (●)

Durante todo el experimento, el pH se mantuvo con un valor medio de 9.68 ± 0.03 . A pesar del alto valor de pH del sistema, existen microorganismos extremófilos capaces de crecer en el rango de valores observado en nuestro sistema experimental. Tal y como se ha observado y reportado en bibliografía (Rodero y col., 2018a), el valor del pH debe estar en el rango 9-10 para mantener un alto gradiente de CO₂ y H₂S entre las fases líquida y gas en la columna de absorción, con el objetivo de maximizar el transporte a valores de relación líquido/gas bajos (que conlleven una baja desorción de O₂ y N₂).

4.1.3. Oxígeno disuelto

En la Figura 4.3 se pueden observar los datos obtenidos referidos al oxígeno disuelto en el caldo de cultivo del fotobiorreactor. La concentración de oxígeno disuelto del sistema fue de 13.14 ± 0.56 mg O₂/L, manteniéndose en valores superiores a 10 mg O₂/L durante todo el experimento, lo que indica una alta actividad fotosintética. Estos valores de oxígeno disuelto se mantuvieron por debajo de valores inhibitorios para las microalgas (< 25 mg O₂/L) (Rodero y col., 2018b), al tiempo que garantizaron una correcta oxidación del NH₄⁺ presente en medio de alimentación. Las dinámicas de oxígeno disuelto en el caldo de cultivo vienen marcadas por la producción de oxígeno por parte de las microalgas, el consumo por parte de microorganismos nitrificantes y el intercambio de oxígeno con la atmósfera al tratarse de sistemas abiertos.

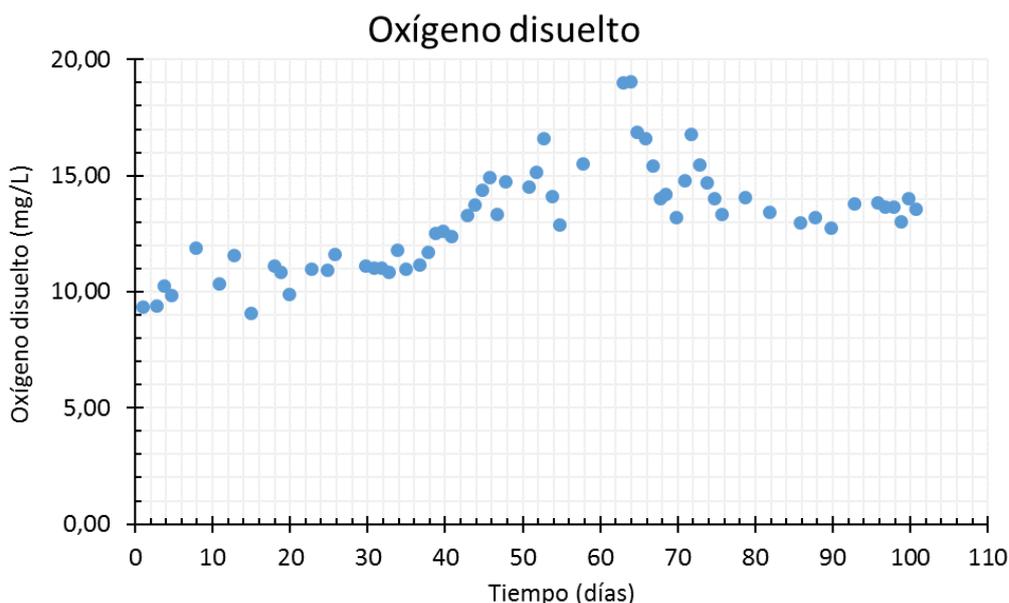


Figura 4.3 Datos históricos de oxígeno disuelto de caldo del fotobiorreactor (●)

4.1.4. Sólidos suspendidos totales

En la Figura 4.4 se representa el histórico de datos de sólidos suspendidos totales en el fotobiorreactor registrados.

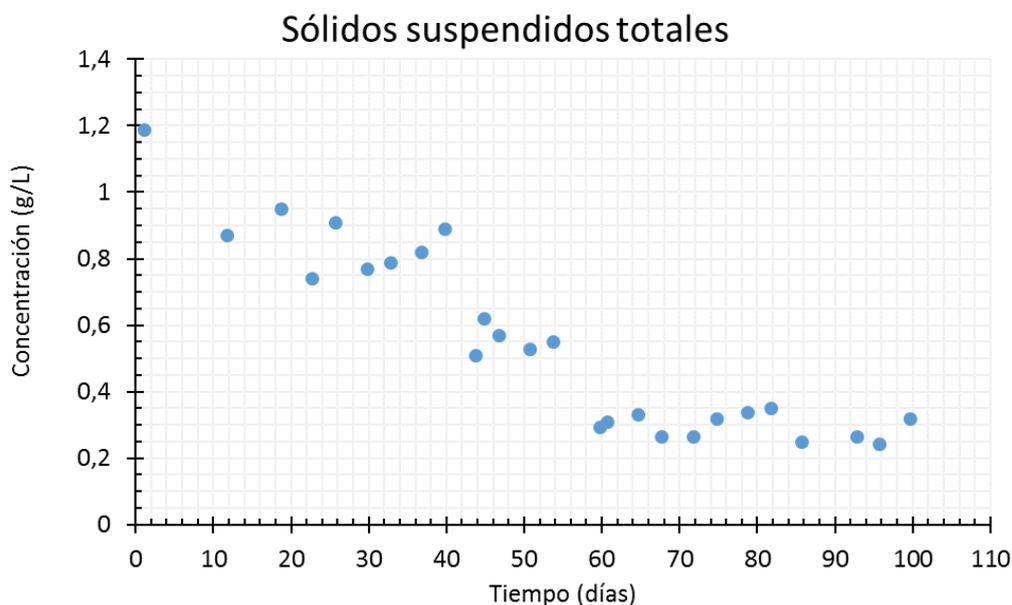


Figura 4.4 Sólidos suspendidos totales en el fotobiorreactor (●)

Durante todo el experimento hubo una tendencia de reducción de concentración de biomasa hasta alcanzar un valor estable de 0.30 ± 0.11 g/L. La disminución de la concentración de SST está directamente relacionada con la productividad, tal y como se demuestra en experimentos como el de Toledo-Cervantes y col., 2016, donde al aumentar la productividad mediante una mayor purga de biomasa en el sedimentador se redujo la concentración en el HRAP. La concentración de SST es asimilable a la concentración de microalgas y bacterias presentes en el fotobiorreactor, que determina la penetración de la luz en el caldo de cultivo.

4.1.5. Intensidad de luz incidente

En la Figura 4.5 se puede observar los datos históricos registrados de intensidad de luz incidente sobre la superficie del fotobiorreactor.

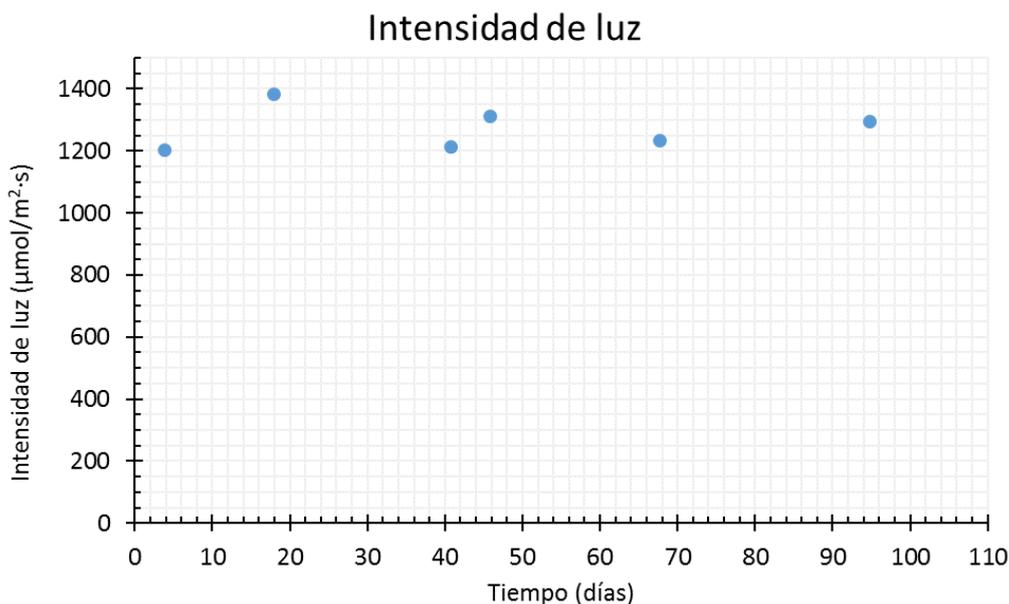


Figura 4.5 Datos históricos de luz incidente sobre la superficie del fotobiorreactor (●)

La intensidad de luz incidente fue de 1378 ± 128 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$. El uso de iluminación artificial LED garantizó una iluminación constante del sistema durante el periodo de experimentación. Estos valores de intensidad de luz son acordes a aquellos que pueden registrarse en verano, tal y como recogieron Posadas y col., 2017, con intensidades de 1427 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ recogidos en el mes de julio.

4.1.6. Carbono orgánico total, carbono inorgánico y nitrógeno total (TOC, IC, TN)

En la Figura 4.6 se puede observar el registro de valores históricos de TOC, IC y TN del sistema a lo largo del experimento íntegro.

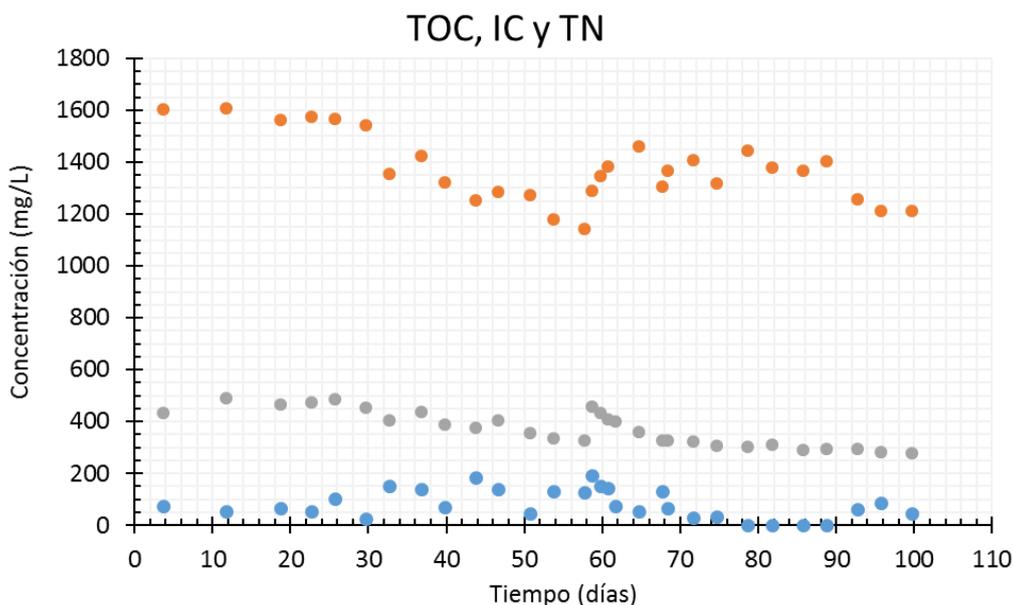


Figura 4.6 Datos históricos de concentración de TOC (●), IC (●) y TN (●) en el fotobiorreactor.

Los valores medios de los parámetros fueron 81 ± 21 mg/L para el TOC, 1374 ± 49 para el IC y 374 ± 25 para el TN. Por otro lado, las concentraciones medias del medio mineral alimentado al sistema fueron de 54 ± 16 , 1394 ± 30 y 504 ± 15 para el TOC, IC y TN respectivamente.

La concentración de TOC en el sistema aumentó respecto de la concentración en la alimentación en un 67%. Pese al aumento, esta baja concentración es un indicador de que las principales reacciones biológicas son de crecimiento autótrofo. El rango de concentraciones de TOC en las que fluctúa este tipo de sistemas va desde 16 mg/L a 523 mg/L (Marín y col., 2018).

La concentración de IC se mantuvo invariable entre la alimentación y el caldo de cultivo. Se ha demostrado que concentraciones de IC en torno a los 1500 mg/L en el caldo de cultivo (que a su vez se recircula) permiten eliminaciones de CO₂ y H₂S en la torre de absorción superiores al 90% y 99 %, respectivamente (Rodero y col., 2018b). Del mismo modo, altas concentraciones de carbono inorgánico en el medio confieren al caldo de cultivo una alta capacidad tampón, capaz de mantener alto el pH del medio de recirculación en la columna. En otros experimentos se ha probado el funcionamiento de estos sistemas, desde concentraciones de alimentación de 100 mg/L (Rodero t col., 2018b) hasta 4500 mg/L (Toledo-Cervantes y col., 2016).

La concentración de TN se vio reducida un 26%. Esto fue debido principalmente al consumo por parte de los microorganismos para su crecimiento (mecanismo de asimilación). Se ha reportado el funcionamiento de sistemas similares con concentraciones desde 40 mg/L (Rodero y col., 2019) hasta 700 mg/L (Marín y col., 2018).

4.1.7. Nitrato y nitrito

En la Figura 4.7 se representan los datos históricos de todo el experimento de concentraciones de nitrato y nitrito, expresadas en mg/L.

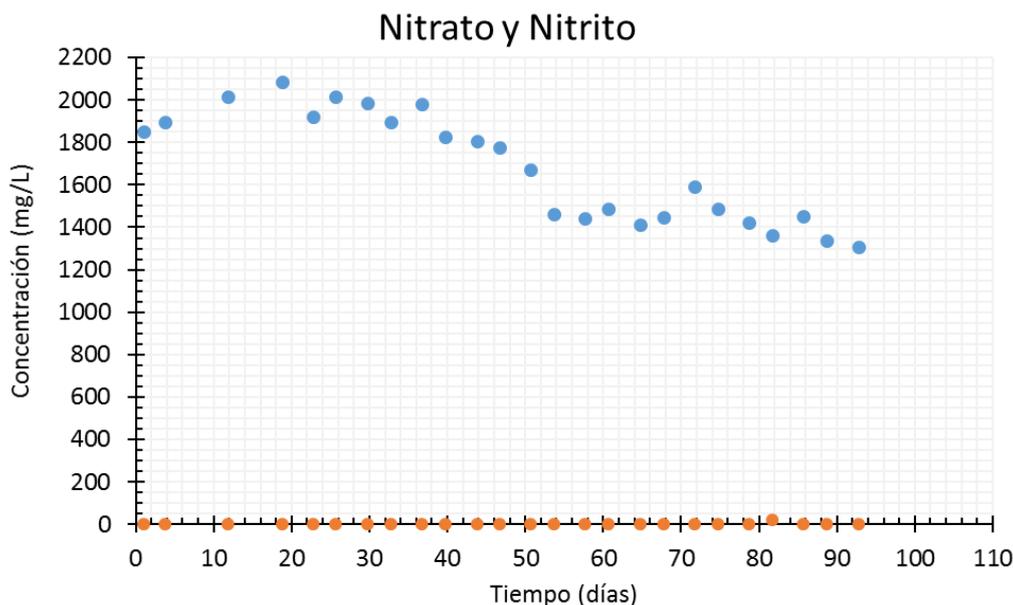
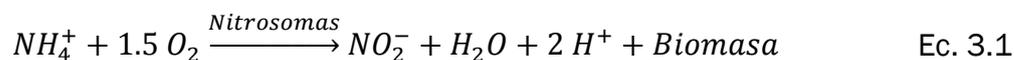


Figura 4.7 Datos históricos de concentración de NO₃⁻ (●) y NO₂⁻ (●) en el fotobiorreactor, expresados en mg/L

Los valores medios de concentración fueron de 1678±106 y 1±2 mg/l para nitrato y nitrito, respectivamente. Tal y como puede observarse en la Figura 4.7, los valores de nitrato fueron disminuyendo progresivamente hasta alcanzar un valor estable. Esto fue debido, al igual que con los SST, a operar con productividades altas. La alta concentración de nitrato y baja de nitrito se debe principalmente a las reacciones de nitrificación. Dado que el nitrógeno alimentado al sistema se encuentra en forma de amonio, las bacterias presentes en el fotobiorreactor son capaces de oxidarlo, inicialmente a nitrito y después a nitrato, siguiendo las ecuaciones Ec. 3.1 y Ec. 3.2.



La alta concentración de oxígeno disuelto permite que estas reacciones se realicen de forma completa, de tal modo que el amonio es transformado en nitrito y a su vez completamente transformado en nitrato. Estas concentraciones no se consideran inhibitorias para crecimiento de los microorganismos involucrados en el proceso de acondicionamiento fotosintético de biogás.

4.1.8. Biogás y Biometano

En la Figura 4.8 y Figura 4.9 aparecen los datos referidos a la composición del biogás y del biometano obtenido durante la etapa de estabilización del sistema.

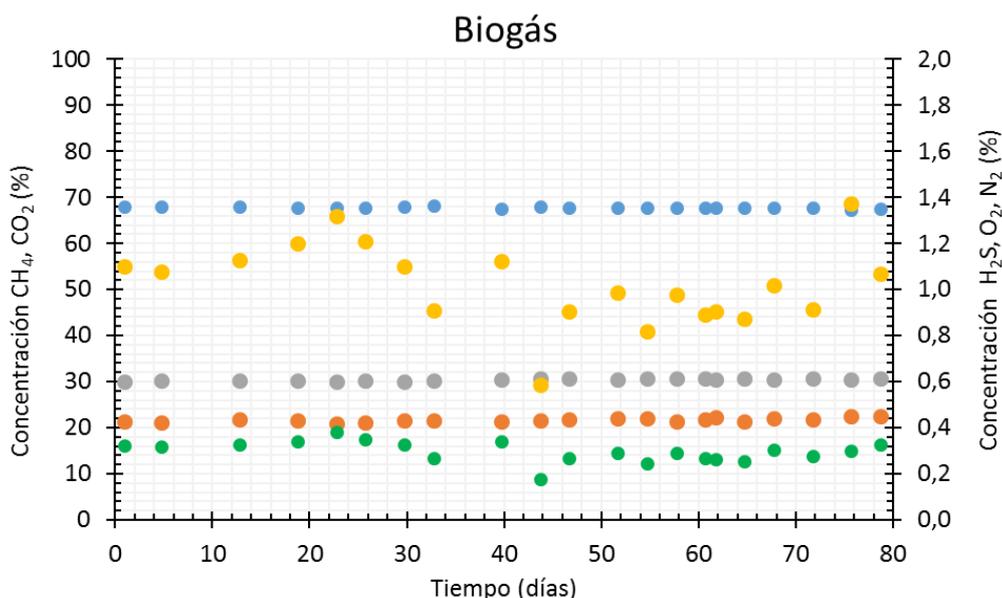


Figura 4.8 Datos históricos de la concentración de CH₄ (●), CO₂ (●), H₂S (●), O₂ (●) y N₂ (●) del biogás de entrada a la columna.

El biogás de alimentación presentó unas concentraciones medias de $67.82 \pm 0.09\%$, $30.42 \pm 0.11\%$, $0.43 \pm 0.00\%$, $0.30 \pm 0.02\%$ y $1.02 \pm 0.08\%$ para el CH₄, CO₂, H₂S, O₂ y N₂ respectivamente. El uso de biogás sintético durante la experimentación explica la ausencia de variaciones en las concentraciones monitorizadas.

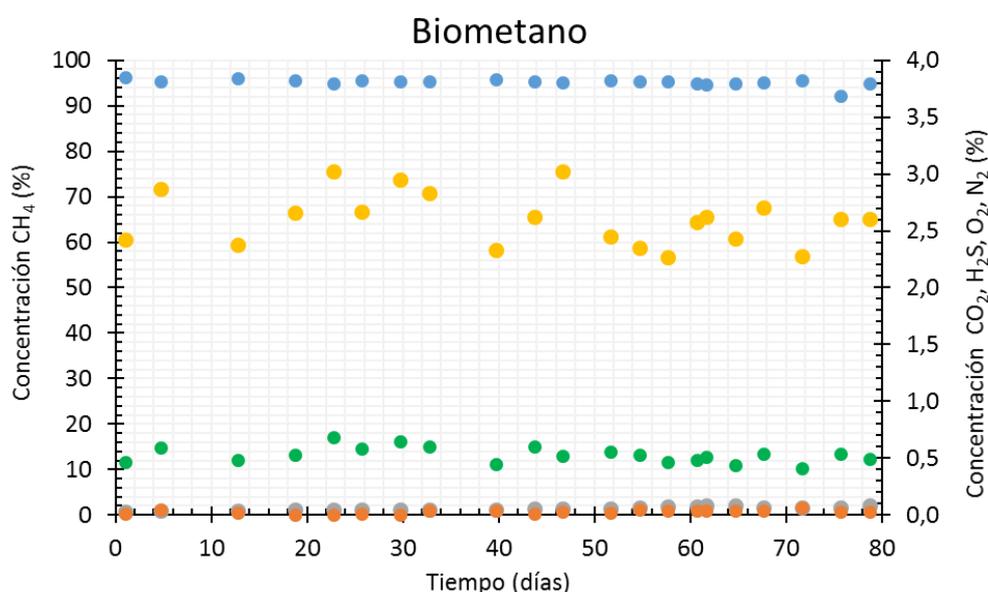


Figura 4.9 Datos históricos de la concentración de CH₄ (●), CO₂ (●), H₂S (●), O₂ (●) y N₂ (●) del biometano de salida de la columna

A la luz de los resultados, se observa presencia de O₂ y N₂ en el biogás de entrada. Sabiendo que el biogás sintético suministrado no contiene estos gases, y descartada la presencia de fugas en el sistema, la explicación a su presencia radica en el muestreo. A la hora de realizar el muestreo puede haber una mínima contaminación con aire atmosférico a través del émbolo de la jeringa.

El biometano, por otra parte, presentó unas concentraciones medias de $95.22 \pm 0.36\%$, $1.48 \pm 0.17\%$, $0.03 \pm 0.01\%$, $0.53 \pm 0.03\%$ y $2.60 \pm 0.11\%$ para el CH₄, CO₂, H₂S, O₂ y N₂ respectivamente.

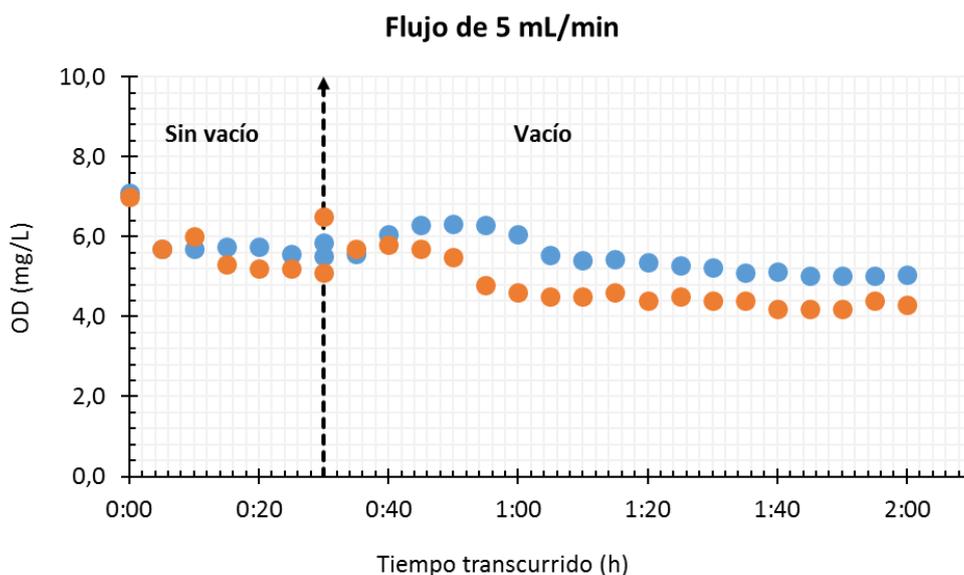
Teniendo en cuenta que, tal y como se ha visto en el biogás, durante el muestreo hay una pequeña contaminación de aire a través del émbolo, las concentraciones de O₂ y N₂ han de ser corregidas. Esta corrección es la diferencia de valores de estos gases entre el biometano y el biogás. Del mismo modo, la concentración de CH₄ será la diferencia entre el total y las concentraciones de los demás gases.

De este modo, las concentraciones finales serán de $96.62 \pm 0.18\%$, $1.48 \pm 0.17\%$, $0.03 \pm 0.01\%$, $0.22 \pm 0.03\%$ y $1.43 \pm 0.10\%$ para el CH₄, CO₂, H₂S, O₂ y N₂, respectivamente. De este modo, se cumplen algunos de los requisitos de concentración establecidos por la *Resolución de 8 de octubre de 2018, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifican las normas de gestión técnica del sistema NGTS-06, NGTS-07 y los protocolos de detalle PD-01 y PD-02* (BOE, 2018), con concentraciones de CH₄ superiores al 90% y concentraciones de CO₂ por debajo del 2%. En cuanto a las concentraciones de O₂, aunque su valor medio fue inferior a 0.3%, lo que permite su inyección en redes de transporte y redes de distribución, se obtuvieron valores superiores al límite legal, con valores del 0.33% y hasta de 0.42%.

De este modo, las tasas de eliminación de CO₂ y H₂S fueron de $94.36 \pm 0.48\%$ y $95.24 \pm 1.06\%$, respectivamente. Estas tasas de eliminación son similares a otras obtenidas en experimentos similares, como el de Rodero y col., 2018b, donde se obtuvieron eliminaciones de CO₂ de 99.3% y eliminaciones de H₂S de 96.4%.

4.2. Estudio de la influencia del flujo de líquido a través de la membrana en la desorción de oxígeno disuelto

En la Figura 4.10 se muestran los resultados obtenidos del primer ensayo con la membrana plana, en el que se evaluó la desorción de oxígeno disuelto del medio de cultivo a tres flujos de líquido diferentes (5, 10 y 20 mL/min), operando a un vacío de 100-150 mbar una vez que los valores de entrada y salida eran similares.



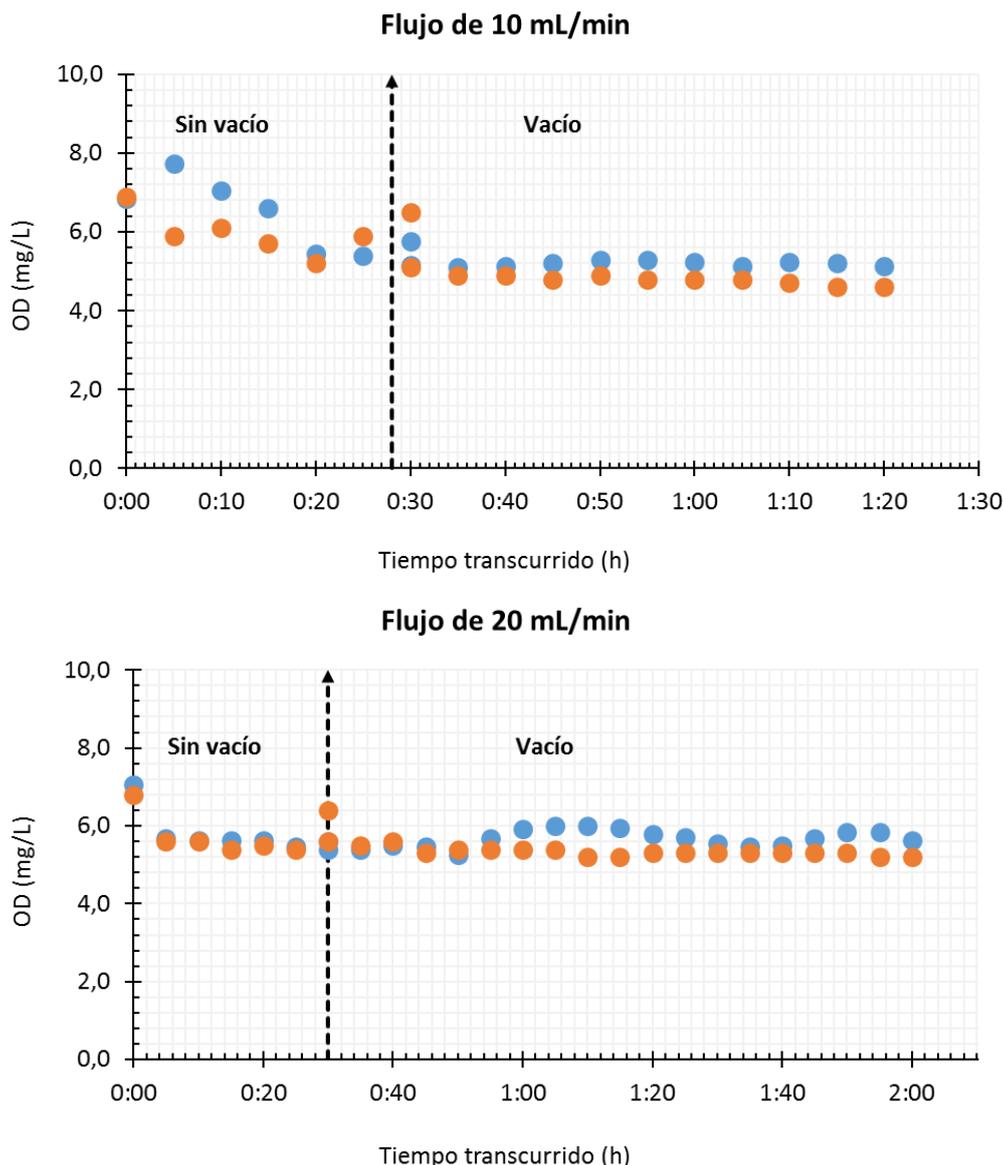
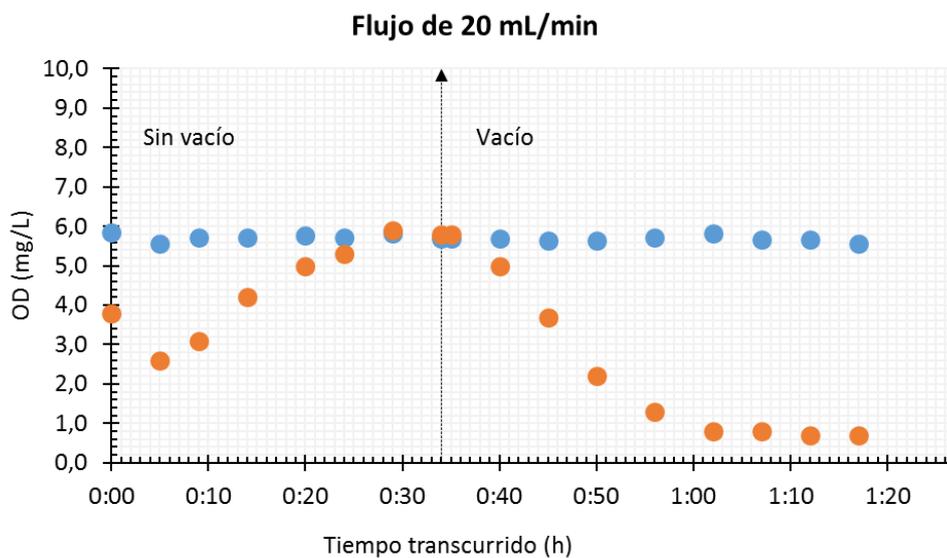
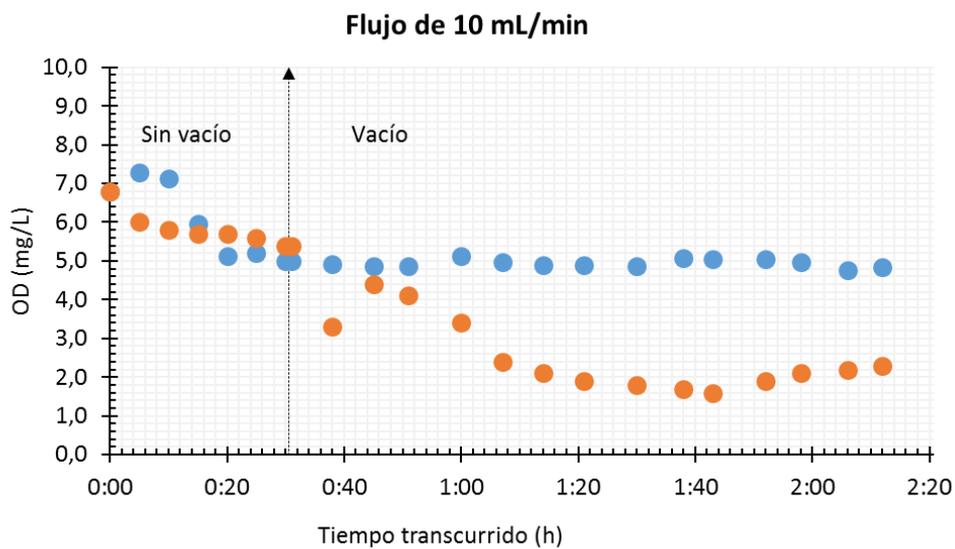
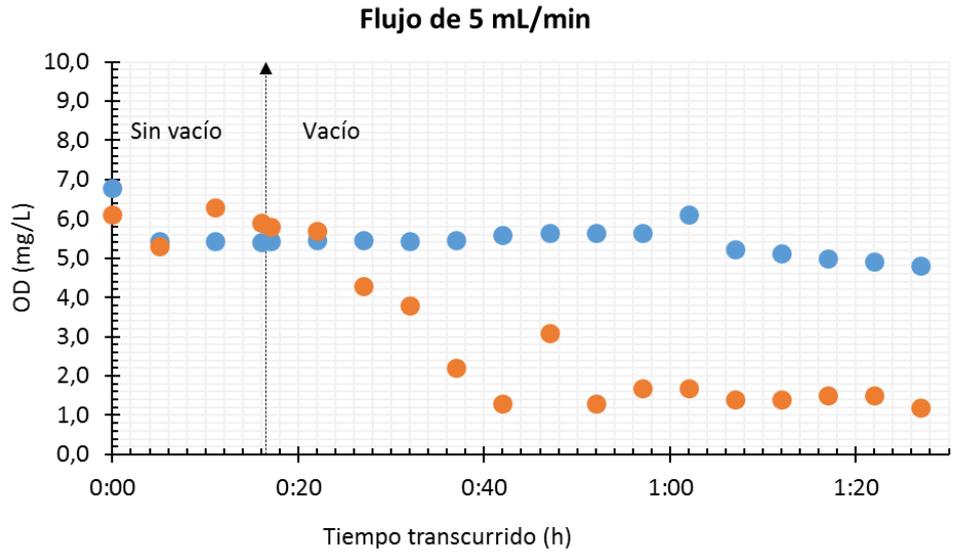


Figura 4.10 Concentración de oxígeno disuelto a la entrada (●) y a la salida (●) de la membrana plana, a diferentes flujos de líquido.

A la luz de los resultados obtenidos en este ensayo, las tasas de eliminación para los diferentes flujos fueron de $16 \pm 1.1\%$, $8.9 \pm 1.5\%$ y $7.7 \pm 1.8\%$ para los flujos de 5, 10 y 20 mL/min, respectivamente. La razón de este descenso de rendimiento de eliminación con el aumento de flujo es la reducida superficie por unidad de volumen que posee la membrana, por lo que la membrana no es capaz de trabajar con estos flujos tan altos (que conllevan una disminución del tiempo de residencia en el módulo de membrana). A esto, se podría añadir la posible formación de caminos preferenciales debido a su configuración, por lo que se reduciría la superficie y volumen efectivos. A la vista de las tasas de eliminación tan bajas de esta membrana, se decidió probar con la membrana tubular.

A continuación, en la Figura 4.11, se muestran los ensayos realizados usando la membrana tubular. Del mismo modo que con la membrana plana, se probaron a diferentes flujos (5, 10, 20 y 30 mL/min), y se operó un vacío de 100-150 mbar una vez que los valores de entrada y salida eran similares.



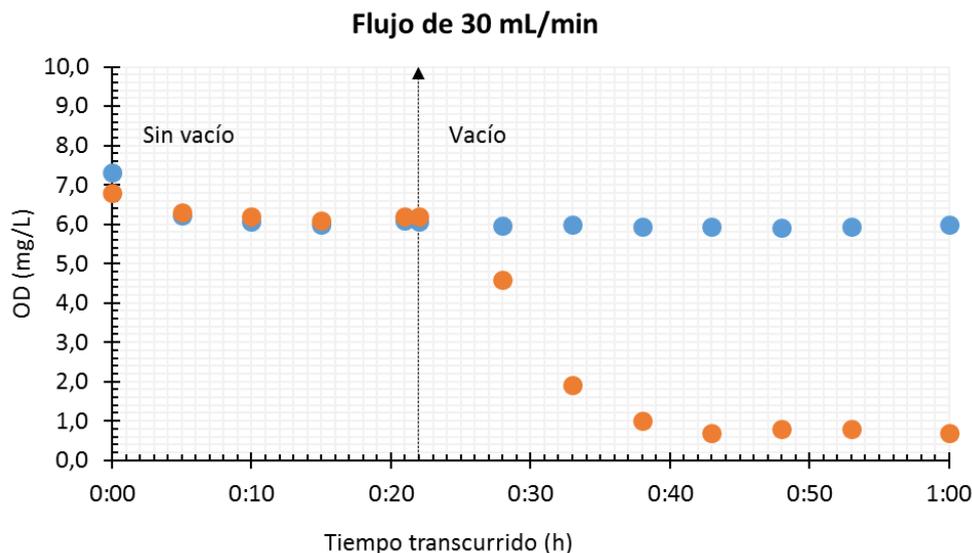


Figura 4.11 Concentración de oxígeno disuelto a la entrada (●) y a la salida (●) de la membrana tubular, a diferentes flujos de líquido.

Los resultados de la membrana tubular recogen unas tasas de eliminación del $72.4 \pm 2.2\%$, $60.3 \pm 4.1\%$, $86.8 \pm 1.4\%$ y $86.6 \pm 2.6\%$ para los flujos de 5, 10, 20 y 30 mL/min respectivamente. Los datos reflejan una mayor tasa de eliminación a flujos altos que a flujos bajos. La razón para este fenómeno podría ser que la membrana está diseñada para operar de forma óptima con un rango de flujos de 0.2 a 1.9 L/min, casi 7 veces más flujo que el máximo del ensayo. Los resultados obtenidos con esta membrana son acordes a los marcados por el fabricante, tal y como puede observarse en la Figura 4.12.

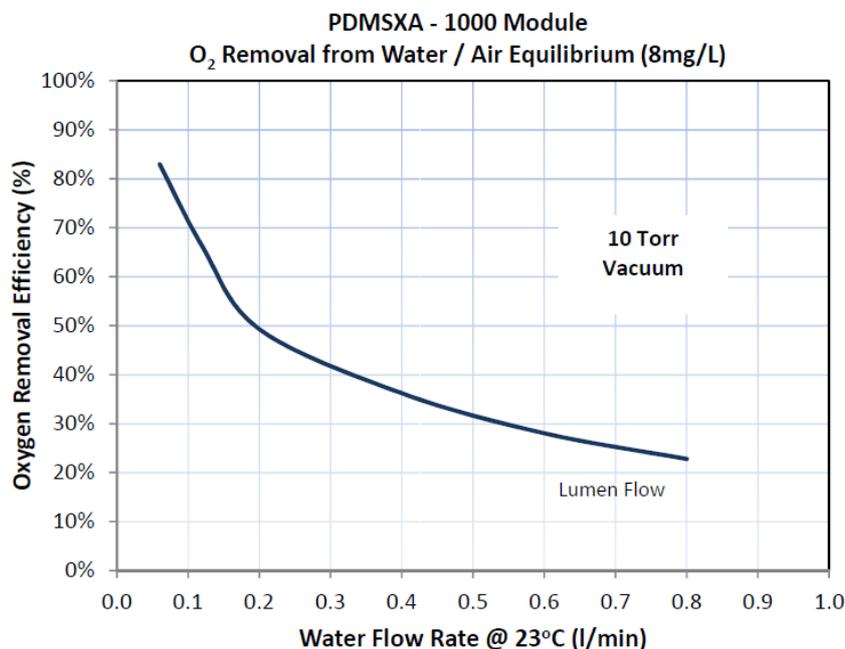


Figura 4.12 Capacidad de eliminación de O₂ de agua respecto al caudal de agua a 23°C según fabricante (PermSelect, s.f.)

De este modo se observa una mayor tasa de eliminación del oxígeno disuelto con la membrana tubular que con la membrana plana, por lo que se seleccionó esta para la siguiente parte del trabajo. El mejor rendimiento del módulo de membrana de fibra hueca respecto a la membrana plana se explica por su mayor relación superficie/volumen, lo que optimiza el intercambio de oxígeno desde el medio líquido.

4.3. Operación en continuo del sistema de membranas

4.3.1. Comprobación de funcionamiento

Una vez seleccionada la membrana, se instaló en el sistema experimental tal y como se ha indicado con anterioridad, procediendo a la monitorización de su funcionamiento tanto desde el punto de vista de desorción de oxígeno en el caldo de cultivo recirculado como de calidad del biogás biometano.

Esta etapa del experimento transcurrió bajo las siguientes condiciones:

Temperatura HRAP (°C)	26.4±0.7
Temperatura ambiente (°C)	20±0
pH	9.70±0.04
OD (mg/L)	13.46±0.27
SST (g/L)	0.29±0.06
Intensidad de luz incidente (mol/m²·s)	1407±111
TOC (mg/L)	33±40
IC (mg/L)	1306±92
TN (mg/L)	291±12
NO₃⁻ (mg/L)	1365±100
NO₂⁻ (mg/L)	5±16

Tabla 4.1 Condiciones del sistema durante el funcionamiento en continuo de la membrana tubular

Bajo estas condiciones se procedió a comprobar el funcionamiento de la membrana, operando con un vacío de 100-150 mbar. De este modo, las concentraciones del biometano obtenido fueron 96.43±0.37%, 2.38±0.35%, 0.03±0.01%, 0.17±0.04% y 1±0.16% para CH₄, CO₂, H₂S, O₂ y N₂, respectivamente.

Con estos datos y los obtenidos previamente se realizó un análisis ANOVA para cada componente para dictaminar si existe diferencia en la composición del biometano debido a la operación de la membrana de desgasificación.

Los resultados de los análisis ANOVA se muestran en la Figura 4.13.

Pruebas de Múltiple Rangos para CH₄ por Situación

Método: 95,0 porcentaje LSD

Situación	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Membrana	7	96,4257	x
Estabil.	21	96,6795	x

Pruebas de Múltiple Rangos para O₂ por Situación

Método: 95,0 porcentaje LSD

Situación	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Membrana	7	0,167143	x
Estabil.	21	0,235714	x

Pruebas de Múltiple Rangos para CO₂ por Situación

Método: 95,0 porcentaje LSD

Situación	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Estabil.	21	1,47705	x
Membrana	7	2,38271	x

Pruebas de Múltiple Rangos para N₂ por Situación

Método: 95,0 porcentaje LSD

Situación	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Membrana	7	0,995714	x
Estabil.	21	1,58	x

Pruebas de Múltiple Rangos para H₂S por Situación

Método: 95,0 porcentaje LSD

Situación	Casos	Media	Grupos Homogéneos
Estabil.	21	0,0283611	x
Membrana	7	0,0305595	x

Figura 4.13 Resultado de los análisis ANOVA realizados a cada componente del biometano entre la situación en la que no hay membrana y la que hay membrana instalada

Los análisis ANOVA muestran que no existe diferencias significativas en la composición del biometano en cuanto a concentración CH₄ y H₂S. Por otro lado, si existe diferencia en las composiciones de CO₂, O₂ y N₂, de tal forma que el primer componente aumenta a costa de la disminución de los otros dos. De este modo, la membrana cumple con el su objetivo principal en el acondicionamiento del biogás: reducir la concentración de O₂ y N₂ sin comprometer la calidad del biogás.

Gracias a la operación de la membrana de desgasificación se consiguió una reducción de las concentraciones de O₂ y N₂ del 33.3% y 37%, respectivamente.

4.3.2. Estudio de la influencia del vacío en la desgasificación

Una vez comprobado que la membrana de fibra hueca cumple su función, se procedió a realizar tres ensayos diferentes donde se varió la presión de la membrana: 100 mbar, 300 mbar y presión atmosférica. Con estos ensayos se procedió a comprobar la influencia de esta variable sobre la capacidad de la membrana de eliminar O₂ y N₂ en el líquido recirculante y por ende en el biometano.

El análisis ANOVA dictamina que no hay diferencia significativa en la composición en H₂S y CO₂. Este resultado es de esperar, debido a que estos componentes son eliminados casi en su totalidad en la columna y, por tanto, su concentración en el biometano no depende de la membrana.

Pruebas de Múltiple Rangos para CH₄ por Situación

Método: 95,0 porcentaje LSD

<i>Situación</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
atm	2	95,015	x
300	4	95,73	x
100	4	96,115	x

Pruebas de Múltiple Rangos para O₂ por Situación

Método: 95,0 porcentaje LSD

<i>Situación</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
100	4	0,1425	x
300	4	0,155	x
atm	2	0,255	x

Pruebas de Múltiple Rangos para N₂ por Situación

Método: 95,0 porcentaje LSD

<i>Situación</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
100	4	0,8025	x
300	4	0,9975	x
atm	2	1,495	x

Figura 4.14 Análisis ANOVA realizados en tres situaciones diferentes de presión de succión

Por otro lado, y tal y como se ve en la Figura 4.14, la composición de O₂ sí varía con la presión. Aunque no hay diferencia significativa entre trabajar a 100 mbar o a 300 mbar (0.16% y 0.14%), sí existe diferencia respecto a no realizar succión (0.26%). Esta diferencia se refleja posteriormente en la concentración de CH₄.

Lo mismo sucede con el N₂. Del mismo modo que no hay diferencias significativas entre trabajar a 100 mbar y a 300 mbar (0.85% y 0.93%), sí que existe diferencia respecto a no realizar succión (1.50%).

Estas conclusiones también se traducen en la concentración de CH₄. El análisis ANOVA revela que no existe diferencia significativa entre operar a 100 mbar o a 300 mbar (96.11% y 95.73%). Por otro lado, sí existe diferencia entre estos dos valores y no trabajar a succión (95.02%).

Estos mismos resultados pueden observarse en la Figura 4.15.

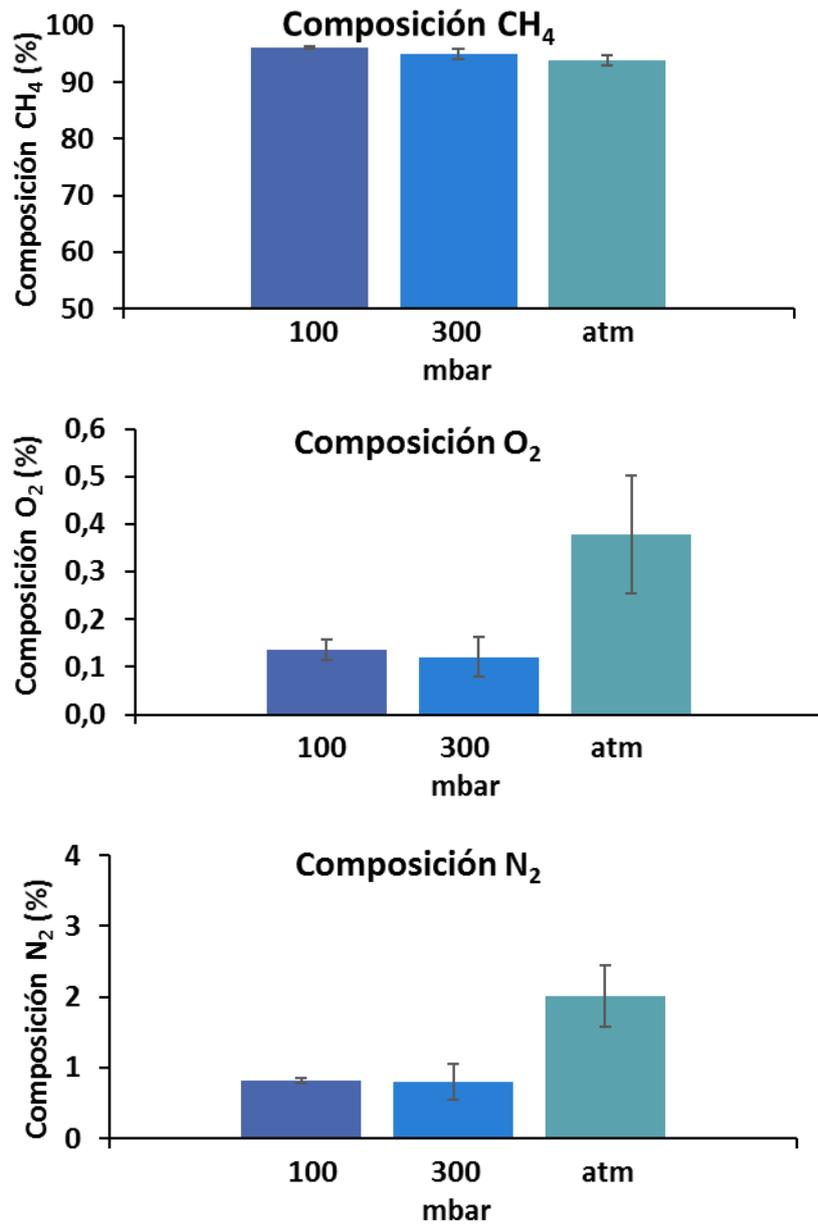


Figura 4.15 Composición del biogás a la salida a 3 presiones diferentes

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este trabajo fin de máster se ha estudiado la viabilidad de instalación de una membrana gas-líquido como alternativa de mejora a la tecnología de acondicionamiento biológico de biogás en fotobiorreactores con cultivo de microalgas-bacterias.

El experimento inició con una etapa de estabilización del fotobiorreactor previa a la instalación de la membrana. Durante este primer estado estacionario, y partiendo de un biogás de composición 70% CH₄, 29.5 % CO₂ y 0.5% H₂S, se alcanzó un biometano con una composición en CH₄ de 95.22%, y unas eliminaciones de CO₂ y H₂S de 94.36% y 95.24% respectivamente. En este biometano se detectaron, además, O₂ y N₂ en concentraciones de 0.22% y 1.43%, respectivamente. La instalación de la membrana pretendía minimizar estos valores mediante la extracción selectiva de estos gases en el medio de cultivo antes de entrar a la columna de absorción.

Antes de la instalación de la membrana en el sistema de acondicionamiento se procedió a evaluar la capacidad de desoxigenación del caldo de cultivo de dos configuraciones de membranas de PDMS, una membrana plana y una membrana de fibra hueca. De este modo se comprobó que, mientras la membrana plana sólo eliminaba el 7.7% del O₂ disuelto trabajando a 20 mL/min de caudal de líquido a través de ella, la membrana de fibra hueca era capaz de superar el 86.6% trabajando a un caudal de 30 mL/min. Con estos resultados, se concluyó que la membrana de fibra hueca era la idónea para instalar en el sistema de acondicionamiento.

La composición del biometano obtenida una vez instalada la membrana, con menores concentraciones de O₂ y N₂, demostró la capacidad de ésta para eliminar el contenido de estos gases en el caldo de cultivo. Así, se alcanzaron concentraciones de 1% de N₂ y 0.17% de O₂, reduciendo los niveles en un 37% y 33%, respectivamente, en comparación con los valores del estado estacionario inicial. Los ensayos de presión que se realizaron posteriormente revelan que no hay diferencia en las concentraciones de O₂ y N₂ según se trabaje a mayor vacío (100 mbar) o menor (300 mbar). Por otro lado, también se demostró que no hay correlación entre la presión ejercida y las concentraciones de CO₂ y H₂S, y, por lo tanto, su eliminación sólo se produce en la columna de absorción y no en la membrana.

Para validar la tecnología, la línea futura de investigación debería centrarse en evaluar del funcionamiento de este mismo sistema a largo plazo y en condiciones de exterior.

6. BIBLIOGRAFÍA

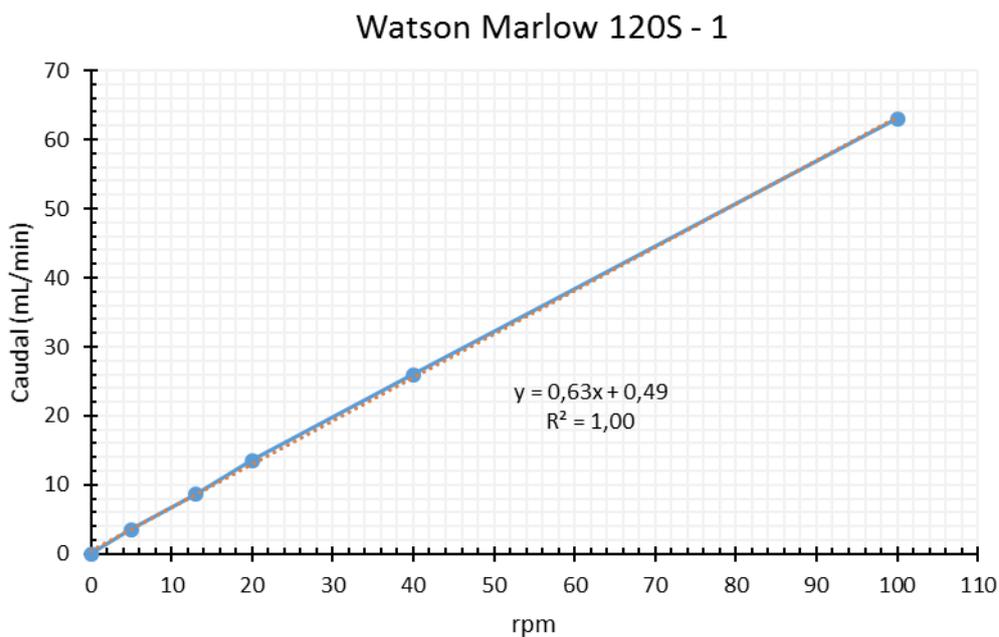
- Abatzoglou, N., & Boivin, S. (2009). A review of biogas purification processes. *Biofuel, Bioproducts & Biorefining*, 3, 42–71. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Abdeen, F. R. H., Mel, M., Jami, M. S., Ihsan, S. I., & Ismail, A. F. (2016). A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24, 693–702.
- AEBIG. (24 de enero de 2019). *Asociación Española del Biogás*. Obtenido de Biogás, balance anual del sector en 2018 y expectativas para 2019: <http://www.aebig.org/aebig/biogas-balance-anual-del-sector-2018-expectativas-2019/>
- AEBIG. (s.f.). *Asociación Española del Biogás*. Obtenido de Biogás Agroindustrial: <http://www.aebig.org/biogas-agroindustrial/>
- APHA. (2005). *Standard Methods of Water & Wastewater*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. (A. D. Eaton, L. S. Clesceri, E. W. Rice, & A. E. Greenberg, Eds.) (21st ed.).
- Bazhenov, S. D., Bildyukevich, A. V., & Volkov, A. V. (2018). Gas-Liquid Hollow Fiber Membrane Contactors for Different Applications. *Fibers*, 6(4)(76). <https://doi.org/10.3390/fib6040076>
- BOE. (2018). Boletín Oficial del Estado. En M. p. Ecológica, *Resolución de 8 de octubre de 2018, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se modifican las normas de gestión técnica del sistema NGTS-06, NGTS-07 y los protocolos de detalle PD-01 y PD-02*. (págs. 102917-102950).
- EBA. (2017). *European Biogas Association*. Obtenido de EBA Statical Report 2017: <http://european-biogas.eu/2017/12/14/eba-statistical-report-2017-published-soon/>
- ENAGAS. (5 de abril de 2017). *enagas*. Obtenido de Mapa de infraestructuras de Enagás en España: https://www.enagas.es/enagas/en/Transporte_de_gas/TransporteYOperacion/MapaInfraestructuras
- Franco-Morgado, M., Toledo-Cervantes, A., González-Sánchez, A., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2018). Integral (VOCs, CO₂, mercaptans and H₂S) photosynthetic biogas upgrading using innovative biogas and digestate supply strategies. *Chemical Engineering Journal*, 354(August), 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.026>
- Issaoui, M., & Limousy, L. (2019). Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications. *Comptes Rendus - Chimie*, 22(2–3), 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.014>
- Marín, D., Posadas, E., Cano, P., Pérez, V., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2018). Influence of the seasonal variation of environmental conditions on biogas upgrading in an outdoors pilot scale high rate algal pond. *Bioresource Technology*, 255(December 2017), 354–358. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.136>

- Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I., & Jeison, D. (2015). A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Environ Sci Biotechnol*, 14, 727–759. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9379-1>
- Nagy, E. (2019). Chapter 11 - Membrane Contactors. In *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer* (pp. 337–345). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813722-2.00011-X>
- Pearce, G. (2008). An introduction to membrane bioreactors, (January/February), 32–35. PermSelect. (n.d.). PDMSXA – 1000 Data Sheet, 1(734), 1–2.
- Posadas, E., Marín, D., Blanco, S., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2017). Simultaneous biogas upgrading and centrate treatment in an outdoors pilot scale high rate algal pond. *Bioresource Technology*, 232, 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.071>
- Purkait, M. K., Sinha, M. K., Mondal, P., & Singh, R. (2018). Chapter 1. Introduction to Membranes. In *Interface Science and Technology* (Vol. 25, pp. 1–37). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813961-5.00001-2>
- Rodero, M. del R., Ángeles, R., Marín, D., Díaz, I., Colzi, A., Posadas, E., ... Muñoz, R. (2018). Chapter 10. Biogas Purification and Upgrading Technologies. In *Biogas, Biofuel and Biorefinery Technologies 6* (pp. 239–276). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-77335-3>
- Rodero, M. del R., Lebrero, R., Serrano, E., Lara, E., Arbib, Z., García-Encina, P. A., & Muñoz, R. (2019). Technology validation of photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale algal-bacterial photobioreactor. *Bioresource Technology*, 279(December 2018), 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.110>
- Rodero, M. del R., Posadas, E., Toledo-Cervantes, A., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2018). Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. *Algal Research*, 33(June), 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.06.001>
- Sasikumar, B., Arthanareeswaran, G., & Ismail, A. F. (2018). Recent progress in ionic liquid membranes for gas separation. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 330–341. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.081>
- SEDIGAS. (2017). *El gas en España. Informe Anual*.
- Singh, R., & Hankins, N. P. (2016). Chapter 2. Introduction to Membrane Processes for Water Treatment. In *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment* (pp. 15–52). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63312-5.00002-4>
- Toledo-Cervantes, A., Serejo, M. L., Blanco, S., Pérez, R., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2016). Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: Boosting nutrient recovery via biomass productivity control. *Algal Research*, 17, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.04.017>

ANEXO 1 – CALIBRADO DE BOMBAS

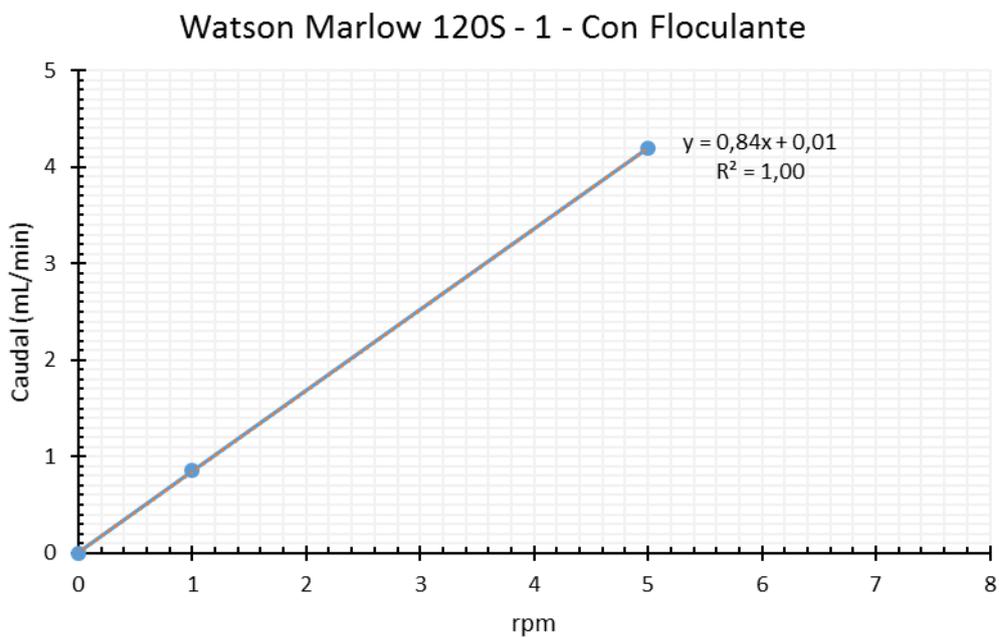
Watson Marlow 120S – 1

Watson Marlow 120S - 1				
rpm	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Q (mL/min)	Q (L/h)
0	0	0	0	0
5	6	21	3,50	1,26
13	3	26	8,67	1,56
20	2	27	13,50	1,62
40	1	26	26,00	1,56
100	1	63	63,00	3,78



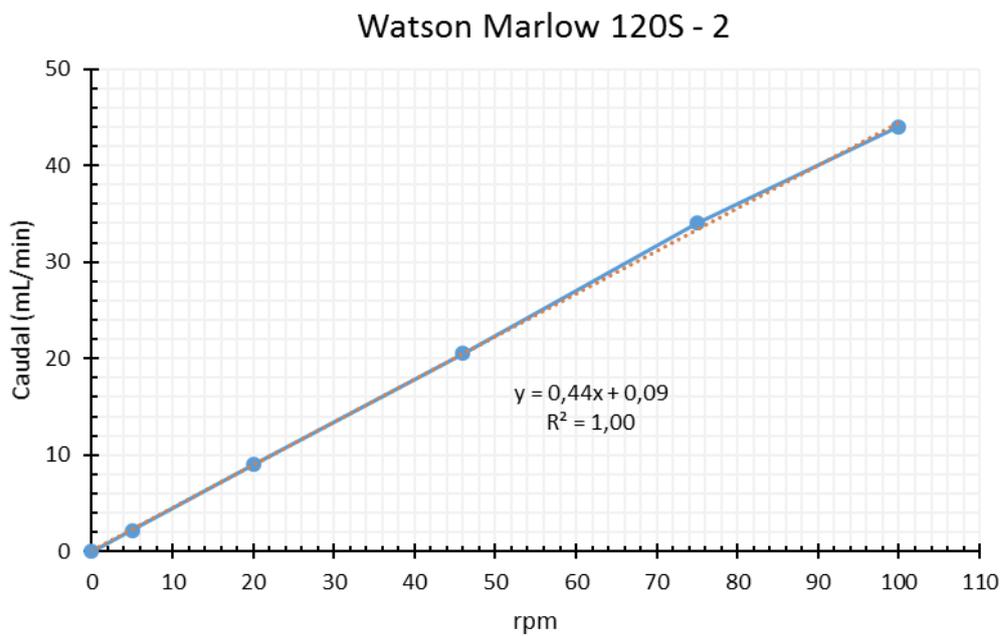
Watson Marlow 120S - 1 - Con Floculante

Watson Marlow 120S - 1 - CON FLOCULANTE				
rpm	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Q (mL/min)	Q (L/h)
0	0	0	0	0
1	35	30	0,86	0,05
5	10	42	4,20	0,25



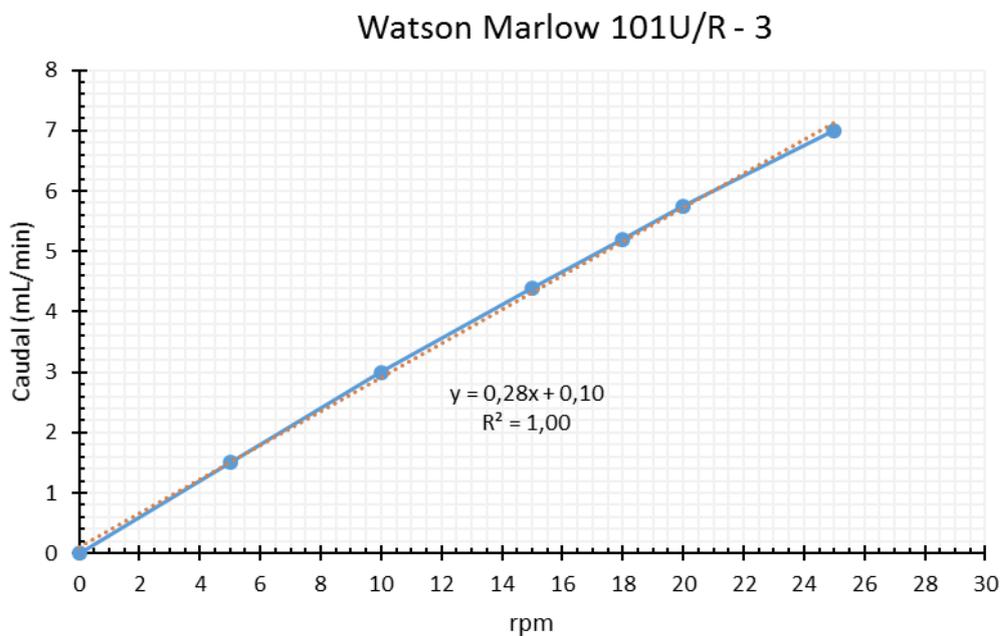
Watson Marlow 120S - 2

Watson Marlow 120S - 2				
rpm	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Q (mL/min)	Q (L/h)
0	0	0	0	0
5	5	11	2,20	0,66
20	2	18	9,00	1,08
46	2	41	20,50	2,46
75	1	34	34,00	2,04
100	1	44	44,00	2,64



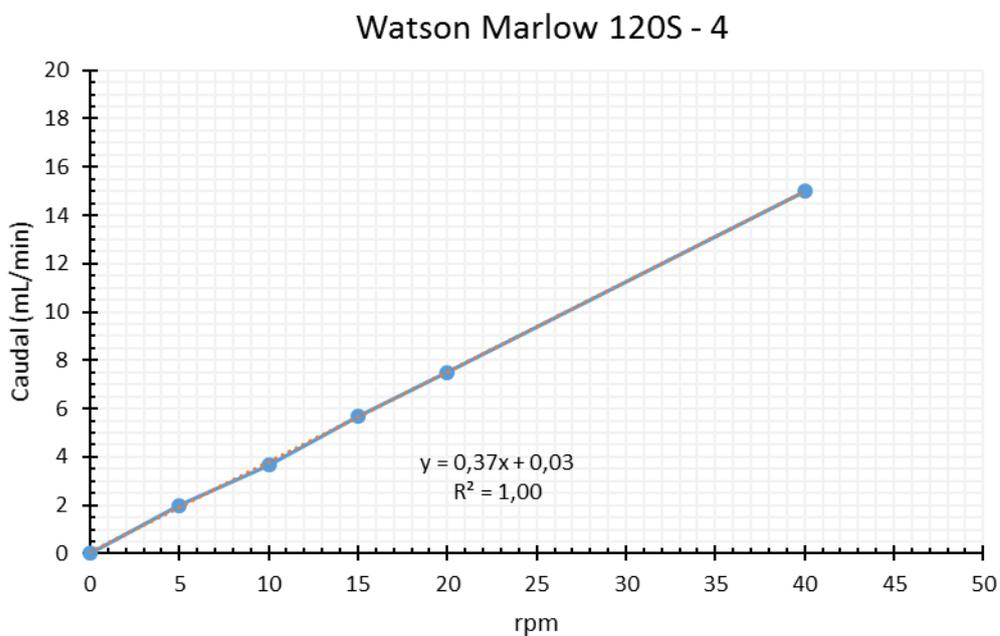
Watson Marlow 101U / R - 3

Watson Marlow 101U/R - 3				
rpm	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Q (mL/min)	Q (L/h)
0	0	0	0	0
5	12	18	1,50	1,08
10	5	15	3,00	0,9
15	5	22	4,40	1,32
18	5	26	5,20	1,56
20	4	23	5,75	1,38
25	5	35	7,00	2,10



Watson Marlow 120S - 4

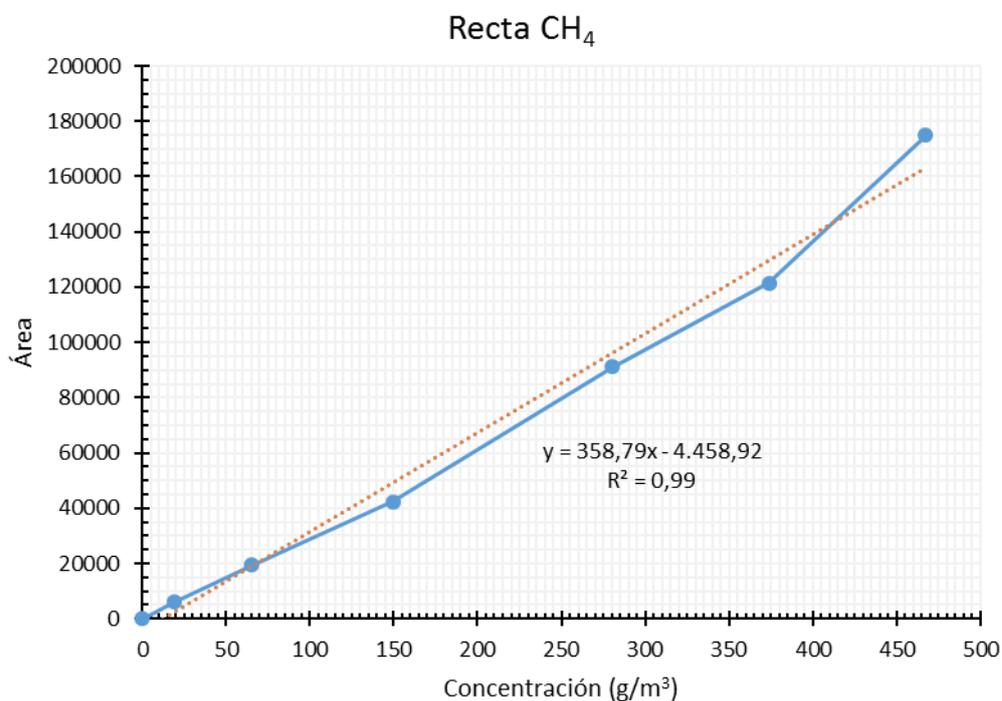
Watson Marlow 120S - 4				
rpm	Tiempo (min)	Volumen (mL)	Q (mL/min)	Q (L/h)
0	0	0	0	0
5	5	10	2,00	0,6
10	3	11	3,67	0,66
15	3	17	5,67	1,02
20	2	15	7,50	0,9
40	1	15	15,00	0,9



ANEXO 2 – RECTAS DE CALIBRADO DE BIOGÁS

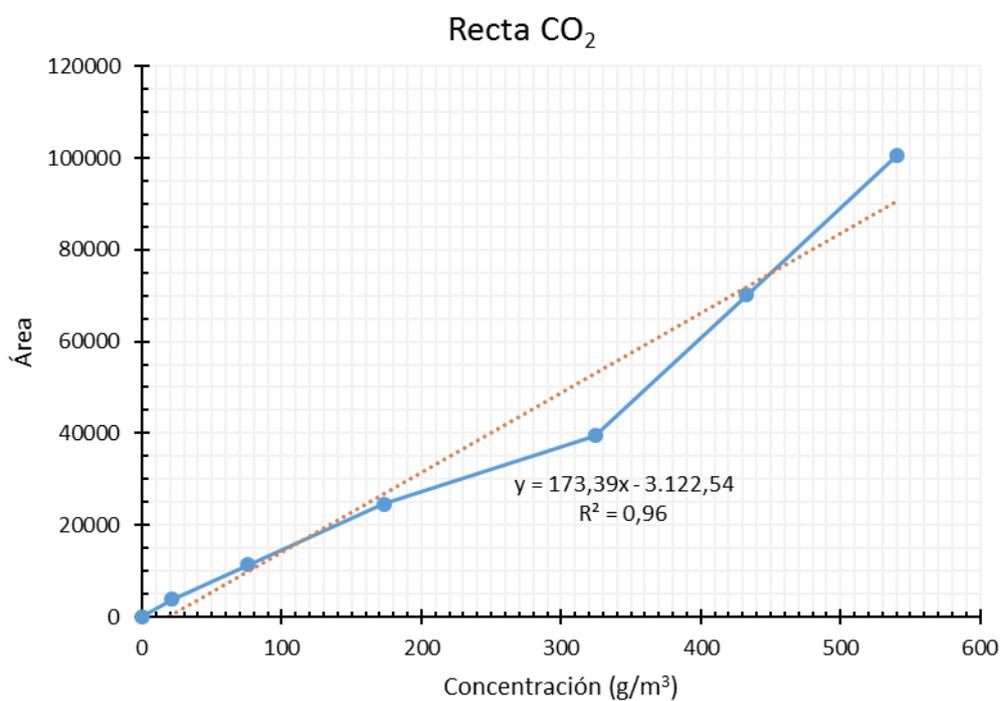
Recta de Metano

Recta CH ₄		
Dilución	Concentración (g/m ³)	Área
70% CH ₄ en 100% Biogás	467,3	
Dilución 0	467,3	174791
Dilución (200/250)	373,9	121505
Dilución (150/250)	280,4	91075
Dilución (80/250)	149,5	42353
Dilución (35/250)	65,4	19306
Dilución (10/250)	18,7	6005
Blanco	0,0	0



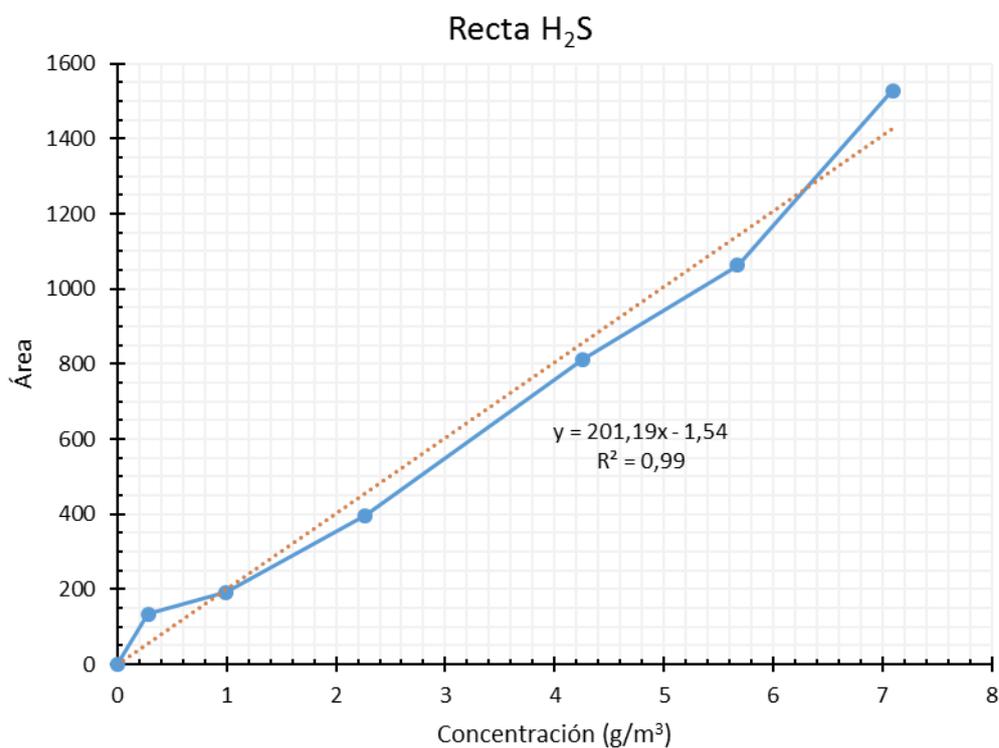
Recta de Dióxido de Carbono

Recta CO ₂		
Dilución	Concentración (g/m ³)	Área
29,5% CO₂ en 100% Biogás	540,4	
Dilución 0	540,4	100591
Dilución (200/250)	432,9	70177
Dilución (150/250)	324,2	39439
Dilución (80/250)	172,9	24547
Dilución (35/250)	75,7	11395
Dilución (10/250)	21,6	3811
Blanco	0,0	0



Recta de Sulfuro de Hidrógeno

Recta H ₂ S		
Dilución	Concentración (g/m ³)	Área
0,5% H₂S en 100% Biogás	7,09	1528,5
Dilución 0	7,09	1528,5
Dilución (200/250)	5,67	1062,5
Dilución (150/250)	4,26	813,0
Dilución (80/250)	2,27	397,3
Dilución (35/250)	0,99	192,3
Dilución (10/250)	0,28	133,7
Blanco	0,00	0,0



ANEXO 3 – OTROS CÁLCULOS

Sólidos suspendidos totales

Para calcular la concentración de biomasa presente en las muestras se emplea la ecuación Ec. 1.

$$TSS = \frac{m_f - m_0}{V} \cdot 1000 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde TSS representa la concentración de sólidos suspendidos totales en mg/L, m_f el peso final del filtro en mg, m_0 el peso inicial del filtro en mg y V el volumen de muestra filtrado en mL.

Concentración de CO₂, H₂S y CH₄

Para calcular las concentraciones de los distintos componentes del biogás se empleó las rectas de calibrado de cada uno de los compuestos.

$$C_{CH_4}(g/m^3) = \frac{(Area + 4458.9)}{358.79}$$

$$C_{CO_2}(g/m^3) = \frac{(Area + 2130.9)}{358.79}$$

$$C_{H_2S}(g/m^3) = \frac{(Area + 1.5377)}{201.19}$$

Donde *Area* es el área del pico detectado por el cromatógrafo.

Eliminación de CO₂, H₂S y CH₄

La tasa de eliminación se calculará siguiendo la ecuación Ec. 2.

$$\% \text{ Eliminación}_i = \frac{C_{0i} - C_i}{C_i} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde C_{0i} es la concentración del compuesto i a la entrada, C_i es la concentración del compuesto i a la salida.

Concentración de O₂, N₂ y CH₄

La concentración de oxígeno y nitrógeno se calculará haciendo la diferencia entre la concentración a la salida y a la entrada en % (Ec 3).

$$C_i(\%) = C_{0i}(\%) - C_i(\%) \quad \text{Ec. 3}$$

La concentración de metano en % debe ser corregida respecto a la lectura realizada por el cromatógrafo. Se considerará que la composición del metano presente será la totalidad del

biometano menos la concentración de cada uno de los otros componentes, tal y como se muestra en la ecuación Ec. 4.

$$C_{CH_4}(\%) = 100 - C_{CO_2}(\%) - C_{H_2S}(\%) - C_{O_2}(\%) - C_{N_2}(\%) \quad \text{Ec. 4}$$