

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 942 726**

51 Int. Cl.:

**C12P 5/02** (2006.01)

**C12M 1/107** (2006.01)

**C12M 1/36** (2006.01)

**C12M 1/00** (2006.01)

**C02F 3/00** (2006.01)

**G05B 13/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2020** **E 20195201 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2023** **EP 3967761**

54 Título: **Procedimiento de generación de gas enriquecido en metano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.06.2023**

73 Titular/es:

**HITACHI ZOSEN INOVA SCHMACK GMBH  
(100.0%)  
Bayernwerk 8  
92421 Schwandorf, DE**

72 Inventor/es:

**SCHOLZ, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 2 942 726 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de generación de gas enriquecido en metano

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento para generar un gas enriquecido en metano.

## 5 Estado de la técnica

En el contexto de la transición energética, las energías renovables ocupan una parte cada vez mayor de la energía generada. Dado que las formas renovables de energía, como la electricidad eólica o la fotovoltaica, no están disponibles de forma continua y homogénea, ni en tiempo ni en cantidad, y además se enfrentan a una demanda fluctuante en el tiempo por parte de los consumidores, las opciones de almacenamiento para las energías renovables son cada vez más importantes. En este contexto, el metano tiene una importancia central como fuente energética química con una amplia gama de posibles aplicaciones en los ámbitos de la generación de calor, los combustibles o la generación de electricidad.

En particular, en los sistemas de conversión de energía que transforman el excedente de electricidad en fuentes de energía química gaseosa según el principio "power-to-gas" (energía a gas), el metano parece ser una fuente de energía adecuada porque, a diferencia del hidrógeno, es una forma de energía fácilmente almacenable en el caso de la infraestructura existente a través de red de gas natural y la red existente de estaciones de servicio de gas natural. El metano se genera a partir de las materias primas dióxido de carbono e hidrógeno. En estos sistemas, el hidrógeno suele obtenerse por electrólisis del agua con ayuda de un electrolizador, en cuyo caso se utiliza el excedente de electricidad u otro tipo de electricidad barata. El dióxido de carbono necesario para la generación de metano puede proceder de diversas fuentes, como los gases de escape industriales o de combustión, pero se prefiere el CO<sub>2</sub> respetuoso con el clima, procedente de fuentes renovables como la biomasa, como el que se produce en las plantas de biogás o también como gas digestor en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

En comparación con la metanización catalítica química, por ejemplo, el procedimiento de Sabatier, los procedimientos de metanización biológica, en los que el biometano es formado por microorganismos metanogénicos, no requieren catalizadores caros y sensibles y plantean menores exigencias a las condiciones de reacción, como la temperatura y la presión, así como a la pureza de los gases de partida CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.

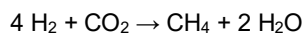
Por ejemplo, la publicación WO 2008/094282 A1 describe un sistema biológico para la producción de metano a partir de hidrógeno y dióxido de carbono utilizando un cultivo de microorganismos en un medio de cultivo. En este caso, el dióxido de carbono procede de un procedimiento industrial, mientras que el hidrógeno se obtiene por electrólisis utilizando, entre otros procedimientos, excedentes de electricidad barata.

Por la publicación WO 2012/110257 A1 se conoce un sistema de almacenamiento de energía eléctrica en forma de metano, en el que se utiliza electricidad procedente de fuentes renovables y no renovables para producir hidrógeno. El hidrógeno se introduce junto con dióxido de carbono en un reactor que contiene cultivos de microorganismos metanogénicos en un medio de cultivo, que a continuación producen metano. En este procedimiento, la relación de presión parcial de los gases hidrógeno y dióxido de carbono en el recipiente de reacción se ajusta a un valor inferior o igual a 4:1 durante la fase de crecimiento celular y a un valor de 5:1 o superior durante la fase de formación de metano.

Por la publicación DE 10 2012 112 889 A1 se conoce un sistema de conversión de energía que comprende una unidad de electrólisis para generar electroquímicamente hidrógeno y oxígeno a partir de agua y un biorreactor anaeróbico. El sistema de conversión de energía comprende una unidad de control y regulación para controlar y regular tanto el suministro de hidrógeno al biorreactor, como también la extracción del gas producto que contiene metano del biorreactor. La unidad de control y regulación utiliza el contenido de CO<sub>2</sub> del biogás que contiene metano como variable primaria controlada, que debe regularse a un valor cero. Mientras haya dióxido de carbono en el biogás que contiene metano, se efectúa un retroacoplamiento positivo en la entrada de hidrógeno en el biorreactor anaeróbico. Si no hay más CO<sub>2</sub> presente en el biogás, el suministro de hidrógeno al biorreactor anaeróbico se limita y el hidrógeno producido con el electrolizador se almacena temporalmente.

Por la publicación EP 2 982 740 A1 se conoce un procedimiento para generar metano a partir de biogás que contiene dióxido de carbono e hidrógeno en un biorreactor. Una tecnología de control y regulación controla y regula tanto los flujos de entrada y salida del medio de metanización, así como los flujos de entrada de gas al biorreactor y salida de gas fuera del mismo, en particular también la relación de los flujos de gas de hidrógeno añadido en relación con el gas añadido que contiene CO<sub>2</sub>. Por regla general, el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> se utilizan en una proporción de 4:1, pero se realiza un ajuste fino en función de la composición del gas de partida del biorreactor. Para conseguir el mayor contenido posible de biometano, no se puede medir ni demasiado hidrógeno ni demasiado CO<sub>2</sub> en el gas de partida del biorreactor. En consecuencia, se lleva a cabo un control fino en el que la proporción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> añadidos puede desviarse ligeramente hacia arriba o hacia abajo de la proporción de 4:1.

En la gran mayoría de los procedimientos descritos en el estado de la técnica, la metanización biológica tiene lugar a una relación de los gases reactantes H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> de 4:1, de modo que según la ecuación de reacción de la reacción de metanización.



5 no se encuentra presente gas reactante en exceso.

El objetivo de todo procedimiento técnico para generar un gas enriquecido con metano es conseguir el mayor contenido posible de metano en el gas producto y minimizar las fracciones de hidrógeno y dióxido de carbono, que son gases reactantes que no han reaccionado. Particularmente cuando se introduce el gas enriquecido con metano en una red pública de gas suele haber límites máximos de suministro predefinidos para componentes del gas como el hidrógeno y el dióxido de carbono, que sólo pueden estar presentes en pequeñas fracciones de pocos porcentajes además del metano (en Alemania, por ejemplo, esto se especifica en las directrices de la DVGW de los reglamentos técnicos G 260 y G 262). El límite de suministro para el hidrógeno es inferior al del dióxido de carbono.

15 Dado que el hidrógeno suele tener que generarse por electrólisis, mientras que el dióxido de carbono suele estar disponible como gas residual de otras fuentes, como el gas de plantas de purificación de agua o el biogás bruto, el hidrógeno representa el gas reactante más costoso.

Por lo tanto, el contenido de hidrógeno del gas producto representa el valor crítico tanto en lo que respecta a la capacidad de introducir el gas enriquecido con metano en una red pública de gas, como también en lo que respecta a la optimización económica del procedimiento. Por estas razones, cuando se regula el procedimiento de metanización en función de la composición del gas producto, tiene prioridad el contenido de hidrógeno del gas producto y no su contenido de dióxido de carbono.

A pesar de las propuestas descritas, continúa la búsqueda de procedimientos para la metanización biológica con los que se pueda generar de forma eficiente y económica un gas que contenga metano con una buena calidad del gas producto utilizando hidrógeno y CO<sub>2</sub> en un procedimiento estable.

Presentación de la invención

25 La invención, tal como se caracteriza en las reivindicaciones, se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento eficiente y económico para la metanización biológica, que sea adecuado para generar un gas que contenga metano con buena calidad de gas de producto utilizando CO<sub>2</sub> e hidrógeno en un procedimiento estable.

Este objetivo se logra según la invención mediante el procedimiento para generar un gas enriquecido con metano según la reivindicación 1. Otros detalles, aspectos y configuraciones de la presente invención que son ventajosos se desprenden de las reivindicaciones dependientes, de la descripción y de la figura.

La presente invención proporciona un procedimiento para generar un gas enriquecido con metano que comprende las etapas de

a) proporcionar un biorreactor que comprende

- al menos un dispositivo para el suministro de un gas,
- 35 – al menos una salida para la extracción del gas enriquecido con metano producido en el biorreactor,

b) proporcionar un dispositivo para determinar la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor,

c) establecer un valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor,

40 d) suministrar gas que contiene dióxido de carbono al biorreactor,

e) suministrar gas que contiene hidrógeno al biorreactor,

f) formar gas enriquecido con metano en el biorreactor,

g) extraer del biorreactor el gas enriquecido con metano formado en el biorreactor,

45 h) determinar un valor real para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor,

i) comparar el valor nominal S establecido en la etapa c) con el valor real determinado en la etapa h),

j) regular la cantidad del gas que contiene dióxido de carbono suministrada en la etapa d) y/o regular la cantidad del gas que contiene hidrógeno suministrada en la etapa e) de manera que el valor real determinado en la etapa h) corresponda al valor nominal S establecido en la etapa c),

en donde el valor nominal  $S$  establecido en la etapa c) para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor satisface la condición  $0 \% \text{ en volumen} < S \leq 5 \% \text{ en volumen}$ .

El procedimiento según la invención se lleva a cabo con la ayuda de un biorreactor para generar un gas enriquecido con metano mediante metanización biológica. El biorreactor puede diseñarse en forma de diversos tipos de reactores como, por ejemplo, reactor de tanque agitado, reactor de columna, reactor de tubo, columna de burbujas, reactor de lecho de goteo o también como reactor en cascada. Debe estar hecho de material resistente a la presión y a la temperatura, por ejemplo, acero inoxidable. En comparación con los digestores anaerobios de una planta de biogás o con una torre de digestión de una planta de tratamiento de aguas residuales, el volumen de reactor del biorreactor para la metanización biológica es significativamente menor, por ejemplo, en un rango de  $1/10$  hasta  $1/1000$  del volumen de un digestor de una planta de biogás o de una torre de digestión de una planta de tratamiento de aguas residuales.

Este biorreactor se alimenta con un gas que contiene dióxido de carbono, así como con un gas generado externamente que contiene hidrógeno. El hidrógeno necesario para la metanización biológica se genera preferentemente mediante un electrolizador. Preferiblemente, el hidrógeno se genera en el electrolizador mediante electrólisis del agua utilizando el excedente de electricidad de la red eléctrica. El suministro del excedente de electricidad suele ser asumido por una caja de energía de compensación, de modo que la planta de metanización biológica puede participar en el mercado de energía de compensación en términos del rendimiento del electrolizador correspondiente. Aunque el electrolizador no participe en el mercado de energía de compensación, puede utilizarse electricidad barata de otra parte (por ejemplo, procedente de tarifas eléctricas particulares). Alternativamente, para la metanización biológica también puede utilizarse hidrógeno de otras fuentes, como gas de hidrólisis, gas de síntesis, gas producto de reacciones químicas,  $H_2$  de origen biológico como, por ejemplo,  $H_2$  producido por algas o  $H_2$  procedente de fotocatalisis.

El biorreactor contiene un medio de reacción acuoso que sirve como sustrato o medio nutritivo para los microorganismos metanogénicos y cumple así la función de medio de metanización. Como medio de metanización en el que tiene lugar la reacción de metanización, se utiliza o bien un medio de cultivo sintético para microorganismos metanogénicos tal como se describe en el estado de la técnica (por ejemplo, las publicaciones WO 2008/094282 A1, EP 2 982 740 A1) o bien un medio nutriente complejo basado en biomasa, que consiste esencialmente en residuos de fermentación como sustrato y opcionalmente se complementa con nutrientes y/u oligoelementos (por ejemplo, la publicación EP 2 982 740 A1). Por ejemplo, puede utilizarse como sustrato el residuo de fermentación de una planta de biogás, en particular el residuo de fermentación de una etapa posterior de fermentación o de un fermentador secundario, aunque el residuo de fermentación también puede proceder de una instalación de depósito final. Asimismo, cualquier tipo de lodo crudo y/o digerido procedente de una planta de tratamiento de aguas residuales es adecuado en principio como sustrato para el biorreactor de metanización biológica. Los microorganismos metanogénicos, en particular los microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos, se añaden a un medio de cultivo sintético en forma de cultivo puro o de cultivo mixto de microorganismos adecuados. En el caso de un residuo de fermentación como sustrato, los microorganismos metanogénicos suelen estar ya presentes, pero opcionalmente pueden añadirse microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos adicionales. Los metanógenos termófilos del género *Methanothermobacter* son particularmente adecuados.

El biorreactor para metanización biológica tiene ventajosamente un sistema adecuado para introducir gas en el medio líquido del reactor para el gas que contiene  $CO_2$ , así como para el gas que contiene hidrógeno. El gas que contiene  $CO_2$  y el gas que contiene hidrógeno se introducen preferiblemente en el biorreactor a través de conductos de suministro. Preferiblemente, los dos gases se mezclan ya en una cámara de mezcla de gases antes de ser introducidos en el reactor y, a continuación, se introducen en el reactor a través de un conducto de gas reactante común. Los gases reactantes que contienen  $H_2$  y  $CO_2$  se introducen directamente en el biorreactor a través de al menos un conducto de suministro, preferiblemente en la región inferior del biorreactor, o a través de un suministro de gas en el conducto de suministro de sustrato para el biorreactor.

Los agitadores, en particular los agitadores de gaseado y los agitadores en cascada (por ejemplo, Ekato), los mezcladores dinámicos, las bombas multifásicas (por ejemplo, la bomba Edur), así como los reactores de columna han demostrado ser sistemas particularmente adecuados para la introducción de gas. Estos sistemas de introducción de gas pueden combinarse con sistemas para distribución fina de gas integrados en el reactor, como placas perforadas, difusores, materiales sinterizados, membranas. Para que la introducción y la distribución de gas funcionen técnicamente bien, la viscosidad del contenido del fermentador no debe ser demasiado elevada.

El gas enriquecido con metano formado se descarga del biorreactor a través de un conducto de gas de producto, que preferiblemente está dispuesto en el extremo superior del biorreactor. Normalmente, antes de seguir aprovechando el gas de producto, se lleva a cabo un tratamiento del gas con las etapas de secado y enfriamiento del gas, así como, si es necesario, una desulfuración, un lavado del gas para separar otros componentes como, por ejemplo, el amoníaco y/o una separación de  $H_2$ . Del gas enriquecido con metano que sale del biorreactor como gas de producto se llega así a un GNS (gas natural sustitutivo) procesado o biogás natural o biometano que puede introducirse en una red pública de gas. Además de alimentar la red de gas natural con GNS, también existe la posibilidad de utilizarlo como combustible, por ejemplo, en forma de estación de servicio de biogás natural, o como material. Otro uso posible en épocas de suministro insuficiente de electricidad es la reconversión del biometano en electricidad con generación simultánea de calor, por ejemplo, a través de una unidad de cogeneración. En este caso, se necesita una instalación de almacenamiento intermedio para el biometano producido. Sin embargo, tanto ésta, como también una unidad de

cogeneración, suelen estar ya integradas en las plantas correspondientes y, por tanto, pueden utilizarse ventajosamente para el procedimiento según la invención.

Ventajosamente, el biorreactor también está equipado con una válvula de mantenimiento de la presión y los correspondientes componentes estables a la presión, de modo que se puede establecer una presión de reacción superior a la presión atmosférica, en particular una sobrepresión de hasta 30 bares, preferiblemente una sobrepresión de hasta 16 bares. El biorreactor está equipado opcionalmente con sensores para medir la temperatura, la presión y el pH. Además, puede estar provisto de un sistema para el control del pH o para la adición de álcali o ácido.

Según la invención, la adición de los gases reactantes H<sub>2</sub> (o gas que contiene hidrógeno) y CO<sub>2</sub> (o gas que contiene CO<sub>2</sub>, como biogás crudo o gas de aguas residuales) se controla en función del contenido de CO<sub>2</sub> en el gas producto. En tal caso, en primer lugar, se determina un valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor. De acuerdo con la invención, la cantidad de gas que contiene dióxido de carbono y/o la cantidad de gas que contiene hidrógeno suministrado se regula de tal manera que el valor real medido de la fracción de CO<sub>2</sub> en el gas de producto se aproxime lo más posible al valor nominal S establecido o se corresponda con él. Preferiblemente, tanto la composición del gas como también el caudal de gas (cantidad de gas por tiempo) se miden para todos las corrientes de gas hacia y desde el biorreactor.

De este modo, el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto se regula a un valor determinado. Como se describirá con más detalle a continuación, este valor para el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto es preferiblemente de 1 % en volumen, de modo particularmente preferible el valor está en el rango de 0,1 % en volumen a 1,5 % en volumen. A diferencia de los procedimientos conocidos del estado de la técnica, el objetivo no es precisamente alcanzar un contenido de CO<sub>2</sub> nulo en el gas de producto. Durante la regulación, la cantidad de H<sub>2</sub> y/o la cantidad de CO<sub>2</sub> en la corriente de gas de producto se varía como una variable de ajuste; es decir, la fracción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en el flujo de gas de producto se modifica en cada caso, y más precisamente de tal manera que se alcanza el valor nominal S especificado. Para la corriente de gas reactante normalmente se fija un valor determinado para el caudal volumétrico del gas que contiene hidrógeno y se varía el caudal volumétrico del gas que contiene CO<sub>2</sub>, o bien se alimenta la corriente de gas reactante con un caudal volumétrico establecido de gas que contiene CO<sub>2</sub> y se varía de manera correspondiente el caudal volumétrico del gas que contiene hidrógeno.

Mediante el control del contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto puede garantizarse la presencia estable en el gas de producto de un bajo contenido de CO<sub>2</sub>, del orden de hasta un pequeño porcentaje de CO<sub>2</sub>, lo cual es importante para una buena calidad del gas.

Además, se descubrió que la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de producto afecta significativamente al pH en el biorreactor. Se sabe que la metanización biológica funciona en un rango de pH de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 9,0 con un rango preferido entre pH 7,0 y 8,0 y particularmente preferido entre pH 7,0 y 7,5. Por esta razón, en los procedimientos conocidos del estado de la técnica, a menudo se lleva a cabo un control del pH mediante una medición del pH con una sonda de pH directamente en el reactor y una adición posterior correspondiente de ácido o álcali en función del valor de pH medido. De este modo, el valor de pH se modifica directamente en la dirección del intervalo deseado mediante la adición de ácido o álcali.

Cuando se utiliza el procedimiento según la invención, el valor de pH en el biorreactor está influenciado por la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas producto. Aquí, una fracción demasiado baja de CO<sub>2</sub> en el gas de producto conduce a un aumento del valor de pH en el biorreactor, mientras que una fracción demasiado alta de CO<sub>2</sub> en el gas de producto conduce a la acidificación del contenido del reactor. Los procedimientos fisicoquímicos subyacentes se describen en la ley de Henry y en la ecuación de Henderson-Hasselbalch. De este modo, controlando el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto, se consigue una estabilización del valor de pH en el medio de reacción sin necesidad de una adición externa de ácido o álcali. No obstante, el biorreactor debe disponer de una conexión para una bomba dosificadora para la adición de álcali o ácido. Sin embargo, una bomba de dosificación de este tipo no se utiliza principalmente para el control continuo del pH, sino para contramedidas en caso de mal funcionamiento, estabilización de un medio de metanización con una baja capacidad reguladora o similar.

Los efectos mencionados también se complementan entre sí, ya que la estabilización del valor de pH del medio de reacción en el biorreactor causada por el control del procedimiento de metanización a través del contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto conduce a un procedimiento estable, que también va acompañado de una buena calidad del gas, ya que el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto se limita a un valor bajo. Sorprendentemente, con esto puede prescindirse de un control del pH con sonda de pH en el biorreactor y la correspondiente adición de ácido o álcali, lo que proporciona un procedimiento más sencillo y rentable. Un dispositivo para medir el contenido de CO<sub>2</sub> del gas de producto, así como los correspondientes controladores de flujo para una adición dosificada de los gases reactantes H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, están presentes de todos modos en las plantas habituales para la metanización y, por lo tanto, pueden utilizarse de forma ventajosa.

En los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, en los que la fracción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se regula a un valor de 4:1 (o también a otros valores fijos), surge con frecuencia el problema de que las variables perturbadoras (por ejemplo, la falta de nutrientes, la entrada de oxígeno, las impurezas, cambios en el valor de pH) y que tienen un efecto negativo en el procedimiento de metanización biológica conduce a un deterioro de la calidad del gas de metanización que se

- manifiesta en el incremento del contenido de hidrógeno en el gas producto porque el hidrógeno añadido como gas reactante ya no reacciona completamente. En el caso de un regulador de proporción, el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas producto también aumentaría al aumentar el contenido de H<sub>2</sub> en el gas producto porque la fracción de dióxido de carbono no convertido también aumenta al aumentar la fracción de hidrógeno no convertido. Esto conduce a un descenso del valor de pH en el biorreactor y, por tanto, a un mayor deterioro de la calidad del gas. En el control según la invención en función del contenido de dióxido de carbono en el gas de producto no se tiene en cuenta la proporción actual de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en el gas de producto, por lo cual, como ya se ha descrito, se consigue un valor de pH estable porque el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto se ajusta independientemente del contenido de H<sub>2</sub>.
- El contenido de CO<sub>2</sub> del gas de producto sirve por tanto como variable de control del procedimiento según la invención. Preferiblemente se mide de forma continua y se retroalimenta al sistema de control como un valor real en % en volumen. Se especifica un valor determinado S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor como variable de referencia o valor nominal (% en volumen). Según la invención, S debe cumplir la condición 0 % en volumen < S ≤ 5 % en volumen.
- Como alternativa a la fracción volumétrica de dióxido de carbono, la fracción másica también podría servir como variable de control. Si se mide la fracción másica de dióxido de carbono, habría que recalcularla en fracción de cantidad de materia en relación con los demás componentes del gas producto.
- Preferentemente, el valor nominal S para la fracción del dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor satisface la condición 0 % en volumen < S ≤ 4 % en volumen, particularmente preferentemente la condición 0 % en volumen < S ≤ 3 % en volumen, más preferentemente la condición 0 % en volumen < S ≤ 2 % en volumen y más preferentemente la condición 0 % en volumen < S ≤ 1,5 % en volumen.
- Según otras formas de realización preferidas de la presente invención, el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor satisface la condición 0,1 % en volumen ≤ S ≤ 5 % en volumen, preferentemente la condición 0,1 % en volumen ≤ S ≤ 4 % en volumen, de modo particularmente preferido la condición 0,1 % en volumen < S ≤ 3 % en volumen, principalmente la condición 0,1 % en volumen ≤ S ≤ 2 % en volumen, y muy particularmente la condición 0,1 % en volumen ≤ S ≤ 1,5 % en volumen.
- Según otras formas de realización preferidas de la presente invención, el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor satisface la condición 0,2 % en volumen ≤ S ≤ 5 % en volumen, y preferentemente la condición 0,2 % en volumen ≤ S ≤ 4 % en volumen, de modo particularmente preferido la condición 0,2 % en volumen < S ≤ 3 % en volumen, principalmente la condición 0,2 % en volumen ≤ S ≤ 2 % en volumen, y muy particularmente la condición 0,2 % en volumen ≤ S ≤ 1,5 % en volumen.
- Según otras formas de realización preferidas de la presente invención, el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor satisface la condición 0,5 % en volumen ≤ S ≤ 5 % en volumen, y preferentemente la condición 0,5 % en volumen ≤ S ≤ 4 % en volumen, de modo particularmente preferido la condición 0,5 % en volumen < S ≤ 3 % en volumen, de modo particularmente preferido la condición 0,5 % en volumen ≤ S ≤ 2 % en volumen, y de modo muy particularmente preferido la condición 0,5 % en volumen ≤ S ≤ 1,5 % en volumen.
- Según una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor es de aproximadamente 1 % en volumen.
- Para realizar técnicamente el control, se determina la calidad del gas producto después de salir del reactor de metanización. Los dispositivos para medir el contenido de CO<sub>2</sub> del gas de producto (variable controlada), así como el contenido de CH<sub>4</sub> y el contenido de H<sub>2</sub> del gas de producto, suelen estar presentes en un sistema de metanización y, por lo tanto, pueden utilizarse de forma ventajosa. Preferiblemente, el dispositivo para el análisis del gas de producto se encuentra directamente después del reactor de metanización o en la zona de tratamiento del gas. De este modo, se mide continuamente el valor real de la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor. Posteriormente, la desviación de control entre el valor nominal y el valor real se determina matemáticamente mediante la formación de la diferencia entre el valor nominal y el valor real.
- De manera especialmente preferente, el control de la cantidad de gas que contiene dióxido de carbono y/o el control de la cantidad de gas que contiene hidrógeno se realiza exclusivamente sobre la base de la comparación del valor nominal S establecido con el valor real medido de la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor. Es decir que en este caso no se tienen en cuenta otros parámetros como la composición del gas de producto o la presión, la temperatura, el potencial redox o el valor de pH en el biorreactor.
- El valor de pH representa un parámetro adecuado para establecer el valor respectivo para el valor nominal S en ciertas condiciones de reacción predominantes (por ejemplo, presión, temperatura) en el biorreactor y/o para ajustarlo en el curso de la metanización. En principio, se prefieren contenidos de CO<sub>2</sub> en el gas de producto tan bajos como sean posibles (por ejemplo, inferiores al 2 % en volumen), ya que de este modo se puede conseguir un contenido máximo de metano en el gas de producto. Por otro lado, los contenidos de CO<sub>2</sub> muy bajos, inferiores a 0,5 % en volumen, por ejemplo, son comparativamente difíciles de medir y controlar. La medida en que las diferentes especificaciones para

el valor nominal S influyen en el valor de pH del medio de metanización en el biorreactor también depende de la naturaleza del sustrato utilizado. Por un lado, la capacidad reguladora del medio de metanización influye en la elección del valor nominal. Un medio de cultivo sintético con poca capacidad reguladora reacciona de forma diferente a un valor nominal S elevado que un medio de metanización basado en un residuo de fermentación de composición compleja.

5 Los medios de metanización adaptados a partir de residuos de fermentación o de lodos de digestión pueden tener, por ejemplo, valores de pH de 7,5 o superiores en la composición inicial. En este caso, el valor nominal S predeterminado para el contenido de CO<sub>2</sub> se establece en un valor superior, por ejemplo, de 1,5% en volumen o superior, de modo que el mayor contenido de CO<sub>2</sub> contrarreste un aumento excesivamente elevado del valor de pH.

10 En cualquier caso, el regulador determina una determinada relación de H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> en el gas reactante como variable de ajuste según los parámetros de control predeterminados, que actúa sobre la variable de control a través del tramo de control, es decir, la metanización biológica en el reactor de metanización. Dependiendo de si el caudal de gas reactante para H<sub>2</sub> (o gas que contiene H<sub>2</sub>) o CO<sub>2</sub> (o gas que contiene CO<sub>2</sub>) debe mantenerse constante durante la metanización, el caudal de H<sub>2</sub> (o gas que contiene H<sub>2</sub>) o CO<sub>2</sub> (o gas que contiene CO<sub>2</sub>) se varía para establecer la variable de ajuste. Sin embargo, ambas corrientes de gas reactante también pueden variarse simultánea o consecutivamente.

15 De manera particularmente preferente, el dispositivo para suministrar un gas que contiene dióxido de carbono y/o el dispositivo para suministrar un gas que contiene hidrógeno es un dispositivo de control de flujo. Para poder implementar técnicamente la respectiva especificación actual del regulador para la variable de ajuste se utilizan preferentemente reguladores de flujo que aseguran una adición variable de las corrientes volumétricas de los gases reactantes H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en el reactor de metanización.

20 Según una forma de realización preferida, la comparación del valor nominal S establecido con el valor real medido, así como el control de la cantidad suministrada de gas que contiene dióxido de carbono y/o el control de la cantidad suministrada de gas que contiene hidrógeno se lleva a cabo mediante una unidad informática. El "regulador" propiamente dicho es, por tanto, preferiblemente un algoritmo que se implementa como solución de software dentro de un entorno adecuado (por ejemplo, PLC, ibaLogic). Sin embargo, esta especificación de programa debe implementarse en un hardware adecuado que esté comunicado con la planta de metanización. Puede tratarse, por ejemplo, de un ordenador adecuado que se utilice para controlar y regular el sistema. Esto no necesariamente tiene que estar ubicado en el reactor de metanización, sino que también puede estar conectado a él a través de conductos o control remoto.

25 El propio reactor de metanización representa el tramo controlado del sistema. Todos los parámetros que causan un cambio en la composición del gas producto del procedimiento de metanización, por ejemplo, cambios en el valor de pH o la temperatura en el biorreactor, pero también cambios en la composición del medio del reactor debido al crecimiento y metabolismo de los microorganismos, pueden actuar como variables de perturbación que actúan sobre el tramo controlado.

30 Una ventaja decisiva del procedimiento según la invención en comparación con otros procedimientos conocidos en el estado de la técnica es que se incrementa la eficiencia económica, ya que en una medida no desdeñable se utilizan infraestructuras y tecnologías ya existentes para aumentar el rendimiento de metano a través del biorreactor de metanización biológica. Una ventaja adicional es que, con el procedimiento según la invención, simultáneamente con un control de una buena calidad del gas de producto, también se lleva a cabo un ajuste de un valor de pH estable sin necesidad de añadir álcali o ácido en cantidades considerables. De este modo, el control del contenido de dióxido de carbono del gas de producto asume esencialmente también el control del pH del contenido del reactor.

#### Definiciones:

35 Biogás: por biogás debe entenderse un gas que se forma en un procedimiento de fermentación anaeróbica en una planta de generación de biogás bajo la acción de diversos microorganismos. Contiene metano y dióxido de carbono como componentes principales. También contiene vapor de agua y posiblemente pequeñas cantidades de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Este tipo de biogás también se denomina biogás bruto y puede introducirse en una central de cogeneración, por ejemplo, para generar electricidad y calor. Si el biogás bruto se sigue procesando, por ejemplo, para introducirlo posteriormente en una red de gas natural, se separa, entre otras cosas, el dióxido de carbono. El gas separado rico en dióxido de carbono procedente de un procedimiento de mejora del biogás puede utilizarse preferentemente como gas reactante que contiene dióxido de carbono para la metanización biológica. Sin embargo, el biogás crudo también es adecuado como gas reactante que contiene dióxido de carbono para la metanización biológica. Por ejemplo, una planta de generación de biogás puede ser una planta de biogás en la que el biogás se genera a partir de biomasa. Además, la planta de generación de biogás también puede ser una planta de tratamiento de aguas residuales que incluya una torre de digestión. El biogás generado en una planta de tratamiento de aguas residuales también se denomina gas digestor o gas de depuradora. Gas reactante: Los gases reactantes para la metanización son gas que contiene hidrógeno y gas que contiene dióxido de carbono o hidrógeno y dióxido de carbono.

Gas enriquecido con metano = gas producto = biometano: por un gas enriquecido con metano debe entenderse un gas formado por la acción de microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos en un biorreactor anaerobio con la

adición de gas que contiene hidrógeno y gas que contiene dióxido de carbono. El gas enriquecido con metano es al mismo tiempo el gas producto que se forma a partir de los gases reactivos en el biorreactor en el procedimiento de metanización biológica y sale del biorreactor en el conducto de gas producto. Además de CH<sub>4</sub>, el gas enriquecido con metano también puede contener fracciones de los gases reactivos introducidos en el biorreactor para la metanización, por ejemplo, hidrógeno y dióxido de carbono sin reaccionar u otros gases presentes en cantidades menores como nitrógeno, sulfuro de hidrógeno o amoníaco, como los que se dan, por ejemplo, en un biogás bruto, de modo que el gas enriquecido con metano no tiene que estar compuesto al 100% de metano. Sin embargo, el metano es el principal componente del gas enriquecido con metano. El gas enriquecido con metano generado en el contexto de la presente solicitud es también biometano y puede entenderse igualmente como biogás enriquecido con metano cuando se utiliza biogás bruto como gas que contiene dióxido de carbono. El término biometano debe entenderse como diferenciación del metano sintético que se forma durante la metanización catalítica química.

Biogás natural y SNG (gas natural sustitutivo): Por biogás natural se entiende un gas metano que se puede introducir en la red de gas natural según las respectivas directrices vigentes (en Alemania, por ejemplo, las directrices DVGW G260, G262) y que se ha generado en un procedimiento de metanización biológica utilizando CO<sub>2</sub> de origen biogénico. El término GNS se utiliza esencialmente como sinónimo, que es una abreviatura de "gas natural sintético", es decir, un sustituto del gas natural generado técnicamente que se puede utilizar como el gas natural y se puede introducir en una red de gas natural como gas de intercambio.

Biomasa: En el sentido de la invención, se entiende por biomasa todo tipo de materias primas renovables fermentables como maíz, cereales, hierba, *Silphium perfoliatum*, remolacha azucarera, pero también excrementos animales como estiércol de ganado vacuno o porcino, estiércol de caballo o gallinaza deshidratada, pero también aguas residuales municipales o industriales, así como biorresiduos o residuos orgánicos procedentes de la producción o procesamiento de alimentos, así como cualquier mezcla de estos sustratos de fermentación.

Residuo de fermentación: El residuo de fermentación es el residuo de sustrato de fermentación que queda después de la fermentación de biomasa en una planta de generación de biogás. Por ejemplo, el residuo de fermentación es el residuo después de la última etapa del fermentador con temperatura controlada (por ejemplo, el fermentador secundario) en una planta de biogás. Del mismo modo, se entiende por residuo de fermentación el lodo digerido de las torres digestoras de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Biorreactor = Reactor de metanización: Reactor con un medio de metanización que incluye microorganismos metanogénicos, en el que el producto gaseoso metano se forma a partir de dióxido de carbono e hidrógeno.

Metanización: La metanización es la formación de metano a partir de las sustancias gaseosas hidrógeno y dióxido de carbono como gases reactivos. La metanización biológica describe la formación de biometano con la ayuda de microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos en un medio acuoso. Esencialmente tiene lugar según la ecuación química:  $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Si uno de los gases reactivos contiene monóxido de carbono, la formación de metano también puede tener lugar según la ecuación:  $3 \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . No pueden excluirse otras vías de formación de metano, por ejemplo, a partir de compuestos de acetato o metilo, en función del medio de metanización y de las condiciones de reacción utilizadas, pero desempeñan un papel menor, ya que el gas que contiene dióxido de carbono e hidrógeno se añade en cantidades predominantes.

Medio de metanización: Se refiere al contenido de reactor del biorreactor que es adecuado para llevar a cabo la metanización biológica. El medio de metanización es un medio de reacción acuoso y representa el medio nutritivo para los microorganismos metanogénicos. Contiene todos los nutrientes y oligoelementos y otros componentes necesarios para el crecimiento de los correspondientes microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos. Como medio de metanización se utiliza un medio de cultivo sintético para microorganismos metanogénicos, o bien un medio nutritivo complejo basado en biomasa, que consiste esencialmente en un residuo de fermentación como sustrato, complementado con nutrientes y/u oligoelementos según sea necesario.

Breve descripción de los dibujos

La invención se explicará más detalladamente a continuación con referencia a ejemplos de realización en relación con los dibujos. Se entiende que las indicaciones dadas en relación con los ejemplos de realización no pretenden limitar la invención.

La Fig. 1 muestra el procedimiento según la invención en forma de diagrama de bloques;

La Fig. 2 muestra en representación gráfica los valores medidos de la composición del gas producto y los parámetros del procedimiento cuando se lleva a cabo una forma de realización del procedimiento según la presente invención;

La Fig. 3 muestra en representación gráfica los valores medidos de la composición del gas producto y los parámetros del procedimiento cuando se lleva a cabo otra forma de realización del procedimiento según la presente invención;

Las Figs. 4A, 4B, 4C muestran en representación gráfica los valores medidos de la composición del gas producto y los parámetros del procedimiento cuando se lleva a cabo otra forma de realización del procedimiento según la presente invención;

5 La Fig. 5 muestra en representación gráfica valores de medición de la composición de gas de producto y parámetros de procedimiento cuando se lleva a cabo otra forma de realización del procedimiento según la presente invención.

Formas de llevar a cabo la invención

10 El ejemplo de realización 1 se explicará con más detalle en relación con la Figura 1. La Figura 1 muestra el procedimiento según la presente invención. La figura 1 muestra el procedimiento según la invención en forma de diagrama de bloques.

15 En primer lugar, se establece un valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor. Según la invención, el control de la cantidad suministrada del gas que contiene dióxido de carbono y/o el control de la cantidad suministrada del gas que contiene hidrógeno se realiza de tal manera que el valor real medido 7 de la fracción de CO<sub>2</sub> en el gas de producto se aproxime lo más posible o corresponda al valor nominal S establecido.

20 El control de la cantidad suministrada de gas que contiene dióxido de carbono y/o el control de la cantidad suministrada de gas que contiene hidrógeno se realiza exclusivamente sobre la base de la comparación del valor nominal S establecido con el valor real 7 medido de la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor. La desviación de control 2 se calcula formando la diferencia entre el valor nominal S menos el valor real 7.

25 El regulador 3 es un módulo de control correspondientemente programado, normalmente instalado en una unidad de ordenador, que realiza una retroalimentación 8 del valor real 7 medido al punto de inicio del bucle de control y, a continuación, realiza una comparación del valor nominal S establecido con el valor real 7 medido. El objetivo del modo de funcionamiento del regulador es que la desviación de control 2 vuelva a cero. El control de la cantidad suministrada del gas que contiene dióxido de carbono y/o el control de la cantidad suministrada del gas que contiene hidrógeno se realiza de tal manera que el módulo de control calcula una relación modificada de los gases reactantes H<sub>2</sub> (o gas que contiene hidrógeno) y CO<sub>2</sub> (o gas que contiene CO<sub>2</sub>). La relación de los gases reactantes se controla añadiendo los gases reactantes en respuesta al valor real 7, es decir, el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto.

30 El propio reactor de metanización representa el tramo de control 5. Todos los parámetros que causan un cambio en la composición del gas producto de la metanización, por ejemplo, cambios en el valor de pH o la temperatura en el biorreactor, pero también cambios en la composición del medio del reactor debido al crecimiento y metabolismo de los microorganismos, pueden actuar como variables de perturbación 6 que actúan sobre el tramo de control 5.

35 La figura 2 muestra en representación gráfica los valores medidos de la composición del gas producto, así como otros parámetros del procedimiento cuando se lleva a cabo una forma de realización del procedimiento de metanización biológica según la presente invención. Los resultados experimentales muestran que cuando se utiliza un procedimiento según la presente invención con valores nominales para el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto en el intervalo de 1 % en volumen a 5 % en volumen inclusive, un biorreactor puede funcionar de forma estable sin control de pH midiendo el pH en el reactor y añadiendo álcali o ácido de manera correspondiente. Además, los datos muestran que, sin tratamiento adicional del gas, se obtiene un gas enriquecido con metano como gas producto que tiene un contenido muy alto de metano de al menos 93 % en volumen con una concentración de hidrógeno inferior a 2,5 % en volumen.

40 La metanización biológica se llevó a cabo en un biorreactor que contenía lodos digeridos procedentes de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales, a los que se añadieron oligoelementos y nutrientes individuales, como medio de metanización. La metanización biológica se llevó a cabo con la adición de un microorganismo metanogénico del género *Methanothermobacter*. La generación del gas enriquecido con metano se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado con un volumen de reactor de 75 litros a una temperatura de 65 °C y una presión de 7 bares. Durante todo el periodo se produjo gas enriquecido con metano con una tasa de formación de metano (MBR) de 60 metros cúbicos estándar de metano por metro cúbico de contenido de reactor por día [Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d)]. Durante el periodo de tiempo indicado en la figura 2, se realizaron controles de CO<sub>2</sub> con valores nominales de 1 % en volumen, 2 % en volumen, 3 % en volumen, 4 % en volumen y 5 % en volumen de dióxido de carbono en el gas producto en orden ascendente. La indicación en el eje temporal corresponde a un tiempo en horas.

45 El gráfico A de la figura 2 muestra la adición de los gases reactantes H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Esto se realizó a partir de embalajes de gas con H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, puros, en cilindros de gas presurizados. El flujo volumétrico de gas respectivo en litros estándar por hora [NI/h] se controló mediante reguladores de flujo másico de Bronkhorst. El flujo volumétrico de hidrógeno (V\_H<sub>2</sub>; línea gris) se mantuvo constante durante todo el periodo de prueba y se fijó en 750 NI/h. El valor del flujo volumétrico de dióxido de carbono suministrado (V\_CO<sub>2</sub>; línea negra) se obtuvo tras medir el valor real y calcular la desviación de control de la variable de ajuste emitida por el regulador de CO<sub>2</sub> en conexión con el flujo volumétrico de hidrógeno especificado. Durante el periodo de prueba representado del aumento de los valores nominales de CO<sub>2</sub> de 1 % en volumen a 5 % en volumen resultaron valores del flujo volumétrico de dióxido de carbono en el intervalo de

166 NI/h a 187 NI/h. Durante el periodo experimental de 50 horas a 56 horas no se pudieron suministrar gases reactantes debido a un mal funcionamiento del suministro de hidrógeno, por lo que no se pudo generar gas enriquecido con metano.

5 El gráfico B de la figura 2 muestra la concentración medida de CO<sub>2</sub> en el gas producto (c\_CO<sub>2</sub>; línea negra) en % en volumen. Esto corresponde al valor real de la variable de control. El valor nominal de dióxido de carbono en el gas de producto (S\_CO<sub>2</sub>) en % en volumen que se ha especificado en el periodo respectivo para el procedimiento según la invención se muestra mediante una línea gris.

10 El gráfico C de la figura 2 muestra los valores medidos para la concentración de metano en el gas de producto (c\_CH<sub>4</sub>; línea negra) en % en volumen y la concentración de hidrógeno en el gas de producto (c\_H<sub>2</sub>; línea gris) en % en volumen. Todos los componentes del gas de producto se midieron en línea con analizadores de gas de Emerson.

15 El gráfico D de la figura 2 muestra los valores medidos de la masa del contenido del reactor (m; línea negra) en kilogramos [kg] en la escala indicada a la izquierda (valores negros) y los valores medidos del pH (pH; línea gris) en la escala indicada a la derecha (valores grises). El contenido medio del reactor era de 75 kilogramos. A intervalos regulares se vaciaba una parte del contenido del reactor y se rellenaba con sustrato fresco o medio de metanización fresco, de forma que se producía una cierta sustitución con material fresco. Esto puede observarse en el gráfico D de la figura 4 mediante pequeñas desviaciones hacia abajo y un aumento posterior de la masa. El valor de pH del medio de metanización no se midió directamente en el biorreactor con una sonda de pH, sino en la salida del reactor directamente después de vaciar el contenido (del reactor) que se iba a intercambiar. El valor de pH determinante para el contenido del reactor correspondió en cada caso al valor más bajo medido en un ciclo de intercambio (marcado ejeplaramente con flechas).

20 Durante un período de aproximadamente 12 horas en cada caso, la metanización biológica se llevó a cabo según el procedimiento de la invención para controlar CO<sub>2</sub> con valores nominales predeterminados de 1 % en volumen, 2 % en volumen, 3 % en volumen, 4 % en volumen y 5 % en volumen de dióxido de carbono en el gas de producto en orden ascendente. Con cada uno de los valores nominales fue posible una metanización estable con buena calidad del gas en el gas de producto sin adición de álcali o ácido. Se alcanzó una tasa de formación de metano de 60 metros cúbicos estándar de metano por metro cúbico de contenido del reactor al día. El valor nominal especificado para la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas de producto no se alcanzó inmediatamente después de introducir el valor en cada caso, sino sólo después de un cierto tiempo de puesta en marcha. Este comportamiento también es deseable dentro de ciertos límites, ya que los cambios muy rápidos en las condiciones de reacción en sistemas biológicos no suelen ser ventajosos, ya que pueden poner en peligro la estabilidad de los procesos.

25 También se ha observado un cierto comportamiento oscilante transitorio con valores por encima y por debajo del valor nominal especificado. Sin embargo, se trata de un comportamiento de control típico y depende dentro de ciertos límites de los parámetros de control establecidos. No obstante, en todos los casos se alcanzó el valor nominal especificado y se mantuvo en un nivel estable al cabo de unas horas. Las concentraciones de hidrógeno en el gas de producto fueron sistemáticamente inferiores al 2,5% en volumen. Hasta una concentración nominal de 3 % en volumen de CO<sub>2</sub>, la concentración de CH<sub>4</sub> fue superior o igual al 95 % en volumen. A concentraciones nominales especificadas de CO<sub>2</sub> de 4 % en volumen o 5 % en volumen, la concentración de CH<sub>4</sub> era superior o igual a 93 % en volumen, ya que en el gas de producto ya había un contenido de CO<sub>2</sub> correspondientemente alto debido a la especificación del sistema de control. Incluso tras la interrupción de la metanización debido a una perturbación del suministro de hidrógeno en el periodo de prueba de 50 a 56 horas, la metanización pudo continuar sin demora con la misma alta tasa de formación de metano y la misma buena calidad del gas de producto. El valor de pH, que se determinó a intervalos regulares directamente en el contenido de reactor que fue drenado del reactor, osciló entre aproximadamente pH 8,1 y 7,5 durante todo el período de prueba.

35 Después de ajustar el valor nominal de CO<sub>2</sub> a 5 % en volumen, el control se redujo a un valor nominal de 1 % en volumen de CO<sub>2</sub> en una sola etapa. Aunque los procedimientos de oscilación tuvieron una mayor amplitud que con los cambios en etapas de sólo 1 % en volumen, el control también dio lugar a que el flujo volumétrico para el gas reactante CO<sub>2</sub> se redujera brevemente a un valor de 147 NI/h por la variable de ajuste; el valor nominal especificado de 1 % en volumen de CO<sub>2</sub> también se alcanzó aquí después de unas horas. Fue posible devolver el biorreactor y su contenido al estado inicial con un bajo contenido de CO<sub>2</sub> sin ningún problema. En el gas de producto se alcanzó una concentración de metano de 97 % en volumen y una concentración de hidrógeno residual de 2 % en volumen con un valor nominal establecido de CO<sub>2</sub> de 1 % en volumen. En general, esto cumple los límites especificados para el biometano que puede alimentarse a la red.

45 La figura 3 muestra gráficamente valores medidos de la composición del gas producto, así como otros parámetros del procedimiento cuando se lleva a cabo una forma de realización del procedimiento para la metanización biológica según la presente invención. Los resultados experimentales muestran que cuando se utiliza un procedimiento según la presente invención con valores nominales para el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto en el intervalo de 1 % en volumen a 0,1 % en volumen inclusive, un biorreactor puede funcionar de forma estable sin control de pH midiendo el pH en el reactor y añadiendo álcali o ácido de manera correspondiente. Además, los datos muestran que, sin tratamiento adicional del gas, se obtiene un gas enriquecido en metano como gas de producto que tiene un contenido de metano muy alto de al menos 97 % en volumen con una concentración de hidrógeno de menos de 2 % en volumen.

60

El ejemplo de realización que se muestra en la Figura 3 es una continuación de la metanización biológica descrita en la Figura 2. Las condiciones experimentales y la presentación de los gráficos A a D corresponden a las del ejemplo de realización 2, con la diferencia de que en el presente caso se especificaron valores nominales de CO<sub>2</sub> de 1 % en volumen hasta 0 % en volumen en las etapas de 1 % en volumen, 0,5 % en volumen, 0,2 % en volumen, 0,1 % en volumen y 0 % en volumen.

En este ejemplo se inició a un valor nominal de 1 % en volumen de CO<sub>2</sub>, medido en el gas de producto. Esta especificación de valor nominal corresponde al valor inicial y al valor final del ejemplo de realización 2. La metanización biológica fue posible hasta un valor nominal de 0,1 % en volumen CO<sub>2</sub>. Los valores del flujo volumétrico de dióxido de carbono para el gas reactante se situaron entre 178 NI/h y 167 NI/h, mientras que el flujo volumétrico de hidrógeno se mantuvo constante en 750 NI/h. Las concentraciones de metano en el gas producto oscilaron entre 97 % en volumen y 98,5 % en volumen, con una concentración de hidrógeno de aproximadamente 1,5 a 1,75 % en volumen. Los valores de pH medidos en el efluente del medio de metanización del reactor estaban entre pH 8,1 y pH 8,8. El ajuste a un valor objetivo de 0,1 % en volumen de CO<sub>2</sub> en el gas de producto se mantuvo durante un periodo de 20 horas.

Posteriormente se controló para que no se pudiera medir más CO<sub>2</sub> en el gas de producto ajustando el valor nominal para CO<sub>2</sub> a cero. Este ajuste de control de CO<sub>2</sub> se mantuvo durante un periodo de 8 horas. Como puede verse en el Gráfico A de la Figura 3, el flujo volumétrico para el gas reactante dióxido de carbono disminuyó de 171 NI/h a una concentración de 157 NI/h. El valor del pH aumentó hasta un valor de casi 9. Aproximadamente dos horas y media después de que se fijara el valor nominal de 0 % en volumen de CO<sub>2</sub> en el gas de producto, no se pudo medir más CO<sub>2</sub> en el gas de producto. Transcurridas otras dos horas, la calidad del gas de producto se deterioró considerablemente. El contenido de metano descendió de un valor de 98 % en volumen a un valor de 81 % en volumen en las 4 horas siguientes. Al mismo tiempo, la fracción de hidrógeno en el gas producto aumentó de aproximadamente 1,5 % en volumen a algo menos de 17 % en volumen.

Además, se midió que la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas de producto aumentó de un valor de 50 ppm a un valor de más de 120 ppm a partir de un tiempo de prueba de 63 horas, acompañado de un aumento de la concentración de hidrógeno y una disminución de la concentración de metano. También se observó un aumento de la concentración de amoníaco en el gas de producto. Las mismas observaciones se repitieron otras dos veces cuando se volvieron a fijar valores nominales de cero para la concentración de dióxido de carbono en el gas de producto en un período de prueba. Con esto se demuestra que el control en el sentido de que el dióxido de carbono disponible se consume completamente no funciona en la metanización biológica, mientras que el control a un valor nominal para el CO<sub>2</sub> en el gas de producto en un rango de 0,1 % en volumen a 5 % en volumen funciona según el procedimiento de la invención y proporciona un gas enriquecido con metano de buena a muy buena calidad.

Como ventaja adicional del procedimiento según la invención, se muestra que, sorprendentemente, fue posible prescindir del control del pH mediante adición de ácido o álcali con medición continua simultánea del pH en el biorreactor.

Para evitar un "colapso" completo de la metanización biológica en el biorreactor, el valor nominal para el CO<sub>2</sub> en el gas de producto se aumentó de nuevo de 0 % en volumen a 1 % en volumen después de 66 horas de prueba. Mientras que el flujo de dióxido de carbono en el gas reactante aumentó inmediatamente después debido al control, la calidad del gas también mejoró de nuevo rápidamente. Fueron necesarias algunas horas para que el valor de pH descendiera y el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto se equilibrara en 1 % en volumen, pero la metanización biológica pudo continuar de nuevo y el biorreactor y su contenido volvieron a un estado funcional.

Las figuras 4A, 4B, 4C, 4D muestran otro ejemplo de realización del procedimiento de metanización biológica según la presente invención. La representación gráfica de los valores medidos de la composición del gas producto, así como de otros parámetros relacionados con el procedimiento es análoga a la manera descrita en relación con las Figuras 2 y 3, con la única diferencia de que la tasa de formación de metano (MBR) se indica respectivamente en la figura parcial inferior en lugar del valor de pH en cada caso. Las desviaciones hacia abajo y hacia arriba que se repiten con regularidad con respecto a la tasa de formación de metano prevista se deben a que en cada caso se generan cambios en la cantidad de contenido del reactor durante un intercambio de sustrato en el biorreactor a lo largo de un determinado periodo de tiempo, así como fluctuaciones de presión que conducen a cambios temporales en el flujo del gas de producto, que matemáticamente conducen a cambios en la MBR. No se midió el pH en el reactor, pero se tomaron muestras repetidamente para medir el pH.

La metanización biológica se llevó a cabo en un biorreactor que contenía lodos digeridos procedentes de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales. En este ejemplo, sin embargo, no se añadieron oligoelementos ni nutrientes, sólo se añadió un agente de reducción al medio de metanización. La metanización biológica tuvo lugar sin la adición de un microorganismo metanogénico. La generación del gas enriquecido con metano se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado con un volumen de reactor de 60 litros a una temperatura de 65 °C y una presión de 7 bares.

Durante el periodo mostrado en la Figura 4A, el valor nominal para la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas producto se estableció en 1 % en volumen con fines de control. Al comienzo de la metanización, el caudal de gas para el gas reactante hidrógeno se incrementó gradualmente, de modo que al cabo de 3 horas ya fue posible generar gas enriquecido con metano con una tasa de formación de metano de 85 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d). En ese momento, el contenido de

CO<sub>2</sub> en el gas producto ya se había estabilizado en el valor nominal del 1% en volumen. Durante todo el periodo de la prueba, de 30 a 150 horas, la metanización prosiguió de forma estable con la misma tasa de formación de metano. Se produjo un gas enriquecido con metano con un contenido de metano de aproximadamente 94 % en volumen a 95 % en volumen, una fracción de hidrógeno de aproximadamente 3,5 % en volumen y una fracción de dióxido de carbono de 1 % en volumen. Las señales de interferencia que se hacen notables por líneas verticales que se repiten irregularmente en los valores del análisis de gases, proceden de la toma de muestras. A partir del tiempo de ensayo de 152 horas, se aumentó el suministro de gas reactante, de modo que al cabo de otras 2 o 3 horas se alcanzó una tasa de formación de metano de 153 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d). No se modificó el valor nominal para el control de CO<sub>2</sub>. A la tasa de formación de metano de 153 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d), se alcanzó una calidad de gas con aproximadamente 89 % en volumen de metano y aproximadamente 8 % en volumen de hidrógeno.

Después de una pausa en el suministro de gas reactante, se continuó la metanización a la misma tasa de metanización, pero con un valor nominal de CO<sub>2</sub> de 3 % en volumen. Esto se muestra en la Figura 4B. Los flujos volumétricos de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> se ajustaron de forma que desde el principio se alcanzara una tasa de formación de metano de 153 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d). La oscilación del valor de CO<sub>2</sub> en el gas producto hasta el 3 % en volumen duró aproximadamente 4 h.

El gas enriquecido con metano contenía aprox. 87 % en volumen de metano y aprox. 8 % en volumen de hidrógeno, así como 3 % en volumen de dióxido de carbono. Inmediatamente después, la tasa de formación de metano se incrementó hasta un valor de 200 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d) manteniendo el valor nominal de CO<sub>2</sub>. Esto fue posible sin ningún problema. La calidad del gas se deterioró un poco con la elevada tasa de formación de metano hasta alcanzar valores de aprox. 84 % en volumen de metano y aprox. 11 % en volumen de hidrógeno.

Tras una pausa de metanización más larga, se continuó la metanización con una tasa de formación de metano de 200 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d), estableciendo el valor nominal de CO<sub>2</sub> en un valor del 2 %. Esto se muestra en la Figura 4C. Al inicio de la metanización en el tiempo de prueba de 18 horas, se necesitaron 8 horas para alcanzar de forma estable el valor de CO<sub>2</sub> de 2 % en volumen. La calidad del gas de producto mejoró hasta aproximadamente 87,5 % en volumen de metano y 8,5 % en volumen de hidrógeno. Tras una interrupción del suministro de gas reactante de 6 horas, se produjo un reinicio muy rápido en las mismas condiciones, en cuyo caso también se alcanzó el valor nominal de CO<sub>2</sub> de 2 % en volumen desde el principio.

El ejemplo de realización descrito en las Figuras 4A a 4D muestra que en otro medio de metanización, la metanización biológica según el procedimiento de la presente invención fue posible incluso a altas tasas de formación de metano de hasta 200 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d) con diferentes valores nominales predeterminados para el dióxido de carbono en el gas producto, incluso si el gas enriquecido con metano en este caso todavía no tenía calidad de suministro directamente después de salir del biorreactor. Mediante un tratamiento posterior del gas con separación del hidrógeno residual, el gas enriquecido con metano generado de este modo puede convertirse en biogás natural o GNS. En este ejemplo tampoco se llevó a cabo ningún control del pH mediante la adición de ácido o álcali. El valor de pH medido en las muestras del biorreactor se situó en valores entre pH 7,6 y 8,4 durante todo el periodo de prueba, lo que resultó bien adecuado para la formación de metano. Los valores medidos para el contenido de sulfuro de hidrógeno o de amoníaco en el gas producto tampoco fueron críticos.

La figura 5 muestra otro ejemplo de realización del procedimiento de metanización biológica según la presente invención. La representación gráfica de los valores medidos de la composición del gas de producto, así como de otros parámetros del procedimiento es análoga a la descrita en relación con las Figuras 4A a 4D.

La metanización biológica se llevó a cabo en un biorreactor que contenía como medio de metanización un medio de cultivo sintético como el utilizado en el estado de la técnica para arqueas metanogénicas hidrogenotróficas (véanse, por ejemplo, las publicaciones WO 2008/094282 A1 o WO 2012/110257 A1). El medio se inoculó con una cepa metanogénica del orden *Methanobacterales*. La generación del gas enriquecido con metano se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado con un volumen de reactor de 60 litros a una temperatura de 65 °C y una presión de 7 bares.

Durante el periodo mostrado en la Figura 5, el valor nominal para la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas producto se fijó en 1 % en volumen con fines de control. A la hora cero se inició la metanización biológica. El caudal de gas para el gas reactante hidrógeno se incrementó paso a paso, de forma que al cabo de 4 horas ya se podía generar gas enriquecido con metano con una tasa de formación de metano de 150 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d). Tras otras 5 horas, el contenido de CO<sub>2</sub> en el gas de producto se había estabilizado en el valor nominal del 1% en volumen. Hasta un tiempo experimental de 37 horas se produjo un gas enriquecido con metano con un contenido de metano de 90 % en volumen a 92 % en volumen, con un contenido de hidrógeno de 7 % en volumen a 8,5 % en volumen. A partir del tiempo experimental de 37 horas, se aumentó el suministro de gas reactante, de modo que poco después se alcanzó una tasa de formación de metano de 200 Nm<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>d). El valor nominal para el control de CO<sub>2</sub> no se modificó.

La metanización fue muy estable durante el resto del periodo de prueba, y la calidad del gas mejoró ligeramente durante el periodo de prueba. Se produjo un gas enriquecido con metano en el que la fracción de metano aumentó lentamente de aproximadamente 85 % en volumen a aproximadamente 89 % en volumen, mientras que la fracción de hidrógeno descendió de aproximadamente 13,5 % en volumen a aproximadamente 10 % en volumen y la fracción de dióxido de carbono rondó continuamente el valor nominal de 1 % en volumen. Las calidades de gas alcanzadas en el

gas de producto en este ejemplo de realización con un sistema en el que se utilizó un medio de cultivo sintético con metanógenos definidos como contenido del reactor, concuerdan muy bien con los valores alcanzados en el ejemplo de realización 4, en el que se utilizaron lodos digeridos como sustrato y no se añadió ningún microorganismo metanogénico definido, con tasas de formación de metano comparables.

- 5 Tras el inicio de la metanización, el valor de pH en el medio de cultivo sintético primero tuvo que estabilizarse un poco, pero a partir de un momento de unas 30 horas, sólo se añadió una pequeña cantidad de sosa cáustica a intervalos regulares para mantener el valor de pH en un valor entre pH 6,6 y pH 7,2, en el que la metanización biológica funcionó correctamente, aunque sólo se controló en función de la fracción de CO<sub>2</sub> en el gas producto como se describe en la presente invención.
- 10 Lista de signos de referencia
  - S Valor nominal (magnitud de referencia)
  - 2 Desviación de control (valor nominal - valor real)
  - 3 Regulador
  - 4 Magnitud de ajuste
- 15
  - 5 Tramo de control
  - 6 Magnitud perturbadora
  - 7 Valor real (variable de control)
  - 8 Realimentación

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para generar un gas enriquecido con metano que comprende las etapas de
  - a) proporcionar un biorreactor que comprenda
    - al menos un dispositivo para el suministro de un gas,
    - al menos una salida para la extracción del gas enriquecido con metano generado en el biorreactor,
  - b) proporcionar un dispositivo para determinar la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor,
  - c) establecer un valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor,
  - d) alimentar el biorreactor con gas que contenga dióxido de carbono,
  - e) alimentar el biorreactor con gas que contenga hidrógeno,
  - f) formar gas enriquecido con metano en el biorreactor,
  - g) extraer del biorreactor el gas enriquecido con metano formado en el biorreactor,
  - h) determinar un valor real para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor,
  - i) comparar el valor nominal S establecido en la etapa c) con el valor real determinado en la etapa h),
  - j) controlar la cantidad de gas que contiene dióxido de carbono suministrada en la etapa d) y/o controlar la cantidad del gas que contiene hidrógeno suministrada en la etapa e) de manera que el valor real determinado en la etapa h) corresponda al valor nominal S establecido en la etapa c),
- caracterizado porque el valor nominal S establecido en la etapa c) para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor satisface la condición  $0 \% \text{ en volumen} < S \leq 5 \% \text{ en volumen}$ .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S establecido en la etapa c) para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor satisface la condición  $0 \% \text{ en volumen} < S \leq 4 \% \text{ en volumen}$ .
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S establecido en la etapa c) para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor satisface la condición  $0 \% \text{ en volumen} < S \leq 2 \% \text{ en volumen}$ .
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0 \% \text{ en volumen} < S \leq 1,5 \% \text{ en volumen}$ .
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0,1 \% \text{ en volumen} \leq S \leq 5 \% \text{ en volumen}$ .
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0,1 \% \text{ en volumen} \leq S \leq 4 \% \text{ en volumen}$ .
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0,1 \% \text{ en volumen} \leq S \leq 2 \% \text{ en volumen}$ .
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0,1 \% \text{ en volumen} \leq S \leq 1,5 \% \text{ en volumen}$ .
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0,5 \% \text{ en volumen} \leq S \leq 5 \% \text{ en volumen}$ .
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0,5 \% \text{ en volumen} \leq S \leq 4 \% \text{ en volumen}$ .

11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0,5\% \text{ en volumen} \leq S \leq 2\% \text{ en volumen}$ .
- 5 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor nominal S para la fracción de dióxido de carbono en el gas enriquecido con metano extraído del biorreactor, que se establece en la etapa c), satisface la condición  $0,5\% \text{ en volumen} \leq S \leq 1,5\% \text{ en volumen}$ .
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se proporcionan al menos dos dispositivos para suministrar gases, en cuyo caso al menos un dispositivo es para suministrar un gas que contiene dióxido de carbono y al menos un dispositivo es para suministrar un gas que contiene hidrógeno.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el dispositivo para suministrar un gas que contiene dióxido de carbono y/o el dispositivo para suministrar un gas que contiene hidrógeno es un dispositivo de control de caudal.
- 15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el control en la etapa j) se realiza exclusivamente sobre la base de la comparación realizada en la etapa i).
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la comparación en la etapa i) y el control en la etapa j) son realizados por una unidad informática.

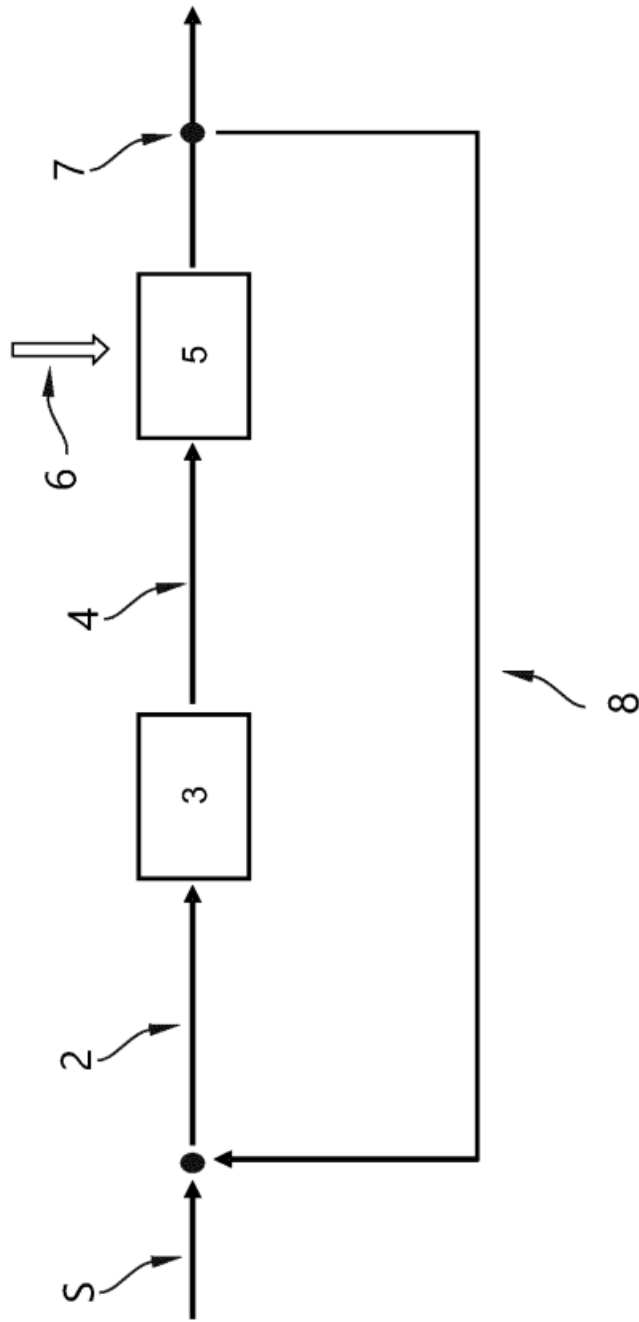


Fig. 1

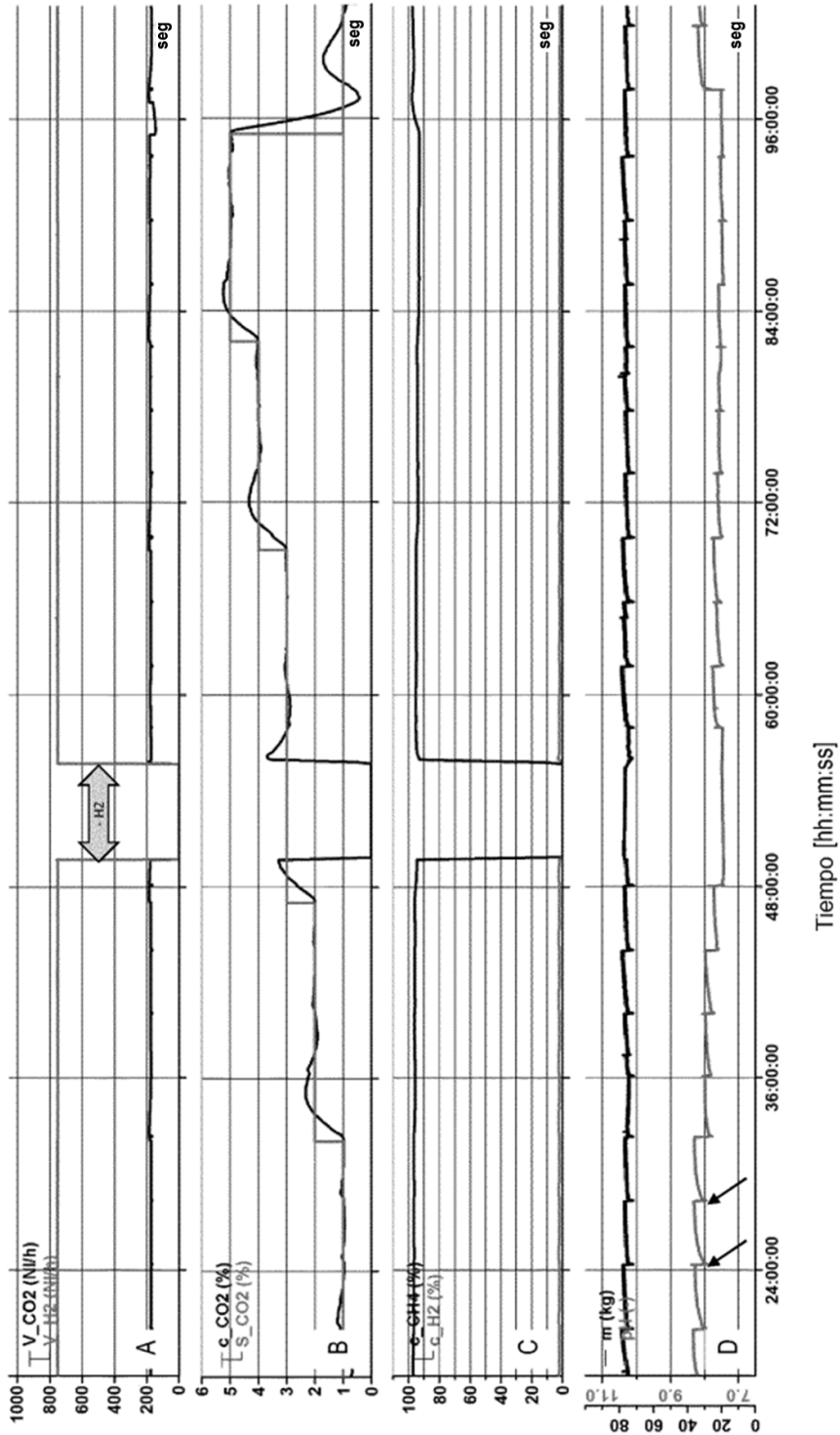


Fig. 2

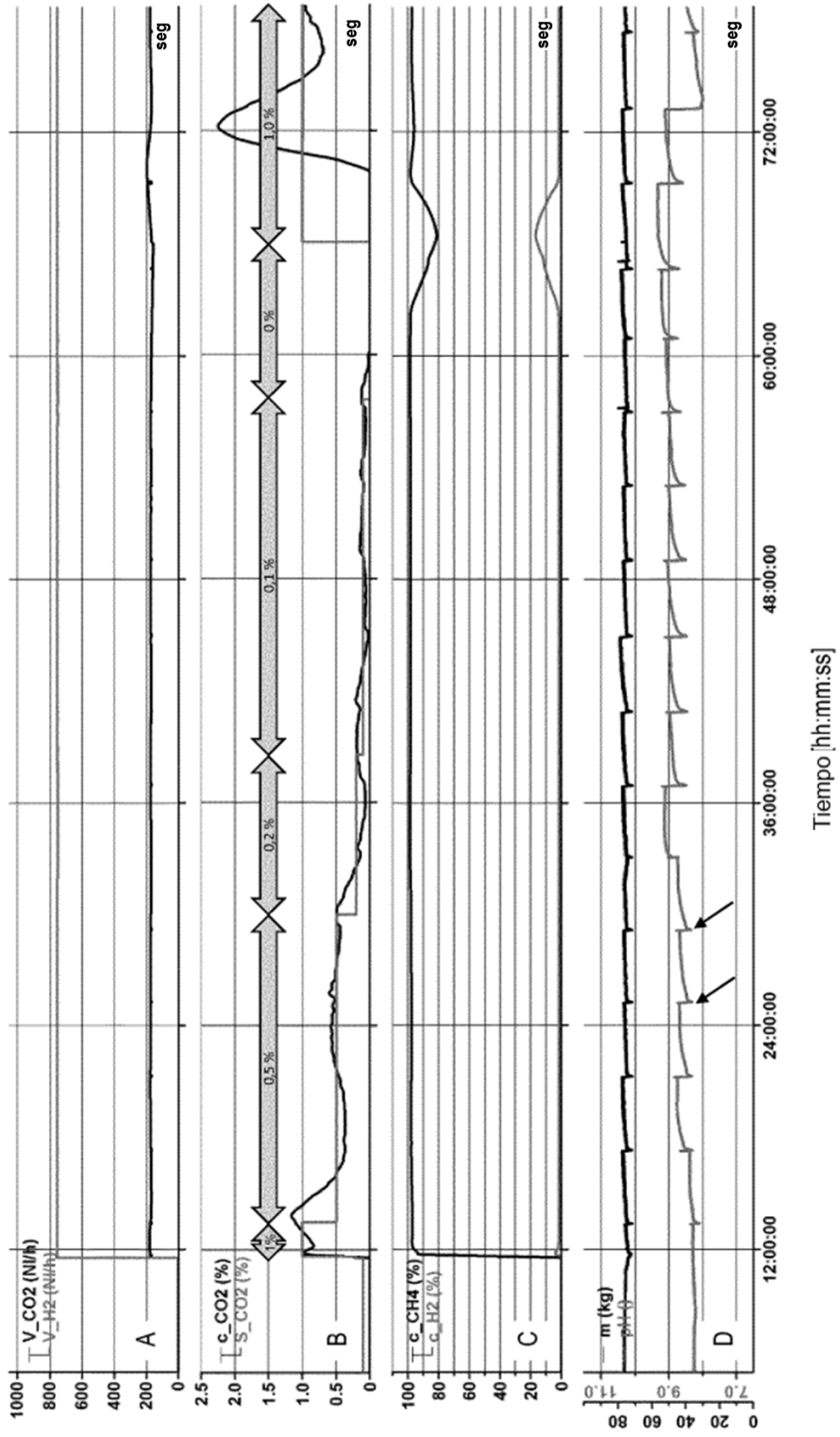


Fig. 3

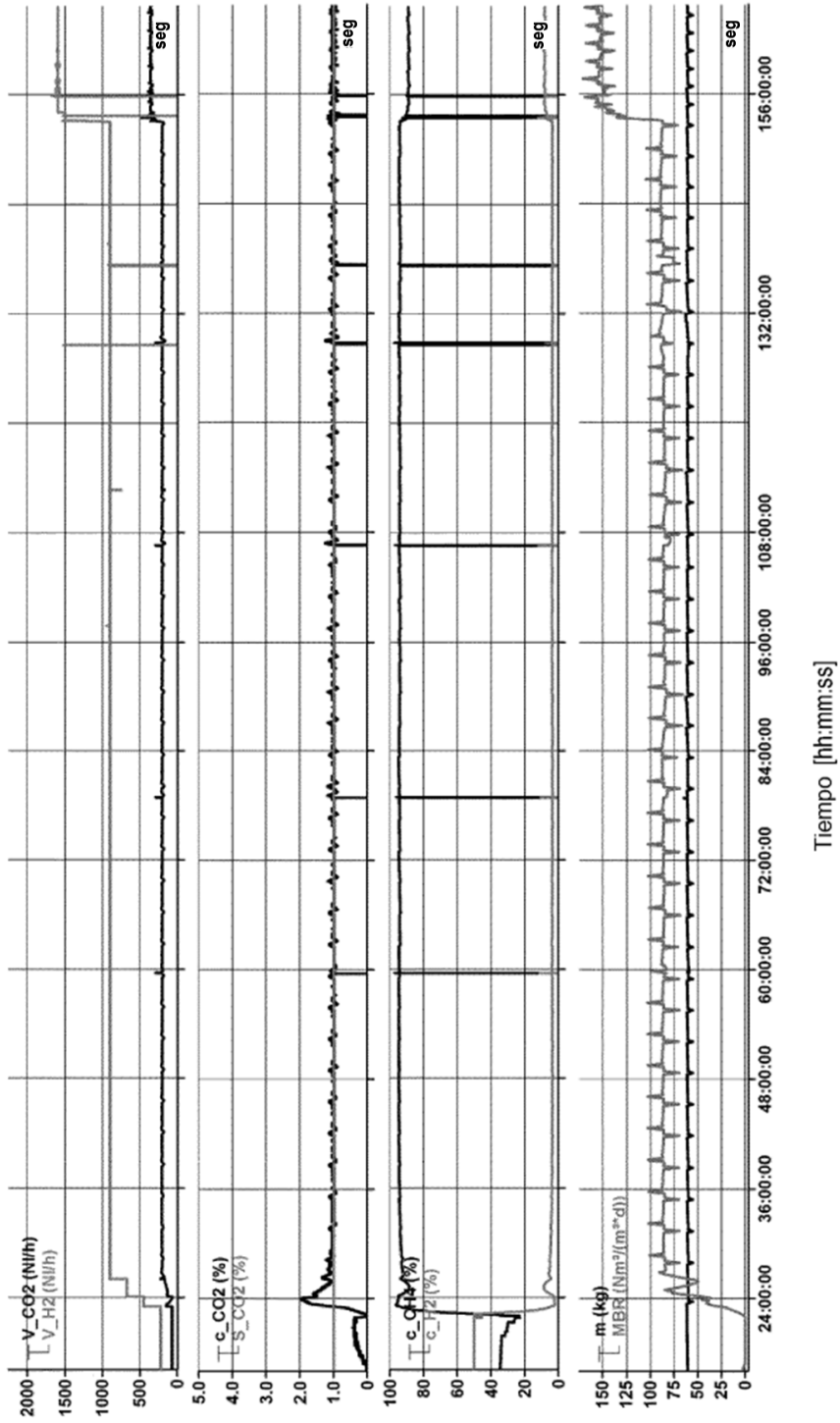


Fig. 4A

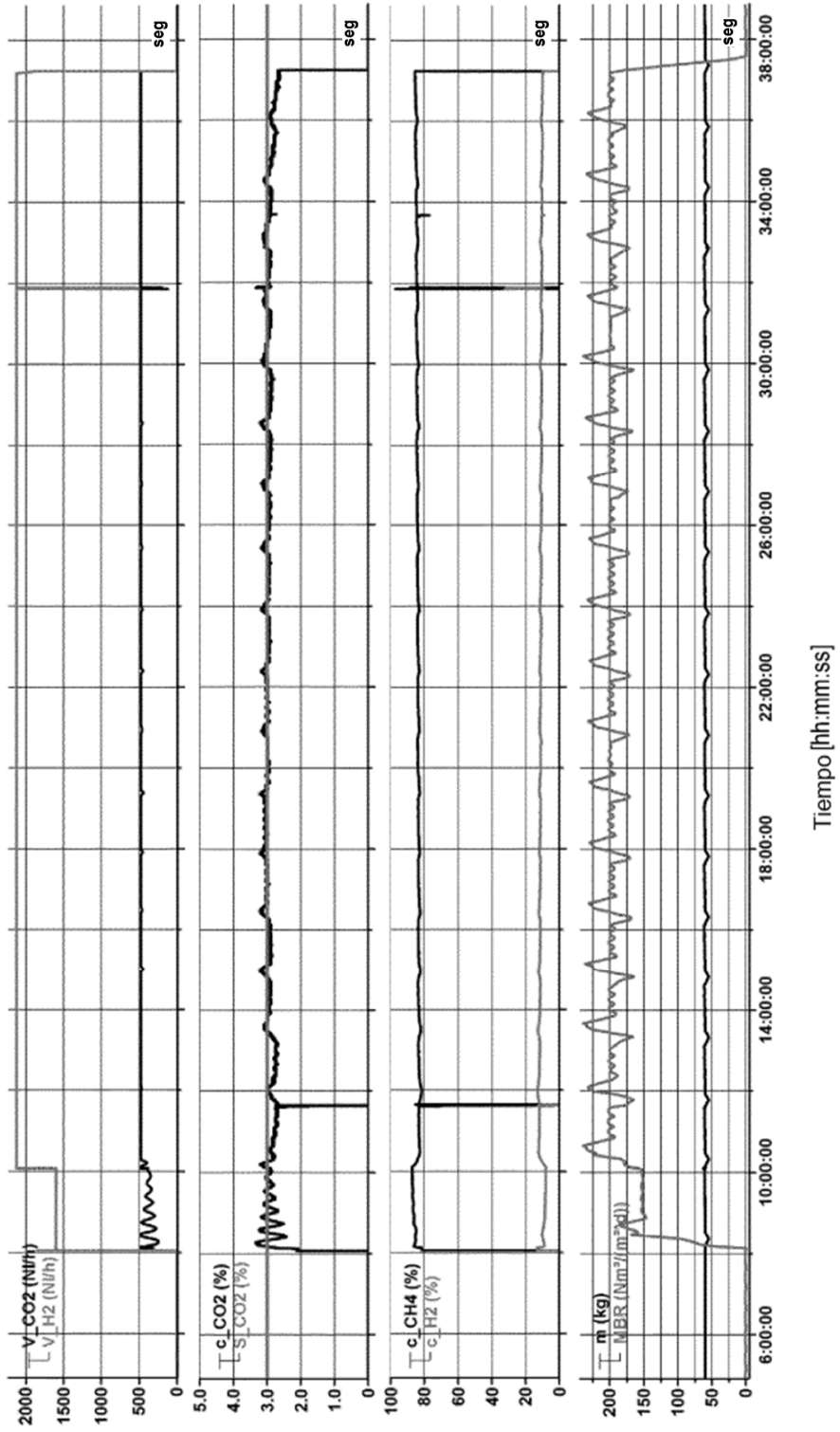


Fig. 4B

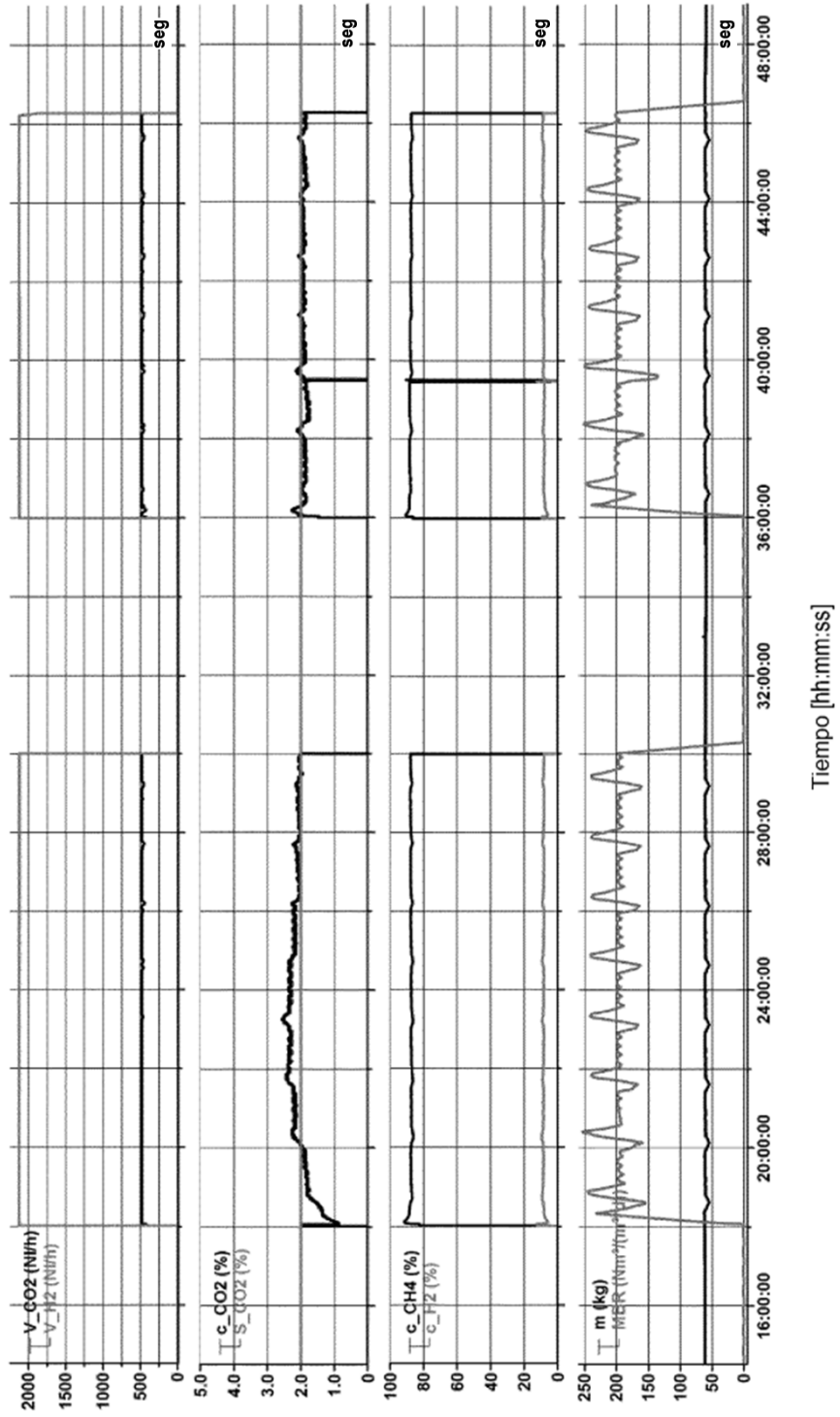


Fig. 4C

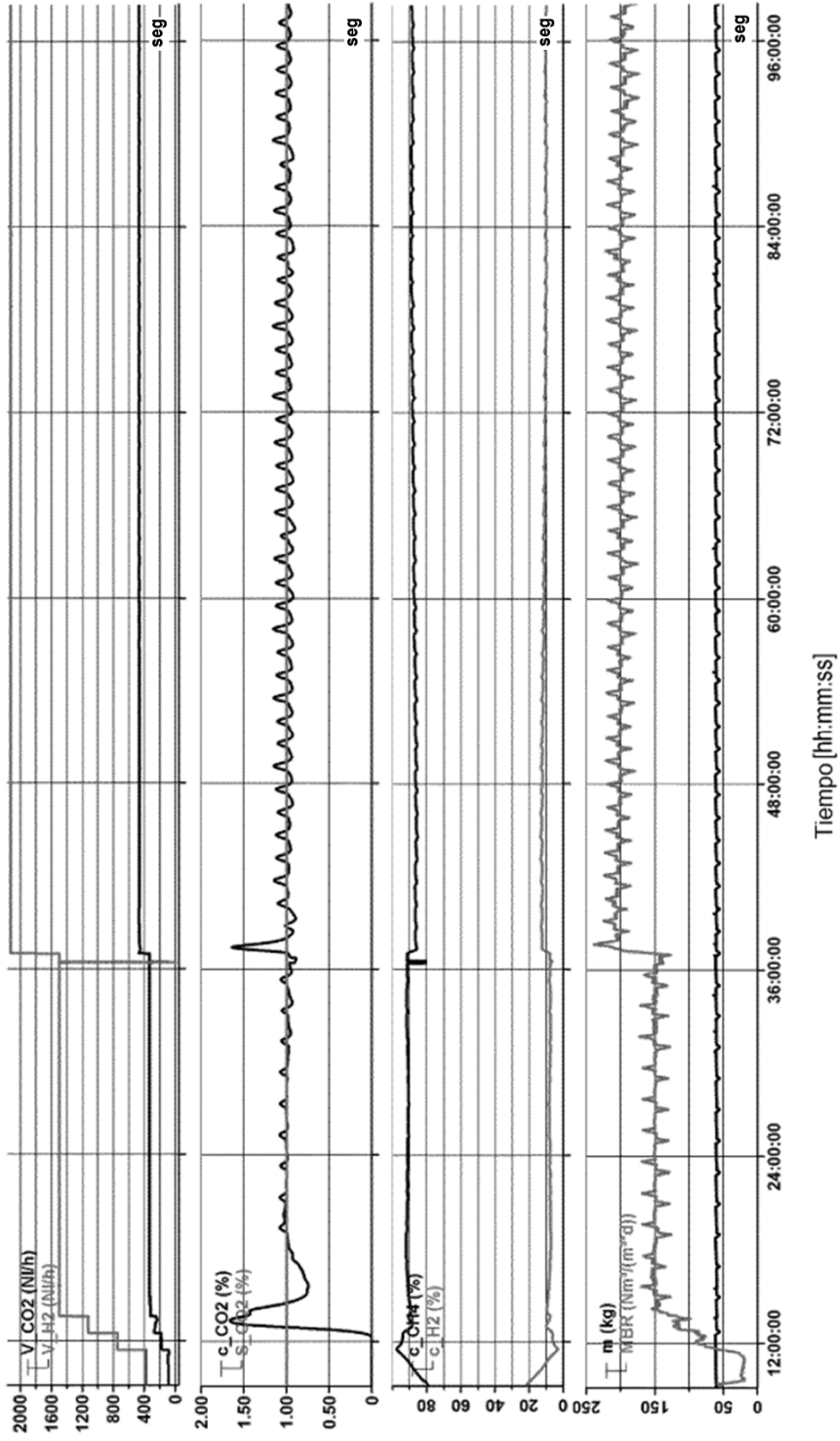


Fig. 5