



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

Universidad de Valladolid
Escuela de Ingenierías Industriales

Grado en Ingeniería Química

Estudio y optimización de la operación de fotobiorreactores para el *upgrading* de biogás

Autor:

Ángel Rodríguez Herrero

Tutelado por:

Raúl Muñoz Torre

Raquel Lebrero Fernández

Roxana Ángeles Torres

Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

Valladolid, julio de 2019

*A mi abuela, que es mi ejemplo a
seguir cada día de mi vida.*

Resumen

El biogás generado en la digestión anaerobia de residuos orgánicos representa una fuente de energía renovable con gran potencial. Uno de los principales problemas que presenta es la eliminación eficaz de los contaminantes contenidos en él (CO_2 , H_2S). La limpieza (o *upgrading*) de biogás en fotobiorreactores de algas-bacterias mediante la fijación fotosintética del CO_2 por parte de microalgas y la oxidación del H_2S mediante bacterias oxidantes de azufre constituye una de las alternativas más prometedoras en la actualidad.

En este estudio se optimizó el diseño de esta tecnología mediante la instalación de una columna de absorción para trabajar a diferentes presiones. De esta manera, se consiguió un biometano con una composición del 96,4% de CH_4 . Aunque se consiguieron eliminaciones de CO_2 y H_2S cercanas al 100%, la desorción de nitrógeno y oxígeno al biogás se detectó como el principal problema de esta tecnología, aún por solventar.

Palabras clave

Absorción · Algas-bacterias · Biogás · Biometano · Fotobiorreactor

Abstract

Biogas from the anaerobic digestion of organic waste represents a renewable energy source with a large potential. One of the main challenges of biogas valorization is the effective removal of its main pollutants (CO_2 , H_2S). Biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors is based on the photosynthetic fixation of CO_2 by microalgae and H_2S oxidation by sulfur-oxidizing bacteria, which is considered nowadays as a promising alternative.

In this study, the design of this technology was optimized by installing a pressurized absorption column. In this context, a biomethane with a composition of 96.4% CH_4 was achieved. Even though removal efficiencies of $\sim 100\%$ for CO_2 and H_2S were achieved, stripping of nitrogen and oxygen was identified as the main disadvantage in this technology and is yet to be overcome.

Keywords

Absorption · Algae-bacteria · Biogas · Biomethane · Photobioreactor

Índice de contenidos

Resumen.....	i
Abstract.....	iii
Índice de contenidos.....	v
Índice de tablas.....	vii
Índice de figuras.....	ix
1. Introducción.....	1
1.1. La situación de las energías renovables en Europa.....	3
1.1.1. Desarrollo del mercado europeo de biogás.....	3
1.2. Biogás: producción, composición y aplicaciones.....	5
1.2.1. Requisitos de purificación del biogás.....	8
1.3. Tecnologías de purificación de biogás.....	9
1.3.1. Tecnologías fisicoquímicas.....	9
Absorción.....	9
Adsorción.....	12
Separación por membranas.....	13
Otras tecnologías.....	14
1.3.2. Tecnologías biológicas.....	15
Biofiltración.....	15
Eliminación microaerobia de H ₂ S.....	16
Metanización de CO ₂	17
1.4. Limpieza fotosintética de biogás en sistemas de algas y bacterias.....	18
1.4.1. Implementación del proceso en fotobiorreactores.....	19
1.4.2. Técnicas para la cosecha de biomasa.....	21
1.4.3. Limitaciones de los procesos de algas-bacterias.....	21

2. Objetivos.....	23
2.1. Objetivo general.....	25
2.2. Objetivos específicos.....	25
3. Materiales y métodos.....	27
3.1. Descripción de la instalación.....	29
3.2. Inóculo.....	31
3.3. Biogás y medio mineral.....	31
3.4. Condiciones de operación.....	32
3.5. Procedimiento de muestreo.....	34
3.6. Métodos analíticos.....	35
3.7. Tratamiento de los resultados.....	35
4. Resultados y discusión.....	37
4.1. Eficacia de la limpieza del biogás.....	39
4.1.1. Composición del biometano.....	39
4.1.2. Rendimiento de eliminación de CO ₂	41
4.1.3. Rendimiento de eliminación de H ₂ S.....	42
4.2. Parámetros de operación del HRAP.....	42
5. Conclusiones.....	47
5.1. Conclusiones.....	49
5.2. Líneas futuras.....	49
6. Bibliografía.....	51
Anexos.....	1
A. Lista de abreviaturas.....	3
B. Diseño de la columna de absorción.....	5

Índice de tablas

Tabla 1.1: Impurezas en el biogás y sus consecuencias (Ryckebosch et al., 2011).....	7
Tabla 1.2: Especificaciones del biogás para su inyección en red según normativa española (BOE, 2018).....	8
Tabla 3.1: Composición del medio sintético mineral.....	32

Índice de figuras

Figura 1.1: Producción de energía a partir de renovables en la Unión Europea en el año 2018 (Fuente: IRENA, 2019).....	3
Figura 1.2: Producción de energía a partir de renovables en España en el año 2018 (Fuente: IRENA, 2019).....	4
Figura 1.3: Evolución del número de plantas de biogás en Europa (Fuente: EBA, 2018).....	5
Figura 1.4: Evolución del número de plantas de biometano en Europa (Fuente: EBA, 2018).....	5
Figura 1.5: Simbiosis entre algas y bacterias para la limpieza de biogás (Adaptado de Toledo-Cervantes et al., 2017).....	18
Figura 1.6: Sistema de limpieza de biogás en un fotobiorreactor de algas-bacterias (Muñoz et al., 2015).....	20
Figura 3.1: Representación esquemática del proceso.....	29
Figura 3.2: Fotografía de la instalación.....	30
Figura 3.3: Fotografía del HRAP.....	30
Figura 3.4: Fotografía de la columna de absorción.....	31
Figura 4.1: Composición de CH ₄ (●), CO ₂ (■), H ₂ S (▲), O ₂ (◆) y N ₂ (—) en el biometano a lo largo de la etapa I.....	39
Figura 4.2: Composición promedio de CH ₄ (■) en el biometano durante las tres etapas.....	40
Figura 4.3: Composición promedio de CO ₂ (■), H ₂ S (■), O ₂ (■) y N ₂ (■) en el biometano durante las tres etapas.....	40
Figura 4.4: Rendimientos de eliminación de CO ₂ (■) y H ₂ S (■) durante las cuatro etapas.....	41
Figura 4.5: Evolución del pH (●) en el HRAP.....	42
Figura 4.6: Evolución de la concentración de OD (▲) y temperatura (●) en el	

caldo de cultivo del HRAP.....	43
Figura 4.7: Evolución de la concentración de TOC (■), IC (●) y TN (▲) en el HRAP.....	44
Figura 4.8: Evolución de la concentración de NO ₃ ⁻ (●) y NO ₂ ⁻ (▲) en el HRAP.	44
Figura 4.9: Evolución de la concentración de SO ₄ ²⁻ (●) en el HRAP.....	45
Figura 4.10: Evolución de la concentración de SSV (●) en el HRAP.....	46
Figura B.1: Diseño preliminar de la columna de absorción a presión.....	5

1. Introducción

1.1. La situación de las energías renovables en Europa

En Europa, la producción de electricidad se basa principalmente en combustibles fósiles o en energía nuclear, y la producción de electricidad a partir de energías renovables es todavía baja (Torrijos, 2016). En este contexto, la capacidad de generación eléctrica con energías renovables de la Unión Europea en 2018 fue de 466 403 MW, y de España 48 277 MW (IRENA, 2019).

La cantidad de energía producida a partir de renovables en el año 2018 en la Unión Europea y España se pueden observar en las Figuras 1.1 y 1.2, respectivamente (IRENA, 2019).

1.1.1. Desarrollo del mercado europeo de biogás

El crecimiento constante del número de plantas de biogás en la última década en Europa indica la naturaleza robusta de este sector, a pesar de la considerable incertidumbre política. El biogás purificado (o biometano) puede ser utilizado como sustituto del gas natural, bien como combustible de automóviles o para su inyección en redes de gas natural (Rodero et al., 2018a).

En función del uso final del biogás obtenido se distinguen dos tipos de plantas: las plantas centradas en la producción de biogás y las plantas de

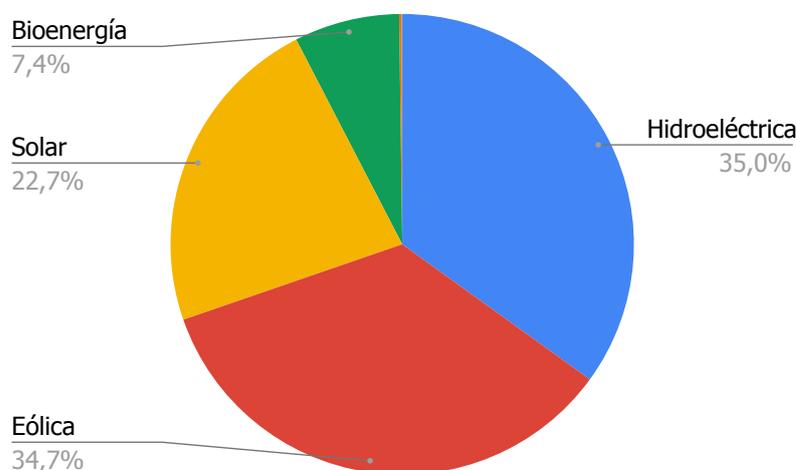


Figura 1.1: Producción de energía a partir de renovables en la Unión Europea en el año 2018 (Fuente: IRENA, 2019).

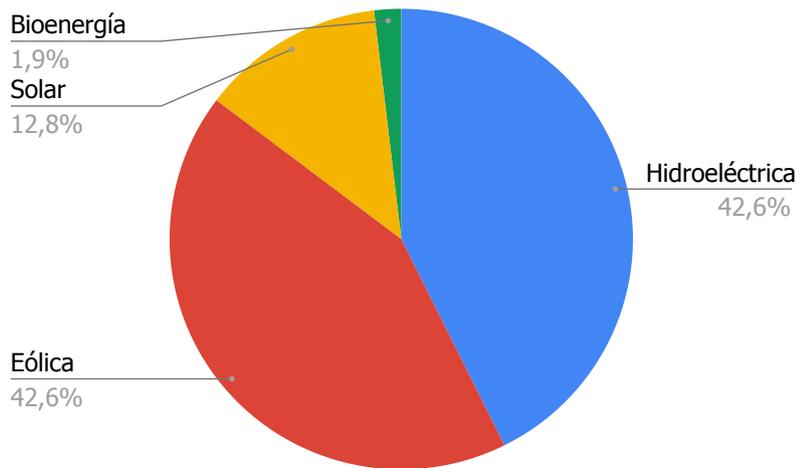


Figura 1.2: Producción de energía a partir de renovables en España en el año 2018 (Fuente: IRENA, 2019).

biometano, que además de producir biogás incluyen una etapa posterior de limpieza del mismo. A finales de 2017 se encontraban en operación 17 783 plantas de biogás (de las cuales 351 se crearon nuevas ese año, es decir, un aumento del 2%) y 540 plantas de biometano (43 de ellas puestas en marcha en 2017, un 8% del total) (EBA, 2018).

La capacidad eléctrica instalada de las plantas de biogás en Europa en el año 2017 fue de 10 532 MW, un 5% más respecto al año anterior, y una potencia media por planta de 0,59 MW. El país con mayor número de plantas de biogás es Alemania, con un total de 10 971. En términos de potencia, la mayor media la tiene Reino Unido, con 2,68 MW por planta.

En lo que se refiere a plantas de biometano, su producción aumentó un 12% en 2017, llegando a alcanzar un total de 19 352 GWh. Alemania es de nuevo el país líder en usar este tipo de tecnología, acumulando un total de 195 plantas, muy por encima de Reino Unido (92 plantas) y Francia (44 plantas).

España es el décimo país en plantas de biogás, con 204 en operación, aunque con una potencia media por planta de 1,4 MW, superior a la media europea. No obstante, el número de plantas de biometano es muy inferior al resto de países, pues solo existe una.

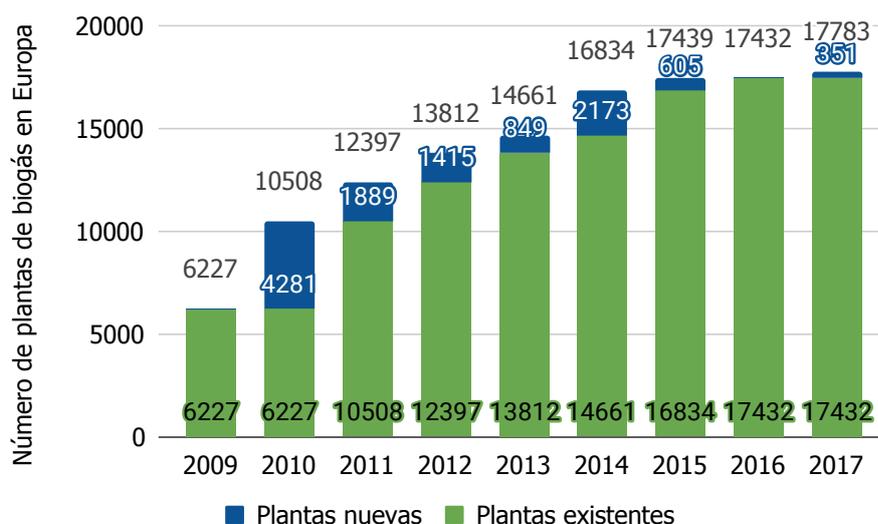


Figura 1.3: Evolución del número de plantas de biogás en Europa (Fuente: EBA, 2018).

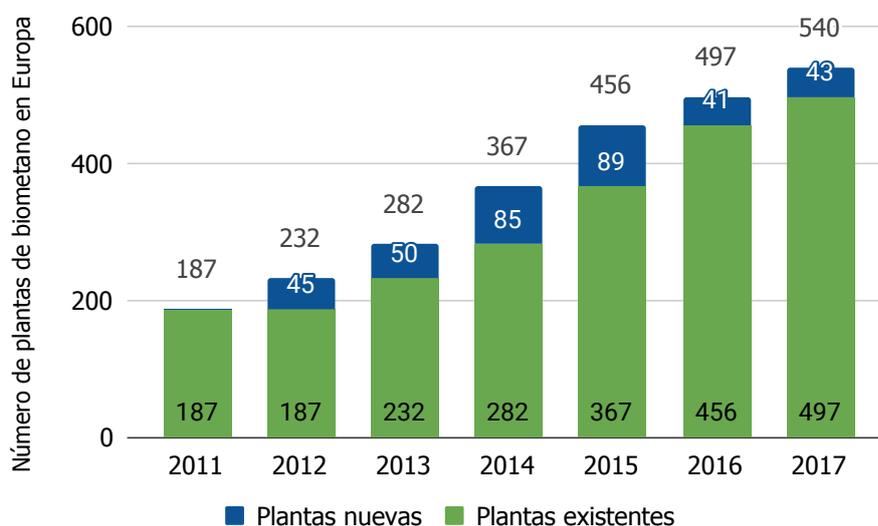


Figura 1.4: Evolución del número de plantas de biometano en Europa (Fuente: EBA, 2018).

La practicidad de estas tecnologías queda demostrada en su evolución a lo largo de los últimos años. El crecimiento del número de plantas de biogás se puede observar en la Figura 1.3 y del número de plantas de biometano en la Figura 1.4 (EBA, 2018).

1.2. Biogás: producción, composición y aplicaciones

El biogás es un gas combustible que se genera como subproducto en la digestión anaerobia de aguas residuales, de la fracción orgánica de residuos

municipales o de residuos agroindustriales y ganaderos, y presenta un alto potencial para su valorización (Toledo-Cervantes et al., 2017). Se considera una fuente de energía renovable debido a su alto contenido en metano. (Muñoz et al., 2015). Este vector energético se puede utilizar para generar tanto energía térmica como eléctrica a nivel doméstico o industrial (Rodero et al., 2018b).

La composición y la cantidad de biogás generado dependen fundamentalmente del estado de oxidación-reducción de la materia orgánica presente y del tipo de proceso de digestión anaerobia utilizado. De esta manera, el biogás procedente de digestores cerrados presenta contenidos más altos de CH₄ y valores más bajos de O₂ y N₂ que el biogás generado en vertederos al aire libre (Rodero et al., 2018a).

La digestión anaerobia de lodos procedentes de aguas residuales, purines de ganado o de residuos orgánicos municipales produce un biogás que contiene en torno a 50–70% de CH₄, 30–50% de CO₂, 5–10% de H₂O, <3% de N₂, <1% de O₂, <10 000 ppm_v de H₂S, <100 ppm_v de NH₃, <200 mg/m³ de hidrocarburos y <40 mg/m³ de siloxanos.

Por otro lado, el biogás generado en vertederos (extraído generalmente mediante ventilación forzada) contiene alrededor de 35–65% de CH₄, 15–50% de CO₂, 5–40% de N₂, <5% de O₂, <5% de H₂O, <3% de H₂, <3% de CO, <100 ppm_v de H₂S, <10 ppm_v de NH₃, <200 ppm_v Cl⁻/F⁻ de hidrocarburos halogenados, <4500 mg/m³ de contaminantes orgánicos volátiles y <50 mg/m³ de siloxanos (Bailón y Hinge, 2012).

La mayoría de las aplicaciones del biogás requieren unos niveles mínimos de CH₄, lo que convierte al CO₂ y al N₂ en sus principales contaminantes, ya que disminuyen su poder calorífico, y por ende su índice de Wobbe. Este es un parámetro indicador de la calidad de un gas combustible. Se define como se muestra en la Ecuación 1.1.

$$W = \frac{PCS}{\sqrt{d_r}} \quad (1.1)$$

donde W es el índice de Wobbe, PCS es el poder calorífico del gas y d_r su densidad relativa (gravedad específica).

Las consecuencias que pueden acarrear las distintas impurezas presentes en el biogás se muestran en la Tabla 1.1 (adaptado de Ryckebosch et al., 2011).

Tabla 1.1: Impurezas en el biogás y sus consecuencias (Ryckebosch et al., 2011).

Impureza	Posible impacto
Agua	Corrosión en compresores, tanques de almacenamiento y motores debido a la formación de ácidos por reacción con H_2S , NH_3 y CO_2 . Acumulación de agua en tuberías. Condensación y/o congelación debido a altas presiones.
Polvo	Obstrucciones debido a deposiciones en compresores y tanques de almacenamiento.
H_2S	Corrosión en compresores, tanques de almacenamiento y motores. Concentraciones tóxicas de H_2S en el biogás. Formación de SO_2 y SO_3 debido a combustión, más tóxicos que el H_2S .
CO_2	Disminución del poder calorífico.
Siloxanos	Formación de deposiciones de microcristales de SiO_2 .
Hidrocarburos	Corrosión en motores debido a combustión.
NH_3	Corrosión cuando se disuelve en el agua.
O_2 /aire	Mezclas explosivas a altas concentraciones de O_2 .
Cl^-/F^-	Corrosión en motores de combustión.

Generalmente la valorización de biogás supone la cogeneración simultánea de electricidad y calor mediante la combustión del biogás en turbinas, microturbinas o motores de combustión interna (Rodero et al.,

2018a). El uso de biogás como autogás o como un sustituto renovable del gas natural para su inyección en redes de gas natural requiere un mayor nivel de purificación.

1.2.1. Requisitos de purificación del biogás

Las especificaciones de la aplicación final del biogás determinan la composición requerida y, por lo tanto, el tipo de purificación a aplicar.

La selección del tipo de tecnología más apropiado implica factores como costes de inversión y operación, recuperación y pérdidas de metano, así como rendimientos de eliminación de las impurezas mencionadas anteriormente (Persson, 2003; Sun et al., 2015).

Dado el potencial del biogás como energía renovable, se han desarrollado normativas para la utilización del biometano como combustible en calderas, motores y turbinas, redes de gas, pilas de combustible, etc. (Bailón y Hinge, 2012). Las especificaciones que establece la normativa española respecto a la calidad del biometano para la inyección en redes de gas natural se muestran en la Tabla 1.2 (BOE, 2018). La regulación europea para el uso del biometano en redes de gas está todavía en desarrollo.

Tabla 1.2: Especificaciones del biogás para su inyección en red según normativa española (BOE, 2018).

Parámetro	Unidad	Mínimo	Máximo
Índice de Wobbe	kWh/m ³	13,403	16,058
Poder calorífico superior	kWh/m ³	10,26	13,26
Densidad relativa		0,555	0,700
CH ₄	% mol	90	-
CO ₂	% mol	-	2
CO	% mol	-	2
O ₂	% mol	-	1
H ₂	% mol	-	5

Parámetro	Unidad	Mínimo	Máximo
Cl ⁻ /F ⁻	mg/Nm ³	-	10/1
NH ₃	mg/Nm ³	-	3
Hg	μg/Nm ³	-	1
Siloxanos	mg/Nm ³	-	10
BTX	mg/Nm ³	-	500
Punto de rocío	°C	-	-8
Microorganismos		Técnicamente puro.	
Polvo/partículas		Técnicamente puro.	

1.3. Tecnologías de purificación de biogás

En la actualidad existen diversos métodos para purificar el biogás a biometano. En grandes rasgos se pueden clasificar en métodos fisicoquímicos o biológicos. A continuación se presentan algunas de las tecnologías más usadas en la actualidad.

1.3.1. Tecnologías fisicoquímicas

En la actualidad, la absorción con agua es la tecnología más utilizada en el mercado, con un ~41%, seguida de absorción química y adsorción con un 22 y 21%, respectivamente. Otras tecnologías bastante consolidadas son separación por membranas y absorción con disolventes orgánicos, que se sitúan con un 10 y 6% de cuota del mercado, respectivamente. Por último, la separación criogénica solo responde al 0,4% de las tecnologías de purificación de biogás a gran escala a nivel global (Thrän et al., 2014).

Absorción

La separación de CO₂ y H₂S mediante absorción es en la actualidad la tecnología más ampliamente utilizada (Rodero et al., 2018a). Su fundamento se basa en la transferencia del compuesto desde el biogás al líquido absorbente.

La fase líquida puede ser agua, un disolvente orgánico o una disolución química. Mientras que las dos primeras se basan en la transferencia de materia y absorción física del contaminante, en la última ocurre una reacción química entre el disolvente y el compuesto absorbido.

El proceso de absorción se suele llevar a cabo en una columna empacada con material de relleno aleatorio, como puede ser anillos Pall o Raschig para favorecer el contacto gas-líquido. La operación se suele realizar a contracorriente.

La absorción con agua para eliminar el CO₂ es una operación unitaria clásica en ingeniería química basada en que el CO₂ es 26 veces más soluble en agua que el CH₄ (Muñoz et al., 2015). La configuración de la operación puede ser principalmente de dos tipos: en un solo paso con agua de baja calidad, o en unidades secuenciales de absorción en agua seguida de una desorción (*stripping*) en dos pasos, que permite la regeneración del agua. Para favorecer la transferencia del CO₂ se trabaja a presión alta (normalmente entre 6 y 10 bar), mientras que la cantidad de agua requerida depende de la temperatura y presión, y se puede estimar como $Q_{\text{biogás}}/(H \times P)$, donde $Q_{\text{biogás}}$ es flujo molar de biogás a la entrada, H es la constante de Henry y P la presión de operación. Valores típicos de 0,1-0,2 m³_{agua}/Nm³_{biogás} se suelen utilizar en absorbedores de un solo paso (Bauer et al., 2013b, 2013a; Persson, 2003).

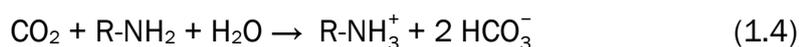
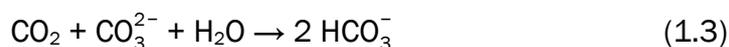
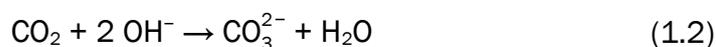
Los principales problemas asociados a esta operación son la acumulación de azufre elemental, corrosión y olores desagradables debido al H₂S. Por eso es recomendable una etapa de eliminación de H₂S previamente a la absorción con agua.

Las operaciones de absorción con agua permiten alcanzar unas concentraciones de CH₄ en el biogás purificado superiores al 96% (Muñoz et al., 2015).

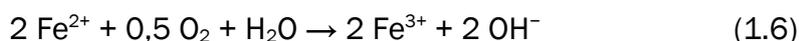
La absorción química o lavado químico (en inglés *chemical scrubbing*) es un método que presenta mayores capacidades de absorción, ya que una vez que el componente gaseoso pasa a la fase líquida tiene lugar una reacción

química, lo cual resulta en gradientes de concentración máximos durante la operación del proceso (Ryckebosch et al., 2011). Los fundamentos de transferencia de materia son semejantes a la absorción con agua, pero la configuración del proceso es más sencilla ya que permite unidades más compactas, velocidades de recirculación de líquido más bajas y operación a presiones de absorción (1-2 bar) y desorción (1,5-3 bar) menores.

Se suelen utilizar alcanolaminas o disoluciones alcalinas de KOH, NaOH, K_2CO_3 , $Fe(OH)_3$ o $FeCl_3$ para la eliminación de CO_2 (Ecuaciones 1.2-1.4) (Awe et al., 2017; Salihu y Alam, 2015).



Para la eliminación de H_2S se usan reactivos con Fe^{3+} , que permiten reducir la concentración hasta 10 ppm. Uno de los procesos más populares utiliza $Fe^{3+}/EDTA$, donde el sulfuro de hidrógeno se oxida a azufre elemental y se elimina por sedimentación. Después, el catalizador se regenera por oxidación con O_2 (Ecuaciones 1.5 y 1.6) (Demmink y Beenackers, 1998; Neumann y Lynn, 1984).



Este tipo de tecnologías permite alcanzar unos niveles de CH_4 en el biometano de 99,5-99,9% debido a la baja solubilidad de éste en los disolventes.

En la absorción con disolventes orgánicos se utilizan líquidos absorbentes como metanol o éteres dimetílicos de polietilenglicol, que presentan una mayor afinidad por el CO_2 y el H_2S que el agua. Los disolventes orgánicos tienen la ventaja de permitir menores flujos de recirculación de líquido y tamaños de planta más reducidos, pero se debe hacer un pretratamiento al biogás para eliminar la humedad, debido a la higroscopicidad de los

disolventes. El biogás y el disolvente se enfrían a 20 °C antes de la absorción, y se requieren varias etapas de calentamiento para favorecer la desorción de CO₂ a 40 °C para regenerar el disolvente. Este tipo de operación permite alcanzar unas concentraciones de CH₄ entre el 96 y el 98,5%.

Adsorción

La adsorción es una de las tecnologías fisicoquímicas más comunes para la eliminación de H₂S mediante lechos adsorbentes. Sin embargo, para el caso del CO₂ es más común utilizar la adsorción por cambio de presión o PSA (*pressure swing adsorption*).

La adsorción de H₂S se realiza en dos módulos adsorbentes que operan en régimen de adsorción/regeneración. El material de relleno suele ser carbón activo, Fe₂O₃, Fe(OH)₃ o ZnO. El elevado coste asociado a la regeneración (o remplazo) del adsorbente limita su aplicación a pequeña y media escala (Abatzoglou y Boivin, 2009).

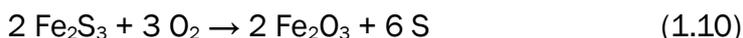
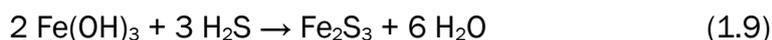
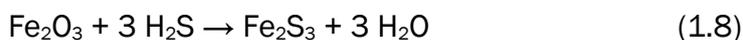
La eliminación por carbón activo se puede llevar a cabo mediante adsorción simple sobre la superficie de carbón o mediante conversión catalítica, en la que el H₂S se convierte en azufre y agua. Este último mecanismo (Ecuación 1.7) requiere altas temperaturas y presiones (50-70 °C y 7-8 bar) y la adición de aire al biogás en concentraciones de 4-6% (Ryckebosch et al., 2011). Se suelen utilizar catalizadores como yoduro potásico (KI) o permanganato potásico (KMnO₄) impregnados sobre el carbón activo (Petersson y Wellinger, 2009).



En el caso de la adsorción de H₂S con Fe₂O₃, Fe(OH)₃ o ZnO, se utilizan lechos de virutas de madera o de barro rojo (un residuo sólido que se genera en la producción de alúmina) impregnados de estos compuestos. Este proceso (Ecuaciones 1.8 y 1.9) necesita una temperatura moderada (entre 25 y 50 °C). La reacción de regeneración (Ecuación 1.10) es exotérmica.

El CO₂ también se puede transferir selectivamente a una fase sólida mediante PSA. El material adsorbente debe presentar una elevada área

específica, una isoterma de adsorción lineal, no ser peligroso y ser estable para operar a largo plazo, como el carbón activo, gel de sílice, alúmina activa, zeolitas o adsorbentes poliméricos (Patterson et al., 2011; Ryckebosch et al., 2011).



El mecanismo de esta tecnología se basa en la afinidad por el adsorbente y la exclusión del tamaño molecular. Los tamices adsorbentes con un tamaño de poro promedio de 3,7 Å se utilizan para retener las moléculas de CO₂ (tamaño molecular de 3,4 Å) dentro de los poros, mientras que se excluyen las moléculas de CH₄ (tamaño molecular de 3,8 Å). De esta manera, el CH₄ fluye por los intersticios del lecho, resultando en un biogás rico en metano (Muñoz et al., 2015).

La operación de PSA consiste en cuatro columnas de relleno interconectadas dispuestas de manera vertical que operan en paralelo. Cada una de estas cuatro etapas alternan la presurización y la absorción de CO₂ a 4-10 bar para mejorar la retención dentro de los poros, y la subsiguiente despresurización y regeneración de la columna saturada, venteando a presión atmosférica y purgando con el biogás purificado para la desorción (Rodero et al., 2018a). El H₂S y los siloxanos deben eliminarse en una etapa de pretratamiento mediante filtros de carbón activo, ya que se adsorben de manera irreversible sobre los tamices moleculares. La humedad también se elimina mediante condensación en una etapa previa a la PSA (Bauer et al., 2013a).

Mediante esta tecnología se ha conseguido alcanzar un biometano con una pureza de hasta el 96-98% (Beil, 2009).

Separación por membranas

Las tecnologías de purificación de biogás con membranas se basan en el principio de permeación selectiva de algunos componentes del biogás a

través de una membrana semipermeable (Bauer et al., 2013a). Este sector ha ganado importancia en las últimas décadas debido a los grandes avances en nanotecnología, lo cual ha permitido el desarrollo de materiales con mejores factores de selectividad, menores costes, estabilidad a altas presiones de operación y mayor facilidad en su fabricación. Por estas razones, se prefieren materiales como el acetato de celulosa frente a otros no poliméricos (Basu et al., 2010).

Las membranas convencionales para la purificación de biogás retienen el CH₄ y el N₂, y facilitan la permeación de O₂, H₂O, CO₂ y H₂S, con unos factores de selectividad CO₂/CH₄ de hasta 1000/1 (Ryckebosch et al., 2011).

La operación en sistemas de separación gas-gas se realiza a altas presiones (20-40 bar) en unidades de un solo paso o múltiples etapas, con recirculación de los flujos de permeado o retenido para aumentar la pureza del biogás purificado. De esta manera se consigue un retenido rico en CH₄ y un permeado rico en CO₂ que contiene metano y trazas de H₂S. Por otro lado, los sistemas gas-líquido operan a presión atmosférica, lo que permite reducir costes, con biogás y un líquido absorbente separados por una membrana hidrofóbica microporosa, donde los fluidos fluyen a contracorriente. Se suelen utilizar alcanolaminas o disoluciones acuosas alcalinas para mejorar la selectividad del CO₂ y del H₂S (Muñoz et al., 2015).

La recuperación del CH₄ en sistemas de membranas depende de la configuración utilizada. Se pueden alcanzar porcentajes de hasta 98-99% en unidades de gas-líquido o de gas-gas en dos etapas con recirculación del permeado del segundo módulo.

Otras tecnologías

Existen más tecnologías fisicoquímicas, entre las que se destacan la separación criogénica, y la precipitación *in situ*. La primera consiste en disminuir secuencialmente la temperatura del biogás, lo cual permite incluso la generación de un biometano licuado y libre de O₂ y N₂ a temperaturas entre -162 y -182 °C (Bauer et al., 2013a). La separación criogénica se realiza a presión constante (10 bar), enfriando hasta -25 °C (condensan el agua, H₂S,

siloxanos y halógenos), después hasta $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (se elimina la mayoría de CO_2) y por último a $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (donde el CO_2 restante solidifica) (Ryckebosch et al., 2011). La principal desventaja de esta tecnología es el elevado coste energético que requiere.

La precipitación *in situ* consiste en la adición de iones de hierro en forma de sales de FeSO_4 , FeCl_3 y FeCl_2 al digestor para controlar la concentración de H_2S en el biogás producido. Estos iones reaccionan con el H_2S en el licor mezcla generando la sal insoluble FeS y/o azufre elemental (Ecuaciones 1.11 y 1.12) (Petersson y Wellinger, 2009; Ryckebosch et al., 2011). Este método no puede reducir los niveles de H_2S por debajo de 100-150 ppm_v, requiere altos costes para adquirir los reactivos (Persson et al., 2006) y no elimina el CO_2 .



1.3.2. Tecnologías biológicas

La mayoría de las tecnologías biológicas actuales se basan en la transferencia de materia del contaminante desde el biogás a un caldo de cultivo para su posterior oxidación o reducción. Entre este tipo de tecnologías se pueden encontrar biofiltración, eliminación microaerobia, hidrogenotrófica y fotosintética.

Biofiltración

La capacidad de bacterias oxidantes de azufre (BOA) se ha usado convencionalmente en unidades de biofiltración para desulfurar el biogás. Las bacterias litoautótrofas utilizan el H_2S como donante de electrones y el CO_2 como fuente de carbono.

Sin embargo, la eliminación de CO_2 del biogás es insignificante comparada a la del H_2S (prácticamente superior al 99%) debido a las bajas concentraciones de H_2S respecto al CO_2 y los bajos coeficientes de rendimiento de las BOA ($Y_{X/S} \approx 0,3 \text{ g SSV/g S}$) (Mora et al., 2015).

Este tipo de tecnología se ha implementado principalmente en biofiltros percoladores debido a su efectividad de coste, la transferencia de materia eficiente de gas-líquido y el fácil control de las variables operacionales como el pH, la temperatura o el aporte de nutrientes (Estrada et al., 2012). Los biofiltros percoladores consisten en columnas de relleno (con anillos tipo Pall, HD-QPAC o espuma de poliuretano como soporte para el crecimiento de la biopelícula) operando con una fase acuosa de recirculación que contiene los nutrientes necesarios para el crecimiento de las BOA bajo condiciones controladas de pH (Fortuny et al., 2011).

Los biofiltros aerobios se alimentan con una mezcla de biogás y aire y son continuamente regados para aportar los nutrientes y humedad a los microorganismos de la biopelícula. El gas necesita altos tiempos de residencia (2-10 min) para favorecer la transferencia de O₂ y H₂S. Los principales problemas de esta operación son el control del oxígeno aportado, para evitar riesgos de explosiones, y la dilución de CH₄ en el biometano (Toledo-Cervantes et al., 2017).

Una alternativa a la desulfuración aerobia es la desnitrificación autótrofa, que solventa los dos problemas operacionales mencionados previamente mediante la reducción del nitrato. Esta tecnología no se ve limitada por la transferencia de materia del aceptor de electrones dado que el nitrato ya se encuentra disuelto en el líquido recirculante (Lebrero et al., 2016).

Eliminación microaerobia de H₂S

Esta técnica consiste en introducir pequeñas dosis de aire u oxígeno en la cabeza del digestor anaerobio; de esta manera, las BOA son capaces de utilizar litoautotróficamente el H₂S para producir S⁰, tal y como se muestra en la Ecuación 1.13 (Muñoz et al., 2015). El azufre actúa como donante de electrones mientras que el oxígeno es el aceptor final de electrones. Estas condiciones limitantes de oxígeno favorecen el crecimiento de diversas especies de BOA con diferentes morfologías y características (Rodero et al., 2018a; Toledo-Cervantes et al., 2017).



El tiempo de residencia del biogás es un parámetro clave para controlar el rendimiento de eliminación del H₂S: con tiempos de residencia de 5 h se han alcanzado eliminaciones superiores al 97%. Por otro lado, se requieren relaciones molares O₂/H₂S mayores para mantener rendimientos por encima del 99% cuando se disminuye el tiempo de residencia del biogás en el espacio de cabeza del digestor (Muñoz et al., 2015).

En esta tecnología, el bajo aporte de oxígeno no afecta a la eliminación de materia orgánica ni a la productividad de CH₄ (Díaz et al., 2010; Rodríguez et al., 2012). Por el contrario, se han encontrado mejoras en la hidrólisis de la materia orgánica y de la actividad metanogénica como resultado de la supresión de la toxicidad de sulfuro (Jenicek et al., 2011, 2010).

Metanización de CO₂

Las arqueas metanógenas hidrogenotróficas son capaces de eliminar el CO₂ del biogás utilizando H₂ como donante de electrones para la producción de metano (Toledo-Cervantes et al., 2017). Este tipo de microorganismos son quimioautótrofos, lo que quiere decir que utilizan el CO₂ como aceptor de electrones y fuente de carbono (Muñoz et al., 2015). La reacción que tiene lugar se muestra en la Ecuación 1.14.



La bioconversión de CO₂ a CH₄ usando una inyección externa de H₂ se ha usado tanto en la purificación de biogás a biometano como en la reducción de las emisiones de CO₂ de la industria electrónica utilizando el hidrógeno producido *in situ* del tratamiento electroquímico de las aguas residuales con ácido fluorhídrico (Ju et al., 2008; Kim et al., 2013). Incluso el gas de síntesis proveniente procesos de carbón o de la gasificación de biomasa que contienen CO, H₂ y CO₂ se puede transformar en CH₄ debido a la capacidad de algunos metanógenos para realizar esta función (Muñoz et al., 2015).

La baja solubilidad del hidrógeno en el agua ($H \approx 52$ a 35 °C) (Sander, 2015) siempre limita la bioconversión de CO₂ a CH₄, que ocurre en la fase líquida. En este contexto, operar bajo la limitación de la transferencia de H₂ disminuye la producción de CH₄, pero mejora la formación de biomasa

(Strevett et al., 1995). Esto resulta en la necesidad de operar el proceso a tiempos de residencia extremadamente altos (1-208 h) para conseguir concentraciones de biometano superiores al 90% (Muñoz et al., 2015).

1.4. Limpieza fotosintética de biogás en sistemas de algas y bacterias

En el panorama medioambiental actual existe la necesidad de desarrollar procesos alternativos que permitan eliminar simultáneamente los principales contaminantes del biogás a bajo coste e impacto ambiental mínimo, de manera que la sustitución del gas natural por biometano sea competitiva. La limpieza del biogás en fotobiorreactores de algas-bacterias se presenta como una tecnología prometedora a otras técnicas fisicoquímicas o biológicas (Bahr et al., 2014).

Esta biotecnología se basa en la fijación fotosintética de CO_2 del biogás por microalgas junto a la oxidación del H_2S a SO_4^{2-} por bacterias oxidantes de azufre utilizando el oxígeno producido fotosintéticamente (Toledo-Cervantes et al., 2017), como se muestra en la Figura 1.5. La simbiosis entre microalgas y bacterias constituye un proceso rédox como se representa en la Ecuaciones 1.15 y 1.16 (Muñoz et al., 2015). El exceso de oxígeno en el caldo de cultivo permite la oxidación completa del H_2S a sulfato.

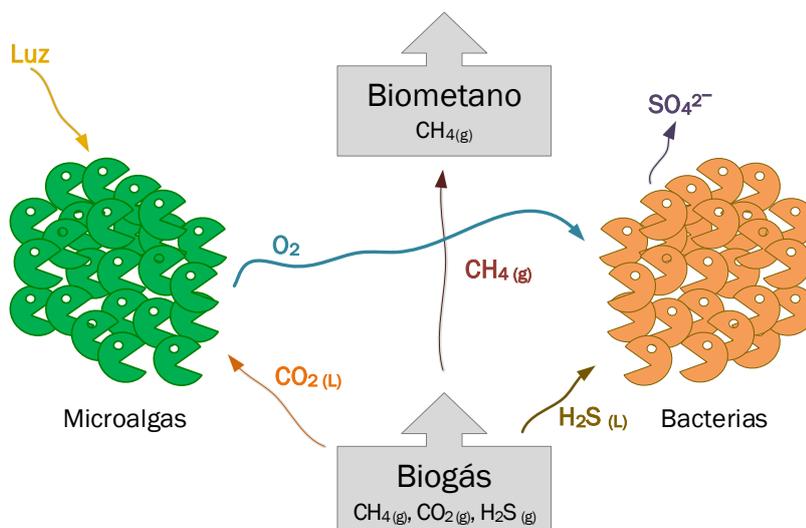
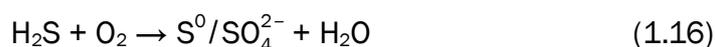
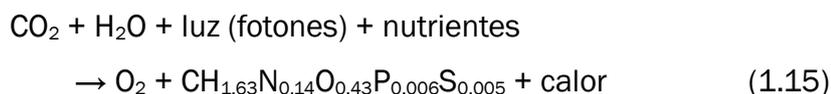


Figura 1.5: Simbiosis entre algas y bacterias para la limpieza de biogás (Adaptado de Toledo-Cervantes et al., 2017).

Este proceso se lleva a cabo por microalgas eucariotas y cianobacterias procariontas (de ahora en adelante referidas solamente como microalgas) (Muñoz et al., 2015). Las microalgas son microorganismos con un crecimiento muy rápido, con tiempos de duplicación durante la etapa de crecimiento exponencial tan pequeños como 3,5 h (Chisti, 2007).



Previamente se requiere que el CO_2 y el H_2S sean absorbidos a un caldo de cultivo para que se pueda llevar a cabo la fotosíntesis (Posadas et al., 2015). En este contexto, la etapa limitante es la eliminación de CO_2 , ya que el H_2S presenta una solubilidad tres veces mayor, de acuerdo con sus constantes de Henry ($H_{\text{CO}_2} \approx 0,83$ y $H_{\text{H}_2\text{S}} \approx 2,44$, a 20°C) (Sander, 2015) y a la rápida oxidación biológica del H_2S . El hecho de que estos contaminantes sean gases ácidos requiere la operación del proceso a altos valores de pH (9-10) en el caldo de cultivo, ya que mejora la transferencia de CO_2 y H_2S (Rodero et al., 2018a).

En la actualidad, la eliminación fotosintética está considerada como una tecnología prometedora para la mitigación de gases de efecto invernadero ya que estos microorganismos pueden fijar el CO_2 de la atmósfera y de efluentes industriales con una productividad asociada de 1 kg de biomasa algal por cada 1,83 kg de CO_2 (Toledo-Cervantes et al., 2017).

1.4.1. Implementación del proceso en fotobiorreactores

Ya en los años sesenta se propuso el uso de un consorcio de algas-bacterias para el tratamiento de agua residual doméstica en fotobiorreactores abiertos (Oswald y Golueke, 1960). El primer estudio de esta alternativa fue desarrollado por Conde et al., (1993) utilizando lagunas abiertas (23 cm de largo, 25 cm de ancho y 30 cm de alto) con una columna de burbujeo interna donde se introducía el biogás. Igualmente, Mandeno et al., (2005) estudió la transferencia de materia gas-líquido utilizando dos diseños experimentales

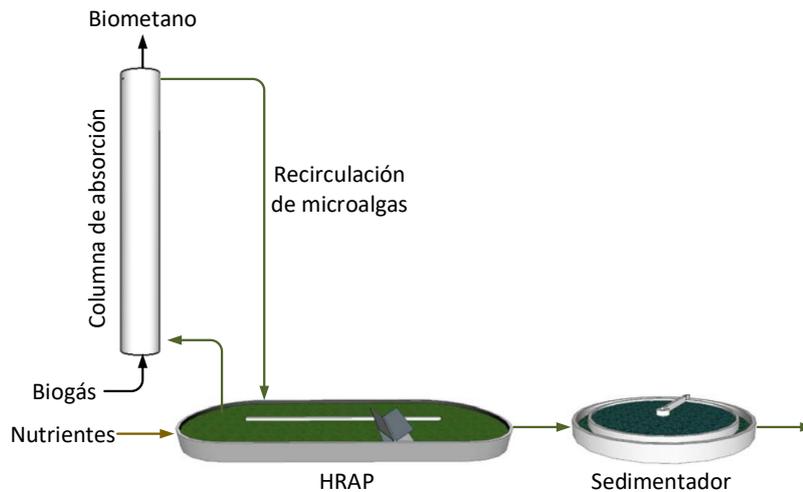


Figura 1.6: Sistema de limpieza de biogás en un fotobiorreactor de algas-bacterias (Muñoz et al., 2015).

diferentes. Desafortunadamente estos sistemas se vieron limitados por su difícil escalado.

A partir de entonces, se han investigado otro tipo de sistemas con mayor potencial para su escalado. Por ejemplo, Mann et al., (2009) estudió el cultivo de microalgas en fotobiorreactores tubulares cerrados.

La limpieza de biogás en todos los fotobiorreactores investigados se basa en el uso de CO_2 como fuente de carbono para la producción de biomasa. Dado que los mecanismos para eliminar el CO_2 del biogás son similares a los métodos para capturar el CO_2 en efluentes gaseosos, existe bastante información para el diseño de fotobiorreactores de microalgas (Cheah et al., 2015).

En este contexto, los fotobiorreactores de lagunaje constituyen la mejor configuración para la producción de biomasa a bajo coste, mientras que las columnas de burbujeo permiten una transferencia de materia gas-líquido eficaz (Toledo-Cervantes et al., 2017). Por lo tanto, una columna de absorción interconectada a un fotobiorreactor abierto de lagunaje permite transferir simultáneamente el CO_2 y el H_2S del biogás al caldo de cultivo, siendo posteriormente eliminados por la comunidad de algas-bacterias del fotobiorreactor (Bahr et al., 2014) (Figura 1.6). Las pérdidas derivadas de la

transferencia del CH₄ del biogás al caldo de cultivo y su posterior oxidación por parte de organismos metanótrofos presentes en el medio se han estimado inferiores al 1%, debido a la baja solubilidad del metano (Serejo et al., 2015). Sin embargo, la desorción de oxígeno y nitrógeno del caldo de cultivo se ha identificado como una limitación todavía por solventar.

1.4.2. Técnicas para la cosecha de biomasa

La biomasa microalgal se puede utilizar como materia prima para la producción de biocombustibles o biofertilizantes. Sin embargo, la cosecha de biomasa se ve obstaculizada por su dificultad para retirarla de una manera sencilla y a bajo coste. La presencia de microalgas suspendidas en el caldo de cultivo (caracterizadas por su baja velocidad de sedimentación) supone un reto en el desarrollo de métodos para la retirada de biomasa de sistemas biológicos como los previamente mencionados (Molina Grima et al., 2003).

La cosecha de microalgas se puede realizar por centrifugación, filtración y coagulación/floculación. Mientras que la centrifugación presenta unos costes energéticos excesivamente elevados, la filtración es útil para retirar especies relativamente grandes de microalgas.

Sin embargo, los procesos de coagulación/floculación proporcionan recuperaciones de biomasa bastante altas a costes razonables. Estos procesos se basan en la adición de sustancias capaces de inducir la agregación de células individuales. En este contexto, los coagulantes neutralizan o invierten las repulsiones electrostáticas entre las células y los floculantes favorecen la formación de agregados celulares (flóculos) entre las microalgas neutralizadas (de Godos et al., 2011).

1.4.3. Limitaciones de los procesos de algas-bacterias

En la actualidad la combinación de distintas tecnologías fisicoquímicas es capaz de proporcionar un biometano que cumpla con la legislación para la inyección de biogás en redes de gas natural: filtros de carbón activo, precipitación *in situ* acoplada a PSA, absorción química/orgánica/acuosa o

separación por membranas pueden eliminar satisfactoriamente CO₂, H₂S, H₂O y COVs (incluyendo hidrocarburos aromáticos, halocarburos y siloxanos) (Muñoz et al., 2015). Sin embargo, la huella de carbono de estos procesos pone en riesgo la sostenibilidad medioambiental de estas tecnologías como resultado de la reemisión del CO₂ absorbido, las pérdidas de CH₄ (2-5%) y su alto consumo energético (0,2-0,8 kWh/Nm³) (Patterson et al., 2011).

En este contexto, los sistemas de algas-bacterias pueden conseguir simultáneamente la eliminación de CO₂ y H₂S en una sola etapa y producir un biometano con contenidos de CH₄, CO₂, N₂, H₂S y O₂ dentro de los niveles que establecen las normativas.

Las principales limitaciones técnicas con relación al cumplimiento de la legislación relativa al biometano surgen de la desorción del oxígeno y el nitrógeno del caldo de cultivo. Además, no se conoce mucho sobre la capacidad de esta tecnología para eliminar siloxanos, BTX (benceno, tolueno y xileno) o halocarburos, lo cual representa todavía un punto a investigar. Por otro lado, la implantación de esta tecnología se puede ver obstaculizada por la necesidad de requerir una gran superficie de terreno (~0,06 ha/Nm³), además de no poder amortizar la inversión inicial, a diferencia de otras tecnologías convencionales, que se pueden amortizar en 20-30 años de operación (Toledo-Cervantes et al., 2017).

Desde un punto de vista medioambiental, el potencial para la recuperación de nutrientes y carbono junto con las menores emisiones de N₂O por parte de los fotobiorreactores de lagunaje comparado con procesos convencionales de nitrificación-desnitrificación fomentan el uso de esta tecnología (Alcántara et al., 2015). Comparado con las tecnologías fisicoquímicas, los fotobiorreactores de algas-bacterias muestran una mayor huella hídrica (3 l/m²d) y, hasta el momento, los únicos sistemas técnica y económicamente viables implementados han sido en fotobiorreactores abiertos.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de fin de grado es estudiar el funcionamiento de un sistema de coagulación-floculación-sedimentación para la cosecha de biomasa en un fotobiorreactor abierto acoplado a una columna de absorción para la limpieza de biogás y la propuesta de estrategias para minimizar la desorción de O_2 y N_2 al biometano.

2.2. Objetivos específicos

Se definen además los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la eliminación de CO_2 y H_2S de biogás en un sistema de microalgas-bacterias en estado estacionario usando un sistema de coagulación-floculación-sedimentación.
- Estudiar el efecto de la presión en la columna de absorción de biogás en la calidad del biometano producido.

3. Materiales y métodos

3.1. Descripción de la instalación

La instalación se localizaba en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Valladolid. El sistema consistía en un fotobiorreactor algal abierto de lagunaje (en inglés *high rate algal pond*, HRAP) de 180 l (63 cm de ancho, 202 cm de largo y 15 cm de profundo) dividido en dos canales por una pared central y con una superficie iluminada de 1,2 m².

El caldo de cultivo del HRAP era agitado continuamente mediante una rueda de seis palas que giraba a una velocidad de 20 cm/s. El fotobiorreactor se mantenía iluminado mediante seis lámparas led de alta intensidad que operaban en un régimen de 12 h:12 h de luz/oscuridad. Estas lámparas aportaban una radiación fotosintéticamente activa (PAR) sobre la superficie del HRAP de 1350 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$.

El HRAP se encontraba interconectado a una columna de absorción de 2,5 l (156 cm alto, 4,4 cm diámetro) mediante una recirculación externa del sobrenadante del caldo de cultivo proveniente de un sedimentador. Previamente a su inyección a la columna, el líquido pasaba por un tanque de floculación de 5 l (alimentado con una disolución 4 g/l del floculante poliacrilamílico Chemifloc CV-300 (Chemipol S. A.) a una velocidad de 0,5 l/d)

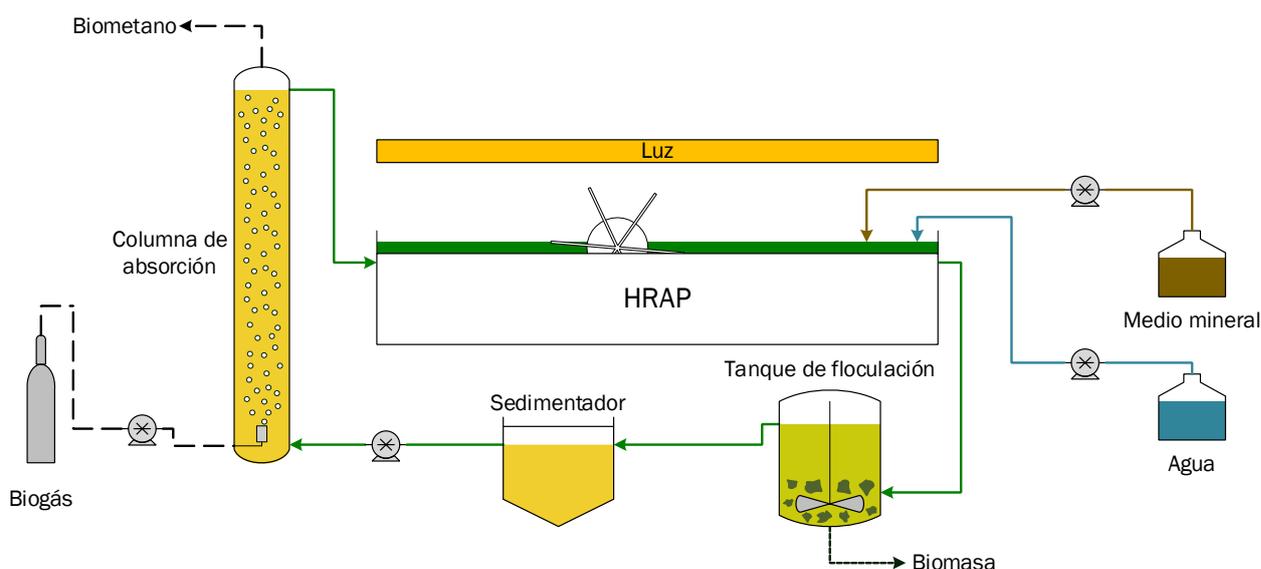


Figura 3.1: Representación esquemática del proceso.



Figura 3.2: Fotografía de la instalación.



Figura 3.3: Fotografía del HRAP.

y se sedimentaba en un sedimentador cónico de 10 l. El efluente clarificado, libre de biomasa, se introducía en la columna con una relación L/G de 0,5. El biogás se burbujeaba en la columna a través de un difusor de acero inoxidable (tamaño de poro 2 μm) localizado en la parte inferior de la columna. Un depósito de agua de reposición compensaba las pérdidas de agua por evaporación de forma que el sistema operaba con un flujo de efluente similar al del influente.



Figura 3.4: Fotografía de la columna de absorción.

Un esquema del proceso se puede encontrar en la Figura 3.1. Se incluye también una fotografía de la instalación (Figura 3.2), del HRAP (Figura 3.3) y de la columna de absorción (Figura 3.4).

3.2. Inóculo

El fotobiorreactor fue inoculado originalmente con un consorcio de microalgas-bacterias proveniente un reactor HRAP de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Chiclana de la Frontera (Cádiz). Sin embargo, al comienzo del presente trabajo la composición de la población algal consistía en un 95% de la cianobacteria *Pseudoanabaena sp.* (también conocida como *Oscillatoria limnetica*) y un 5% del alga verde *Mychonastes homosphaera*.

3.3. Biogás y medio mineral

Como biogás modelo se utilizó una mezcla sintética de gases compuesta de CO₂ (29,5%), H₂S (0,5%) y CH₄ (70%) que fue adquirida al grupo Abelló Linde (España) en botellas presurizadas de 40 l a 150 bar. De esta manera se

consigue que la entrada de biogás tenga una composición constante y esté libre de trazas de otros compuestos.

El HRAP era alimentado con un medio mineral sintético que contenía 1500 mg/l de carbono inorgánico (CI) y 500 mg/l de nitrógeno total (NT) de composición tal como se muestra en la Tabla 3.1. Dicha concentración de CI y TN simula efluentes de digestatos anaerobios.

Se utilizaba un medio de alta alcalinidad dado que se requieren valores altos de pH (> 9) en el caldo de cultivo para alcanzar una alta eficacia en la limpieza del biogás (Rodero et al., 2018b). Dicha eficiencia de limpieza depende de la transferencia de CO₂ y H₂S en la columna de absorción, que a su vez está influenciada por el pH y la capacidad amortiguadora (*buffer*) del caldo de cultivo sin biomasa que actúa como líquido de absorción.

Tabla 3.1: Composición del medio sintético mineral.

Compuesto	Cantidad (g/l)
NaHCO ₃	7,50
Na ₂ CO ₃	3,70
K ₂ HPO ₄	0,58
NH ₄ Cl	1,91
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,02
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,005
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,1
Micronutrientes ¹	

3.4. Condiciones de operación

El experimento se llevó a cabo desde el 18 de marzo de 2019 hasta el 5 de julio de 2019, lo que representa una duración total de 110 días.

Durante el experimento se mantuvo el fotobiorreactor en estado estacio-

1 Al medio se añade una cantidad de micronutrientes entre los que se incluyen: sulfatos (de zinc, manganeso y cobre), molibdato de sodio, nitrato de cobalto y EDTA.

nario, fijando una productividad de biomasa de 15 g/m²d. Esta productividad se controló mediante la floculación-coagulación y sedimentación de la biomasa y su posterior retirada del tanque. Debido a la alta eficiencia de eliminación de biomasa en el sedimentador tras su coagulación-floculación, el control de la productividad de biomasa se llevó a cabo ajustando el tiempo de recirculación de caldo de cultivo entre el HRAP y la columna de absorción en función de la concentración de biomasa del HRAP.

Los flujos máxicos de alimentación de carbono, nitrógeno y fósforo para mantener esta productividad fueron de 9,7 g C/d, 1,9 g N/d y 0,2 g P/d, estimando un contenido de la biomasa de 50% de carbono, 9% de nitrógeno y 1% de fósforo.

El biogás se inyectó a la columna de absorción con un caudal de 3,6 l/h (60 ml/min) en cocorriente al flujo de líquido de recirculación, que se mantuvo con una velocidad de 1,8 l/h (30 ml/min). Estos caudales conllevaron una relación líquido/biogás (L/G) de 0,5 en la columna de absorción, que se ha demostrado óptima para minimizar la desorción de O₂ y N₂ (Toledo-Cervantes et al., 2016). Los tiempos de residencia del líquido y del biogás en la columna en estas condiciones fueron de 83 y 42 min, respectivamente.

Para este trabajo de fin de grado se propuso el diseño y construcción de una columna de absorción que trabajara 1 bar de sobrepresión para estudiar la mejora en la transferencia de CO₂ y H₂S y la desorción de O₂ y N₂ del caldo de cultivo al biometano. El diseño preliminar de esta columna se encuentra en la Figura B.1 del Anexo B.

La columna disponía de dos válvulas de aguja (Hoke 1315G4Y, Estados Unidos) para regular la salida de líquido y gas y controlar así la presión en su interior.

Los flujos de líquido y biogás en la columna se mantuvieron iguales a como se ha descrito anteriormente de manera que se conservara la relación L/G de 0,5.

Este estudio se divide en cuatro etapas con el fin de estudiar la limpieza de biogás a presión: en la etapa I (días 0-78) se trabajó con una columna de

absorción convencional a presión atmosférica, en la etapa II (días 79-96) se instaló la nueva columna, aún trabajando a presión atmosférica, y en la etapa III (días 97-109) se operó con la nueva columna a 1 bar de presión.

3.5. Procedimiento de muestreo

La temperatura ambiente, la temperatura del caldo de cultivo, la concentración de oxígeno disuelto (OD) y el pH del caldo de cultivo en el HRAP fueron medidas diariamente.

Dos veces por semana se tomaron muestras de 100 µl de biogás a la entrada y a la salida de la columna de absorción para cuantificar las concentraciones de CH₄, CO₂, H₂S, O₂ y N₂ mediante cromatografía de gases (GC-TCD).

También se midieron dos veces por semana las concentraciones de carbono orgánico total (COT), carbono inorgánico (CI), nitrógeno total (NT), aniones (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ y SO₄²⁻), sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV) del caldo de cultivo tomando muestras de 100 ml.

Previo al análisis de SST/SSV, se prepararon los filtros de microfibras de vidrio de 0,7 µm, se filtró a vacío 20 ml de agua destilada tres veces y se llevaron a una estufa a 104 °C. Después de una hora en la estufa, los filtros se llevaron a un desecador para enfriarse hasta la temperatura ambiente.

Antes de filtrar la muestra, los filtros secos y fríos se pesaron en una báscula de precisión (Sartorius MC1 Analytic AC 210S). Para el análisis de SST, se filtró un volumen conocido de muestra en un equipo de filtración a vacío. Tras una hora en la estufa a 104 °C, se sacó el filtro al desecador a temperatura ambiente y se volvió a pesar. Para el análisis de SSV, se llevó el filtro a una mufla a 550 °C durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el filtro se llevó de nuevo al desecador y se pesó finalmente.

Para la determinación de COT, CI y NT se filtró la muestra a través de un filtro de microfibras de vidrio de 0,7 µm y se diluyó en viales de vidrio de

50 ml a una relación 1:20 (5 ml de muestra en un volumen total de 100 ml) con agua destilada. Para la determinación de aniones se filtró la dilución anterior a través de un filtro de nailon de 0,22 μm en viales de vidrio de 1 ml (8x40 mm), que se guardaron a 4 °C hasta su análisis.

3.6. Métodos analíticos

La concentración de oxígeno disuelto y temperatura del caldo de cultivo fueron medidos con un oxímetro OXI 330i (WTW, Alemania). Se usó un peachímetro Eutech Cyberscan pH 510 (Eutech instruments, Países Bajos) para determinar el pH.

La radiación fotosintéticamente activa en la superficie del HRAP se determinó con un fotómetro LI-250A (LI-COR Biosciences, Alemania).

Las concentraciones de CO₂, H₂S, CH₄, N₂ y O₂ se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD) Varian CP-3800 (Palo Alto, EE. UU.) equipado con columnas CP-Molsieve 5A (15 m × 0,53 mm × 15 μm) y CP-Pora BOND Q (25 m × 0,53 mm × 15 μm).

Las concentraciones de Cl, COT y NT disueltos se determinaron con un analizador TOC-VCSH (Shimadzu, Japón) acoplado con un módulo de quimioluminiscencia TNM-1.

Las concentraciones de aniones se midieron con un HPLC-IC (Waters 432, detector de conductividad, EE. UU.).

La determinación de la concentración de SST y SSV se realizó de acuerdo al método estándar 2540 de la American Public Health Association, (2005).

3.7. Tratamiento de los resultados

La temperatura ambiente y del caldo de cultivo, pH, OD, concentraciones de SST y SSV y flujos de medio mineral, agua, recirculación, biogás y biometano fueron medidos en condiciones estacionarias.

Los rendimientos de eliminación (RE) de CO₂ y H₂S se calcularon como se muestra en la Ecuación 3.1, de acuerdo a Posadas et al., (2015) a partir de

muestras de la composición del biogás y del biometano analizadas por duplicado:

$$RE(\%) = \frac{C_{\text{entrada}} - C_{\text{salida}}}{C_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (3.1)$$

donde C_{in} y C_{out} se corresponden con las concentraciones (en g/m^3) de CO_2 o de H_2S a la entrada y a la salida de la columna, respectivamente.

La productividad total de biomasa ($\text{g}/\text{m}^2\text{d}$) se cuantificó de acuerdo a la Ecuación 3.2:

$$\text{Productividad} = \frac{Q_{\text{liq}} \times \text{SSV}}{S} \quad (3.2)$$

donde Q_{liq} representa el caudal de recirculación del caldo de cultivo (l/d), SSV es la concentración de SSV en el HRAP (g/l) y S es la superficie iluminada del HRAP ($1,2 \text{ m}^2$).

La concentración de SST y SSV se calculó de la forma que se muestra en las Ecuaciones 3.3 y 3.4, respectivamente:

$$\text{SST} = \frac{m_e - m_o}{V} \quad (3.3)$$

$$\text{SSV} = \frac{m_m - m_e}{V} \quad (3.4)$$

donde SST y SSV representan las concentraciones de SST y SSV (g/l), m_o , m_e y m_m representan el peso del filtro (mg) inicial, tras la estufa y tras la mufla, respectivamente, y V el volumen de muestra filtrado (ml).

Los resultados que se presentan en este trabajo son los valores promedio junto con su correspondiente desviación estándar.

4. Resultados y discusión

4.1. Eficacia de la limpieza del biogás

4.1.1. Composición del biometano

En la etapa I, trabajando con una columna de absorción convencional, la composición del biometano fue de $95,8 \pm 1,9\%$ de CH_4 , $3,5 \pm 0,5\%$ de CO_2 , $0,02 \pm 0,02\%$ de H_2S , $0,3 \pm 0,1\%$ de O_2 y $1,6 \pm 0,7\%$ de N_2 (Figura 4.1). Estos resultados son comparables con los obtenidos por Rodero et al., (2018b), aunque en su estudio se obtuvieron concentraciones de CH_4 ligeramente mayores ($98,2 \pm 1,0\%$) operando en condiciones similares de interior un HRAP con biogás sintético y una columna de absorción con una relación L/G de 0,5. A pesar de las altas eficacias obtenidas, la composición del biometano producido en esta etapa no cumplía con las condiciones requeridas por la legislación española vigente en términos de inyección en redes de gas natural o uso como autogás, la cual exige $<2\%$ de CO_2 (Tabla 1.2).

Sin embargo, la composición del biometano mejoró notablemente trabajando con la columna de absorción a 1 bar de presión. Como se puede apreciar en la Figura 4.2 y Figura 4.3, a pesar de que los porcentajes de CH_4 se mantuvieron relativamente constantes con $95,4 \pm 1,1$ y $96,4 \pm 0,4\%$ en las

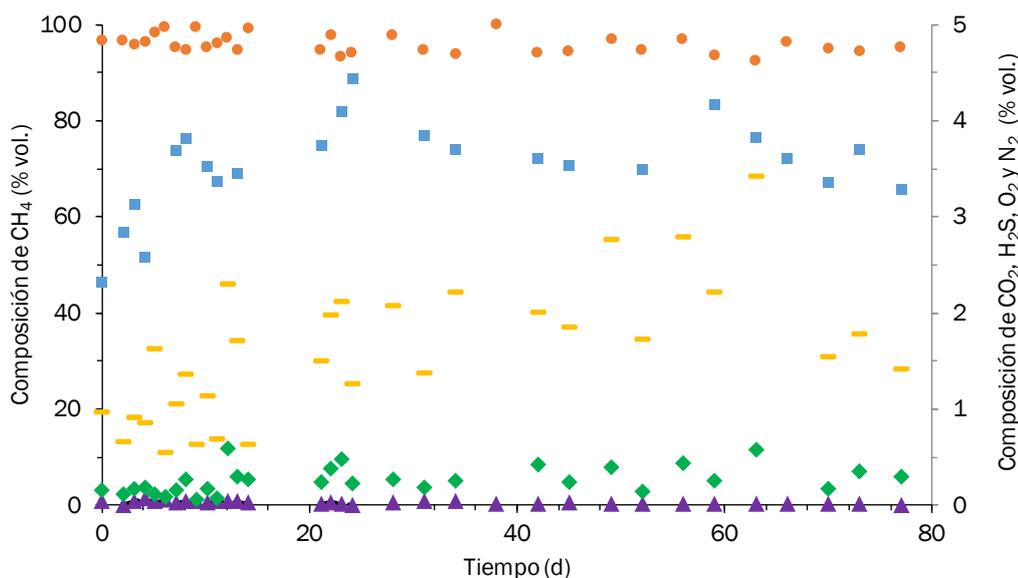


Figura 4.1: Composición de CH_4 (●), CO_2 (■), H_2S (▲), O_2 (◆) y N_2 (—) en el biometano a lo largo de la etapa I.

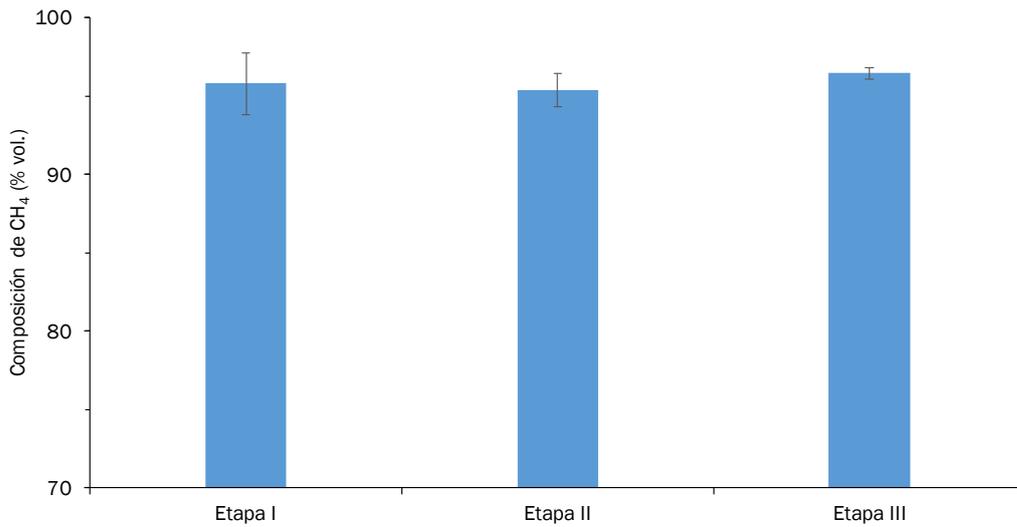


Figura 4.2: Composición promedio de CH₄ (■) en el biometano durante las tres etapas.

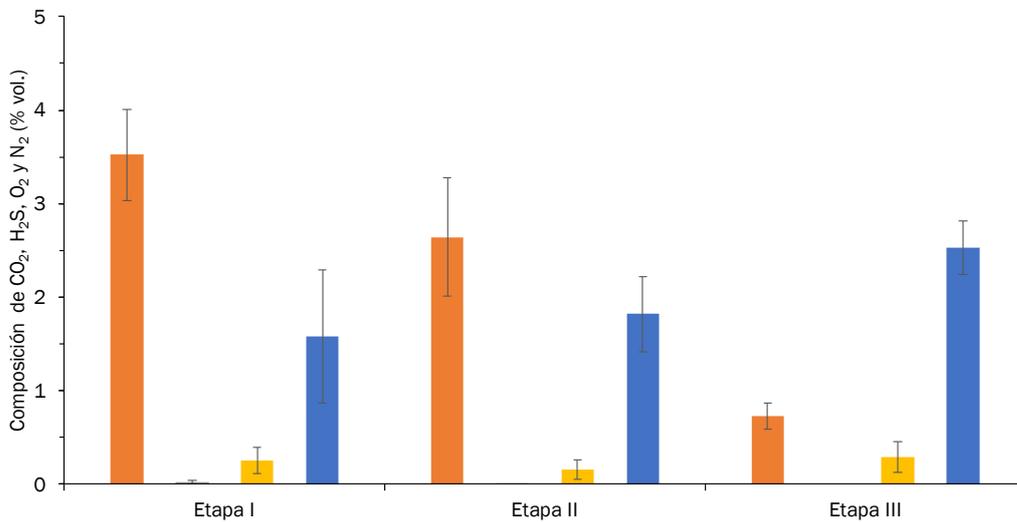


Figura 4.3: Composición promedio de CO₂ (■), H₂S (■), O₂ (■) y N₂ (■) en el biometano durante las tres etapas.

etapas II y III respectivamente, la eficacia de eliminación de otros contaminantes sí se vio influenciada por las condiciones de operación.

La transferencia de CO₂ y H₂S mejoró notablemente en las etapas II y III, con composiciones del $2,6 \pm 0,6$ y $0,7 \pm 0,1\%$ para el CO₂ y $0,003 \pm 0,004$, $0,0 \pm 0,0\%$ para el H₂S en cada etapa, respectivamente.

No obstante, a pesar de obtener unos buenos resultados de eliminación del CO₂ y el H₂S, la desorción de oxígeno y nitrógeno del caldo de cultivo al biometano se detectó como el principal problema de esta tecnología. Estos resultados se atribuyen a que un aumento de presión conlleva una

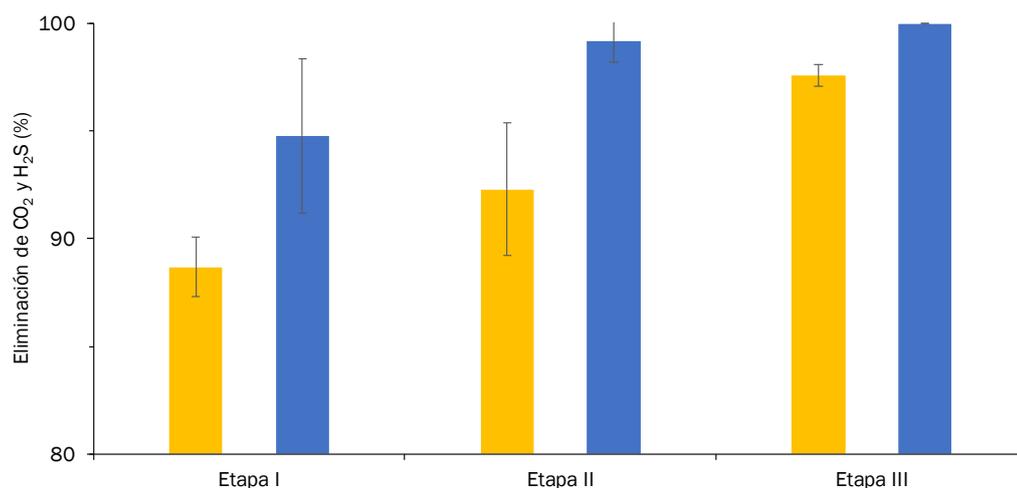


Figura 4.4: Rendimientos de eliminación de CO₂ (■) y H₂S (■) durante las cuatro etapas.

disminución del tamaño de burbuja y por lo tanto, un aumento del área específica y del coeficiente de transferencia (k_La) (Wilkinson et al., 1994). Como consecuencia, el nitrógeno pasa más fácilmente a la fase gas conforme aumenta la presión. Las concentraciones de oxígeno en el biometano fueron $0,2 \pm 0,1$ y $0,3 \pm 0,2\%$ en las etapas II y III, respectivamente, y las de nitrógeno aumentaron desde $1,8 \pm 0,4$ en la etapa II hasta $2,5 \pm 0,3\%$ en la etapa III.

4.1.2. Rendimiento de eliminación de CO₂

Como se ha mencionado en el epígrafe anterior, la eliminación de CO₂ y H₂S del biometano se vio favorecida conforme se aumentó la presión, como se puede apreciar en la Figura 4.4.

Para el caso del CO₂, se obtuvieron unos rendimientos de eliminación de $88,7 \pm 1,4$, $92,3 \pm 3,1$ y $97,6 \pm 0,5\%$ en las etapas I, II y III, respectivamente. A pesar de que tanto en la etapa I como en la etapa II se trabajó a presión atmosférica, la nueva columna permitió unas mayores eliminaciones, posiblemente debido a una mejora en el diseño y en consecuencia de la transferencia. De manera global se aprecia la tendencia ascendente de los rendimientos de eliminación conforme se opera a mayor presión, alcanzando unos valores muy próximos al 100% cuando se trabaja a 1 bar.

4.1.3. Rendimiento de eliminación de H₂S

En las etapas I y II de este estudio se registraron unos rendimientos de eliminación de H₂S del $94,8 \pm 3,6$ y $99,2 \pm 1,0\%$, respectivamente. En la etapa III, el rendimiento de eliminación fue superior al 99,9%, manteniéndose la concentración de salida por debajo del límite de detección del cromatógrafo de gases empleado para el análisis durante toda la etapa.

Como se muestra en la Figura 4.4, de manera similar a lo que ocurrió con el CO₂ en la etapa II se obtuvieron unas mayores eliminaciones de H₂S que en la etapa I pese a operar a la misma presión.

Finalmente, en la etapa III se alcanzaron eliminaciones >99,9%, consiguiendo un biometano libre de trazas de H₂S.

4.2. Parámetros de operación del HRAP

El pH del caldo de cultivo del HRAP se mantuvo constante durante todo el periodo de experimentación, como se muestra en la Figura 4.5, con un valor promedio de $9,7 \pm 0,1$. Este valor elevado de pH asegura la transferencia de materia de los gases ácidos (CO₂ y H₂S) del biogás a la fase líquida, lo que resulta en rendimientos de purificación elevados como los observados en este estudio y en estudios anteriores. (Bahr et al., 2014; Rodero et al., 2018b).

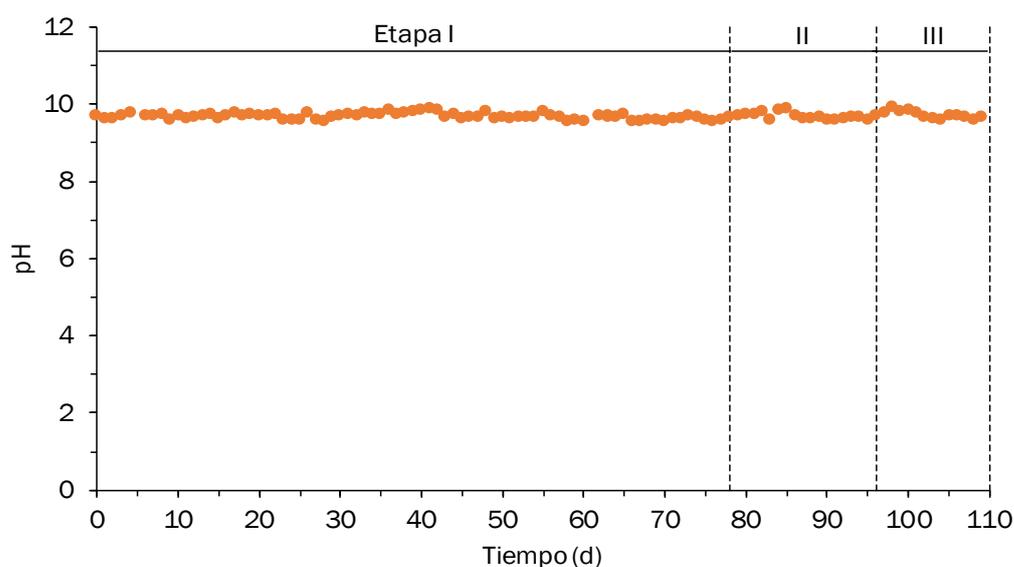


Figura 4.5: Evolución del pH (●) en el HRAP.

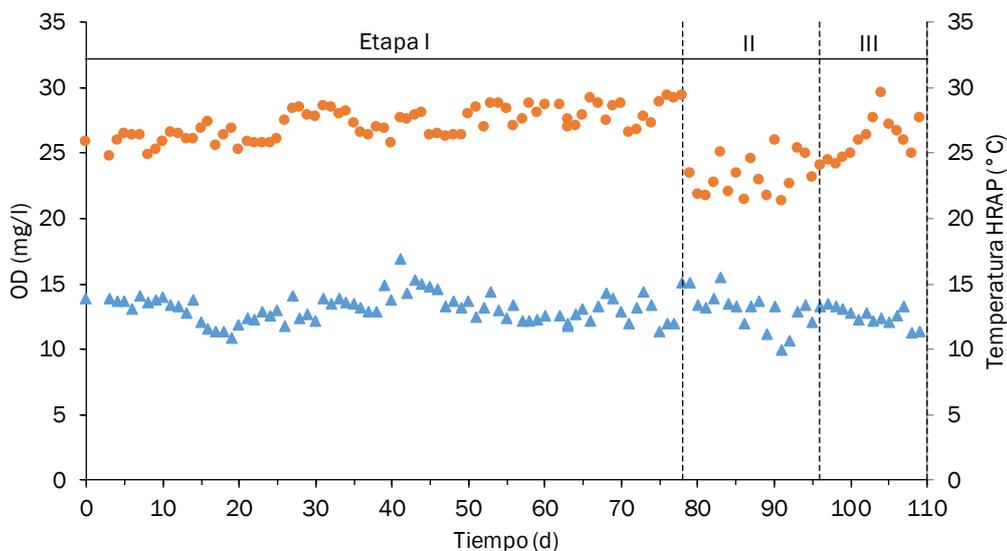


Figura 4.6: Evolución de la concentración de OD (\blacktriangle) y temperatura (\bullet) en el caldo de cultivo del HRAP.

La temperatura ambiente de la habitación permaneció en torno a $23,1 \pm 2,4$ °C, mientras que la tasa de evaporación media de agua en el HRAP (es decir, la tasa de agua necesaria para mantener el nivel del HRAP constante) fue de $6,3 \pm 1,6$ l/m²d. Estos resultados son comparables a los obtenidos en estudios anteriores (Posadas et al., 2015; Rodero et al., 2018b) realizados en fotobiorreactores abiertos operados en interior. La temperatura en el caldo de cultivo del HRAP varió de manera paralela a la temperatura ambiente, con unos valores promedio de $27,2 \pm 1,2$ °C en la etapa I, $23,2 \pm 1,4$ °C en la etapa II y $26,2 \pm 1,6$ °C en la etapa III (Figura 4.6).

El salto de temperaturas que se observa al comienzo de la etapa II se debe a que se climatizó la sala con aire acondicionado a partir del día 79. También se aprecia una subida de temperatura a lo largo de la etapa III debido a la influencia de la temperatura exterior. Sin embargo, la concentración de OD en el caldo de cultivo (Figura 4.6) no estuvo tan fuertemente ligada a la temperatura como se podría esperar. Por ejemplo, Marín et al., (2018), observó una disminución de la solubilidad del oxígeno disuelto del 12% con un aumento de 10 °C en la temperatura.

En este estudio, el OD se mantuvo durante todo el periodo experimental en

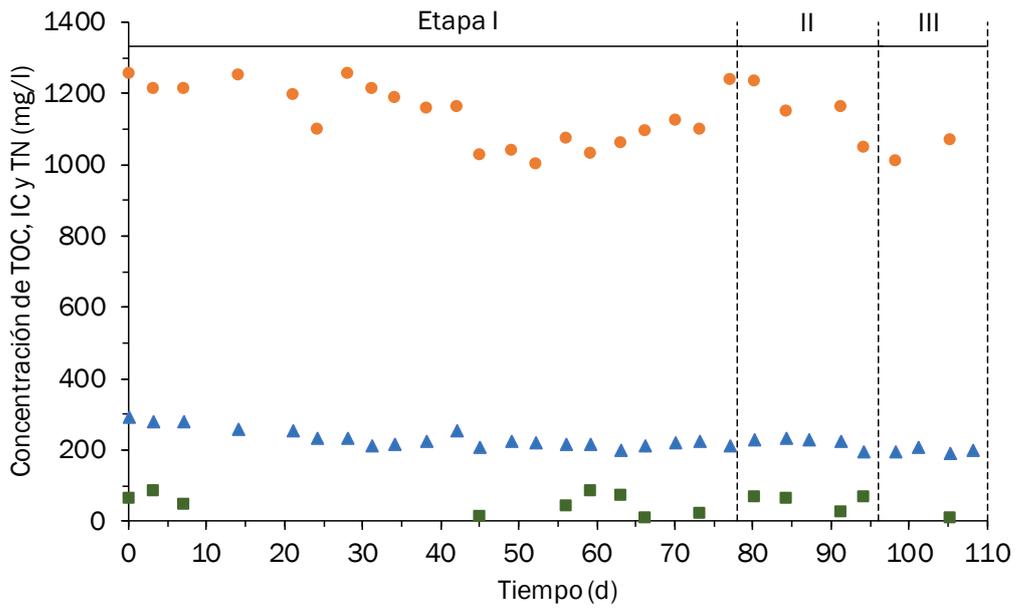


Figura 4.7: Evolución de la concentración de TOC (■), IC (●) y TN (▲) en el HRAP.

un valor medio de $13,0 \pm 1,1$ mg/l durante el periodo iluminado (~5 h después de encender la luz). Estos valores de OD se corresponden con los observados por Rodero et al., (2018b) en un fotobiorreactor abierto durante el periodo iluminado ($14,4 \pm 0,9$ y $13,5 \pm 0,8$ mg O₂/l a temperaturas de 35 y 12 °C, respectivamente). La actividad microalgal no se vio inhibida en estos niveles de OD, ya que los efectos perjudiciales en la fotosíntesis se encuentran por encima de los 25 mg O₂/l (Molina et al., 2001).

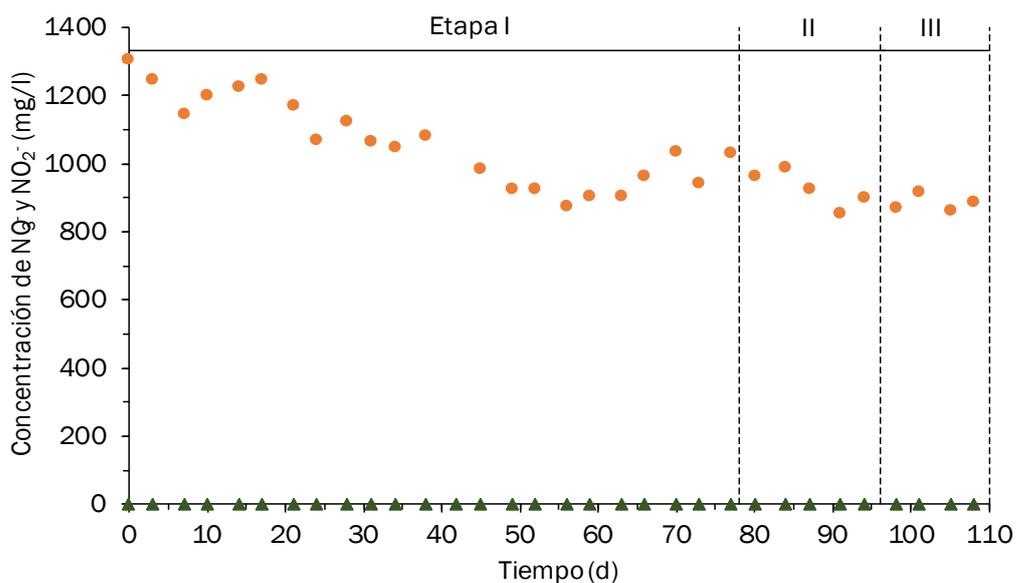


Figura 4.8: Evolución de la concentración de NO₃⁻ (●) y NO₂⁻ (▲) en el HRAP.

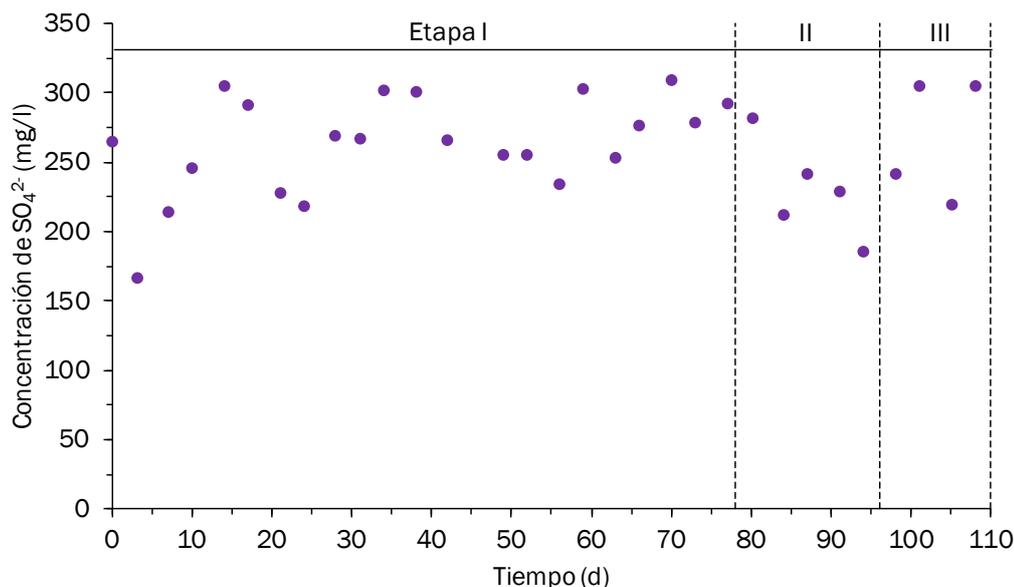


Figura 4.9: Evolución de la concentración de SO_4^{2-} (●) en el HRAP.

Por otro lado, las concentraciones de TOC, IC y TN (Figura 4.7) en el caldo de cultivo se mantuvieron relativamente estables con unos valores promedio de 49 ± 28 , 1137 ± 83 y 227 ± 26 mg/l, respectivamente.

En cuanto a los aniones, las concentraciones de nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-) fueron de 1020 ± 133 y $0,0 \pm 0,0$ mg/l, respectivamente. Dado que el medio de alimentación contenía todo el nitrógeno en forma de amonio (NH_4^+) estos resultados demuestran que existe nitrificación y que todo el nitrito es oxidado a nitrato, como se muestra en la Figura 4.8.

Por otro lado, se obtuvieron unas concentraciones de sulfato (SO_4^{2-}) promedio a lo largo de todo el periodo de experimentación de 258 ± 38 mg/l, como se aprecia en la Figura 4.9. La presencia del anión sulfato en el medio de cultivo indica la degradación biológica del H_2S por parte de las BOA.

Finalmente, a lo largo de todo el periodo de estudio se registraron unas concentraciones de SSV en el fotobiorreactor que fluctuaron entre 0,19 y 0,32 g/l, principalmente debido a la metodología de análisis (Figura 4.10). El valor promedio de SSV a lo largo de la experimentación fue de $0,26 \pm 0,07$ g/l, valor inferior a las concentraciones de SSV registradas en fotobiorreactores en condiciones de exteriores (Marín et al., 2018; Posadas et al., 2017), que se encontraron entre 0,5 y 1,0 g/l. Operando con estas

concentraciones de SSV, se alcanzaron productividades de biomasa cosechada en el tanque de floculación de $13,0 \pm 1,1 \text{ g/m}^2\text{d}$.

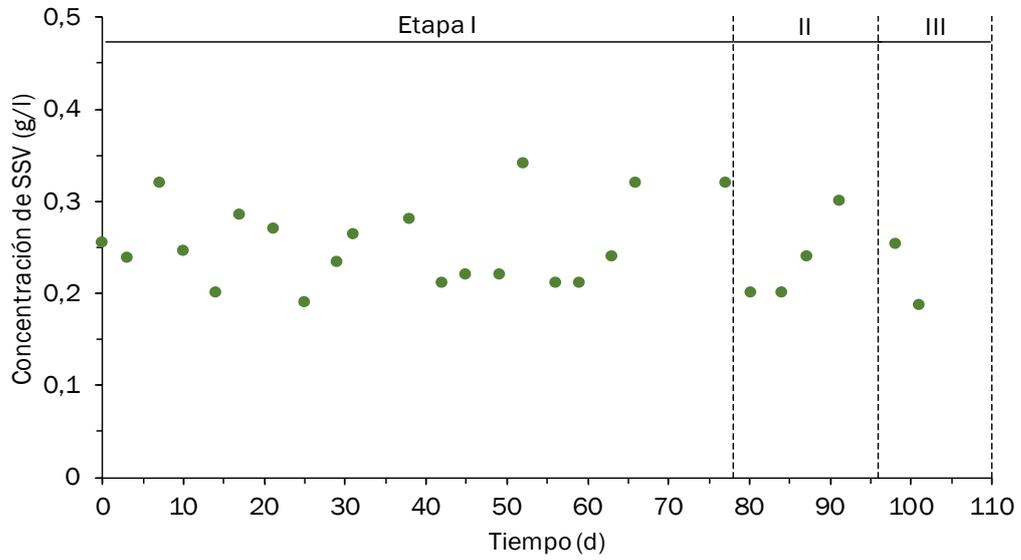


Figura 4.10: Evolución de la concentración de SSV (●) en el HRAP.

5. Conclusiones

5.1. Conclusiones

Este trabajo estudió la operación a presión de la limpieza de biogás en una columna de absorción acoplada a un sistema abierto de algas-bacterias que permite la producción de biomasa.

Un tanque de coagulación-floculación tiene principalmente dos ventajas: por un lado, la cosecha de biomasa de una manera eficaz, que servirá posteriormente para su valorización; por otro, una mayor eliminación del oxígeno disuelto del caldo de cultivo, lo cual es una cuestión tecnológicamente importante puesto que se evita su posterior desorción en la columna y por lo tanto la reducción de la calidad del biometano.

La limpieza del biogás en un HRAP interconectado con una columna de absorción a presión atmosférica permitió obtener un biometano con una composición de $95,8 \pm 1,9\%$ de CH_4 y $3,5 \pm 0,5\%$ de CO_2 . Desafortunadamente, este biometano no cumplía con el contenido máximo de CO_2 exigido por la legislación española para su inyección de redes de gas natural. Sin embargo, la operación de la columna de absorción a una sobrepresión de 1 bar demostró que operar a altas presiones mejora la eliminación de CO_2 y H_2S del biogás, obteniéndose un biometano con $96,4 \pm 0,4\%$ de CH_4 , $0,7 \pm 0,1\%$ de CO_2 y $0,0 \pm 0,0\%$ de H_2S (eficacias de eliminación del $97,6 \pm 0,5\%$ para el CO_2 y $>99,9\%$ para el H_2S), cumpliendo por lo tanto con la normativa en cuanto a concentración de CO_2 . No obstante, un aumento de la presión a 1 bar también conllevó una mayor desorción de O_2 y N_2 del caldo de cultivo, alcanzando un $0,3 \pm 0,1$ y $2,5 \pm 0,3\%$ de O_2 y N_2 en el biometano generado, respectivamente. El aumento de la desorción a mayores presiones fue debido a una disminución del tamaño de burbuja, lo que a su vez conllevó una mayor área específica y una mayor transferencia de la fase líquida a la fase gas.

5.2. Líneas futuras

El primer estudio de validación a escala semindustrial del tratamiento de

aguas residuales acoplado a la limpieza de biogás fue realizado por Rodero et al., (2019), bajo el proyecto europeo *All-gas* implementado en la EDAR de Chiclana de la Frontera (Cádiz). El sistema de estudio consistió en un HRAP de 9,6 m³, con una superficie iluminada de 32 m² y 0,3 m de profundidad, en condiciones ambientales de exterior. El fotobiorreactor se encontraba acoplado a una columna de absorción de 150 l. Este proyecto ha conseguido instalar dos fotobiorreactores de 500 m² cada uno y poner en marcha un vehículo propulsado con el biometano producido.

Por otro lado, el proyecto europeo *URBIOFIN*, del que forma parte el Instituto de Procesos Sostenibles de la Universidad de Valladolid, pretende crear una biorrefinería a escala semindustrial a partir de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos. De esta manera, se pretende obtener productos de valor como: biocombustibles, biopolímeros o biofertilizantes. En este contexto, se pretende construir en el centro de investigación de Urbaser (Zaragoza) un sistema con un HRAP de 300 m² y una columna de absorción de 500 m³ para tratar 12 m³/d de biogás y tener una producción de 3-4 kg/d de biomasa algal.

Los resultados obtenidos en este trabajo de fin de grado demuestran la posibilidad de mejorar la calidad del biometano obtenido operando la columna a presiones relativamente moderadas. Si bien los resultados son prometedores, es aún necesario mejorar el diseño de la columna de absorción para evitar desorción de otros gases no deseados y asegurar la operación estable del sistema a largo plazo.

6. Bibliografía

6. Bibliografía

Abatzoglou N, Boivin S. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2009;3:42-71. doi:10.1002/bbb.117.

Alcántara C, Domínguez JM, García D, Blanco S, Pérez R, García-Encina PA, et al. Evaluation of wastewater treatment in a novel anoxic-aerobic algal-bacterial photobioreactor with biomass recycling through carbon and nitrogen mass balances. *Bioresource Technology* 2015;191:173-86. doi:10.1016/J.BIORTECH.2015.04.125.

American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. American Public Health Association; 2005.

Awe OW, Zhao Y, Nzihou A, Minh DP, Lyczko N. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization* 2017;8:267-83. doi:10.1007/s12649-016-9826-4.

Bahr M, Díaz I, Dominguez A, González Sánchez A, Muñoz R. Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environmental Science and Technology* 2014;48:573-81. doi:10.1021/es403596m.

Bailón L, Hinge J. *Biogas and bio-syngas upgrading*. Aarhus, Denmark: 2012.

Basu S, Khan AL, Cano-Odena A, Liu C, Vankelecom IFJ. Membrane-based technologies for biogas separations. *Chem Soc Rev* 2010;39:750-68. doi:10.1039/B817050A.

Bauer F, Hulteberg C, Persson T, Tamm D. *Biogas upgrading-Review of commercial technologies*. Malmö, Sweden: 2013a.

Bauer F, Persson T, Hulteberg C, Tamm D. Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2013b;7:499-511. doi:10.1002/bbb.1423.

Beil M. Overview on biogas upgrading technologies. *European Biomethane Fuel Conference* 2009.

BOE. 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. *Boletín Oficial del Estado* 2018.

Cheah WY, Show PL, Ling TC, Juan JC. Biosequestration of atmospheric

CO₂ and flue gas-containing CO₂ by microalgae. *Bioresource Technology* 2015;184:190-201. doi:10.1016/J.BIORTECH.2014.11.026.

Chisti Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* 2007;25:294-306. doi:10.1016/J.BIOTECHADV.2007.02.001.

Conde JL, Moro LE, Travieso L, Sanchez EP, Leiva A, Dupeirón R, et al. Biogas purification process using intensive microalgae cultures. *Biotechnology Letters* 1993;15:317-20. doi:10.1007/BF00128326.

Demmink JF, Beenackers AACM. Gas Desulfurization with Ferric Chelates of EDTA and HEDTA: New Model for the Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1998;37:1444-53. doi:10.1021/ie970427n.

Díaz I, Lopes AC, Pérez SI, Fdz-Polanco M. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. *Bioresource Technology* 2010;101:7724-30. doi:10.1016/J.BIORTECH.2010.04.062.

EBA. Statistical Report of the European Biogas Association 2018. Brussels, Belgium: 2018.

Estrada JM, Kraakman NJR (Bart), Lebrero R, Muñoz R. A sensitivity analysis of process design parameters, commodity prices and robustness on the economics of odour abatement technologies. *Biotechnology Advances* 2012;30:1354-63. doi:10.1016/J.BIOTECHADV.2012.02.010.

Fortuny M, Gamisans X, Deshusses MA, Lafuente J, Casas C, Gabriel D. Operational aspects of the desulfurization process of energy gases mimics in biotrickling filters. *Water Research* 2011;45:5665-74. doi:10.1016/J.WATRES.2011.08.029.

de Godos I, Guzman HO, Soto R, García-Encina PA, Becares E, Muñoz R, et al. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. *Bioresource Technology* 2011;102:923-7. doi:10.1016/j.biortech.2010.09.036.

IRENA. Renewable Capacity Statistics 2019. Abu Dhabi, UAE: 2019.

Jenicek P, Celis CA, Koubova J, Pokorna D. Comparison of microbial activity in anaerobic and microaerobic digesters. *Water Science and Technology* 2011;63:2244-9. doi:10.2166/wst.2011.579.

Jenicek P, Koubova J, Bindzar J, Zabranska J. Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions. *Water Science and Technology* 2010;62:427-34. doi:10.2166/wst.2010.305.

Ju D-H, Shin J-H, Lee H-K, Kong S-H, Kim J-I, Sang B-I. Effects of pH conditions on the biological conversion of carbon dioxide to methane in a hollow-fiber membrane biofilm reactor (Hf-MBfR). *Desalination* 2008;234:409-15. doi:10.1016/J.DESAL.2007.09.111.

Kim S, Choi K, Chung J. Reduction in carbon dioxide and production of methane by biological reaction in the electronics industry. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38:3488-96. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2012.12.007.

Lebrero R, Toledo-Cervantes A, Muñoz R, del Nery V, Foresti E. Biogas upgrading from vinasse digesters: a comparison between an anoxic biotrickling filter and an algal-bacterial photobioreactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2016;91:2488-95. doi:10.1002/jctb.4843.

Mandeno G, Craggs R, Tanner C, Sukias J, Webster-Brown J. Potential biogas scrubbing using a high rate pond. *Water Science and Technology* 2005;51:253-6. doi:10.2166/wst.2005.0476.

Mann G, Schlegel M, Schumann R, Sakalauskas A. Biogas-conditioning with microalgae. *Agronomy Research* 2009;7:33-8.

Marín D, Posadas E, Cano P, Pérez V, Lebrero R, Muñoz R. Influence of the seasonal variation of environmental conditions on biogas upgrading in an outdoors pilot scale high rate algal pond. *Bioresource Technology* 2018;255:354-8. doi:10.1016/J.BIORTECH.2018.01.136.

Molina E, Fernández J, Acién FG, Chisti Y. Tubular photobioreactor design for algal cultures. *Journal of Biotechnology* 2001;92:113-31. doi:10.1016/S0168-1656(01)00353-4.

Molina Grima E, Belarbi E-H, Acién Fernández F., Robles Medina A, Chisti Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances* 2003;20:491-515. doi:10.1016/S0734-9750(02)00050-2.

Mora M, Fernández M, Gómez JM, Cantero D, Lafuente J, Gamisans X, et al. Kinetic and stoichiometric characterization of anoxic sulfide oxidation by SO-NR mixed cultures from anoxic biotrickling filters. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2015;99:77-87. doi:10.1007/s00253-014-5688-5.

Muñoz R, Meier L, Diaz I, Jeison D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 2015;14:727-59. doi:10.1007/s11157-015-9379-1.

Neumann DW, Lynn S. Oxidative absorption of H₂S and O₂ by iron chelate

solutions. *AIChE Journal* 1984;30:62-9. doi:10.1002/aic.690300111.

Oswald WJ, Golueke CG. Biological Transformation of Solar Energy. *Advances in Applied Microbiology* 1960;2:223-62. doi:10.1016/S0065-2164(08)70127-8.

Patterson T, Esteves S, Dinsdale R, Guwy A. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. *Energy Policy* 2011;39:1806-16. doi:10.1016/J.ENPOL.2011.01.017.

Persson M. Evaluation of upgrading techniques for biogas. Report SGC 142. Lund, Sweden: 2003.

Persson M, Jonsson O, Wellinger A. Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection. 2006.

Petersson A, Wellinger A. Biogas upgrading technologies-developments and innovations. 2009.

Posadas E, Marín D, Blanco S, Lebrero R, Muñoz R. Simultaneous biogas upgrading and centrate treatment in an outdoors pilot scale high rate algal pond. *Bioresource Technology* 2017;232:133-41. doi:10.1016/j.biortech.2017.01.071.

Posadas E, Serejo ML, Blanco S, Pérez R, García-Encina PA, Muñoz R. Minimization of biomethane oxygen concentration during biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. *Algal Research* 2015;12:221-9. doi:10.1016/J.ALGAL.2015.09.002.

Rodero M del R, Ángeles R, Marín D, Díaz I, Colzi A, Posadas E, et al. Biogas Purification and Upgrading Technologies. *Biofuel and Biorefinery Technologies*, Springer, Cham; 2018a, p. 239-76. doi:10.1007/978-3-319-77335-3_10.

Rodero M del R, Lebrero R, Serrano E, Lara E, Arbib Z, García-Encina PA, et al. Technology validation of photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale algal-bacterial photobioreactor. *Bioresource Technology* 2019;279:43-9. doi:10.1016/J.BIORTECH.2019.01.110.

Rodero M del R, Posadas E, Toledo-Cervantes A, Lebrero R, Muñoz R. Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. *Algal Research* 2018b;33:284-90. doi:10.1016/J.ALGAL.2018.06.001.

Rodríguez E, Lopes A, Fdz.-Polanco M, Stams AJM, García-Encina PA. Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions. *Applied Microbiology and*

Biotechnology 2012;93:2181-91. doi:10.1007/s00253-011-3529-3.

Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy* 2011;35:1633-45. doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2011.02.033.

Salihu A, Alam MZ. Upgrading strategies for effective utilization of biogas. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2015;34:1512-20. doi:10.1002/ep.12117.

Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2015;15:4399-981. doi:10.5194/acp-15-4399-2015.

Serejo ML, Posadas E, Boncz MA, Blanco S, García-Encina P, Muñoz R. Influence of Biogas Flow Rate on Biomass Composition During the Optimization of Biogas Upgrading in Microalgal-Bacterial Processes. *Environmental Science & Technology* 2015;49:3228-36. doi:10.1021/es5056116.

Strevett KA, Vieth RF, Grasso D. Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: mechanism and kinetics. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* 1995;58:71-9. doi:10.1016/0923-0467(95)06095-2.

Sun Q, Li H, Yan J, Liu L, Yu Z, Yu X. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;51:521-32. doi:10.1016/J.RSER.2015.06.029.

Thrän D, Billig E, Persson T, Svensson M, Daniel-Gromke J, Ponitka J, et al. Biomethane-status and factors affecting market development and trade. IEA Task 40 and Task 37 Joint Study. 2014.

Toledo-Cervantes A, Lebrero R, Cavinato C, Muñoz R. Biogas upgrading using algal-bacterial processes. *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts* 2017:283-304. doi:10.1016/B978-0-08-101023-5.00012-1.

Toledo-Cervantes A, Serejo ML, Blanco S, Pérez R, Lebrero R, Muñoz R. Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: Boosting nutrient recovery via biomass productivity control. *Algal Research* 2016;17:46-52. doi:10.1016/J.ALGAL.2016.04.017.

Torrijos M. State of Development of Biogas Production in Europe. *Procedia Environmental Sciences* 2016;35:881-9. doi:10.1016/J.PROENV.2016.07.043.

Wilkinson PM, Haringa H, Van Dierendonck LL. Mass transfer and bubble

size in a bubble column under pressure. *Chemical Engineering Science* 1994;49:1417-27. doi:10.1016/0009-2509(93)E0022-5.

ANEXOS

A. Lista de abreviaturas

BOA	Bacterias oxidantes de azufre.
BTX	Benceno, tolueno y xileno.
CI	Carbono inorgánico.
COT	Carbono orgánico total.
COV	Compuesto orgánico volátil.
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales.
GC-TCD	Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (<i>Gas chromatography with thermal conductivity detector</i>).
HRAP	<i>High rate algal pond</i> .
NT	Nitrógeno total.
OD	Oxígeno disuelto.
PAR	Radiación fotosintéticamente activa (<i>photosynthetically active radiation</i>).
PCS	Poder calorífico superior.
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i> .
RE	Rendimiento de eliminación.
SST	Sólidos suspendidos totales.
SSV	Sólidos suspendidos volátiles.

B. Diseño de la columna de absorción

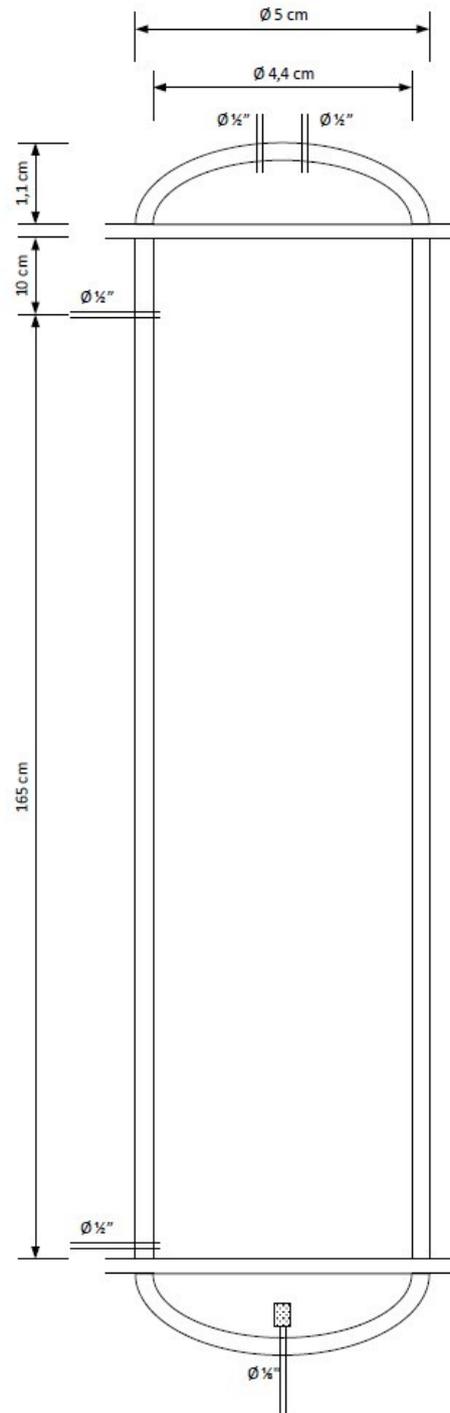


Figura B.1: Diseño preliminar de la columna de absorción a presión.

