



UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

**TRABAJO FIN DE MASTER**

MASTER EN INVESTIGACIÓN

INGENIERÍA DE PROCESOS Y SISTEMAS

**PRODUCCIÓN BIOLÓGICA DE METANO A  
PARTIR DE H<sub>2</sub> Y CO<sub>2</sub>**

BEGOÑA GARCÍA LAPEÑA  
SEPTIEMBRE 2013



FERNANDO FERNÁNDEZ-POLANCO, profesor del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Valladolid, INFORMA:

Que D. BEGOÑA GARCÍA LAPEÑA ha realizado bajo mi dirección el Trabajo Fin de Master, del Master en Investigación Ingeniería de Procesos y Sistemas, titulado PRODUCCIÓN BIOLÓGICA DE METANO A PARTIR DE H<sub>2</sub> Y CO<sub>2</sub>.

Valladolid, 5 de septiembre.de 2010

*Fdo. Fernando Fernández-Polanco*



Reunido el Tribunal designado por el Comité Académico del Master en Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas, para la evaluación de los Trabajos Fin de Master, y después de estudiar la memoria y atender a la defensa del trabajo “PRODUCCIÓN BIOLÓGICA DE METANO A PARTIR DE H<sub>2</sub> Y CO<sub>2</sub>”, presentado por el alumno D. BEGOÑA GARCÍA LAPEÑA, decidió otorgarle la calificación de \_\_\_\_\_.

Valladolid, ..... de .....de 2010

El Presidente

El Secretario

Fdo.: María Teresa Fernández Cubero

Fdo.: Mar Peña Miranda

Vocal

Fdo.: Juan García Serna



# PRODUCCIÓN BIOLÓGICA DE METANO A PARTIR DE H<sub>2</sub> Y CO<sub>2</sub>

*Begoña García Lapeña. Escuela de Ingenierías Industriales. Sede Doctor Mergelina*

## RESUMEN

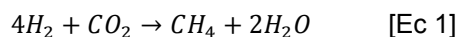
Durante los últimos años se ha empezado a depender más y más de los combustibles fósiles. El aumento del consumo de éstos combustibles está causando problemas debido a su progresivo agotamiento. El tratado sobre el cambio climático ha puesto de manifiesto que hay que reducir los daños causados por los combustibles fósiles, o que hay que encontrar una fuente de energía alternativa. En estos momentos hay diversas fuentes de energía alternativa que se pueden utilizar. En la búsqueda de alternativas se tienen en cuenta los calores específicos para poder obtener grandes cantidades de energía. Un proceso que está en auge es la digestión anaerobia de materia orgánica que produce biogás. Este biogás puede contener grandes cantidades de dióxido de carbono por lo que disminuye su valor energético. Para ello se está intentando eliminar ese dióxido de carbono mediante el empleo de hidrógeno para obtener metano más puro y así aumentar el valor energético. En este proyecto se realizan estudios en batch para producir metano a partir de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y se diseña una planta piloto para trabajar a una escala mayor.

Palabras clave: H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, biometanización, hidrogenotrófico

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha empezado a depender cada vez más de los combustibles fósiles. Este aumento causa problemas debido a que se están agotando por su gran demanda. Otro problema que provoca el consumo de combustibles fósiles es el daño medioambiental que producen cuando se queman. El Protocolo de Kioto sobre gases de efecto invernadero ha hecho que sea obvio que se debe disminuir el consumo de combustibles fósiles y a la vez buscar fuentes de energía alternativas. En 1990 el consejo Intergubernamental sobre el cambio climático (IPCC) emitió una declaración en la que se indicaba que las emisiones de CO<sub>2</sub> debían disminuir más del 60% para mantener un nivel de gases de efecto invernadero de larga vida (Dong-Hun Ju et al., 2008). Existen diferentes formas de inmovilizar el CO<sub>2</sub> (produciendo CO, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub> mediante la reducción del dióxido de carbono). Sin embargo, en los dispositivos y digestores de tratamiento de materia orgánica se produce CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en niveles de 40-50%, 50-60% respectivamente, siendo el rendimiento en energía del metano baja. Si ese CO<sub>2</sub> se minimizase, el rendimiento del metano aumentaría y con ello las emisiones de gases serían menores. En la actualidad existe una gran variedad de fuentes de energía alternativa (biogás, metano, hidrógeno...).

En los digestores de materia orgánica en los que se obtiene metano como producto final, existen diversas rutas que llevan a cabo distintos tipos de bacterias (figura 1). Las bacterias metanogénicas acetoclásticas (ruta 5 de la figura 1) son las encargadas de transformar el acetato a metano y CO<sub>2</sub> produciendo así cerca del 70% del metano total que se produce en la digestión anaerobia. Sin embargo, las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas (ruta 4 de la figura 1) solo producen el 30% del metano y lo hacen a partir de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Éstas especies juegan un papel muy importante en el proceso ya que mantienen la presión parcial del H<sub>2</sub> baja (<10 Pa) necesario para el buen funcionamiento del proceso (J.D. Coates et al., 1996). En los digestores anaerobios, el hidrógeno se puede transformar en metano mediante la acción de las bacterias hidrogenotróficas metanogénicas y así consumir parte del dióxido de carbono que contiene el biogás (Ecuación 1) (Ako et al., 2008)



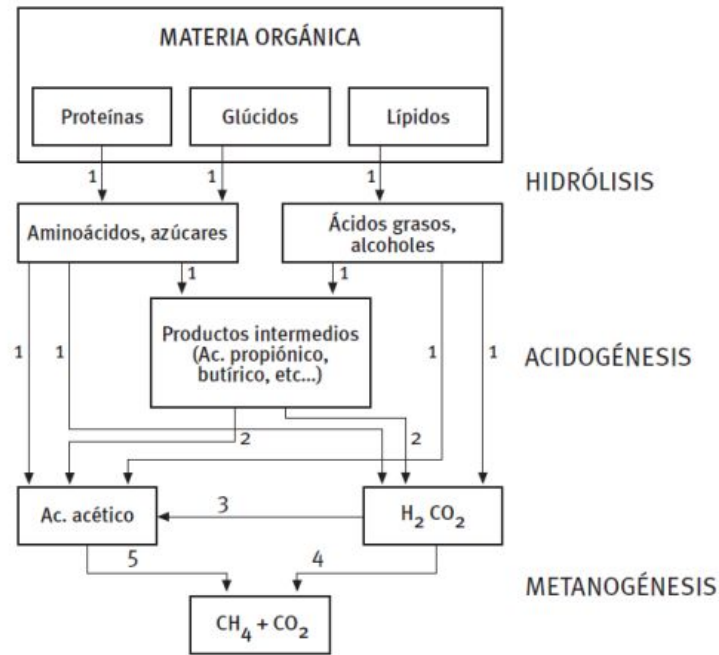


Figura 1: Esquema de reacciones de la digestión. Los números indican la población bacteriana responsable del proceso: 1: bacterias fermentativas; 2: bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; 3: bacterias homoacetogénicas; 4: bacterias metanogénicas hidrogenotróficas; 5: bacterias metanogénicas acetoclásticas.

El hidrógeno contiene una gran cantidad de energía específica y, se considera que al quemarlo produce cero de contaminación, por lo que se considera que es un combustible limpio. Sin embargo, el uso de hidrógeno tiene algunos problemas que no se han resuelto como es el transporte, su almacenaje (el coste de almacenaje es muy elevado). Es un gas muy ligero y contiene un bajo contenido en energía por unidad de volumen (10,88 MJ/m<sup>3</sup>) comparado con el contenido del metano que es de 36 MJ/m<sup>3</sup>. (Gang et al., 2012).

La conversión del CO<sub>2</sub> por medio de hidrógeno en una planta de biogás podría proporcionar una serie de ventajas derivadas de la utilización de las infraestructuras ya existentes en una planta de biogás. La conversión del hidrógeno en un reactor de biogás consumiría parte del dióxido de carbono que contiene el biogás, generando así un enriquecimiento en metano del biogás. Esta eliminación parcial del CO<sub>2</sub> podría disminuir el coste del enriquecimiento del biogás a gas natural, lo que le daría nuevas oportunidades a su utilización, como en vehículos, y a la mejora de la densidad de energía contenida en el biogás. Posiblemente, parte del hidrógeno que no se consume junto con el metano podría aumentar las propiedades de combustión del biogás (5-30% en volumen) (Akansu et al., 2004). El coste de almacenamiento del metano comparado con el del hidrógeno es al menos tres veces menor debido al punto de ebullición más alto y a la mayor densidad volumétrica de energía del metano gaseoso (Gang Luo et al., 2012). Sin embargo, la adición de hidrógeno en un reactor de biogás puede causar problemas debido al aumento de la presión parcial del hidrógeno dentro del reactor, lo cual teóricamente podría conducir a la inhibición de la degradación de los ácidos grasos volátiles (propionato y butirato) y con ello a la perturbación o rotura del proceso (Fukukazi et al., 1990)

La solubilidad del hidrógeno en agua es extremadamente baja (1,47 mg/L a 30°C, 1 atm H<sub>2</sub>) comparado con la del CO<sub>2</sub> por lo que el suministro de hidrógeno a las células metanogénicas en cultivos sumergidos se convierte en un factor limitante de crecimiento. La producción de metano podría aumentar incrementando el coeficiente de transferencia de materia del hidrógeno y/o saturando la concentración de hidrógeno en el líquido (Hae Sung Jee et al., 1987). Mediante un buen difusor (como una membrana de fibra hueca o un lecho cerámico) se puede introducir CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en el fango anaerobio metanogénico en condiciones estequiométricas (según Ec 1).

Hae Sung Jee et al., 1987 hicieron un estudio a nivel de laboratorio para comparar la producción hidrogenotrófica de metano mediante bacterias metanogénicas utilizando distintos tipos de membranas y de materiales cerámicos. La biometanización de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en celdas con membranas, solo depende del área de la membrana y no de su poro. Sin embargo, usando distintos materiales cerámicos la producción de metano se ve afectada no solo por el tamaño del poro, sino también por la porosidad del sistema. Además, a la hora de elegir algún tipo de material cerámico hay que tener en cuenta que los microorganismos se pueden fijar



en la cerámica, por lo que el diámetro del poro tiene que ser entre 1 y 5 veces mayor que el mayor tamaño de célula.

Los microorganismos pueden crecer en una variada gama de pH que va desde un pH de 2 para los acidófilos hasta pH de 11 para alcalófilos. En general, los microorganismos que toleran pH ácidos no toleran pH alcalinos y viceversa. Independientemente del pH que pueda soportar un microorganismo, es importante conocer cuál es el pH óptimo para el crecimiento. A un pH de 6,5-7,5 (condiciones neutras) las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas alcanzan un estado estacionario más lentamente que trabajando a pH menor (5,5-6,8), pero en ambos casos se puede llegar a obtener una conversión de los gases del 90%. (Ju et al., 2008).

Otro aspecto a tener en cuenta a la hora de trabajar con microorganismos es su temperatura óptima de trabajo. Gang Luo et al., 2012 compararon la producción de metano con fango mesófilo (35°C) y fango termófilo (55°C). En sus experimentos en batch obtuvieron al cabo de medio mes que en condiciones termófilas se obtenía una mejor eficiencia que en condiciones mesófilas y llegaban a una producción estable de metano en un reactor alimentado continuamente (Volumen total 1L, volumen de trabajo 600mL) al cabo de 6 días con una variación en la producción de metano de menor del 10%.

## **OBJETIVO**

El objetivo de este proyecto es conseguir producir metano trabajando en condiciones termófilas alimentando fango con  $H_2/CO_2$  en condiciones estequiométricas. Para ello se realizan experimentos en batch. También se diseña y se construye un reactor a tamaño de laboratorio para trabajar de forma continua.

## **SECCIÓN EXPERIMENTAL**

Para lograr los objetivos se trabajó con fango termófilo procedente de un reactor en el que se realiza una digestión anaerobia de fango procedente de la depuradora de aguas residuales de Valladolid. Para que se autoconsumiese la materia orgánica del fango se mantuvo durante una semana a 55°C en unas botellas con una aguja en la tapa para que fuesen saliendo los gases que se generan. Al cabo de una semana el fango se dividió en 6 botellas de 2L con 250mL de fango cada una. Las botellas estuvieron en todo momento en una cámara caliente acondicionada a 55°C, colocadas horizontalmente y girando a 80 r.p.m. Periódicamente las botellas se alimentaban con  $H_2$  y  $CO_2$ .

Cada día se medía la presión de las botellas. Se despresurizaban (se dejaban a presión atmosférica) y se introducía  $H_2$  y  $CO_2$  en condiciones estequiométricas midiendo la presión de cada gas en las botellas. Se tomaba una muestra de 10  $\mu$ L para analizar en el cromatógrafo. Al cabo de 24 horas se volvía a analizar la presión y los gases dentro de las botellas. La presión debía disminuir si se había producido metano.

Además de los ensayos en batch se ha llevado a cabo el proceso en un reactor de volumen total 47L y volumen de fango de 30L introduciendo el gas dentro del reactor a través de una membrana.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Inóculo**

El fango utilizado procede de un digestor anaerobio termófilo que a su vez se alimenta periódicamente con fango mixto procedente de la depuradora de aguas residuales de Valladolid. Las características del fango utilizado aparecen en la tabla 1.

Tabla 1: parámetros característicos del fango utilizado

ST	16,8 g/L
SV	10,7 g/L
DQO <sub>t</sub>	20430 mg/L
NKT	1606 mg N/kg
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	850 mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L
AGVs	105 mg AcOH/L

### Experimentos en batch

Se realizó un experimento en batch por sextuplicado para estudiar la evolución de la producción de metano. El equipo empleado se muestra en la Figura 2

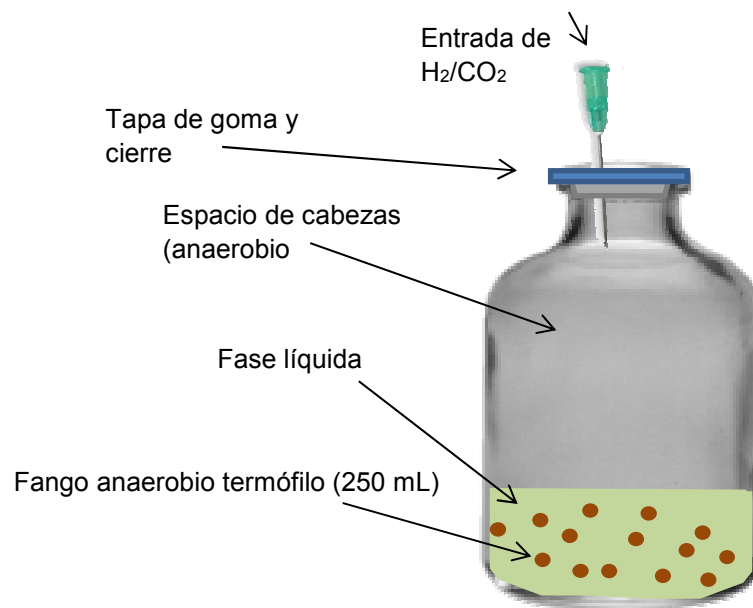


Figura 2: Representación de una botella utilizada en el experimento mientras se introduce los gases. Una vez introducidos la aguja se quita.

Cada botella de 2L se inoculó con 250mL de fango termófilo. Las botellas debían estar bien cerradas para asegurarse de que siempre estuviesen en condiciones anaerobias. Estando el bote a presión atmosférica se introduce H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> conociendo la presión que ejerce cada uno de ellos en el bote. Una vez que están llenos de gas y que tienen una sobrepresión conocida se analiza una pequeña muestra (10μL) en un cromatógrafo (la toma de esta muestra no varía la presión total del bote) para determinar la proporción inicial de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Al cabo de 24 horas se mide la presión (si se ha producido metano la presión debe disminuir debido a que según la reacción (1) por cada 5 moles que reaccionan se produce uno) y se vuelve a analizar la composición en el cromatógrafo. Las botellas que tengan sobrepresión se despresurizan y con todas se vuelve a llevar a cabo la adición de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, repitiéndose el procedimiento indicado anteriormente.

## Métodos analíticos

H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases (GC) Varian Chrompack tipo CP-3800 (Palo Alto, USA) empleando un detector de conductividad térmica. La separación se produce por medio de dos columnas de tipo CP-Molsieve 5A (15 m × 0.53 μm × 15 μm) y CP-PoraBOND Q (25 m × 0.53 μm × 10 μm). El horno, el inyector y el detector se encontraban a 45, 150 y 175°C respectivamente. El gas portador utilizado es helio a 13,7 mL/min. Para poder apreciar el hidrógeno en el cromatograma se modificó el método que se emplea para analizar biogás. A pesar de ello, las condiciones de trabajo no eran las óptimas debido a que el gas portador empleado era helio y no es el más apropiado. Claude et al., 1970, obtuvieron que para determinar el hidrógeno con cromatografía era mejor el neón que el helio por tres motivos principales: i) el coeficiente de difusión del neón en el hidrógeno es menor que el del helio; ii) el Ne se absorbe ligeramente en la fase estacionaria, dando lugar a picos con menor difusión y rápida elución; iii) la conductividad térmica es muy diferente a la del hidrógeno, mientras que la del helio es muy similar. Estas últimas propiedades son las que hacen que el neón sea mejor gas portador para determinar el hidrógeno siendo además la detección más sensible (sobre 20 veces). También se pueden emplear otros gases portadores. Para ello hay que buscar uno cuya conductividad térmica sea lo más diferente a la del hidrógeno. En la tabla 2 se adjuntan conductividades térmicas de posibles gases portadores.

Tabla 2: Conductividad térmica de gases que se pueden utilizar como portadores en cromatografía

GASES	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA (W/m K)
Hidrógeno	0,1815
Argón	0,0177
Helio	0,152
Oxígeno	0,0267
Nitrógeno	0,026
Monóxido de carbono	0,023
Dióxido de carbono	0,0166

Para el análisis de hidrógeno mediante cromatografía se utiliza la norma de detección de hidrógeno e hidrocarburos denominada "Natural gas – extended analysis – gas-chromatographic method. International Standard ISO 6975.

## Cinética

Para determinar la evolución del proceso a lo largo del tiempo se llevó a cabo un ensayo en el que a lo largo de 24 horas en una de las botellas se mide la presión y se analiza la composición de los gases (cada 2 horas aproximadamente). A lo largo de todo el experimento se realiza dos días diferentes, pero siempre con el mismo bote. A medida que pasa el tiempo los moles de H<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub> tienen que ir disminuyendo y tienen que ir aumentando los de CH<sub>4</sub> porque se va formando. Para su cálculo se tiene en cuenta la ley de los gases ideales (ecuación 2):

$$PV = nRT \quad [\text{Ec 2}]$$

A tiempo cero se conocen la presión de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub> que se ha introducido, por lo que el cálculo de moles en ese tiempo se hace mediante la ecuación 3.

$$n = \frac{\Delta P V}{RT} \quad [\text{Ec 3}]$$

Donde:

n: es el número de moles de CO<sub>2</sub> o de H<sub>2</sub> en cada caso

$\Delta P$ : es la variación de presión. Para el caso del  $\text{CO}_2$  se calcula como la presión medida después de introducir  $\text{CO}_2$  menos la presión atmosférica (siempre se introduce primero en el bote ese gas). En el caso del hidrógeno la variación de presión se calcula como la presión total medida en el bote una vez que están los dos gases dentro menos la presión del  $\text{CO}_2$ . Se tiene en cuenta que el bote contenía gas previo, aunque la concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  es prácticamente cero.

V: volumen del espacio gaseoso del bote (1,75 L)

R: Constante de los gases, 0,082 atm L/(mol K)

T: temperatura de trabajo (55°C)

Para el resto de tiempos se tiene en cuenta el resultado obtenido en el cromatógrafo (ecuación 4)

$$n = \frac{P_{total}V}{RT} \cdot (\%) \quad [\text{Ec 4}]$$

Donde:

n: es el número de moles de  $\text{CO}_2$  o de  $\text{H}_2$  en cada caso.

Ptotal: es la presión total del bote medida en cada tiempo.

V: volumen del espacio gaseoso del bote (1,75 L)

R: Constante de los gases, 0,082 atm L/(mol K)

T: temperatura de trabajo (55°C)

%: porcentaje de cada gas obtenido en el cromatógrafo

Diseño y construcción del reactor piloto de laboratorio



Para trabajar en continuo y con un mayor volumen, se diseñó y construyó un reactor con las siguientes características: volumen total 47L (DN 200, altura 1,7m), volumen de operación 30L. El reactor opera a 55°C, para ello se cuenta con una resistencia externa que rodea el cuerpo del reactor y un calorifugado (Figura 3). Para el suministro de hidrógeno a baja presión se ha construido una instalación con tubería de acero como la que se muestra en la figura 4. En el diseño y construcción de esta instalación se han tenido en cuenta las normas de seguridad correspondientes a este gas. Las botellas que suministran el  $\text{H}_2$  se encuentran ubicadas en el exterior del edificio y mediante una serie de reguladores y válvulas se da paso al sistema de distribución de este gas. Una válvula ubicada en el interior del cuarto del reactor permite regular la presión y caudal de suministro al reactor. El  $\text{CO}_2$  llega desde una botella ubicada en el cuarto mediante tubo de polietileno. Ambos gases se aportan en cantidades estequiométricas reguladas mediante las válvulas correspondientes y medidas mediante un rotámetro en cada una de las líneas. Para solventar las dificultades de la difusión del hidrógeno en el fango se decidió utilizar una membrana. La membrana utilizada es de Porous Fiber (F0248) de una altura total de 76 cm y está apoyada en el fondo del reactor con ayuda de unas patas (9cm de altura). El esquema de la instalación se muestra en la Figura 5

Figura 3: Foto del reactor piloto de laboratorio

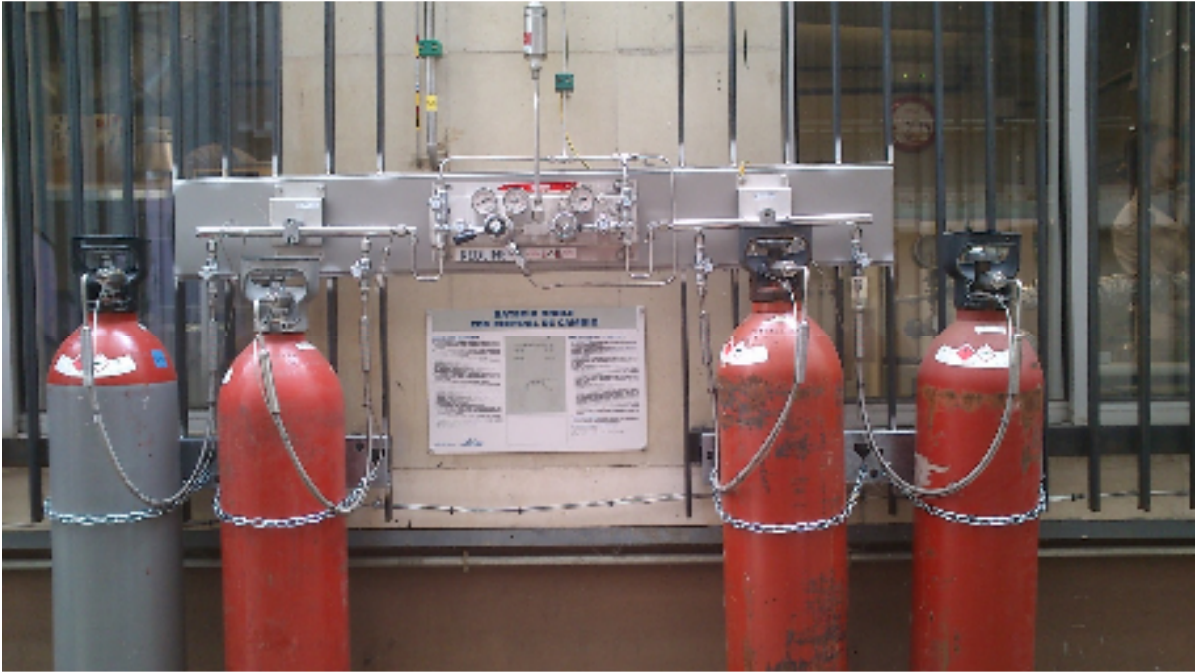


Figura 4: Foto de la instalación de hidrógeno

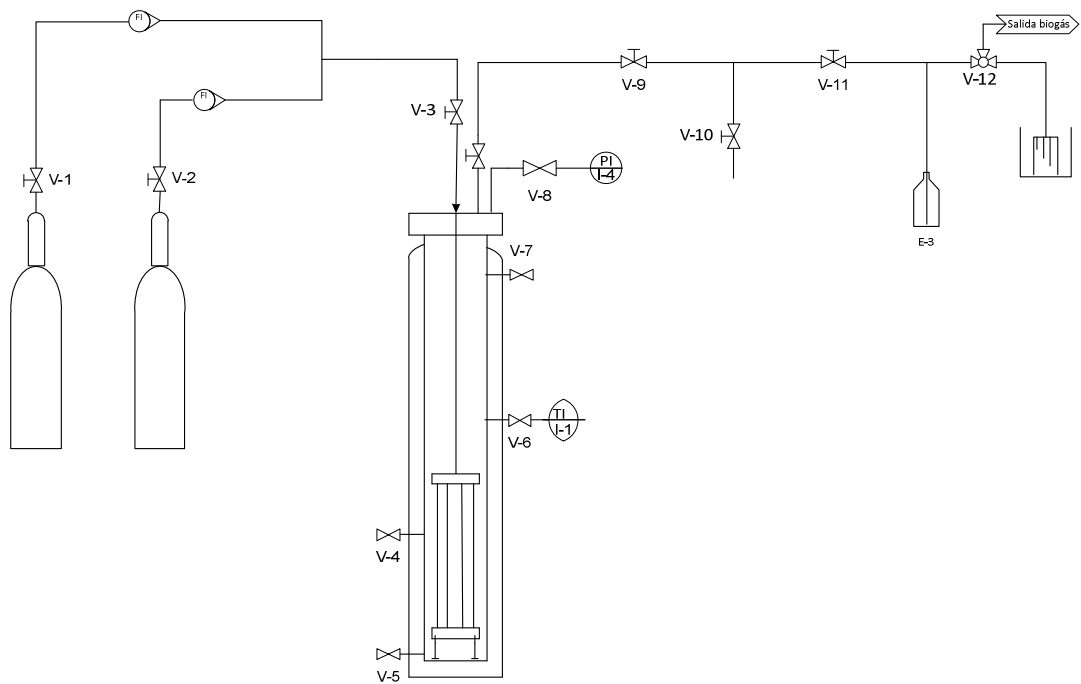


Figura 5: Esquema de la planta del reactor. V1 y V2 manorreductores de las botellas; V3 válvula entrada reactor. V4, V5 y V7 válvulas tomamuestras; V-7 medidor T; V8 medidor P; V9 válvula salida reactor; V10 válvula tomamuestra gas; V11 válvula aislante salida; V12 válvula tres vías

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Batch

El cultivo termófilo fue alimentado con hidrógeno y dióxido de carbono gas para ver su enriquecimiento. Se observa que se empieza a producir metano a partir del quinto-sexto día y se consigue el estado estacionario en todos los botes menos en el denominado número 3 a partir de los 30-40 días de trabajo (1,5 g CH<sub>4</sub>/L d). El bote denominado como número 3 tiene un comportamiento diferente al resto debido a que sobre el octavo día de experimento se salió parte del fango y entró aire dentro del bote. Al día siguiente de que esto ocurriese se obtiene una producción de metano de 1,57 g CH<sub>4</sub>/L y luego la producción decrece. En 100 días de operación el máximo que vuelve a producir es 0,1 g CH<sub>4</sub>/L y no se consigue obtener los valores que alcanzan el resto de botellas. Por lo tanto, esa botella se desprecia debido a que se considera que el fango está muerto o se ha inhibido. En esta botella cada día se observaba que la presión apenas disminuía. A pesar de ello una vez a la semana se reemplazaba el gas de la cámara de la botella con nuevo hidrógeno y dióxido de carbono.

El resto de las cinco botellas tienen un comportamiento similar (Figura 6). Se observa que empiezan a producir metano a partir del quinto día. Dong-Hun Ju et al., 2008 trabajando en condiciones mesófilas y con un volumen de reactor menor que en este caso (195 mL en vez de 250 mL) empezaban a obtener metano al cabo de cuatro días de operación.

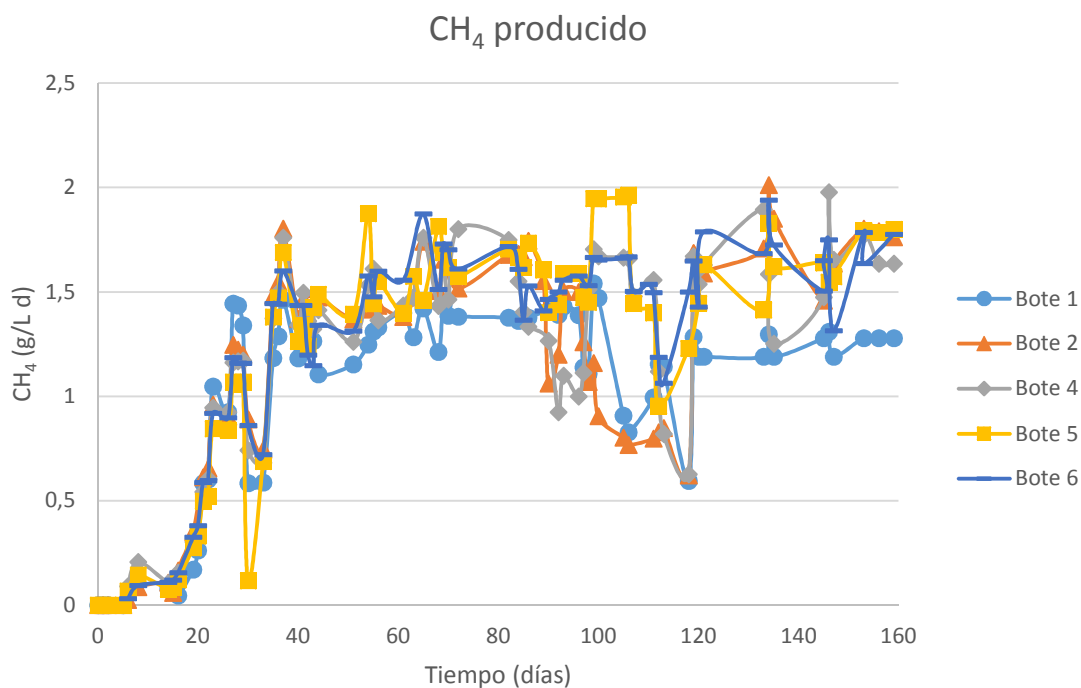


Figura 6: Evolución de la producción de metano a lo largo de 160 días de operación

La producción de metano se estabiliza al cabo de 40 días de operación. El rango máximo de producción oscila entre 1,2 y 1,7 gCH<sub>4</sub>/L d.

A los 80 días de operación se tomó una muestra de la botella cuatro para poder determinar los microorganismos. El volumen extraído fue de 12 mL por lo que quedaba dentro de la botella 238 mL (volumen inferior al del resto de las botellas). A partir de ese día la producción de metano decrece, pero se observa una subida llegando a los valores del resto de las botellas (Figura 7). El tiempo que tarda el fango en volver a recuperarse es de 20 días (tiempo menor que el utilizado cuando se partía de cero). Esto da lugar a pensar que el fango estaba aclimatado a las condiciones de operación (tanto de temperatura como de gases de entrada) y que prácticamente todo el fango estuviese formado por las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas.

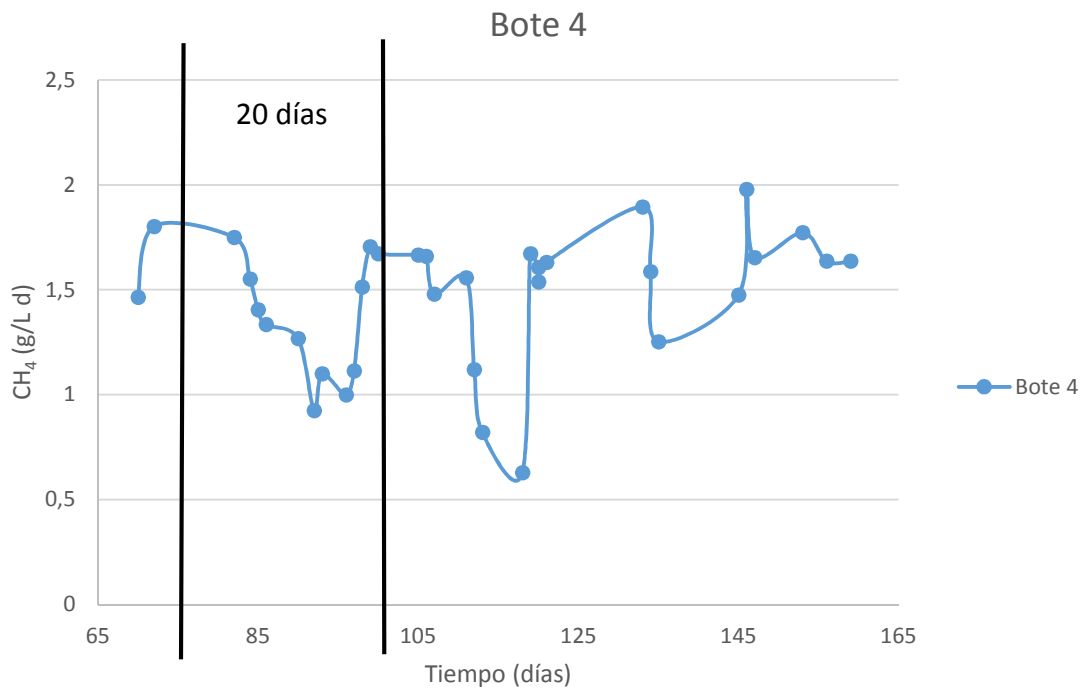


Figura 7: Evolución de la botella 4 a partir de 70 días de operación

#### Cinética de producción de metano

Se realizaron dos experimentos en los que se realizó un seguimiento a lo largo de 24 horas de la evolución de la presión con una misma botella en días diferentes. El denominado experimento 1 corresponde con el día de trabajo 68 y el experimento 2 corresponde con el día de trabajo 111. En el caso del experimento 2 se han tomado más muestras para poder evaluar mejor la evolución de los componentes presentes. Los tiempos que pasan entre cada toma de muestra y las presiones medidas aparecen en la tabla 3.

Tabla 3. Tiempo entre cada muestra y presión obtenida en cada uno de los experimentos

EXPERIMENTO 1		EXPERIMENTO 2	
TIEMPO TOTAL (horas)	P (bar)	TIEMPO TOTAL (horas)	P (bar)
0,00	0,83	0,00	0,62
1:20	0,89	0:40	0,66
3:03	0,85	3:16	0,66
6:12	0,79	4:31	0,64
8:12	0,74	6:32	0,62
21:41	0,48	8:41	0,58
		10:00	0,54
		24:30:00	0,04

### Evolución de la presión

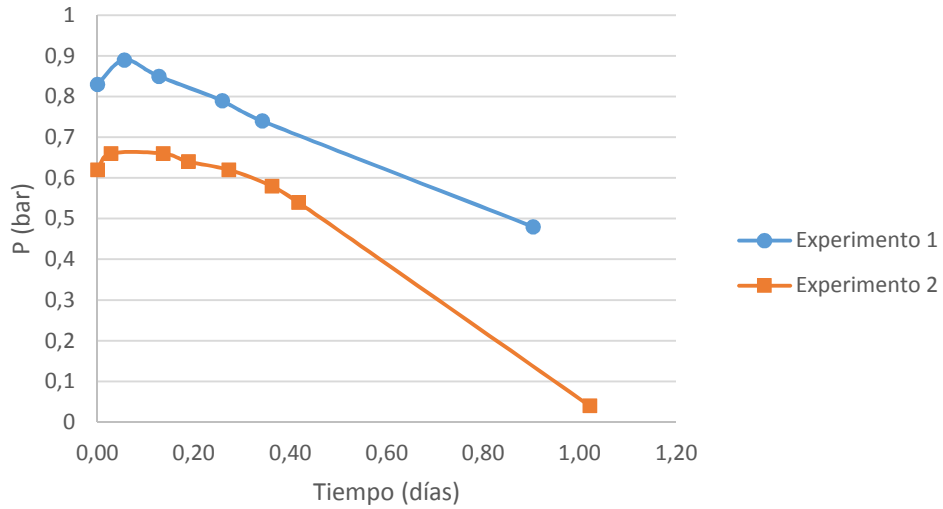


Figura 8: Evolución de la presión a lo largo del tiempo

Según muestra la figura 8, en ambos casos se observa que entre el punto a tiempo 0 y el siguiente hay un pequeño aumento de la presión. Esto puede deberse a que la medición en el tiempo 0 se hace en un cuarto que está a una temperatura un poco menor que las condiciones normales de trabajo. Cuando se analizan, se sacan las botellas a un cuarto que se encuentra a unos 37°C. Siempre que no se esté trabajando con ellos se vuelven a meter en la cámara a 55°C. El cuarto en el que se introducen los gases es un cuarto que no está calefactado. Los botes están un máximo de 3-4min fuera de una cámara caliente. Como se puede observar en el experimento 2, la presión se estabiliza después de 40 min, por lo que el bote ya está a la temperatura de trabajo (55°C).

### Evolución moles

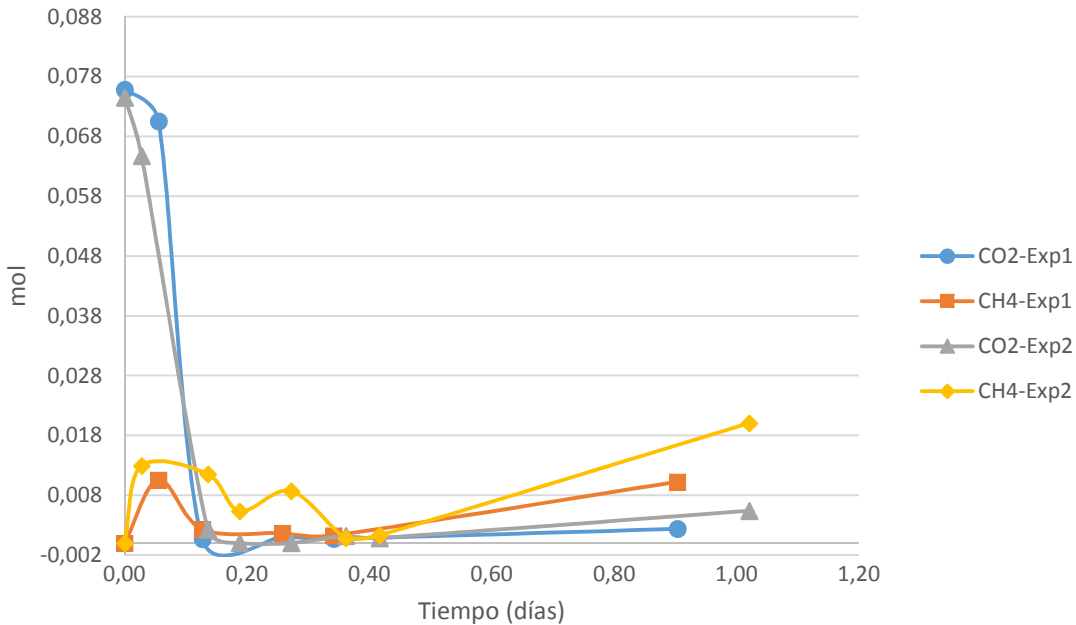


Figura 9: Evolución de los moles producidos y consumidos a lo largo del tiempo

La figura 9 representan la evolución de los moles producidos (CH<sub>4</sub>) y de los moles consumidos (CO<sub>2</sub> en valor absoluto) a lo largo del tiempo. El punto a tiempo 0 ya tiene metano y CO<sub>2</sub>, pero se considera que se parte de cero (los líneas de los gráficos parten del punto 0,0). Cada punto representa la variación de los



moles entre dos tiempos. En ambos experimentos se observa que los moles de metano aumentan, pero a las 8 horas empiezan a disminuir. Esto se puede deber a que si los microorganismos no tienen suficiente comida pueden estar transformando ese metano en dióxido de carbono.

## Reactor

El reactor se inoculó con el mismo fango que se inocularon las botellas. Se utilizaron 30L de fango que estuvieron una semana dentro del reactor consumiendo su propia materia orgánica. El reactor estuvo trabajando durante 20 días. Cada día se anotaba la presión, la temperatura y se analizaba una muestra en el cromatógrafo del gas de salida. Durante todo el periodo no se consiguió que se produjese metano (el valor máximo alcanzado fue del 1,2% mientras que con las botellas se llegaba prácticamente al 99%). Una causa podía ser que el fango estuviese inactivo. Otra, que parte del fango hubiese sedimentado y con ello hubiese taponado la parte inferior de la membrana dando lugar a que solo saliese gas por la parte superior en la que apenas habría fango. Se analizaron sólidos tomando una muestra del medio del reactor y otra de la parte inferior. Los datos que se obtuvieron fueron 4,43 g ST/kg en la zona del medio y 40,9 g ST/kg en la parte inferior (el fango inicial contenía 16,8), lo que indica una clara estratificación del fango posiblemente debido a una deficiente agitación.

Al comprobar que todo el fango estaba en la parte inferior se decidió poner una recirculación de 0,3 L/min del gas de cabezas e introducirlo por la parte inferior del reactor para que las burbujas hiciesen subir a parte del fango. La producción de metano siguió en el 1%. Se analizaron los sólidos y se obtuvo 7,64 g ST/kg en la zona media del reactor y 51,42 g ST/kg en la zona inferior.

Ante el mal funcionamiento del reactor se paró y se abrió. Al sacar la membrana se observó que el tubo de suministro de gas, de polietileno en el interior del reactor, se había roto por lo que el gas no llegaba a difundir a través de la membrana y no se producía el contacto gas-fango y por lo tanto no se generaba metano. También se observó que la parte superior de la carcasa de la membrana se había resquebrajado, lo que puede deberse a la disminución de la temperatura del hidrógeno al descomprimirse

## CONCLUSIONES

Se ha logrado la aclimatación de fango termófilo para conseguir producir metano a partir de  $H_2$  y  $CO_2$ .

Pequeñas perturbaciones en el fango no afectan a la producción de metano.

El consumo que se podría realizar es mucho mayor ya que a las 8 horas de ser alimentado se ha consumido todo el gas.

Optimizando el diseño del reactor se podría conseguir una gran producción de metano.

## AGRADECIMIENTOS

A RosRoca por la financiación del proyecto y a Carlos Pérez por el asesoramiento.

**BIBLIOGRAFÍA**

Ako, O. Y., Kitamura, Y., Intabon, K., T. Satake, T. 2008. Steady state characteristics of acclimated hydrogenotrophic methanogens on inorganic substrate in continuous chemostat reactors. *Bioresource Technology*, 99, 6305-6310

Claude Genty and Roger Schott. 1970. Quantitative analysis for the isotopes of hydrogen – H<sub>2</sub>, HD, HT, D<sub>2</sub>, DT and T<sub>2</sub> – by gas chromatography. *Analytical Chemistry* 42(1):7-11

Dong-Hun Ju, Jeong-Hoon Shin, Hong-Kyun Lee, Sung-Ho Kong, Jong-Il Kim, Byoung-In Sang. 2008. Effects of pH conditions on the biological conversion of carbon dioxide to methane in a hollow-fiber membrane biofilm reactor (Hf-MBfR). *Desalination* 234 409–415

Fukuzaki S, Nishio N, Shobayashi M, Nagai S. 1990. Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen acetate and propionate. *Appl Environ Microbiol* 56(3):719-723

John D. Coates, Michael F. Coughlan, Emer Colleran. 1996. Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludge. *Journal of microbiological methods*. 26:237-246.

Luo G, Angelidaki I. 2012. Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. *Biotechnol Bioeng* 109(11):2719-2736

Luo G, Johansson S, Boe K, Xie L, Zhou Q, Angelidaki I. 2012. Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. *Biotechnol Bioeng* 109(4):1088-1094

