



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

MASTER EN INGENIERIA AMBIENTAL

**MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL**  
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES  
UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**Valorización del biogás mediante el proceso de  
metanación biológica del CO<sub>2</sub>**

Autor: Sonia Seco Arcis  
Tutores: María Fernández-Polanco  
Israel Díaz Villalobos

Valladolid, Julio, 2022

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a toda mi familia y en especial a mis padres cuyo sacrificio y apoyo han hecho que toda esta experiencia fuera posible. También quiero agradecer a mi pareja y a mi amiga Dayana, que me han acompañado en todo momento. Gracias a mis tutores que me han brindado toda su comprensión, dedicación y conocimiento que me ha permitido terminar este capítulo de mi vida y sin cuya ayuda no hubiese sido posible. En general, gracias a todas las personas que de una forma u otra me apoyaron a lo largo de este año.

## **Resumen**

Como resultado del proceso de digestión anaerobia (DA) se obtiene un biogás con una composición de aproximadamente un 50-75% de CH<sub>4</sub> y un 25-45% de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, este biogás debe ser sometido a un tratamiento para alcanzar un contenido superior al 90% de CH<sub>4</sub> e inferior al 2% de CO<sub>2</sub> para su inyección en la red nacional o para su uso como biocombustible. Actualmente, las tecnologías de valorización del biogás que más se emplean son las basadas en los procesos fisicoquímicos de absorción, adsorción, separación por membranas y separación criogénica, que a pesar de obtener altos porcentajes de CH<sub>4</sub> (superior al 95%), presentan inconvenientes como la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, la pérdida del contenido de CH<sub>4</sub>, así como un gasto energético elevado. Una alternativa a estos tratamientos es el proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub> la cual se basa en el empleo de microorganismos autótrofos que utilizan el CO<sub>2</sub> como fuente de carbono y el H<sub>2</sub> exógeno como fuente de energía para su conversión a CH<sub>4</sub> según la ecuación de Sabatier. Este trabajo tiene como objetivo ofrecer una visión general de conceptos y estudios relacionados con la biometanación y describir los principales parámetros de operación del proceso como: la relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>, temperatura, pH, presión de operación, contenido de nutrientes, coeficiente de transferencia, etc. Asimismo se presentan las ventajas y desventajas de los distintos modos de operación (ex situ, in situ, híbrido). Finalmente se establece una propuesta de experimentación para evaluar el proceso de metanación biológica del biogás en modo in situ a partir de la digestión anaerobia de lodos de depuradora. En este ensayo se pretende analizar el efecto del aumento de la carga orgánica, acompañado de un incremento de la presión de operación, en la transferencia de H<sub>2</sub> de la fase gaseosa a la líquida para aumentar el porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> y también sobre el propio proceso de degradación del sustrato.

**Palabras claves:** CO<sub>2</sub>, biometano, metanación biológica, ex situ, in situ.

## **Abstract**

As a result of the anaerobic digestion (AD) process, a biogas with a composition of 50-75% CH<sub>4</sub> and 25-45% CO<sub>2</sub> is obtained. However, this biogas must be treated to achieve a CH<sub>4</sub> content of more than 90% and less than 2% CO<sub>2</sub> for injection into the national grid or for use as biofuel. Currently, the most used biogas recovery technologies are based on the physicochemical processes of absorption, adsorption, membrane separation and cryogenic separation, which, despite obtaining high percentages of CH<sub>4</sub> (over 95%), have disadvantages such as the emission of CO<sub>2</sub> into the atmosphere, the loss of CH<sub>4</sub> content and high energy costs. An alternative to these treatments is the process of biological methanization of CO<sub>2</sub>, which is based on the use of autotrophic microorganisms that use CO<sub>2</sub> as a carbon source and exogenous H<sub>2</sub> as an energy source for its conversion to CH<sub>4</sub> according to the Sabatier equation. This work aims to provide an overview of the concepts and studies related to biomethanization and to describe the main operation parameters of the process such as: H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> ratio, temperature, pH, operating pressure, nutrient content, transfer coefficient, etc. The advantages and disadvantages of the different operation modes (ex situ, in situ, hybrid) are also presented. Finally, an experimental proposal is established to evaluate the biological methanation process of biogas in situ from the anaerobic digestion of sewage sludge. In this study is intended to analyze the effect of increasing the organic load, accompanied by an increase of the operating pressure, on the transfer of H<sub>2</sub> from the gas phase to the liquid phase to increase the percentage of CO<sub>2</sub> conversion and on the substrate degradation process itself.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>, biomethane, biological methanation, ex situ, in situ

## Índice de contenido

1. Introducción.....	1
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos .....	3
2. Valorización del biogás .....	4
2.1. Características del biogás .....	4
2.2. Técnicas fisicoquímicas para la eliminación del CO <sub>2</sub> .....	5
2.2.1. Absorción física o química .....	5
2.2.2. Adsorción por variación de presión/vacío (PSA/VSA).....	6
2.2.3. Separación por membranas .....	6
2.2.4. Separación criogénica .....	7
3. Fundamentos del proceso biometanación del CO <sub>2</sub> .....	9
3.1. Crecimiento de biomasa y la relación H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	10
3.2. Modo de operación .....	12
3.2.1. In situ .....	12
3.2.2. Ex situ .....	12
3.2.3. Sistemas híbridos .....	13
3.3. Parámetros de operación.....	13
3.3.1. Contenido de nutrientes .....	14
3.3.2. Temperatura .....	15
3.3.3. Presión parcial del H <sub>2</sub> .....	16
3.3.4. pH y presión de operación .....	16
3.3.5. Coeficiente de transferencia gas-líquido.....	17
3.3.6. Agitación.....	19
3.4. Revisión de configuraciones de reactores y condiciones de operación.....	20
4. Aplicación del proceso de biometanación del CO <sub>2</sub> .....	26
4.1. Escala industrial.....	26
4.2. Propuesta de experimentación .....	27
4.3. Futuras líneas de investigación.....	30
5. Conclusiones.....	31
6. Bibliografía.....	32

## **Índice de figuras**

Figura 1. Comparación del consumo energético de las tecnologías de valorización del biogás	8
Figura 2. Ruta metabólica Wood-Ljungdahl.....	10
Figura 3. Esquema representativo de sistemas in situ, ex situ e híbridos para la valorización biológica del biogás.....	13
Figura 4. Esquema de la tecnología de biometanación de Eltrochaea`s BioCat .....	26
Figura 5. Esquema del equipamiento para el ensayo de biometanación in situ .....	29

## **Índice de tablas**

Tabla 1. Composición química del biogás .....	4
Tabla 2. Especificaciones para gases de fuentes no convencionales introducidas en el Sistema Gasista Nacional.....	4
Tabla 3. Poder calórico de varios combustibles .....	5
Tabla 4. Componentes necesarios para el medio sintético.....	14
Tabla 5. Soluciones comunes para la preparación de un medio sintético .....	15
Tabla 6. Revisión de las condiciones de operación y los resultados obtenidos en ensayos de biometanación .....	21

## **1. Introducción**

Los efectos provocados por el cambio climático son una amenaza para la existencia de la humanidad, por lo que una de las estrategias establecidas para corregir estos daños es el Pacto Verde Europeo. Este documento pretende transformar la economía de la Unión Europea a una economía sostenible y responsable con el medio ambiente, con objetivos claros como: que no se produzcan emisiones netas de gases de efecto invernadero (GEIs) para el 2050 y un crecimiento igualitario de las naciones que no esté relacionado con el uso de recursos. El 15 de diciembre del 2021 la Comisión Europea planteó una serie de propuestas legislativas que benefician y crean condiciones para la transición del gas natural proveniente de combustibles fósiles a los gases de fuentes renovables y a gases hipocarbónicos, fundamentalmente el biometano y el H<sub>2</sub>. Estas medidas se unen a la estrategia de reducción de la emisiones de CH<sub>4</sub>, siendo este gas el que más contribuye al cambio climático, después del CO<sub>2</sub>. En esta estrategia se establecen medidas en el sector energético mediante la mejora del sistema de detección de fugas y la prohibición de las técnicas de combustión en antorcha y venteo, mientras que en el sector de la agricultura y de los residuos, al ser los responsable del 95% de estas emisiones, se establece como medida fundamental el empleo de los residuos orgánicos biodegradables en la producción de biogás a partir del proceso de digestión anaerobia (DA) [1].

Este proceso de conversión de los residuos en biogás consiste en una vía de obtención de beneficios, tanto económicos, como energéticos y ambientales, durante el proceso de producción agrícola, haciéndolo cada vez más rentable. A diferencia de la degradación aeróbica, donde se generan compuestos con un bajo poder calórico (H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>), en la digestión anaerobia se obtienen productos con un poder energético elevado (CH<sub>4</sub>). Asimismo, permite reducir el volumen y la carga contaminante de residuos destinados a vertederos al utilizarlos como materia prima, evitando las emisiones a la atmósfera y la contaminación de las aguas subterráneas producidas por las fermentaciones espontáneas y los lixiviados de los residuos respectivamente [2].

El uso más común del biogás es en los sistemas combinados de calor y electricidad (CHP, por sus siglas en inglés), donde se emplea la electricidad producida por el biocombustible y el calor residual generado. Para otros uso, como el de combustible vehicular o la inyección directa en el sistema gasista nacional, requiere que el biogás tenga unas características de calidad similares al gas natural, con un contenido mínimo de CH<sub>4</sub> del 90% en composición molar y un máximo de 2,5% en composición molar para el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, el biogás obtenido directamente del proceso de digestión anaerobia presenta una composición del 50-75% (v/v) de CH<sub>4</sub> y del 25-45% (v/v) para el CO<sub>2</sub> [2], [3]. Actualmente se han desarrollado varias tecnologías que permiten

la purificación del biogás eliminando uno de sus compuestos mayoritarios que es el CO<sub>2</sub>. Entre las más conocidas se encuentran los procesos de absorción física o química mediante un absorbente (i.e., agua, polietilenglicol o alcanolaminas), la adsorción por variación de presión/vacío (PSA/VSA por sus siglas en inglés) en columnas rellenas con un tamiz molecular (i.e., carbón activado, gel de sílice, alúmina o zeolita), así como la separación por membranas ya sea gas-gas o gas-líquido y la separación criogénica [4]. Sin embargo, para la realización de estos tratamientos se requiere una gran cantidad de energía [5], por lo que, en los últimos años se han realizado estudios para la integración de fuentes renovables de energía que aportan la potencia necesaria en estos procesos de purificación.

La tecnología *Power-to-Gas* (P2G) es una alternativa en la que se utiliza el excedente de la energía obtenida en los períodos de máxima producción en sistemas de energía eólica o solar, para obtener un gas compatible con la red nacional y de fácil almacenamiento, a partir de la producción de H<sub>2</sub> a través de la electrólisis del agua y su conversión junto con una fuente externa de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> [6]. Esta última etapa del proceso puede realizarse a través de dos sistemas: una metanación catalítica-química o una biometanación. El primera de estas se requieren altas presiones y temperaturas con intervalos entre 300 y 500°C lo que trae consigo el correspondiente gasto energético, mientras que en la metanación biológica, los metanógenos hidrogenotróficos autótrofos son los encargados de la conversión de los gases (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) a CH<sub>4</sub>. De esta forma podría emplearse el H<sub>2</sub> producido en el proceso a partir de la hidrólisis del agua e introducirse de manera in situ o ex situ en el proceso de digestión anaerobia transformando el CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>. En este sentido se han realizado varias investigaciones que refieren el uso del H<sub>2</sub> para la obtención de un biogás con la calidad del gas natural, a lo cual se le conoce como biometano [7]–[12].

Debido a la importancia de este tema y a que en los últimos años se llevado a cabo estudios que combinan la biometanación del CO<sub>2</sub> con la producción de biogás, en este trabajo se pretende discutir los fundamentos teóricos de este proceso, así como los distintos modos de operación y parámetros a tener en cuenta para su ejecución.



### **Objetivo general**

Realizar un estudio de los principales aspectos relacionados con la biometanación del CO<sub>2</sub> para la valorización del biogás.

### **Objetivos específicos**

1. Conocer los límites establecidos por la legislación para la inyección del biogás en el sistema gasista nacional.
2. Analizar las distintas tecnologías para la eliminación del CO<sub>2</sub> del biogás.
3. Conocer los fundamentos teóricos del proceso de metanación biológica de CO<sub>2</sub>.
4. Analizar el efecto de las diferentes configuraciones y parámetros de operación en la biometanación del CO<sub>2</sub>.
5. Proponer un ensayo experimental de biometanación a partir de la digestión anaerobia de lodos de depuradora.

## 2. Valorización del biogás

### 2.1. Características del biogás

El biogás generado en el proceso de digestión anaerobia presenta de manera general la siguiente composición:

Tabla 1. Composición química del biogás  
(Adaptado de [2])

<i>Componentes</i>	<i>Contenido (%v/v)</i>	<i>Características</i>
CH <sub>4</sub>	50–75	Inflamable, inodoro
CO <sub>2</sub>	25–45	Forma ácidos, inodoro, asfixiante
H <sub>2</sub> O	2 (20°C) –7 (40°C)	Corrosivo
O <sub>2</sub>	< 2	Corrosivo
N <sub>2</sub>	< 2	Inerte, inodoro, asfixiante
NH <sub>3</sub>	< 1	Corrosivo, inflamable
H <sub>2</sub>	< 1	Inflamable, inodoro
H <sub>2</sub> S	< 1	Corrosivo, inflamable, tóxico

Como se pudo observar en la tabla anterior el CO<sub>2</sub> es el compuesto mayoritario después del CH<sub>4</sub> y debido a su alto contenido limita el uso posterior del biogás. Según la legislación española actual establecida en el BOE 256 del 23 de octubre del 2018 todo gas procedente de fuentes no convencionales (biogás) debe cumplir con los siguientes criterios de calidad.

Tabla 2. Especificaciones para gases de fuentes no convencionales introducidas en el Sistema Gasista Nacional  
(Adaptado de [3])

<i>Propiedad (*)</i>	<i>Unidad</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
CH <sub>4</sub>	mol %	90	
CO <sub>2</sub>	mol %	-	2
S Total	mg/m <sup>3</sup>	-	50
CO	mol %	-	2
H <sub>2</sub>	mol %	-	5
NH <sub>3</sub>	mg/m <sup>3</sup>	-	3
Compuestos halogenados (Flúor/Cloro)	mg/m <sup>3</sup>	-	10/1
Mercurio	µg/m <sup>3</sup>	-	1
Siloxanos	mg/m <sup>3</sup>	-	10
Benceno, Tolueno, Xileno (BTX)	mg/m <sup>3</sup>	-	500
Microorganismos		Técnicamente puro	
Partículas		Técnicamente puro	

(\*) tabla expresada para las condiciones (0°C, 1,01325 bar)

Estos límites indican que es necesario valorizar el biogás para alcanzar un contenido de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> superior al 90% e inferior al 2% respectivamente, lo que implicaría un aumento de su poder calórico, tal y como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 3. Poder calórico de varios combustibles  
(Adaptado de [13])

<i>Combustibles</i>	<i>Energía (kWh)</i>
1 Nm <sup>3</sup> de biogás (60% CH <sub>4</sub> )	6,0
1 Nm <sup>3</sup> de biometano (97% CH <sub>4</sub> )	9,67
1 Nm <sup>3</sup> de gas natural	11,0
1 L gasolina	9,06
1 L de diésel	9,8
1 Nm <sup>3</sup> de biometano equivale aproximadamente a	1,1 L de gasolina
1 Nm <sup>3</sup> de gas natural equivale aproximadamente a	1,2 L de gasolina

## 2.2. Técnicas fisicoquímicas para la eliminación del CO<sub>2</sub>

Para alcanzar estos valores existen técnicas de separación del CO<sub>2</sub> que se basan en las propiedades físicas, químicas y de transporte del CH<sub>4</sub> y el CO<sub>2</sub>. A continuación, se presenta el fundamento de estas tecnologías:

### 2.2.1. Absorción física o química

Esta técnica se basa en la separación del CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> usando un absorbente. Algunos de los más usados son:

- Agua: Este es el método más común y simple utilizado en la limpieza y valorización del biogás, basado en el principio de absorción física de gases como el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S en agua, ya que presentan una solubilidad 26 y 73 veces superior al CH<sub>4</sub> a 25°C respectivamente. El biogás es alimentado por el fondo de la columna y es lavado con el agua alimentada por la parte superior de la columna a alta presión. Esta columna está rellena con material que favorece el contacto entre el gas y el líquido. El líquido se despresuriza parcialmente en un tanque flash y luego al alcanzar la presión atmosférica el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S son liberado a la atmósfera. Las tecnologías que emplean este método pueden ser de una etapa, donde el agua es usada una sola vez y después de ser despresurizada es vertida al medio, o de dos etapas en la cual la segunda etapa se emplea para la regeneración del agua para que se pueda volver utilizar, mediante una columna de desorción que pone el agua en contacto con aire, vapor o un gas inerte que volatiliza el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S del agua. La eficiencia de separación puede alcanzar un 95%, sin embargo, una gran cantidad de agua es empleada en este proceso en dependencia de la presión en la columna y de la temperatura del gas [13]–[16].

## *Valorización del biogás mediante el proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub>*

- Solventes orgánicos (ésteres dimetílicos de polietilenglicol): Permiten la separación del H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O debido a que estos compuestos presentan mayor solubilidad que el CH<sub>4</sub>, lo que evita la necesidad de un paso de secado del biogás al eliminar el H<sub>2</sub>O. Además, el CO<sub>2</sub> tiene mayor solubilidad en solventes orgánicos que en agua, lo que reduce la cantidad de solvente requerido en el proceso, sin embargo, esto hace más difícil la regeneración del solvente [13], [15], [16].
- Aminas (monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, diglicolamina): Después de la absorción en el líquido, el CO<sub>2</sub> reacciona con las sustancias químicas presentes en la columna, que luego son regeneradas con vapor y el CO<sub>2</sub> es recuperado [14]. En este caso la eficiencia de eliminación del CO<sub>2</sub> varía entre el 80 y el 95%.
- Solventes inorgánicos (hidróxidos de sodio, potasio, calcio, amonio): El CO<sub>2</sub> presenta mayor solubilidad en hidróxido de sodio comparado con las aminas, sin embargo, presentan menores velocidades de absorción y su regeneración es compleja debido a las altas temperaturas requeridas (120-160°C) y la formación de productos termoestables (sales de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [13].

### **2.2.2. Adsorción por variación de presión/vacío (PSA/VSA)**

Es un proceso de transferencia de masa que se basa en la adsorción selectiva del componente gaseoso en la superficie del adsorbente según el tamaño molecular. Estos sistemas utilizan una columna rellena con un tamiz molecular (i.e., carbón activado, gel de sílice, alúmina o zeolita) que retiene las moléculas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O dejando pasar las de CH<sub>4</sub> a una presión relativamente alta y posteriormente se realiza el proceso de desorción a menor presión. Para realizar esta operación el H<sub>2</sub>S debe ser eliminado previamente ya que su adsorción es irreversible y contamina el tamiz, así como el H<sub>2</sub>O presente en el biogás. La diferencia entre ambos procesos (PSA/VSA), es que en este último se emplea una bomba de vacío, desarrollándose el proceso de adsorción bajo presión y el de desorción en vacío. La eficiencia de estos procesos depende de varios parámetros: la temperatura del sistema, el tamaño de poro, del material adsorbente, las fuerzas de interacción entre el gas y el material adsorbente, así como la presión parcial del gas [13]–[16].

### **2.2.3. Separación por membranas**

En estos procesos la membrana constituye una barrera permeable que permite el paso de componentes gaseosos específicos en función de su tamaño molecular y la selectividad de la membrana, así como otros factores como la diferencia de concentración, temperatura, presión

y cargas eléctricas de los diferentes gases. Las membranas utilizadas pueden ser inorgánicas, de matriz mixta o poliméricas, siendo estas últimas las más empleadas comercialmente, con materiales como la polisulfona, poliamida, policarbonatos y acetato de celulosa. Para evitar el deterioro de las membranas es recomendable realizar un tratamiento previo a la separación por membranas, prolongando así su vida útil [13]. Entre las técnicas de separación se distinguen la separación gas-gas y la gas-líquido:

- Separación gas-gas: Una vez eliminadas las moléculas de hidrocarburos y H<sub>2</sub>S, las membranas separan las moléculas pequeñas como las de CO<sub>2</sub>, humedad y el H<sub>2</sub>S remanente, pero la eficiencia de eliminación sólo alcanza un máximo de 92% de CH<sub>4</sub>. Para aumentar la eficiencia es necesario agregar más etapas, obteniendo más de un 96% de CH<sub>4</sub> [13]–[16].
- Separación gas-líquido: En esta tecnología se emplean membranas hidrofóbicas con microporos que separan la fase gaseosa de la líquida. Las moléculas del gas se difunden a través de la membrana y son absorbidos por el líquido que fluye a contracorriente por el otro lado. Para ello se utiliza una solución de amina elevando el contenido de CH<sub>4</sub> de 55 a 96% en una sola etapa. Esta solución puede regenerarse por calentamiento y obtener un flujo de CO<sub>2</sub> puro [13]–[16].

#### **2.2.4. Separación criogénica**

El proceso se basa en la diferencia entre los puntos de condensación y destilación de los compuestos presentes en el biogás para la separación. En este, el biogás obtenido directamente del proceso de DA debe ser tratado previamente para eliminar el contenido de H<sub>2</sub>S, humedad y los siloxanos para evitar problemas de congelación en los pasos posteriores y la obstrucción en las tuberías. El biogás es comprimido hasta 8 000 kPa y secado, para posteriormente enfriarse hasta -45°C donde el CO<sub>2</sub> condensado se elimina y se trata en un paso siguiente para recuperar el CH<sub>4</sub> remanente. El biogás se enfría más hasta -55°C y luego se expande a 800-1000 kPa alcanzando una temperatura de unos -110°C. En estas condiciones, hay un equilibrio entre las fases gas-sólido, donde la fase sólida es CO<sub>2</sub> y la fase gaseosa contiene más de 97% de CH<sub>4</sub>. Los principales inconvenientes de esta tecnología residen en los elevados requerimientos energéticos, los costos de operación y de equipamiento y los problemas de congelación y atasco de las tuberías por la elevada concentración del CO<sub>2</sub> sólido o de otras impurezas [13]–[16].

## Valorización del biogás mediante el proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub>

Como se mostró anteriormente, estas tecnologías fisicoquímicas para el tratamiento del biogás muchas veces presentan inconvenientes como la producción de CO<sub>2</sub> y su liberación a la atmósfera, la pérdida de CH<sub>4</sub>, así como los requisitos previos de limpieza. Asimismo, el gasto energético asociado a estas tecnologías es superior al que se referencian por otros autores para el tratamiento del biogás por métodos como la metanación biológica. En la figura 1 se muestra un gráfica donde se representa el consumo en kWh por m<sup>3</sup> de biogás tratado de estas tecnologías [13], [17].

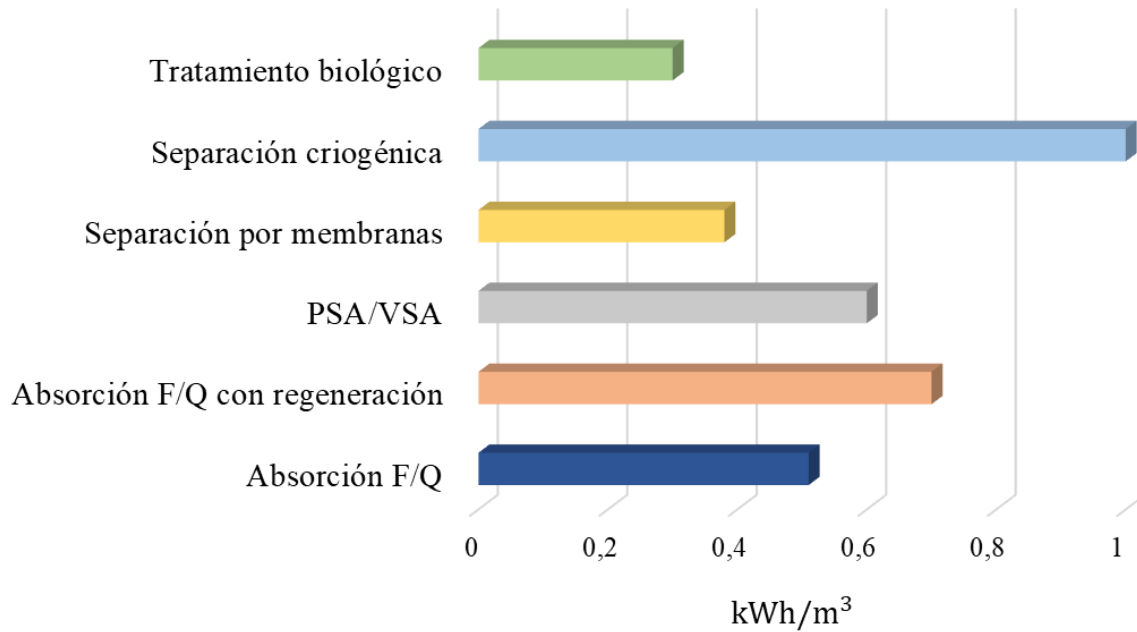
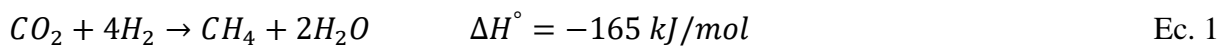


Figura 1. Comparación del consumo energético de las tecnologías de valorización del biogás

Debido a estos inconvenientes, en los últimos años muchos estudios han centrado su atención en el desarrollo de tratamientos biológicos que permiten un mejor comportamiento en la etapa de tratamiento del biogás, así como del propio proceso de digestión anaerobia [12], [13].

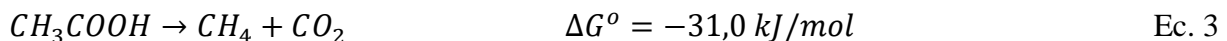
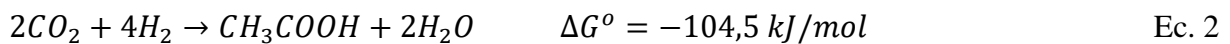
### 3. Fundamentos del proceso biometanación del CO<sub>2</sub>

Una alternativa muy favorable a los procesos fisicoquímicos de valorización del biogás es el tratamiento biológico, el cual se basa en el empleo de microorganismos autótrofos que utilizan el CO<sub>2</sub> como fuente de carbono y el H<sub>2</sub> exógeno como fuente de energía para su conversión a CH<sub>4</sub>. Este proceso se lleva a cabo por dos rutas metabólicas: (1) metanógenos hidrogenotróficos convierten directamente el CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> y (2) bacterias homoacetogénicas convierten el CO<sub>2</sub> a acetato y este último es convertido a CH<sub>4</sub>. La primera de estas rutas puede realizarse a través de reacción de Sabatier [12], [13]:



Por la vía catalítica-química, esta reacción requiere elevadas presiones y temperaturas (300-500°C), mientras que por la vía biológica se puede operar a moderadas temperaturas ya que la actividad de los metanógenos varía entre 0 y 122°C, con valores óptimos entre 15 y 98°C, con una mayor tolerancia a las impurezas del gas. Sin embargo, debido a las menores temperaturas la velocidad de reacción y el coeficiente de transferencia son menores.

En cuanto a la segunda vía, la conversión a acetato se lleva a cabo por los microorganismos homoacetógenos por la ruta de Wood-Ljungdahl (Figura 2) siendo los más comunes los que pertenecen al género de *Clostridium* y *Acetobacterium* (e.i., *Acetobacterium woodii*, *clostridium thermacetivum*). Posteriormente los metanógenos acetoclásticos (*Methanosarcina* y *Methanosaetaceae*) transforman el acetato a CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> como se muestra de manera simplificada en las ecuaciones 2 y 3 [12], [13]:



Con la adición de H<sub>2</sub> esta segunda ruta se ve favorecida, ya que en un proceso de DA sin adición de H<sub>2</sub>, solo del 2 al 5% del H<sub>2</sub> presente es consumido por la vía homoacetogénica, mientras que en condiciones de incremento de H<sub>2</sub> en el sistema los valores llegan hasta un 40% [18].

En ausencia de H<sub>2</sub> otras rutas metabólicas pueden ocurrir, como la vía metilotrófica en la cual se convierte el metil-C1 (un átomo de carbono) en CH<sub>4</sub>. En este caso el metanol (CH<sub>3</sub>OH) puede ser utilizado como sustrato para la producción de CH<sub>4</sub> por la acción de los metanógenos (e.i., *Methanlobus* y *Methanococoides*), los cuales pueden oxidar un mol del grupo metilo para obtener suficiente actividad reductora para la producción de CH<sub>4</sub> a partir de tres moles de

metanol [19]. Además, los alcoholes también se pueden reducir para la producción de CH<sub>4</sub> con la ayuda de la coenzima F<sub>420</sub>, y metanógenos como *Methanothermobacter thermoautotrophicus* y *Methanosarcina barkeri* pueden producir CH<sub>4</sub> cuando se proporciona CO como única fuente de carbono y energía [20].

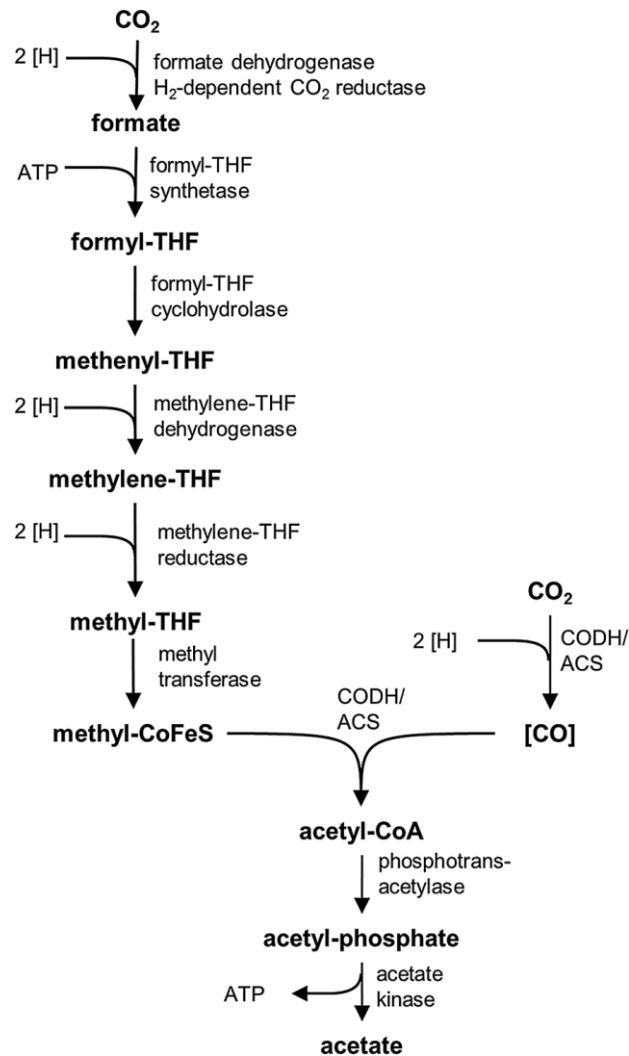


Figura 2. Ruta metabólica Wood-Ljungdahl [21]

### 3.1. Crecimiento de biomasa y la relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Las principales especies involucradas en este proceso son los metanógenos hidrogenotróficos y los homoacetogénicos como se ha explicado anteriormente y que en función de las condiciones del sistema se va a beneficiar el crecimiento de unas especies o de otras. Algunos estudios reportan que al adicionar ambos gases (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) el proceso de metanogénesis ocurre preferentemente por la vía homoacetogénica, debido a que las bacterias homoacetogénicas requieren de mayor presión parcial del H<sub>2</sub> en comparación con las *arqueas* metanogénicas, lo que se traduce en una mayor producción de CH<sub>4</sub> sin verse afectada la etapa de acetogénesis. En



## Valorización del biogás mediante el proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub>

cuanto a su crecimiento, cada grupo de microorganismos tiene una tasa de absorción de elementos que va a depender de la composición molecular de la células ( $C_aH_bO_cN_d$ ). La mayoría de los estudios reportan un óptimo de la relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> a valores de 4:1,064 y 4:1,085, para obtener un mol de CH<sub>4</sub>, tal y como se refleja en la ecuación 1, lo cual se traduce a que el 6,4-8,5% del CO<sub>2</sub> adicionado se utiliza para el crecimiento de los microorganismos [22], [23]. Asimismo, el consumo de H<sub>2</sub> por parte de los microorganismos, se puede estimar a partir de la producción de CH<sub>4</sub> como se muestra en la ecuación 4.

$$fx = \frac{r_{ut,H_2} - \left(\frac{m_{out,GCH_4}}{2}\right)}{r_{ut,H_2}} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde:

fx: fracción de H<sub>2</sub> empleada para el crecimiento de los microorganismos

$\frac{m_{out,GCH_4}}{2}$  : flujo másico de CH<sub>4</sub> equivalente al H<sub>2</sub> según la ecuación 1.

$r_{ut,H_2}$ : tasa de utilización de H<sub>2</sub> la cual se obtiene a partir de un balance de H<sub>2</sub> a la fase líquida, como se expresa en la ecuación 5.

$$r_{ut,H_2} = m_{G \rightarrow LH_2} - m_{OUT,LH_2} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$m_{G \rightarrow LH_2}$  : flujo másico de H<sub>2</sub> transferido de la fase gaseosa a la líquida

$m_{OUT,LH_2}$  : flujo másico de H<sub>2</sub> presente en el efluente líquido

Esta tasa de utilización también permite calcular la tasa de utilización específica del sustrato (U):

$$U = 0,33 \cdot \frac{r_{ut,H_2}}{XVr} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

0,33: factor de conversión: 8 g de DQO por g de H<sub>2</sub>

X: concentración de microorganismos

Vr: volumen efectivo del reactor

En un estudio llevado a cabo en un biorreactor con un módulo de membrana de fibra hueca operado bajo condiciones termofílicas e inoculado con lodo anaerobio de depurada, la fracción de H<sub>2</sub> empleada para el crecimiento de los microorganismos tuvo valores iniciales de 0,7, los cuales disminuyeron a 0,1 luego de 60 días de experimentación, debido a un aumento del

contenido de sólidos volátiles. Además, como era de esperar, este factor se vio favorecido cuando la transferencia de H<sub>2</sub> de la fase gaseosa a la líquida fue menor y viceversa [24].

Estos resultados demuestran la dependencia del crecimiento microbiano con la producción de CH<sub>4</sub>, ya que mientras los sustratos gaseosos sean suficientes ambos parámetros aumentan de forma paralela [25].

### **3.2. Modo de operación**

Por tanto, se deduce que la eficiencia de eliminación del CO<sub>2</sub> va a depender del estado de los microorganismos, los cuales van a necesitar una etapa de aclimatación para adquirir la capacidad de fermentar eficientemente el H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> exógeno [26], por lo que se han estudiado varias estrategias para favorecer su crecimiento, pudiendo desarrollarse el proceso de biometanación de CO<sub>2</sub> de manera in situ, ex situ o en sistemas combinados.

#### **3.2.1. In situ**

Los procesos in situ consisten en la adición de H<sub>2</sub> y del sustrato orgánico al digester para la posterior formación de CH<sub>4</sub> por la reacción del CO<sub>2</sub> presente con el H<sub>2</sub> suministrado. La principal ventaja de estos sistemas consiste en la capacidad de aprovechar el mismo digester donde se obtiene el biogás para realizar el tratamiento, reduciendo los costos del proceso. Sin embargo, durante su operación se presentan dificultades como el aumento del pH por encima de 8,5 debido a reducción del contenido de CO<sub>2</sub>, lo que podría provocar la inhibición del proceso de metanogénesis. Además, al verse involucradas las etapas de degradación del sustrato, esto implica la presencia de compuestos intermedios como los ácidos grasos volátiles (AGVs), los cuales al aumentar la cantidad de H<sub>2</sub> inyectado podrían acumularse debido al aumento de la presión parcial del H<sub>2</sub> lo que impide la oxidación de los AGVs [18]. El flujo de H<sub>2</sub> es esencial y debe ser en todo momento adaptado en función del contenido de CO<sub>2</sub>, lo que requiere de una automatización y medición del gas precisas [27].

#### **3.2.2. Ex situ**

A diferencia del método in situ, en los procesos ex situ además del H<sub>2</sub> externo, se adiciona una fuente de CO<sub>2</sub> que puede ser biogás obtenido de un proceso de DA, una mezcla de gases de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, así como CO<sub>2</sub> puro, en una proporción 4:1 (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>) según la estequiometría de la ecuación 1, a un reactor rico en *arqueas* hidrogenotróficas para la conversión a CH<sub>4</sub>. Asimismo, al no suministrar ningún sustrato, es necesaria la adición de macro y micronutrientes esenciales y de los metanógenos hidrogenotróficos para el funcionamiento adecuado del proceso. Los principales beneficios de esta alternativa en comparación con la variante in situ, residen

precisamente en la posibilidad de emplear otras fuentes externas al biogás para el suministro del CO<sub>2</sub>, además de no intervenir en el proceso de digestión al usar un reactor adicional al digestor anaerobio, en el cual se pueden obtener altos volúmenes de biometano con una mayor eficiencia de valorización del biogás en comparación con los procesos in situ [12], [13].

### 3.2.3. Sistemas híbridos

Otra alternativa a estudiar serían los sistemas híbridos, donde la combinación de ambos sistemas (in situ y ex situ) podría solventar algunas de las limitaciones de estas estrategias, como por ejemplo la elevación del pH en los sistemas in situ con la utilización de un reactor adicional relativamente pequeño para la operación ex situ. En estos sistemas parte del biogás tratado proveniente del proceso in situ es inyectado en el reactor ex situ, tal y como se muestra en la figura 3, disminuyendo así la cantidad de H<sub>2</sub> inyectado en el reactor in situ [20].

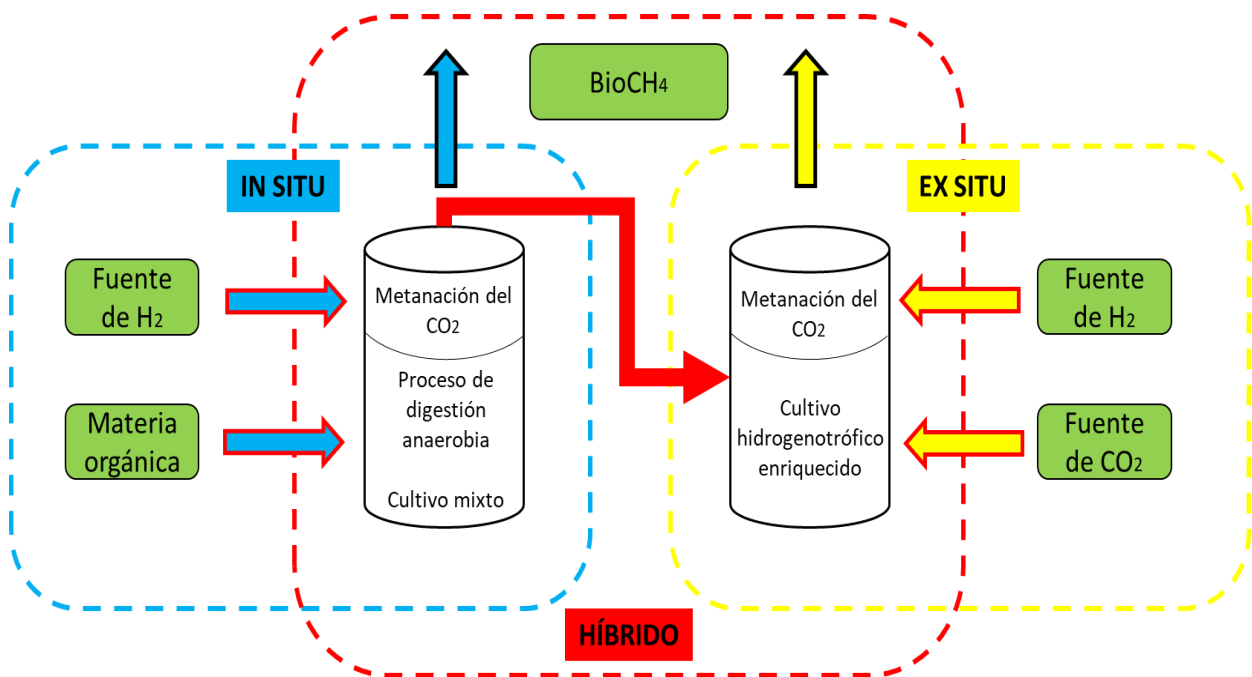


Figura 3. Esquema representativo de sistemas in situ, ex situ e híbridos para la valorización biológica del biogás

### 3.3. Parámetros de operación

Durante el desarrollo de estos sistemas es importante tener un adecuado control y seguimiento de los parámetros que intervienen durante su operación como el tipo de reactor a utilizar, las condiciones de temperatura y presión, así como el pH, la alcalinidad y el contenido de macro y micronutrientes en el sistema. Del mismo modo, se presentan ecuaciones y métodos de cálculo de parámetros que permiten evaluar el comportamiento del sistema.

### 3.3.1. Contenido de nutrientes

Como se ha mencionado anteriormente, durante el modo de operación ex situ, pueden presentarse problemas en el comportamiento del proceso si no se tiene un adecuado seguimiento del contenido de micro y macronutrientes necesarios para el correcto rendimiento de las *arqueas* hidrogenotróficas. Para ello una solución de medio sintético es adicionada al sistema como fuente de estos nutrientes, micronutrientes y factores de crecimiento que favorecen el crecimiento de los microorganismos. Los principales compuestos que debe contener este medio se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Componentes necesarios para el medio sintético  
(Adaptado de [28])

<b>Compuesto</b>	<b>Función</b>	<b>Forma química</b>
Nitrógeno	Es el compuesto más abundante después del carbono y el mayoritario en los ácidos nucleicos y aminoácidos.	NH <sub>4</sub> Cl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , KNO <sub>3</sub>
Fósforo	Para ácidos nucleicos y fosfolípidos.	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Azufre	En los aminoácidos (e.i., cisteína y metionina), vitaminas (e.i., tiamina, biotina y ácido lipoico) y coenzimas A.	NaSO <sub>4</sub> , KH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> S
Potasio	Utilizado por diferentes enzimas.	KCl, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Magnesio	Permite la estabilización de las membranas celulares, los ribosomas y los ácidos nucleicos	MgCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub>
Sodio	Necesario para muchas enzimas.	NaCl
Calcio	Ayuda a estabilizar la pared celular de las bacterias	CaCl <sub>2</sub>
Hierro	Presente en los citocromos.	FeCl <sub>3</sub> , FeSO <sub>4</sub>
Micronutrientes	Son necesarios para enzimas específicas.	Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, V, Zn
Factores de crecimiento	Estos son requeridos en pequeñas cantidades.	Vitaminas, aminoácidos (esenciales), purinas, pirimidinas.

En función de las necesidades que se presenten en cada ensayo se puede preparar un medio sintético teniendo en cuenta los compuestos anteriores. Un ejemplo de ello se muestra a continuación.

Tabla 5. Soluciones comunes para la preparación de un medio sintético  
(Adaptado de [28])

Soluciones comunes	
(A) <sup>a</sup>	NH <sub>4</sub> Cl, 100; NaCl, 10; MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 10; CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 5
(B) <sup>a</sup>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O, 200
(C) <sup>a</sup>	Resazurina 0,5
(D) <sup>a</sup>	Metales traza y solución de selenita: FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 2; H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0.05; ZnCl <sub>2</sub> , 0.05; CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, 0.038; MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 0.05; (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O, 0.05; AlCl <sub>3</sub> , 0.05; CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0.05; NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0.092; etilendiaminotetracetato, 0.5; HCl concentrado, 1 ml; Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 0.1
(E) <sup>b</sup>	Mezclas de vitaminas: biotina, 2; ácido fólico, 2; ácido de piridoxina, 10; riboflavina, 5; clorhidrato de tiamina, 5; cianocobalamina, 0,1; ácido nicotínico, 5; ácido p-aminobenzoico, 5; ácido lipoico, 5; ácido DLDL-pantoténico.

a: son concentraciones dadas en g/L en agua destilada

b: son concentraciones dadas en mg/L en agua destilada

Las soluciones anteriores se adicionan a 974 mL de agua destilada en la siguiente proporción: 10 de A, 2 mL de B, 1 mL de C, 1 mL de D y 1 mL de E. Posteriormente la mezcla se gasea con un 80% de N<sub>2</sub> y 20% de CO<sub>2</sub>. Además, se añaden 0,5 g de clorhidrato de cisteína y 2,6 g de NaHCO<sub>3</sub>, y el medio se distribuye en viales de suero y se esteriliza en autoclave si es necesario. Antes de la inoculación, los viales se reducen con Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O a una concentración final de 0,025%. Estas diluciones se adicionan fundamentalmente en la etapa de arranque del reactor en una proporción de 6,45 mL por cada litro de volumen efectivo del reactor según datos encontrados en la bibliografía [24].

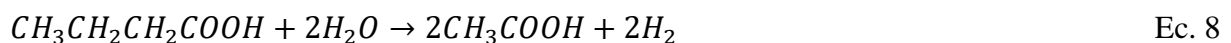
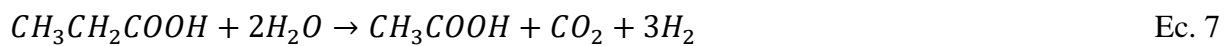
### 3.3.2. Temperatura

La temperatura tiene una marcada influencia en el proceso de biometanación, ya que al aumentar la temperatura del sistema, aumenta la temperatura del sustrato lo que disminuye la solubilidad de los gases involucrados en la reacción, sin embargo, este efecto se ve compensado por el menor contenido de los gases disueltos en la fase líquida, debido al aumento de la actividad de los microorganismos lo que favorece la transferencia gas-líquido. Estos efectos fueron comprobados en algunos estudios donde la velocidad de conversión es hasta cuatro veces superior en condiciones termófilas en comparación con los sistemas mesofílicos. No obstante, se reportan datos en los que cultivos en régimen mesofílico alcanzaron una mayor tasa metabólica en comparación con temperaturas de 55 a 65°C, aunque en un mayor tiempo [29]–[31]. De manera general se observa en la bibliografía consultada, que en sistemas ex situ se alcanza una mayor conversión del CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>, con una mayor productividad de CH<sub>4</sub> en condiciones termófilas [32], mientras que al operar de forma in situ la eficiencia de conversión va a depender del comportamiento de la digestión anaerobia del sustrato alimentado, en

dependencia si esta se ve favorecida con el aumento de la temperatura. Esto es que, un aumento de la temperatura dentro del rango óptimo para los *arqueas* metanogénicos aumenta la velocidad de degradación del sustrato líquido y gaseoso a CH<sub>4</sub>, por lo que se podría aumentar la carga orgánica suministrada al sistema o elegir biorreactores más pequeños para producir la misma cantidad de gases. Sin embargo, para otros sustratos la temperatura no ejerce una influencia significativa como para justificar el gasto energético [10], [11], [18].

### **3.3.3. Presión parcial del H<sub>2</sub>**

Anteriormente se ha hecho referencia a la presión parcial del H<sub>2</sub>. Este es un factor que influye de manera significativa en los procesos in situ, ya que en condiciones sin adición de H<sub>2</sub> exógeno, las reacciones de oxidación de los AGVs como el butírico y el propiónico a acetato (Ecuación 7 y 8) son posibles debido a que la presión parcial del H<sub>2</sub> es inferior a 10 Pa. Estos niveles se mantienen durante el proceso debido al balance entre el H<sub>2</sub> producido y consumido por los microorganismos metanógenos acetogénicos e hidrogenotróficos. Sin embargo, al adicionar H<sub>2</sub> al sistema, este equilibrio se ve afectado elevando la presión parcial a valores superiores a 10 Pa lo que favorece la actividad metanogénica (ecuación 1), pero el proceso de acetogénesis se ve drásticamente afectado, inhibiendo el crecimiento de las bacterias encargadas de la oxidación de los ácidos grasos de cadena larga a acetato [18].



Sin embargo, en otros ensayos la adición de H<sub>2</sub> no tiene ningún efecto inhibitorio en la actividad de los microorganismos hidrogenotróficos, lo cual puede deberse a que el aumento de la presión parcial se produjo de manera gradual para evitar la acumulación de compuestos intermediarios y siempre con suficiente CO<sub>2</sub> disponible en el sistema [33], [34].

### **3.3.4. pH y presión de operación**

Por el contrario, tal y como se ha mencionado anteriormente, en algunos estudios realizados in situ se observó el aumento del pH a valores superiores a 8 debido al consumo de hidrogenocarbonato ( $HCO_3^-$ ). En este caso el equilibrio ácido-base entre el CO<sub>2</sub> y el  $HCO_3^-$  que se encuentra a un pH alrededor de 7 en un proceso de DA sin adición de H<sub>2</sub> exógeno se ve afectado por el suministro de H<sub>2</sub>. Esto es debido al consumo de CO<sub>2</sub>, lo cual provoca una disminución de la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto y por tanto el desplazamiento del equilibrio ácido-base (Ecuación 9) con protones que consumen el  $HCO_3^-$  y se aumenta el pH [35].



Para evitar este problema una de las alternativas que se han estudiado es el aumento de la presión de operación. Así como con la temperatura, un aumento de la presión incrementa la eficiencia de conversión en estos procesos de biometanación. Esto es debido a que aumenta la solubilidad de los gases en el líquido como el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>, lo que promueve la conversión de estos gases a CH<sub>4</sub> por parte de los microorganismos y por tanto se incrementa el contenido de CH<sub>4</sub> en el biogás [36]. Además de reducir el tamaño de burbuja, lo cual permite un mayor contacto entre el gas y los microorganismos disminuyendo la velocidad de ascenso del gas en el reactor. De esta manera también se incrementa la presión parcial del H<sub>2</sub> con el consiguiente aumento de la transferencia de masa del H<sub>2</sub> de la fase gaseosa a la líquida [12], [37]–[39].

### 3.3.5. Coeficiente de transferencia gas-líquido

Para que el H<sub>2</sub> pueda ser consumido por los microorganismos, este debe ser asequible a partir de su solubilización en la fase líquida. Esta etapa de transferencia de la fase gas a la fase líquida resulta ser la etapa limitante en la mayoría de los casos ya que el H<sub>2</sub> es muy poco soluble en agua con una tasa de solubilidad de 0,7 mmolH<sub>2</sub>/L·bar. por tanto, se plantea que el incremento del coeficiente de transferencia ( $k_L \alpha_{H_2}$ ) aumentaría la tasa de conversión de H<sub>2</sub> [18]. Este coeficiente puede calcularse a partir la ecuación 10 asumiendo que toda la resistencia se encuentra en la interfase gas-líquido [24].

$$m_{G \rightarrow LH_2} = V_r \cdot k_L \alpha_{H_2} \left( \frac{C_{GmemH_2}}{H_{H_2}} - C_{LH_2} \right) \quad \text{Ec. 10}$$

Siendo  $V_r$  el volumen de trabajo del reactor,  $C_{GmemH_2}$  la concentración de H<sub>2</sub> medido en las corrientes gaseosas de entrada y de recirculación,  $H_{H_2}$  es la constante de Henry a las condición de operación ( $H_{H_2}(35^\circ\text{C})=7,5 \cdot 10^{-5}$  mol/L·atm,  $H_{H_2}(55^\circ\text{C})=6,7 \cdot 10^{-4}$  mol/L·atm) [40],  $C_{LH_2}$  la concentración de H<sub>2</sub> en la fase líquida y  $m_{G \rightarrow LH_2}$  el flujo de H<sub>2</sub> transferido de la fases gaseosa a la fase líquida.

Para el cálculo de  $m_{G \rightarrow LH_2}$  se realiza un balance de masa a partir de los flujos de entrada y salida de H<sub>2</sub> en la fase gaseosa ( $m_{IN,GH_2}$  y  $m_{OUT,GH_2}$ ), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$m_{G \rightarrow LH_2} = m_{IN,GH_2} - m_{OUT,GH_2} \quad \text{Ec. 11}$$

## Valorización del biogás mediante el proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub>

Además, se considera que la concentración de H<sub>2</sub> en la fase líquida es despreciable ( $C_{LH_2} \approx 0$ ) ya que se asume que el H<sub>2</sub> disuelto en la fase líquida es consumido totalmente por los microorganismos y que  $C_{GmemH_2}$  se calcula según la ecuación 12.

$$C_{GmemH_2} = \frac{C_{IN,GH_2} \cdot Q_{IN,G} + C_{OUT,GH_2} \cdot Q_{RC,G}}{Q_{IN,G} + Q_{RC,G}} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $C_{IN,GH_2}$  y  $C_{OUT,GH_2}$  son las concentraciones de H<sub>2</sub> en las corrientes gaseosas de entrada y salida respectivamente (mg/L) y  $Q_{IN,G}$  y  $Q_{RC,G}$  son los flujos volumétricos de las corrientes de gases de entrada y de recirculación respectivamente (L/d)

Por tanto, el coeficiente de transferencia del H<sub>2</sub> a la fase líquida se expresaría de la siguiente manera:

$$k_L \alpha_{H_2} = \frac{m_{IN,GH_2} - m_{OUT,GH_2}}{Vr \left( \frac{C_{GmemH_2}}{H_{H_2}} \right)} \quad \text{Ec. 13}$$

Una vez conocido este valor también es posible estimar el coeficiente de transferencia para el CO<sub>2</sub>, ya que se encuentran en el mismo reactor y bajo las mismas condiciones de operación.

$$k_L \alpha_{CO_2} = k_L \alpha_{H_2} \cdot \frac{\left( \frac{1}{V_{mCO_2}} \right)^{0,4}}{\left( \frac{1}{V_{mH_2}} \right)^{0,4}} \quad \text{Ec. 14}$$

Siendo  $V_{mCO_2}$  y  $V_{mH_2}$  el volumen de moléculas de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (14,3 y 34 mL/mol respectivamente). Asimismo, otros cálculos necesarios para valorar el comportamiento del proceso se muestran en las ecuaciones 15, 16 y 17. Estos se definen como la eficiencia de utilización de H<sub>2</sub> ( $\eta_{H_2}$ ), el rendimiento de CH<sub>4</sub> ( $Y_{CH_4}$ ) y la tasa de producción de CH<sub>4</sub> (MER, por sus siglas en inglés) respectivamente. Este último representa el incremento en la producción específica de CH<sub>4</sub> (L/L<sub>reactor</sub>·d) bajo el suministro de H<sub>2</sub> con respecto a la falta del mismo [24]:

$$\eta_{H_2} = \frac{m_{IN,GH_2} - m_{OUT,GH_2}}{m_{IN,GH_2}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 15}$$

$$Y_{CH_4} = (Q_{OUT,G} - Q_{OUT,GH_2O}) \cdot \frac{x_{CH_4}}{Q_{IN,GH_2}} \quad \text{Ec. 16}$$

$$MER = \frac{Q_{CH_4,H_2} - Q_{CH_4}}{Vr} \quad \text{Ec. 17}$$



Donde:

$Q_{OUT,G}$ : flujo volumétrico del gas efluente

$Q_{OUT,G_{H_2O}}$ : flujo volumétrico del agua en el gas efluente (calculada por la ecuación de Antoine a partir de la presión de vapor)

$x_{CH_4}$ : fracción molar de CH<sub>4</sub> en el gas efluente

$Q_{IN,G_{H_2}}$ : flujo volumétrico de H<sub>2</sub> alimentado

$Q_{CH_4,H_2}$ : flujo volumétrico de CH<sub>4</sub> obtenido durante el suministro de H<sub>2</sub>

$Q_{CH_4}$ : flujo volumétrico de CH<sub>4</sub> obtenido sin el suministro de H<sub>2</sub>

Con el objetivo de aumentar el coeficiente de transferencia, una de las estrategias es la disminución del tamaño de burbuja. En muchos estudios se han empleado membranas de fibra hueca para la inyección del gas. Estas pueden ser de distintos materiales en función de las necesidades (i.e., poliuretano/polietileno, polisulfona y difluoruro de polivinilideno) y tienen un tamaño de poro inferior a un micrómetro lo que permite una disolución más directa del gas en el medio, así como una mayor disponibilidad de este para los microorganismos. Sin embargo, debido al pequeño tamaño de poro se requiere una mayor presión de inyección de gas, además de que pueden presentarse problemas de colmatación de los poros por crecimiento de biomasa, por lo que sería necesario una limpieza de la membrana para evitar una disminución de la permeabilidad de la misma [24], [41]. Otros sistemas de inyección han sido diseñados como es el caso de los difusores de gas en anillo, columna o cerámica, todos con el fin de disminuir el tamaño de burbuja, disminuir la velocidad de ascenso del gas en el reactor y por tanto incrementar el coeficiente de transferencia gas-líquido [33], [41], [42].

### **3.3.6. Agitación**

El coeficiente de transferencia de masa va a ser específico para cada sistema, ya que va a depender de la geometría del agitador y del reactor. En cuanto a la agitación, se han realizado estudios en lo que se evidencia un efecto positivo en el coeficiente de transferencia al aumentar la agitación en reactores CSTR, permitiendo una mayor disposición de los gases para los metanógenos [29], [43]. Asimismo, la geometría de la hélice del agitador tiene una influencia en el comportamiento del proceso, ya que en un estudio se observó un incremento del 124% en el coeficiente de transferencia al emplear agitadores Rushton en comparación con uno de palas rectas [44]. Sin embargo, este incremento en la transferencia mediante el aumento de la agitación trae consigo un aumento de la energía necesaria para el proceso, y por tanto de los costos. Otra alternativa a la agitación mecánica es la agitación mediante la recirculación de

gases y/o líquido. En cuanto a la recirculación del líquido, se favorece la dispersión de gases en líquidos, la transferencia de masa y de calor, al lograr un aumento del área de contacto entre los microorganismos y el sustrato. Por otro lado, la recirculación de los gases incrementa la disponibilidad del gas debido al aumento de su tiempo de residencia en el reactor y permite incrementar el contenido de H<sub>2</sub>, además de favorecer la bioconversión a través de los metanógenos hidrogenotróficos. Sin embargo, aumenta la velocidad del gas dentro del reactor lo que reduce el tiempo de contacto de los microorganismos con el gas [45], [46].

### **3.4. Revisión de configuraciones de reactores y condiciones de operación**

La eficiencia del proceso también va a depender de la configuración del reactor. Los reactores tipo continuo de tanque agitado (CSTR, por sus siglas en inglés) son uno de los más usados en la industria ya que proporcionan características homogéneas dentro del reactor, así como una distribución uniforme del calor suministrado para alcanzar la temperatura de operación establecida. Asimismo, se han realizado estudios en los que se reporta el empleo de reactores de lecho fijo (FBR, por sus siglas en inglés), también llamados filtros anaerobios (AF, por sus siglas en inglés), así como de reactores percoladores (ATBR, por sus siglas en inglés) y biorreactores de flujo ascendente (UASB, por sus siglas en inglés) y de membrana (AnMBR, por sus siglas en inglés). Los FRB y ATBR son columnas que presentan un material de relleno en el que se encuentra fijada la biomasa lo que favorece la conversión al aumentar la relación superficie-volumen. Por otro lado, los UASB son un sistema de crecimiento suspendido en el que se mantiene las condiciones de carga hidráulica y orgánica para facilitar la formación de gránulos, mientras que los AnMBR integran una unidad de membrana dentro el reactor o en un circuito externo para ayudar en la separación sólido-líquido, lo que permite retener la biomasa y, por lo tanto, puede funcionar a mayores tiempos de retención de sólidos independientemente del tiempo de retención hidráulica, aumentando el contenido de biomasa en el reactor y por ende, incrementando la producción de CH<sub>4</sub> [47] [48].

Con el objetivo de utilizar los beneficios que aportan las distintas configuraciones de los reactores junto con los modos de operación de la tecnología de metanación biológica del CO<sub>2</sub> y sobreponer sus limitaciones, se han realizado investigaciones para evaluar el efectos de los distintos parámetros (temperatura, presión, relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>) y condiciones de operación (in situ, ex situ e híbridos) en el proceso de valorización del biogás. En la tabla 6 aparecen resumidas algunas de las investigaciones realizadas sobre este tema.

Tabla 6. Revisión de las condiciones de operación y los resultados obtenidos en ensayos de biometanación

Condiciones de operación	Resultados obtenidos	Referencia
<b>Ex situ</b>		
Para este ensayo se emplearon dos pares de reactores (CSTR), donde dos operaron en régimen mesofílico (35°C) y los otros dos en condiciones termófilas (55°C). En los reactores primarios (V=3,5 L) ocurre el proceso de digestión anaerobia alimentándose con estiércol de ganado para la producción de biogás, el cual es luego alimentado a los reactores secundarios (1,5-2 L) para la valorización del mismo. El flujo de H <sub>2</sub> fue establecido según la estequiometría (ecuación 1) 4:1, H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> , lo cual representa un flujo de 192 y 510 mL/d para el reactor mesofílico y termofílico respectivamente.	Para las condiciones mesofílicas se alcanzó un porcentaje de CH <sub>4</sub> del 89%, mientras que el reactor termófilo el contenido de CH <sub>4</sub> fue de 85%. Sin embargo en este último se obtuvo una mayor eficiencia de producción y conversión de CH <sub>4</sub> y CO <sub>2</sub> respectivamente, con una tasa de producción de CH <sub>4</sub> de 359 mLCH <sub>4</sub> /L·d en comparación con los 100 mLCH <sub>4</sub> /L·d obtenidos en el reactor mesófilo. El pH aumentó hasta valores de 8,5 pero esto no provocó la inhibición del proceso. En cuanto a la comunidad de microbiana, debido a la inyección de H <sub>2</sub> , las especies dominantes fueron las correspondientes a las <i>arqueas</i> hidrogenotróficas	[32]
Un reactor percolador (ATBR) con un volumen de trabajo de 58 L (H=1,5m y Din=0,08 m), a una temperatura de 37°C y con un cultivo enriquecido de microorganismos hidrogenotróficos, fue empleado para la valorización de un biogás con una composición de CO <sub>2</sub> del 36-46% mediante la inyección de H <sub>2</sub> . El material empleado para el crecimiento de la biomasa fueron anillos de empaque de polipropileno, proporcionando un volumen de empaque de 5,78 L y un área específica de 313 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> . La mezcla de biogás y H <sub>2</sub> fue suministrada de manera continua por el fondo de reactor, variando la relación H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> desde 3,7 hasta 6,7.	Como resultados se obtuvo un porcentaje de conversión de CO <sub>2</sub> superior al 96% para un flujo de H <sub>2</sub> de 6,5 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> reactor·d e igual porcentaje de concentración de CH <sub>4</sub> fue alcanzado con un residual de H <sub>2</sub> inferior al 0,1%. Además, la relación óptima de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> se encontró entre 3,67 y 4,15. Para un carga superior de H <sub>2</sub> (10,95 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> reactor·d) la productividad de CH <sub>4</sub> alcanzada fue de 2,52 m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup> reactor·d.	[26]
Se evaluó el comportamiento de un reactor tipo flujo pistón de biopelícula (L=7m, Din=13 mm, V=0,75 L) con un cultivo mesofílico (37°C) mixto anaerobio para la conversión de CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub> . Este fue inoculado con lodo anaerobio digerido y alimentado con gases puros de H <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> , los cuales fueron mezclados en una proporción 4:1 (H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> ).	Para el tiempo de operación efectuado, se lograron eficiencias de conversión de CH <sub>4</sub> de 90-99%, con caudal de biometano de 100 y 150 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ·d. Asimismo, se alcanzó una tasa de producción de CH <sub>4</sub> de 40 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ·d. En este caso se aumentó el tiempo de residencia del gas en el reactor para así favorecer el contacto entre el gas y los microorganismos, disminuyendo el consumo energético del proceso al no estar asociado a una agitación como en los reactores CSTR.	[49]

Tabla 6. Continuación. Revisión de las condiciones de operación y los resultados obtenidos en los ensayos de biometanación

<p>Se operó en un reactor de membrana cerámica a escala piloto (V=60 L) al que le fue suministrado H<sub>2</sub> y biogás para su conversión a biometano, bajo condiciones termofílicas. La carga de H<sub>2</sub> varió de 10 a 30 m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> reactor·d manteniendo un relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1.</p>	<p>El tamaño de poro de la membrana (0,8 μm) permitió generar pequeñas burbujas finas para una mejor difusión de los gases, alcanzando durante el periodo de operación un máximo de rendimiento de CH<sub>4</sub> de 0,22 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>H<sub>2</sub> transformando un 95% de H<sub>2</sub> alimentado y obteniéndose un coeficiente de transferencia k<sub>L</sub>a de 268 h<sup>-1</sup>. En cuanto a la comunidad microbiana, se observó que las predominantes durante el proceso fueron las <i>Methanothermobacter thermautotrophicus</i>.</p>	<p>[17]</p>
<p>Para este experimento se emplearon tres reactores percoladores (ATBR) de una planta experimental de funcionamiento continuo (L=1 m, Din = 0,15m, V=22,5 L). Las presiones de operación evaluadas fueron 1,5; 5 y 9 bar y el flujo de H<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> alimentado fue de 10 y 2,5 L/h respectivamente, ajustándose a una relación 4:1 (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>).</p>	<p>El contenido de CH<sub>4</sub> aumentó de 64,13% a una presión de 1,5 bar a 86,51% para una presión de 9 bar debido al aumento de la presión parcial del H<sub>2</sub>. Asimismo, la tasa de formación de CH<sub>4</sub> fue superior a 4,28 m<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>·d.</p>	<p>[37]</p>
<p><b><i>In situ</i></b></p>		
<p>Este ensayo se llevó a cabo en botellas selladas (120 mL) operando en régimen discontinuo a una temperatura de 52°C. El inóculo provino de una planta de biogás que trata estiércol de ganado vacuno, porcino y hojas de maíz, mientras que para la alimentación se emplearon hojas de maíz. El H<sub>2</sub> fue suministrado de manera periódica variando la alimentación de 0 a 100 mL/d durante el período de experimentación.</p>	<p>Debido a la adición de H<sub>2</sub> en el espacio de cabeza del reactor se obtuvo un aumento del contenido de CH<sub>4</sub> superior al 89%. Además, se observó un enriquecimiento de los metanógenos hidrogenotróficos <i>Methanobacterium</i>. Asimismo, al aumentar el contenido de H<sub>2</sub> suministrado al sistema, se observó una acumulación del mismo por el agotamiento del CO<sub>2</sub>, por lo que aumentó el contenido de H<sub>2</sub> disuelto, lo cual provocó una inhibición del proceso de degradación de AGVs y por tanto se produjo una acumulación de los mismos. Al eliminar el exceso de H<sub>2</sub> la degradación de estos compuestos se reanudó.</p>	<p>[10]</p>
<p>Se estudió el tratamiento in situ del biogás en condiciones mesofílicas (35°C) durante el tratamiento de lodos de depuradora mediante el suministro de H<sub>2</sub> a través de una membrana de fibra hueca sumergida en el reactor para favorecer la transferencia del gas a la fase líquida. Para ello se emplearon dos reactores CSTR (V=20L) para poder realizar una comparación con el proceso convencional de digestión anaerobia.</p>	<p>Durante este proceso la eficiencia de utilización del H<sub>2</sub> fue del 94% aproximadamente y la producción específica de CH<sub>4</sub> aumentó a 0,54 L/L<sub>reactor</sub>·d en comparación con los 0,38 L/L<sub>reactor</sub>·d obtenidos durante proceso de DA. Se observó un aumento del pH a valores de 8,1, pero esto no afectó el proceso de digestión, además no se detectó acumulación de AGV y el rendimiento de eliminación de SV fue similar al observado sin suministro de H<sub>2</sub>. En cuanto al análisis de la vida microbiana, este reveló que los homoacetógenos fueron superados por los metanógenos hidrogenotróficos.</p>	<p>[11]</p>

Tabla 6. Continuación. Revisión de las condiciones de operación y los resultados obtenidos en los ensayos de biometanación

<p>El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento de un digestor anaerobio con un suministro de H<sub>2</sub> exógeno para la valorización del biogás a partir de aumentar la presión de operación. Se operó un digestor de lodos (V=35 L) a una temperatura de 35°C con un suministro continuo de H<sub>2</sub> y con una variación de la presión de operación de hasta 300 kPa.</p>	<p>La conversión de H<sub>2</sub> aumentó con el aumento de la presión (hasta el 99%), y la concentración de CH<sub>4</sub> en el gas de salida del digestor fue del 92,9 a 300 kPa. En estas condiciones no se observaron aumentos en el pH manteniéndose aproximó a 7 y la eficiencia de la eliminación de la materia orgánica fue similar a la observada durante la digestión anaeróbica convencional a presión atmosférica, sin una acumulación inhibitoria de AGVs. Esto demuestra que un aumento de la presión permite aumentar las tasas de transferencia de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y controlar simultáneamente el pH.</p>	<p>[35]</p>
<p>En este estudio se realizó un análisis del efecto de la relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> en el proceso de tratamiento in situ de biogás. Para ello se operó de forma discontinua en condiciones mesofílicas y la relación H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> se incrementó gradualmente hasta alcanzar un máximo de conversión de H<sub>2</sub>. Además, se evaluó la influencia de los aportes variables de H<sub>2</sub> en la producción de CH<sub>4</sub> para simular un escenario en el que el exceso de electricidad es fluctuante.</p>	<p>Como respuesta del sistema a las condiciones de operación se observó que la adición de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en una relación 4:1 fue óptima con un aumentó el contenido de CH<sub>4</sub> del biogás del 67 al 94%. El contenido de CO<sub>2</sub> del biogás se redujo del 33 al 3% y el contenido de H<sub>2</sub> residual fue del 3%. Con relaciones molares mayores a esta, todo el CO<sub>2</sub> se convirtió en CH<sub>4</sub> pero el pH aumentó por encima de 8 debido al agotamiento del CO<sub>2</sub>, lo que influyó negativamente en la estabilidad del proceso. Además, el alto contenido de H<sub>2</sub> residual provocó la acumulación de AGV reduciendo los rendimientos de CH<sub>4</sub>. Además, la aparente respuesta rápida de los metanógenos hidrogenotróficos a la alimentación intermitente de H<sub>2</sub> indica la idoneidad de la metanación biológica para los aportes variables de H<sub>2</sub>.</p>	<p>[50]</p>
<p><b>Sistemas híbridos</b></p>		
<p>En este estudio se propone una configuración híbrida de valorización del biogás compuesta por dos reactores termófilos (53°C). El H<sub>2</sub> se inyecta directamente en el primer reactor (CSTR in situ, V=3 L) donde se realizaba la codigestión de estiércol vacuno y fécula de patata y el biogás de salida se transfiere a un segundo reactor de flujo ascendente (UASB ex situ, V=850 mL), en el que el cultivo hidrogenotrófico enriquecido transforma el CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>.</p>	<p>Como resultados se obtuvo un contenido de CH<sub>4</sub> en la primera etapa del 87%, mientras que la segunda se alcanzó un máximo de 95%. Se observó un aumento del contenido de AGVs, durante los primeros días de operación, los cuales disminuyeron durante el período posterior debido a la adaptación de los microorganismos, no evidenciándose ninguna disminución del valor del pH. En el reactor in situ se observó un incremento de los metanógenos hidrogenotróficos y homoacetógenos, mientras que el ex situ la población microbiana fue dominada por metanógenos hidrogenotróficos. Esta configuración permite tratar el biogás en dos etapas limitando el contenido de H<sub>2</sub> en el reactor in situ, y por tanto se evita el deterioro del proceso de DA por los altos valores del pH.</p>	<p>[51]</p>

Tabla 6. Continuación. Revisión de las condiciones de operación y los resultados obtenidos en los ensayos de biometanación

<p>Este trabajo consiste en la combinación de ambos modos de operación (in situ y ex situ), con el objetivo de realizar la biometanación dentro de un reactor cargado con materia orgánica al que se le suministra biogás. Para ello se emplearon reactores tipo CSTR (<math>V=1</math> L), operando a 37°C con una alimentación semicontinua, al cual se le inyectó primeramente H<sub>2</sub> de acorde con la producción de CO<sub>2</sub> y con la relación estequiométrica 4:1 (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>), hasta que alcanzaran el estado estacionario para posteriormente suministrar el biogás producido externamente.</p>	<p>Los resultados mostraron que durante la adición de H<sub>2</sub> solamente el contenido de CH<sub>4</sub> aumentó de 50 al 95%, con una tasa de producción de CH<sub>4</sub> que varió de 0,85 a 1,51 L/L.d, mientras que posterior al suministro de biogás dentro del reactor, la tasa aumentó hasta 2,76 L/L.d sin afectar el proceso de DA. En cuanto al pH, durante el proceso combinado, este se mantuvo alrededor de 8 operando de manera estable.</p>	<p>[52]</p>
<p>En este caso se plantea un sistema híbrido con resultados teóricos basados en experiencias anteriores, donde se propone un digestor de 2 440 m<sup>3</sup> para la operación in situ, donde el biogás será parcialmente tratado para posteriormente pasar a un reactor ex situ de 610 m<sup>3</sup>. El primer reactor sería alimentado con un contenido de 9,3 toneladas (SV) de hierba para la producción de biogás con un tiempo de retención hidráulica de 47 días. Además, se toma como rendimiento de biogás un total de 719 m<sup>3</sup>/t<sub>SV</sub> con una composición de CH<sub>4</sub> del 53%. Para la cantidad producida de CO<sub>2</sub> (338 m<sup>3</sup>/t<sub>SV</sub>) se inyectaría H<sub>2</sub> en una proporción estequiométrica (1:4). De este proceso se espera aumentar el contenido de CH<sub>4</sub> a un 70% para un rendimiento específico de CH<sub>4</sub> del 92%. Este biogás (70% CH<sub>4</sub>) se introduce en el segundo reactor (ex situ) hasta alcanzar un porcentaje del 96% de rendimiento específico de CH<sub>4</sub>, produciendo un total de 7 660 m<sup>3</sup> de biogás por día, con una composición del 84% de CH<sub>4</sub>.</p>		<p>[18]</p>

SSV: sólidos suspendidos volátiles

SV: sólidos volátiles

Din: diámetro interno

H: altura

L: longitud

V: volumen efectivo

## *Valorización del biogás mediante el proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub>*

De los estudios mostrados en la tabla 6 podemos deducir que de manera general los procesos in situ, permiten reducir el contenido de CO<sub>2</sub> del biogás mediante su conversión a CH<sub>4</sub>, obteniéndose altos porcentajes, pero la producción volumétrica o tasa de producción de CH<sub>4</sub> se encuentra limitada por la carga orgánica. Por otro lado, la biometanación ex situ ofrece una mayor productividad de CH<sub>4</sub> pero requiere de un reactor adicional, además del suministro de macro y micronutrientes. Asimismo, mediante la combinación de ambos enfoques, es posible la utilización de un único digestor al que se le inyecta H<sub>2</sub> para la valorización del biogás producido en el mismo reactor así como del biogás u otra fuente de CO<sub>2</sub> producido en una vía externa, minimizando los costes de inversión y operación al utilizar tanto la infraestructura existente como los nutrientes aportados por los sustrato alimentados.

## 4. Aplicación del proceso de biometanación del CO<sub>2</sub>

### 4.1. Escala industrial

Esta tecnología de metanación biológica del CO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo ya a escala industrial por la empresa Electrochaea. En sus comienzos durante el 2013 esta empresa llevó a cabo un proyecto a escala pre-comercial de metanación en Foulum, Dinamarca, que fue continuado en 2014 con el proyecto “Power-to-Gas via Biological Catalysis”. El primero tuvo un tamaño variable entre 10 y 100 kW que les permitió diseñar un nuevo sistema de 1 MW de potencia eléctrica capaz de procesar biogás para tratarlo hasta que alcance la calidad de gas natural e inyectarlo directamente a la red. Actualmente ya presentan un modelo de catalizador biológico comercial patentado (Biocatalyst) que cuenta con una potencia instalada de hasta 220 kW. En la figura 4 se observa un esquema de esta instalación [53].

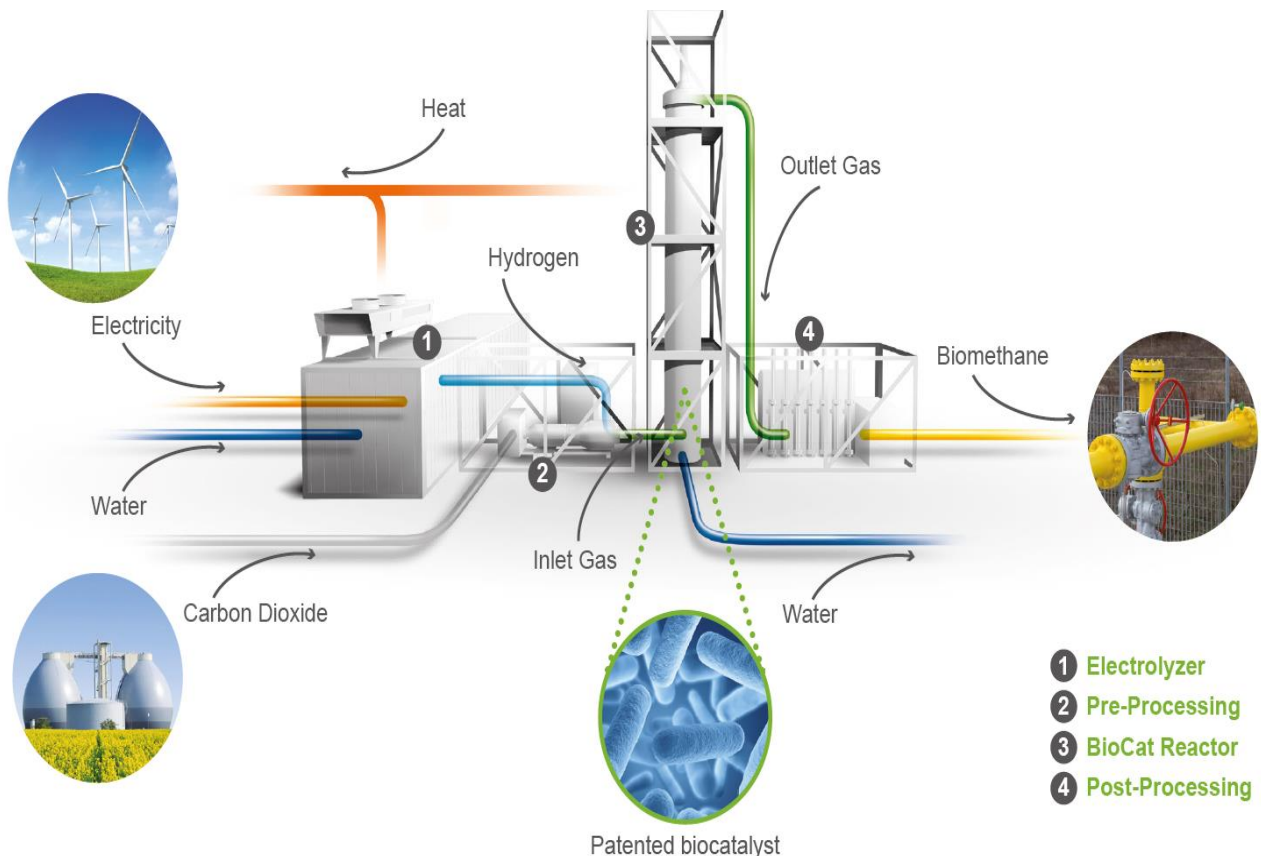


Figura 4. Esquema de la tecnología de biometanación de Electrochaea's BioCat [53]

Este biocatalizador es alimentado con CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> para producir biometano, capaz de operar a una temperatura de 63°C y a una presión de hasta 10 bar, con una eficiente recuperación del calor producido y una eficiencia de conversión de H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> superior al 74%. Además, tiene una gran tolerancia a otras especies químicas en el ambiente, pudiendo así usar gases de alimentación procedentes de digestores biomásicos o gases de escape de centrales [53].



#### **4.2. Propuesta de experimentación**

Los estudios realizados anteriormente y aquellos consultados en la bibliografía demuestran las potencialidades y ventajas del proceso de metanación del CO<sub>2</sub> sobre las tecnologías fisicoquímicas en la valorización del biogás. Con el objetivo de seguir desarrollando este tratamiento biológico y basados en las experiencias anteriores (Tabla 6) sería interesante enfocar los estudios en sistemas *in situ* para evaluar el efecto que tendría un aumento de la carga orgánica, acompañado de un incremento de la presión de operación, en la transferencia de H<sub>2</sub> de la fase gaseosa a la líquida para aumentar el porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> y también sobre el propio proceso de degradación del sustrato. Para ello se realiza una propuesta de experimentación basados en el tratamiento anaerobio de lodos de depuradora.

El esquema propuesto se observa en la figura 5. En esta figura se establece un sistema que cuenta con un reactor tipo CSTR con un volumen total de 30 L y un volumen de trabajo de 20 L. Para un tiempo de residencia de 20 días, el sistema es alimentado en régimen semicontinuo a razón de 1 L/d poniendo un tanque de alimentación equipado con un agitador magnético para favorecer la homogeneidad del sustrato antes de ser suministrado. Este reactor es aislado y sus paredes calentadas con una resistencia eléctrica con el objetivo de mantener una temperatura de 35±1°C, la cual es monitoreada de manera continua. Esta temperatura es seleccionada debido a que el incremento del rendimiento de la DA para lodos de depuradora en régimen termófilo no es significativo como para justificar el gasto energético en su aplicación a escala industrial [54], [55]. Además, se emplea lodo digerido como inóculo y lodo mixto (mezcla del lodo primario y secundario) como la alimentación, ambos provenientes de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Valladolid. La mezcla del reactor se alcanza a partir de la recirculación del lodo desde un punto intermedio al fondo del digester.

Para la línea de gases, el H<sub>2</sub> proveniente de una botella de gas a presión es inyectado a la línea de recirculación del líquido y el flujo es controlado por un controlador de flujo másico. En el caso de que el sistema presente suficiente capacidad de conversión de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, sería interesante evaluar el comportamiento del sistema con el suministro simultáneo de una fuente externa de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> aumentando la productividad de CH<sub>4</sub>. Para determinar el volumen máximo de H<sub>2</sub> a suministrar se asume que en un sistema de digestión anaerobia de lodos de depuradora sin adición de H<sub>2</sub>, se obtendría idealmente una productividad de biogás de 1 L de biogás al día por litro de volumen efectivo del reactor, lo que sería un total de 13,89 mL/min de biogás con una composición aproximada de 65% de CH<sub>4</sub> y 35% de CO<sub>2</sub>. De esta forma, para mantener una relación de 4:1 (H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>) según la estequiometría de la ecuación 1, se inyectaría al inicio del

## *Valorización del biogás mediante el proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub>*

ensayo 20 mL/min de H<sub>2</sub> en condiciones estándar, disminuyendo esta cantidad en la medida que aumenta la conversión CO<sub>2</sub> en el biogás tratado. Para ello es necesario un seguimiento en continuo de la composición del gas. Este gas abandona el digestor como una mezcla de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> saturado en H<sub>2</sub>O y pasa por una cámara de expansión del gas que también hace función de condensador. Posteriormente su producción es medida por desplazamiento de líquido en un contador de pulsos con una electroválvula y su composición determinada por cromatografía de gases. Asimismo, se monitorea en continuo el pH para evitar la inhibición del proceso por aumento del mismo debido a la disminución del contenido de CO<sub>2</sub>. Además, para el inóculo y la alimentación se realizarían análisis de sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV), así como los valores de alcalinidad, demanda química de oxígeno (DQO) y el contenido de nitrógeno como NKT y nitrógeno amoniacal ( $NH_4^+$ ), siguiendo los métodos estandarizados. Para los parámetros a evaluar, en el caso de la presión de operación, sus valores variarían de 0,5 y 6 bares con el objetivo de alcanzar una concentración de CH<sub>4</sub> superior al 90%. La presión en el digestor estaría regulada por una válvula de contra presión tarada al valor establecido para el ensayo con una medida continua de su valor. Esta válvula de contrapresión permite mantener la presión de operación dentro del reactor, mientras que libera el gas a presión atmosférica. Por su parte, el aumento de la carga orgánica se realizaría a partir de concentrar el lodo mixto para alcanzar valores superiores de 1,5 g<sub>SV</sub>/L<sub>reactor</sub>·d manteniendo el tiempo de residencia. Los valores fijados para ambos parámetros fueron seleccionados debido a que en la bibliografía consultada no se reportan datos a dichas condiciones.

Valorización del biogás mediante el proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub>

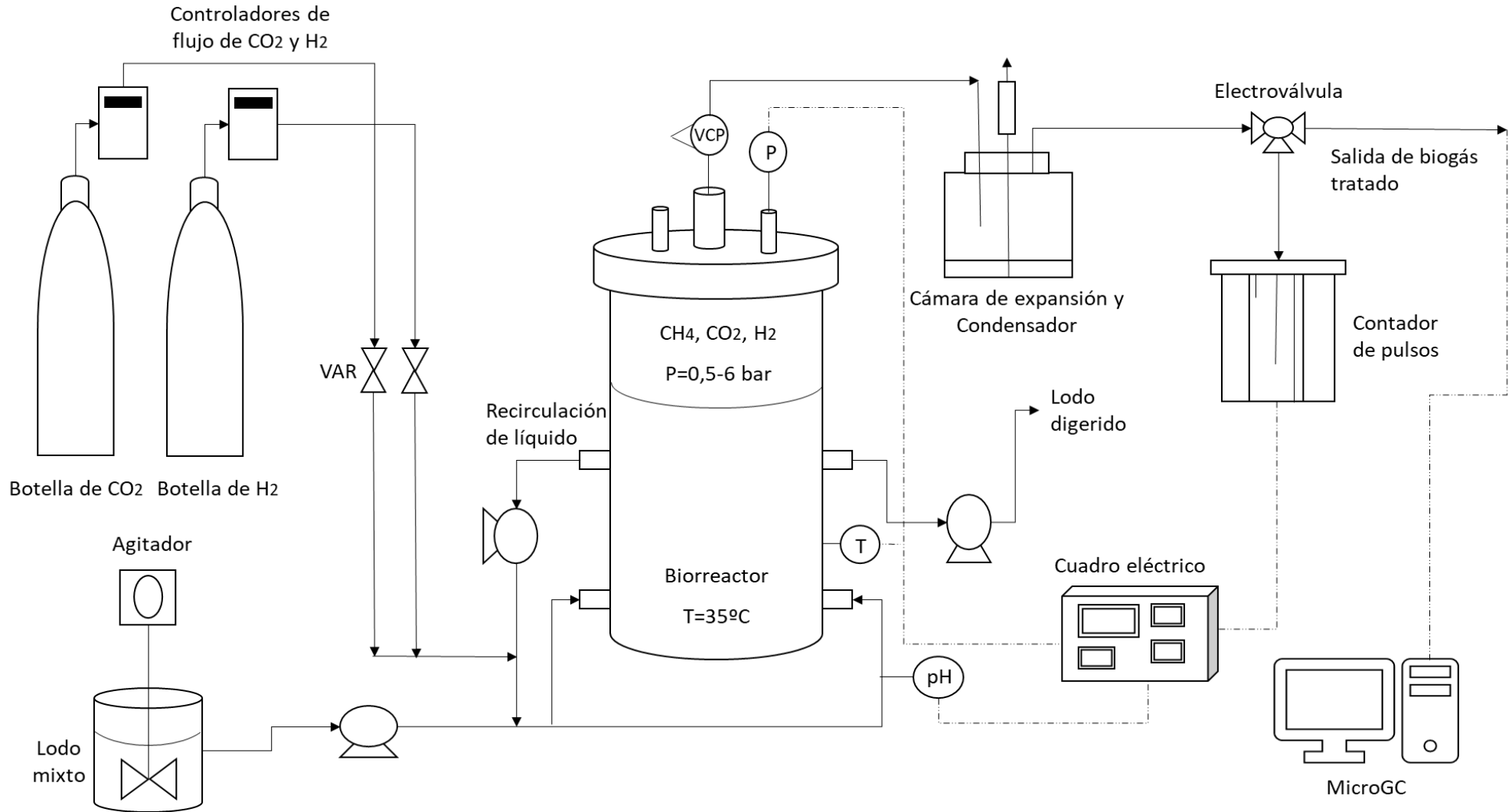


Figura 5. Esquema del equipamiento para el ensayo de biometanación in situ

(P sonda de presión, T sonda de temperatura, pH electrodo para la medición del pH en continuo, VCP válvula de contrapresión, VAR válvulas antirretorno)

### 4.3. Futuras líneas de investigación

Para lograr un mayor alcance en esta investigación y disminuir aún más las emisiones de carbono del proceso, una alternativa muy favorable sería el estudio de la integración del proceso de metanación biológica del CO<sub>2</sub> con la producción de H<sub>2</sub> verde. Las tecnologías de producción de H<sub>2</sub> difieren en cuanto al estado de desarrollo, la materia prima y los recursos necesarios (gas natural, petróleo, carbón, biomasa, agua) y las emisiones de gases asociadas. Actualmente más del 95% del H<sub>2</sub> mundial se produce a través del reformado de fuentes fósiles y aproximadamente la mitad de esta cantidad proviene del reformado de gas natural. Sin embargo, debido a los objetivos de descarbonización para el 2050 cada vez más se desarrollan rutas de producción de H<sub>2</sub> bajas en CO<sub>2</sub>, libres de CO<sub>2</sub> y libres de carbono. Este último es el caso del H<sub>2</sub> verde, el cual se obtiene a partir de fuentes renovables de energía con una huella de carbono inferior a 36,4 g de CO<sub>2</sub>/MJ. Los métodos para su obtención pueden ser por conversión de biomasa, separación termoquímica del agua, conversión por fotocatalisis o por la electrólisis del agua. Este último método emplea energía renovable (solar, eólica, hidráulica) para el uso de electrolizadores alcalinos, de membrana de intercambio protónico (PEM) o un electrolizador de óxido de sólido (SOEC) para la producción de H<sub>2</sub>. Esta combinación de la producción de H<sub>2</sub> a través de la electrólisis del agua y su conversión junto con una fuente externa de CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> es a lo que se conoce como la tecnología *Power-to-Gas*, la cual utiliza el excedente de la energía obtenida en los períodos de máxima producción en sistemas de energía eólica o solar, para obtener un gas compatible con la red nacional y de fácil almacenamiento [56], [57].

## **5. Conclusiones**

Como se ha visto hasta ahora, la metanación biológica constituye una alternativa viable y eficiente en la eliminación del CO<sub>2</sub> presente en el biogás con el fin de obtener biometano. Este biometano presenta una composición superior al 90% de CH<sub>4</sub>, lo cual permite su utilización en el sistema gasista nacional y su uso como biocombustible. Asimismo, representa una vía de almacenamiento de energía a escala mundial al combinarse con la tecnología Power-To-Gas y permitiría la obtención de H<sub>2</sub> de una forma sostenible, disminuyendo aún más las emisiones. Este proceso se puede realizar de distintas formas: in situ, ex situ o la combinación de ellas en función de los objetivos fijados. La biometanación por la vía ex situ permite obtener una mayor tasa de producción de CH<sub>4</sub> pudiendo utilizar fuentes alternativas al biogás, además de no intervenir en el proceso de digestión anaerobia. Por otro lado, en la metanación in situ también se obtiene un elevado porcentaje de CH<sub>4</sub>, en este caso utilizando el mismo digestor donde se produce el biogás, siempre que se realice un adecuado control de la entrada de H<sub>2</sub> para evitar la inhibición del proceso de digestión anaerobia. Esta tecnología permite reducir el CO<sub>2</sub> liberado a la atmósfera al utilizarlo como sustrato además de no requerir tratamientos previos del biogás en comparación con las otras tecnologías fisicoquímicas. Por ello, se estableció una propuesta de experimentación con el objetivo de seguir desarrollando este tratamiento biológico y evaluar el efecto del aumento de la carga orgánica, acompañado de un incremento de la presión de operación, en la transferencia de H<sub>2</sub> de la fase gaseosa a la líquida para aumentar el porcentaje de conversión de CO<sub>2</sub> y también sobre el propio proceso de degradación del sustrato.

## 6. Bibliografía

- [1] “Un Pacto Verde Europeo | Comisión Europea.”  
[https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_es](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es)  
(accessed May 16, 2022).
- [2] “Manual de biogás,” 2011.
- [3] “MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA”, Accessed: Apr. 29, 2022.  
[Online]. Available: <http://www.boe.es>
- [4] E. Ryckebosch, M. Drouillon, and H. Vervaeren, “Techniques for transformation of biogas to biomethane,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 5. pp. 1633–1645, May 2011. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033.
- [5] R. Bellera Fernández De La Cruz, A. Abánades, and V. Madrid, “Análisis de alternativas tecnológicas para la separación de hidrógeno en procesos de decarbonización de metano,” 2017.
- [6] M. Götz *et al.*, “Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review,” *Renewable Energy*, vol. 85. Elsevier Ltd, pp. 1371–1390, Jan. 01, 2016. doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [7] L. M. Agneessens *et al.*, “In-situ biogas upgrading with pulse H<sub>2</sub> additions: The relevance of methanogen adaption and inorganic carbon level,” *Bioresource Technology*, vol. 233, pp. 256–263, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.02.016.
- [8] X. Zhu, L. Chen, Y. Chen, Q. Cao, X. Liu, and D. Li, “Effect of H<sub>2</sub> addition on the microbial community structure of a mesophilic anaerobic digestion system,” *Energy*, vol. 198, May 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117368.
- [9] A. Hafuka, S. Fujino, K. Kimura, K. Oshita, N. Konakahara, and S. Takahashi, “In-situ biogas upgrading with H<sub>2</sub> addition in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) digesting waste activated sludge,” *Science of the Total Environment*, vol. 828, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.154573.
- [10] D. G. Mulat *et al.*, “Exogenous addition of H<sub>2</sub> for an in situ biogas upgrading through biological reduction of carbon dioxide into methane,” *Waste Management*, vol. 68, pp. 146–156, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.05.054.
- [11] N. Alfaro, M. Fdz-Polanco, F. Fdz-Polanco, and I. Díaz, “H<sub>2</sub> addition through a submerged membrane for in-situ biogas upgrading in the anaerobic digestion of sewage sludge,” *Bioresource Technology*, vol. 280, no. January, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.01.135.
- [12] B. Lecker, L. Illi, A. Lemmer, and H. Oechsner, “Biological hydrogen methanation – A review,” *Bioresource Technology*, vol. 245. Elsevier Ltd, pp. 1220–1228, 2017. doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.176.
- [13] R. Kapoor, P. Ghosh, M. Kumar, and V. K. Vijay, “Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, doi: 10.1007/S11356-019-04767-1.

- [14] E. Ryckebosch, M. Drouillon, and H. Vervaeren, “Techniques for transformation of biogas to biomethane,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 5. pp. 1633–1645, May 2011. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033.
- [15] R. Muñoz, L. Meier, I. Diaz, and D. Jeison, “A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading,” *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, vol. 14, no. 4. Springer Netherlands, pp. 727–759, Dec. 01, 2015. doi: 10.1007/s11157-015-9379-1.
- [16] O. W. Awe, Y. Zhao, A. Nzihou, D. P. Minh, and N. Lyczko, “A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 2. Springer Science and Business Media B.V., pp. 267–283, Mar. 01, 2017. doi: 10.1007/s12649-016-9826-4.
- [17] N. Alfaro, M. Fdz-Polanco, F. Fdz-Polanco, and I. Díaz, “Evaluation of process performance, energy consumption and microbiota characterization in a ceramic membrane bioreactor for ex-situ biomethanation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>,” *Bioresource Technology*, vol. 258, pp. 142–150, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.02.087.
- [18] M. A. Voelklein, D. Rusmanis, and J. D. Murphy, “Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion,” *Applied Energy*, vol. 235, no. October 2018, pp. 1061–1071, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.11.006.
- [19] M. K. Nobu, T. Narihiro, K. Kuroda, R. Mei, and W. T. Liu, “Chasing the elusive Euryarchaeota class WSA2: Genomes reveal a uniquely fastidious methyl-reducing methanogen,” *ISME Journal*, vol. 10, no. 10, pp. 2478–2487, Oct. 2016, doi: 10.1038/ISMEJ.2016.33.
- [20] X. Zhu, P. Zhou, Y. Chen, X. Liu, and D. Li, “The role of endogenous and exogenous hydrogen in the microbiology of biogas production systems,” *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 36, no. 6. Springer, Jun. 01, 2020. doi: 10.1007/s11274-020-02856-9.
- [21] J. Bertsch and V. Müller, “Bioenergetic constraints for conversion of syngas to biofuels in acetogenic bacteria,” *Biotechnology for Biofuels*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, 2015, doi: 10.1186/s13068-015-0393-x.
- [22] M. Burkhardt and G. Busch, “Methanation of hydrogen and carbon dioxide,” *Applied Energy*, vol. 111, pp. 74–79, 2013, doi: 10.1016/J.APENERGY.2013.04.080.
- [23] G. Fuchs, R. Thauer, H. Ziegler, and W. Stichler, “Carbon Isotope Fractionation by *Methanobacterium thermoautotrophicum*,” *Arch. Microbiol*, vol. 120, pp. 135–139, 1979.
- [24] I. Díaz, C. Pérez, N. Alfaro, and F. Fdz-Polanco, “A feasibility study on the bioconversion of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> to biomethane by gas sparging through polymeric membranes,” *Bioresource Technology*, vol. 185, pp. 246–253, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.114.
- [25] R. M. Morgan, T. D. Pihl, J. Nölling, and J. N. Reeve, “Hydrogen regulation of growth, growth yields, and methane gene transcription in *Methanobacterium*

- thermoautotrophicum  $\delta H$ ,” *Journal of Bacteriology*, vol. 179, no. 3, pp. 889–898, 1997, doi: 10.1128/jb.179.3.889-898.1997.
- [26] L. Rachbauer, G. Voithl, G. Bochmann, and W. Fuchs, “Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor,” *Applied Energy*, vol. 180, pp. 483–490, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.APENERGY.2016.07.109.
- [27] E. P. Ahern, P. Deane, T. Persson, B. Ó Gallachóir, and J. D. Murphy, “A perspective on the potential role of renewable gas in a smart energy island system,” *Renewable Energy*, vol. 78, pp. 648–656, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.RENENE.2015.01.048.
- [28] I. Angelidaki and W. Sanders, “Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants”.
- [29] G. Luo and I. Angelidaki, “Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture,” *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 109, no. 11, pp. 2729–2736, Nov. 2012, doi: 10.1002/BIT.24557.
- [30] A. J. Guneratnam *et al.*, “Study of the performance of a thermophilic biological methanation system,” *Bioresource Technology*, vol. 225, pp. 308–315, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.11.066.
- [31] S. R. Guiot, R. Cimpoia, and G. Carayon, “Potential of wastewater-treating anaerobic granules for biomethanation of synthesis gas,” *Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 5, pp. 2006–2012, Mar. 2011, doi: 10.1021/ES102728M/SUPPL\_FILE/ES102728M\_SI\_001.PDF.
- [32] I. Bassani, P. G. Kougiass, L. Treu, and I. Angelidaki, “Biogas Upgrading via Hydrogenotrophic Methanogenesis in Two-Stage Continuous Stirred Tank Reactors at Mesophilic and Thermophilic Conditions,” *Environmental Science and Technology*, vol. 49, no. 20, pp. 12585–12593, Oct. 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b03451.
- [33] G. Luo and I. Angelidaki, “Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H<sub>2</sub>: Process performance and microbial insights,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 97, no. 3, pp. 1373–1381, Feb. 2013, doi: 10.1007/S00253-012-4547-5.
- [34] G. Benjaminsson, J. Benjaminsson, and R. Rudberg, “Power-to-Gas- A technical review (SGC Repport 2013:284),” p. 69, 2013, [Online]. Available: <http://www.sgc.se/Publikationer/Rapporter/>
- [35] I. Díaz, F. Fdz-Polanco, B. Mutsvene, and M. Fdz-Polanco, “Effect of operating pressure on direct biomethane production from carbon dioxide and exogenous hydrogen in the anaerobic digestion of sewage sludge,” *Applied Energy*, vol. 280, no. May, p. 115915, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115915.
- [36] R. E. F. Lindeboom, F. G. Feroso, J. Weijma, K. Zagt, and J. B. van Lier, “Autogenerative high pressure digestion: anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system,” *Water Science and Technology*, vol. 64, no. 3, pp. 647–653, Aug. 2011, doi: 10.2166/WST.2011.664.



- [37] T. Ullrich, J. Lindner, K. Bär, F. Mörs, F. Graf, and A. Lemmer, “Influence of operating pressure on the biological hydrogen methanation in trickle-bed reactors,” *Bioresource Technology*, vol. 247, pp. 7–13, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2017.09.069.
- [38] M. Burkhardt, I. Jordan, S. Heinrich, J. Behrens, A. Ziesche, and G. Busch, “Long term and demand-oriented biocatalytic synthesis of highly concentrated methane in a trickle bed reactor,” *Applied Energy*, vol. 240, pp. 818–826, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.APENERGY.2019.02.076.
- [39] M. R. Martin, J. J. Fornero, R. Stark, L. Mets, and L. T. Angenent, “A single-culture bioprocess of methanothermobacter thermotrophicus to upgrade digester biogas by CO<sub>2</sub>-to-CH<sub>4</sub> conversion with H<sub>2</sub>,” *Archaea*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/157529.
- [40] “Hydrogen.” <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=H2&Units=SI&cSO=on#Solubility> (accessed Jun. 19, 2022).
- [41] G. Luo and I. Angelidaki, “Hollow fiber membrane based H<sub>2</sub> diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 97, no. 8, pp. 3739–3744, Apr. 2013, doi: 10.1007/s00253-013-4811-3.
- [42] M. R. Martin, J. J. Fornero, R. Stark, L. Mets, and L. T. Angenent, “A single-culture bioprocess of methanothermobacter thermotrophicus to upgrade digester biogas by CO<sub>2</sub>-to-CH<sub>4</sub> conversion with H<sub>2</sub>,” *Archaea*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/157529.
- [43] L. Rachbauer, G. Voithl, G. Bochmann, and W. Fuchs, “Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor,” *Applied Energy*, vol. 180, pp. 483–490, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.07.109.
- [44] J. P. Peillex, M. L. Fardeau, and J. P. Belaich, “Growth of Methanobacterium thermoautotrophicum on H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>: High CH<sub>4</sub> productivities in continuous culture,” *Biomass*, vol. 21, no. 4, pp. 315–321, 1990, doi: 10.1016/0144-4565(90)90080-4.
- [45] I. Bassani, P. G. Kougias, and I. Angelidaki, “In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor: key factors affecting the hydrogen mass transfer rate,” *Bioresource Technology*, vol. 221, pp. 485–491, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.09.083.
- [46] P. G. Kougias, L. Treu, D. P. Benavente, K. Boe, S. Campanaro, and I. Angelidaki, “Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems,” *Bioresource Technology*, vol. 225, pp. 429–437, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.11.124.
- [47] A. H. Seifert, S. Rittmann, and C. Herwig, “Analysis of process related factors to increase volumetric productivity and quality of biomethane with Methanothermobacter marburgensis,” *Applied Energy*, vol. 132, pp. 155–162, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.APENERGY.2014.07.002.

- [48] A. Samir and K. Khanal, “Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications,” *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*, pp. 1–301, Mar. 2009, doi: 10.1002/9780813804545.
- [49] S. Savvas, J. Donnelly, T. Patterson, Z. S. Chong, and S. R. Esteves, “Biological methanation of CO<sub>2</sub> in a novel biofilm plug-flow reactor: A high rate and low parasitic energy process,” *Applied Energy*, vol. 202, pp. 238–247, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.134.
- [50] R. Wahid, D. G. Mulat, J. C. Gaby, and S. J. Horn, “Effects of H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> ratio and H<sub>2</sub> supply fluctuation on methane content and microbial community composition during in-situ biological biogas upgrading,” *Biotechnology for Biofuels*, vol. 12, no. 1, Apr. 2019, doi: 10.1186/s13068-019-1443-6.
- [51] V. Corbellini, P. G. Kougiyas, L. Treu, I. Bassani, F. Malpei, and I. Angelidaki, “Hybrid biogas upgrading in a two-stage thermophilic reactor,” *Energy Conversion and Management*, vol. 168, pp. 1–10, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.04.074.
- [52] B. Tao, A. M. Alessi, Y. Zhang, J. P. J. Chong, S. Heaven, and C. J. Banks, “Simultaneous biomethanisation of endogenous and imported CO<sub>2</sub> in organically loaded anaerobic digesters,” *Applied Energy*, vol. 247, pp. 670–681, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.04.058.
- [53] “BIOCAT® process for methanation of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> | Eco-innovation Action Plan.” [https://ec.europa.eu/environment/ecoap/etv/biocatr-process-methanation-co2-ch4\\_en](https://ec.europa.eu/environment/ecoap/etv/biocatr-process-methanation-co2-ch4_en) (accessed Jun. 20, 2022).
- [54] Y. Han, S. Sung, and R. R. Dague, “Temperature-phased anaerobic digestion of wastewater sludges,” *Water Science and Technology*, vol. 36, no. 6–7, pp. 367–374, 1997, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00544-1.
- [55] “thermophilic vs Mesophilic AD of SS.pdf.”
- [56] T. Patterson, S. Savvas, A. Chong, I. Law, R. Dinsdale, and S. Esteves, “Integration of Power to Methane in a wastewater treatment plant – A feasibility study,” *Bioresource Technology*, vol. 245, pp. 1049–1057, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.048.
- [57] J. Liebetrau, U. Baier, D. Wall, and J. D. Murphy, *Integration of biogas systems into the energy system*, no. August. 2020.