



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 255**

51 Int. Cl.:
C12P 3/00 (2006.01)
C12P 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07856085 .1**
96 Fecha de presentación : **11.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2099921**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **Procedimiento para la generación biológica de metano.**

30 Prioridad: **11.12.2006 DE 10 2006 058 599**
08.01.2007 DE 10 2007 002 009
20.06.2007 DE 10 2007 028 879
06.07.2007 DE 10 2007 031 688

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2011

73 Titular/es: **Ralf Salvetzki**
Minna-Schild-Weg 3
30974 Wennigsen, DE

72 Inventor/es: **Salvetzki, Ralf**

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 361 255 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la generación biológica de metano.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la generación biológica de metano.

5 El metano es un portador de energía importante, así como una sustancia de partida representativa para la industria química. El metano se produce casi en su totalidad a partir de gas natural del cual es su constituyente principal. Para este fin se explotan yacimientos fósiles en los que la mayoría de las veces están presentes juntos gas natural y petróleo. Tales yacimientos se encuentran, por ejemplo, en Rusia o también bajo el fondo marino, por ejemplo, en el mar del Norte.

10 Sin embargo, la disponibilidad de tales yacimientos fósiles de gas natural es limitada. Además, puede producirse una dependencia económica de países productores de gas natural. Adicionalmente, el metano está presente en el gas natural, además de una pluralidad de otros componentes, y debe separarse de los componentes secundarios mediante costosos procedimientos para obtener metano puro.

15 Sin embargo, el problema principal en el uso de metano a partir de yacimientos fósiles es, por una parte, el fuerte potencial de efecto invernadero que presenta el metano. En la extracción y el transporte del metano de procedencia fósil se produce sin falta una pérdida considerable del gas agotado, esta proporción alcanza la atmósfera como gas de efecto invernadero.

Por otra parte, el uso (es decir, la combustión) de metano fósil intensifica el efecto invernadero de manera que más dióxido de carbono alcanza la atmósfera y puede actuar correspondientemente de gas de efecto invernadero.

20 Además, se conoce obtener gases que contienen metano a partir de biomasa (el llamado procedimiento de biogás). Así, por el documento DE 10 2004 035 997 A1 se conoce una planta de biogás para proporcionar gases que contienen metano. Sin embargo, la generación de biogás tiene la desventaja de que sólo se obtiene metano muy impuro que está contaminado con dióxido de carbono, vapor de agua, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y otros constituyentes. Además, no está disponible suficiente biomasa para poder sustituir a la larga los yacimientos fósiles.

25 Finalmente se sabe que sobre los fondos marinos se encuentran varios billones de toneladas de metano en forma de hidrato de metano. Sin embargo, la extracción de estos yacimientos no ha sido comercialmente posible hasta ahora y sólo parece ser realizable con costes considerables.

Por tanto, el objetivo de la presente invención se basa en especificar un procedimiento respetuoso con el medioambiente y rentable para la generación de metano que omita el uso de yacimientos fósiles.

30 De acuerdo con la invención, el objetivo anterior se alcanza con las características de la reivindicación 1. Después, el procedimiento de acuerdo con la invención para la generación biológica de metano presenta las siguientes etapas:

- generación de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) a partir de dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) mediante algas verdes bajo la incidencia de luz (hidrogénesis),
- separación de los productos intermedios gaseosos hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) del medio de algas mediante una membrana (3),
- 35 - separación del oxígeno (O_2) generado del hidrógeno (H_2) generado,
- generación de metano (CH_4) a partir del hidrógeno (H_2) generado y dióxido de carbono (CO_2) mediante bacterias metanogénicas (metanogénesis),
- separación y dado el caso licuefacción del metano (CH_4) generado.

40 Configuraciones ventajosas del procedimiento de acuerdo con la invención pueden extraerse de las reivindicaciones subordinadas.

De acuerdo con la invención se ha apreciado que la síntesis de metano puede dividirse en dos etapas, pudiendo tener lugar en ambas etapas respectivamente una biorreacción medioambientalmente neutra.

Así, inicialmente se genera hidrógeno y oxígeno mediante la utilización de algas verdes a partir de dióxido de carbono y agua.

El dióxido de carbono utilizado puede obtenerse de la atmósfera circundante, por ejemplo, mediante un procedimiento de licuefacción del aire con posterior formación de hielo seco. De esta manera se reduce la proporción del dióxido de carbono activo para el efecto invernadero en la atmósfera. Además, puede usarse dióxido de carbono de procesos industriales o de combustión, por lo que se reduce directamente la carga de dióxido de carbono de la atmósfera.

El oxígeno generado en la primera etapa por las algas verdes se separa y puede introducirse a otros usos. Queda el hidrógeno generado en la primera etapa.

En la forma de acuerdo con la invención, ahora se genera metano en una segunda etapa a partir del hidrógeno generado y más dióxido de carbono mediante la utilización de bacterias metanogénicas adecuadas. A este respecto se consume más dióxido de carbono.

Finalmente, el metano generado puede separarse de los productos de partida restantes hidrógeno y dióxido de carbono y dado el caso licuarse.

Mediante el consumo de dióxido de carbono durante la obtención de metano de acuerdo con la invención se proporciona en conjunto un procedimiento neutro en dióxido de carbono. Esto significa que el metano generado en una reacción térmica no produce dióxido de carbono adicional que daña en el efecto invernadero, ya que la cantidad de dióxido de carbono correspondiente ya se ha extraído de la atmósfera en la preparación. Como portador de energía puede usarse a este respecto luz del sol, lo que mejora adicionalmente el balance de energía del procedimiento. Por tanto, el procedimiento propuesto puede llegar a ser una alternativa a las fuentes de energía respetuosas con el medioambiente la energía eólica y la energía solar.

Por lo tanto, se proporciona un procedimiento respetuoso con el medioambiente y rentable para la obtención de metano que omite el uso de yacimientos fósiles.

En una primera forma de realización de la invención, las algas usadas para la generación de hidrógeno se proporcionan en una disolución acuosa. A esta disolución se introducen dado el caso periódica o continuamente sustancias nutritivas adecuadas. De esta manera, a las algas usadas se les proporciona un entorno óptimo y se hace posible operar el procedimiento de acuerdo con la invención sin interrupciones no deseadas.

Las algas verdes usadas para la generación de hidrógeno pueden presentar especialmente *Chlamydomonas reinhardtii*. Estas algas son especialmente adecuadas para la preparación de hidrógeno y están óptimamente en armonía con las otras etapas del procedimiento de acuerdo con la invención.

En una variante del procedimiento, las algas usadas para la generación de hidrógeno se separan de la fuente de luz, especialmente de la luz del sol, mediante un disco esencialmente transparente. De esta manera, las algas usadas pueden aprovechar la luz del sol como portador de energía sin tener que exponerse directamente al entorno.

En una forma preferida, a este respecto se usa un disco que en la cara alejada de la luz presenta un efecto autolimpiante (efecto Lotus). Este efecto puede proporcionarse, por ejemplo, mediante un recubrimiento de silano. El uso de un disco tal garantiza que sobre la cara interna del disco no crecerán algas ni se depositará suciedad que pudiera evitar la penetración de la luz sobre la cara interna del disco.

Además, de acuerdo con la invención se ha apreciado que el oxígeno interfiere intracelularmente con la etapa de hidrogenénesis. Por tanto, se propone un procedimiento en el que el oxígeno intracelular se une al menos parcialmente, preferiblemente ya durante la etapa de hidrogenénesis. De esta manera se evita que el oxígeno se enriquezca en las células de las algas usadas y así se inhiba la producción de hidrógeno.

Además, el presente inventor ha apreciado que, además de un contenido de oxígeno intracelular demasiado alto, una irradiación de luz demasiado alta (superior a aproximadamente 2000 W/m²) también conduce a la formación de radicales de oxígeno y de esta manera también se inhibe la hidrogenénesis. Para compensar este efecto, el contenido de oxígeno intracelular puede reducirse con el procedimiento propuesto para compensar este efecto no deseado. A este respecto se destacará que la expresión "oxígeno intracelular" también comprende, también a continuación, radicales de oxígeno intracelularmente presentes que también inhiben la hidrogenénesis.

El oxígeno intracelular puede unirse durante o después de la etapa de hidrogenénesis. En otras palabras, el oxígeno intracelular ya puede capturarse continuamente durante la formación. Esto tiene ventajas con respecto a condiciones de reacción uniformes. Por otra parte, el oxígeno intracelular puede unirse de vez en cuando o también sólo durante la fase oscura de la hidrogenénesis (especialmente por la noche). En esta manera de proceder no se produce ninguna interferencia o interrupción de la producción de hidrógeno.

Además, se ha apreciado que el oxígeno intracelularmente presente también inhibe la metanogénesis en las bacterias metanogénicas. Por este motivo, a continuación también se propone una forma de realización preferida del procedimiento en la que también se une el oxígeno intracelular de las bacterias metanogénicas. Por este motivo, las formas de realización ventajosas propuestas a continuación para la unión del oxígeno intracelular mediante las algas no están explícitamente limitadas a la etapa de hidrogénesis. Más bien, estas variantes también son adecuadas de manera ventajosa para la unión del oxígeno intracelular de las bacterias metanogénicas y también se proponen correspondientemente como configuraciones del procedimiento de acuerdo con la invención.

Se prefiere una forma de realización en la que el oxígeno intracelular se une mediante la adición de al menos un aglutinante.

A este respecto se prefiere que el o los aglutinantes se regeneren después de la captación de oxígeno. De esta manera, en el caso más favorable, el aglutinante puede quedar en la célula y activarse de nuevo allí. Además, así se implementa un procedimiento rentable y respetuoso con el medioambiente.

El oxígeno intracelular puede unirse bioquímicamente.

En este contexto se propone inicialmente un procedimiento en el que como aglutinante se añade mioglobina. A este respecto, en el biorreactor de hidrogénesis puede incorporarse mioglobina bioquímicamente preparada. La penetración de la mioglobina en las células de las algas puede favorecerse abriéndose las membranas de las algas mediante electroporación. En la electroporación, las células se exponen brevemente a fuertes campos eléctricos, por lo que las membranas plasmáticas se vuelven temporalmente permeables. De esta manera, la mioglobina puede penetrar de forma especialmente sencilla en las células y unir el oxígeno intracelular. En otra configuración, la mioglobina se incorpora mediante ingeniería genética en el genoma de las algas mediante técnica de transcripción de ADN, de manera que la mioglobina pueda ser preparada en el futuro por la propia célula.

En una variante del procedimiento, como aglutinante se añade porfina. A este respecto, en el biorreactor de hidrogénesis se incorporan preferiblemente complejos de porfina-hierro. A este respecto, las porfinas pueden estar estéricamente impedidas, de manera que la captación de oxígeno impida una reducción del hierro. También a este respecto, la penetración del aglutinante en la célula de las algas puede favorecerse mediante electroporación.

Con respecto a las variantes previamente mencionadas del procedimiento, se prefiere una configuración en la que la mioglobina y/o la porfina se regeneren electroquímicamente y/o bioquímicamente y/o físicamente después de la captación de oxígeno. Inicialmente, la mioglobina o los complejos de porfina-hierro pueden reducirse mediante reducción electroquímica a complejos de ión hierro (Fe^{2+}). Esta reducción electroquímica puede realizarse preferiblemente durante la fase oscura (por la noche). Además, la mioglobina y los complejos de porfina-hierro pueden reducirse mediante reducción bioquímica con la enzima NADPH en los complejos de ión hierro ya mencionados. Finalmente, la mioglobina puede regenerarse físicamente preferiblemente durante la fase oscura (por la noche), exponiéndose a dióxido de carbono. Las moléculas de dióxido de carbono desplazan en presencia de una presión parcial suficientemente alta a las moléculas de oxígeno de la mioglobina y asumen sus posiciones.

En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el oxígeno intracelular se une químicamente.

A este respecto, inicialmente se prefiere que se añada como aglutinante hidrazina y/o una sal de hidrazina, especialmente hidrazina de hierro. La hidrazina se incorpora directamente en el biorreactor de hidrogénesis. La hidrazina o sus sales desarrollan una acción reductora, de manera que se unen al oxígeno intracelular o a radicales de oxígeno.

Otra posibilidad de la unión química de oxígeno intracelular consiste en añadir como aglutinante un terpeno, especialmente α -terpeno e/o isopreno, y/o un derivado del mismo. Los terpenos presentan en general una acción reductora, de manera que se unen al oxígeno intracelular o a los radicales de oxígeno. En una forma especialmente preferida, al terpeno se añade además el colorante de trifenilmetano eosina y/o una hemoproteína de la familia del citocromo P450. Estas sustancias refuerzan, como los llamados fotosensibilizadores, la acción reductora del terpeno.

En una forma de realización preferida, los productos intermedios gaseosos hidrógeno y oxígeno se separan del medio de algas mediante una membrana porosa de CLPE (polietileno reticulado, de "cross-linked polyethylene"). A este respecto, los productos intermedios gaseosos pueden difundir a través de la membrana, mientras que se evita que el medio de algas generalmente acuoso pase a través de la membrana. A este respecto se ha comprobado que la membrana de CLPE mencionada es especialmente muy adecuada para la separación de los componentes de mezcla presentes.

En una variante de esta forma de realización, la membrana se fija por ambas caras en un empaquetamiento hexagonalmente lo más próximo a esférico. De esta manera se consigue una fijación especialmente segura de la membrana.

5 En otra forma de realización se usa una membrana de CLPE con un capa interna de PATBS (ácido terc-butil-sulfónico de poliacrilamida). La capa interna de PATBS eleva de una forma más ventajosa el rendimiento de la membrana de CLPE propuesta para la separación de los componentes de mezcla presentes.

10 En este contexto se prefiere una variante del procedimiento en la que se usa una membrana de varias capas cuyas capas están soldadas entre sí al menos por zonas, especialmente en un patrón circular o de panel de abeja. Mediante la soldadura de las distintas capas de la membrana se proporciona una elevada resistencia a la compresión, de manera que la presión del gas puede aumentar ventajosamente.

15 En otra configuración se usa una membrana negra en la etapa de hidrogénesis. La membrana negra absorbe una gran parte de la luz irradiada, de manera que se consigue un calentamiento de la membrana y del medio de algas circundante. Debido al desarrollo de calor se favorece la difusión tanto del oxígeno como también del hidrógeno. Adicionalmente, la energía térmica puede evacuarse y usarse en otra parte, por ejemplo, mediante un intercambiador de calor. Además, es posible conectar la membrana negra directamente a un medio intercambiador de calor, de manera que la energía térmica irradiada pueda evacuarse directamente.

20 Como el dióxido de carbono es convertido por las algas usadas, no se desea un paso del dióxido de carbono al lado de gas de la membrana (es decir, en la dirección de la mezcla gaseosa presente de hidrógeno y oxígeno). Por tanto, la presión osmótica del dióxido de carbono en el lado de gas puede elevarse para que en el medio de algas se mantenga una concentración mínima deseada de dióxido de carbono.

25 Los componentes de mezcla gaseosos oxígeno e hidrógeno obtenidos en la primera etapa se separan entre sí de manera preferida mediante una licuefacción del gas, especialmente según el procedimiento de Linde. El procedimiento de Linde es por sí conocido. A este respecto, un gas o una mezcla de gases se enfría hasta que los componentes de mezcla individuales alcancen su punto de ebullición y aparezcan como líquido. En este caso, el punto de ebullición del oxígeno se encuentra aproximadamente 70 Kelvin por encima del punto de ebullición del hidrógeno, de manera que el oxígeno licúa primero. El uso de un procedimiento de licuefacción de gases es especialmente ventajoso cuando deban obtenerse componentes muy puros.

Así, a partir de oxígeno puro y de hidrógeno puro puede obtenerse agua dulce ultrapura como producto secundario del procedimiento, especialmente usando el calor residual de la etapa de hidrogénesis.

30 En conjunto se prefiere una forma de realización de la invención en la que las bacterias metanogénicas usadas para la generación del metano también se proporcionen en una disolución acuosa. Además, a esta disolución pueden introducirse periódica o continuamente sustancias nutritivas adecuadas. En consecuencia, para las bacterias metanogénicas usadas se proporciona un entorno óptimo. Además, se hace posible una realización ininterrumpida del procedimiento de acuerdo con la invención.

35 En otra forma de realización, las bacterias metanogénicas usadas para la generación de metano presentan una o una mezcla de las especies *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanobacillus*, *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanosarcina* y *Methanotherix*. Se ha comprobado que las especies de bacterias mencionadas armonizan especialmente bien con las otras etapas del procedimiento de acuerdo con la invención.

40 En la segunda etapa del procedimiento, el hidrógeno y el dióxido de carbono pueden introducirse a las bacterias metanogénicas bajo condiciones anaerobias y/o a una temperatura de aproximadamente 60°C. Las condiciones mencionadas han demostrado ser óptimas para proporcionar un rendimiento de metano lo más alto posible, junto con una larga vida y una actividad especialmente uniforme de las bacterias usadas.

45 Además, se ha apreciado que el oxígeno intracelular o los radicales de oxígeno intracelularmente presentes no sólo inhiben la producción de hidrógeno de las algas, sino que también reducen la productividad de las bacterias metanogénicas. Por tanto, una variante especialmente preferida del procedimiento de acuerdo con la invención también consiste en reducir el contenido de oxígeno intracelular dentro de las bacterias metanogénicas. Para este fin se proponen explícitamente todas las medidas que se han mencionado como formas de realización preferidas para la reducción del oxígeno intracelular dentro de las algas de la etapa de hidrogénesis. En otras palabras, todas estas medidas también son ventajosamente adecuadas para la aplicación a las bacterias metanogénicas; sin embargo, no se mencionan detalladamente de nuevo para evitar repeticiones.

50

Se prefiere una forma de realización en la que la separación del metano del medio de bacterias se realice mediante una membrana, especialmente mediante una membrana porosa de CLPE (polietileno reticulado, de "cross-linked polyethylene").

5 La membrana de la segunda etapa también puede fijarse en un empaquetamiento hexagonalmente lo más próximo a esférico.

A este respecto se prefiere el uso de una membrana que presente una capa interna de PATBS.

Aquí también puede usarse ventajosamente una membrana de varias capas cuyas capas están soldadas entre sí al menos por zonas, especialmente en un patrón circular o de panel de abeja.

10 En relación con las últimas formas de realización mencionadas, para evitar repeticiones se remite a las realizaciones con respecto a características ventajosas de la membrana usada en la primera etapa.

Con respecto a la segunda etapa de reacción también se propone una variante del procedimiento de acuerdo con la invención en la que la presión osmótica del dióxido de carbono se eleva en el lado de gas de la membrana. De esta manera puede garantizarse una concentración de dióxido de carbono uniformemente alta en el medio de bacterias. Esto es ventajoso, ya que el dióxido de carbono es finalmente convertido en metanol por las bacterias.

15 Además, se propone una configuración del procedimiento en la que la separación del metano generado en la segunda etapa del hidrógeno se realice mediante una licuefacción del gas, especialmente según el procedimiento de Linde. Con respecto a las ventajas de esta forma de realización puede remitirse a las explicaciones referentes a la separación de oxígeno e hidrógeno.

20 Con respecto a ambas etapas del procedimiento de acuerdo con la invención en las que se consume respectivamente dióxido de carbono se propone que el dióxido de carbono introducido a las algas y/o a las bacterias metanogénicas se obtenga a partir de hielo seco, obteniéndose el hielo seco dado el caso a partir de una licuefacción del aire, especialmente según el procedimiento de Linde. Así puede proporcionarse dióxido de carbono o hielo seco que prácticamente no contiene ninguna impureza. Además, el dióxido de carbono se extrae del aire ambiental, lo que tiene una repercusión ventajosa sobre el efecto invernadero.

25 Alternativamente o adicionalmente, el dióxido de carbono introducido a las algas y/o a las bacterias metanogénicas puede proporcionarse a partir de corrientes gaseosas ricas en dióxido de carbono, especialmente de procesos industriales y de combustión. Esta variante del procedimiento es especialmente ventajosa en cuanto a la mejora del balance de dióxido de carbono de incineradoras de basuras y centrales eléctricas. Así, a partir de las corrientes de gases de escape realmente nocivas para el medioambiente puede proporcionarse metano con ayuda del presente procedimiento que puede utilizarse como sustancia de partida para la industria química o para la combustión neutra de dióxido de carbono.

En cuanto a una mejora del balance de energía y una reducción de la expulsión de dióxido de carbono activo para el efecto invernadero se propone una variante del procedimiento en la que el dióxido de carbono no consumido o sin reaccionar se recupera, especialmente mediante una trampa fría, y se recicla en el proceso.

35 Finalmente, en cuanto a un rendimiento de metano adicionalmente mejorado del procedimiento, se prefiere una configuración en la que el material de algas y/o de bacterias formado en exceso se extraiga periódica o continuamente del proceso y se introduzca a un proceso de biogás para la obtención de más metano. En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se forma continuamente biomasa que, debido al tamaño fijo de la planta, debe extraerse de vez en cuando o continuamente. En esta variante del procedimiento, esta biomasa que, por lo demás, tendría que evacuarse, dado el caso con los costes adicionales, puede introducirse a otro uso práctico.

40 En el sentido de un balance de energía optimizado del procedimiento de acuerdo con la invención, el calor puede evacuarse de la etapa de hidrogénesis, especialmente mediante un intercambiador de calor o una bomba de calor. Para obtener una cantidad de calor especialmente grande como ya se ha mencionado, en la etapa de hidrogénesis puede usarse una membrana negra. El calor en exceso puede reutilizarse útilmente o transferirse dentro del procedimiento.

45 A este respecto, el calor puede transferirse entre la etapa de hidrogénesis y la etapa de metanogénesis. En otras palabras, el calor residual de la etapa de hidrogénesis puede usarse de manera ventajosa para la metanogénesis. Sin embargo, como la metanogénesis tiene lugar en general a un nivel de temperatura claramente más alto que la hidrogénesis, a este respecto se ofrece el uso de una bomba de calor.

Ahora hay distintas posibilidades para configurar y perfeccionar ventajosamente la exposición de la presente invención. Para esto se hace referencia, por una parte, a las posteriores reivindicaciones, por otra parte, a la siguiente explicación de un ejemplo de realización preferido del procedimiento de acuerdo con la invención mediante el dibujo. Junto con la explicación del ejemplo de realización preferido mediante el dibujo también se muestran en general configuraciones y variantes preferidas de la exposición. En el dibujo muestran

- la Fig. 1 una representación esquemática de la etapa parcial de la forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención en la que se genera hidrógeno y oxígeno,
- la Fig. 2 una representación esquemática de la etapa parcial de la forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención en la que se obtiene metano,
- la Fig. 3 una representación esquemática del procedimiento completo de acuerdo con la forma de realización mostrada y
- la Fig. 4 una representación esquemática de una disposición de membrana preferida para la separación de productos (intermedios) gaseosos del medio de algas o de bacterias, y
- la Fig. 5 una representación esquemática de dos formas de realización de membranas de varias capas que se usan preferiblemente para separación de gases en el procedimiento de acuerdo con la invención.

La Fig. 1 muestra una representación esquemática de una parte de la forma de realización propuesta del procedimiento completo. Esta primera parte se refiere a la generación de hidrógeno y oxígeno mediante algas y a la separación del oxígeno generado del hidrógeno.

Para empezar el procedimiento se proporciona dióxido de carbono (CO_2). Este dióxido de carbono puede proporcionarse, por ejemplo, a partir de una licuefacción de gases según el procedimiento de Linde. El dióxido de carbono puede extraerse directamente como hielo seco de la licuefacción de gases. Alternativamente, el dióxido de carbono (CO_2) gaseoso se transforma en hielo seco en una generación 1 de hielo seco.

El dióxido de carbono (CO_2) se introduce en un biorreactor 2. En este biorreactor está presente una disolución acuosa de algas verdes (*Chlamydomonas reinhardtii*). La disolución acuosa de algas verdes está separada del espacio de gas del biorreactor 2 por una membrana 3 de CLPE. El dióxido de carbono proporcionado se introduce en la disolución acuosa de algas y siempre se recircula con una bomba 4, es decir, se conduce en el circuito. Además, a la disolución acuosa de algas verdes se introducen continuamente sustancias 5 nutritivas, así como agua (H_2O).

Las algas se separan del entorno por un disco 6 esencialmente transparente. Debido a la irradiación de luz ($h\nu$), especialmente la luz del sol, y por el suministro de las algas con sustancias nutritivas, agua y dióxido de carbono, las algas verdes usadas producen hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2). Estos productos intermedios pueden pasar por la membrana 3 en el espacio de gas del biorreactor 2 y extraerse.

Para elevar la presión osmótica del dióxido de carbono (CO_2) en el lado de gas de la membrana 3, al espacio de gas del biorreactor 2 también se introduce dióxido de carbono (CO_2).

En otra forma ventajosa, el oxígeno intracelular y los radicales de oxígeno pueden unirse ahora en las algas. Para esto, al biorreactor 2 puede añadirse un aglutinante. Aglutinantes adecuados son, por ejemplo, mioglobina, porfina, hidrazina o terpenos. Aquellos aglutinantes pueden penetrar en las células de las algas y allí unirse al oxígeno intercelular. La penetración del aglutinante en la célula puede facilitarse mediante electroporación. En este caso, dentro del biorreactor 2 están montados electrodos, que aquí no están representados. Los aglutinantes usados pueden regenerarse de distinta forma, para lo que se hace referencia a las realizaciones precedentes. Si el o los aglutinantes se regeneran electroquímicamente, en el biorreactor 2 también están montados electrodos, que aquí no están representados. A este respecto, para la electroporación y la regeneración electroquímica pueden usarse dado el caso los mismos electrodos.

El dióxido de carbono (CO_2) que sale del biorreactor 2 con los productos intermedios hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) se separa en una trampa 7 fría y se recircula en el circuito.

La separación de los productos intermedios oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) se realiza mediante una licuefacción 8 de gases y mediante un fraccionamiento 9.

Debido al crecimiento continuo de las algas en el biorreactor 2, el biomaterial en exceso puede extraerse continua o

periódicamente de éste. Este biomaterial se usa en un procedimiento de biogás para la posterior obtención de metano.

5 Del biorreactor 2 puede extraerse continuamente calor en exceso. Para esto se usa preferiblemente un intercambiador de calor (no representado). Además, en cuanto a un balance de energía mejorado, el calor puede derivarse del biorreactor 2 mediante una bomba de calor (no representada) e introducirse al biorreactor 2' para la metanogénesis (véase la Fig. 2) a un nivel de temperatura más alto.

La Fig. 2 muestra una representación esquemática de la segunda etapa de la forma de realización mostrada del procedimiento de acuerdo con la invención que se refiere a la generación de metano a partir del hidrógeno generado en la primera etapa y la separación del metano obtenido.

10 El hidrógeno (H_2) obtenido en la primera etapa se introduce a otro biorreactor 2'. En este biorreactor 2' está presente una disolución acuosa de bacterias metanogénicas que está separada del espacio de gas del biorreactor 2' por una membrana 3'. La membrana 3' está constituida por CLPE como para la primera etapa según la Fig. 1. A las bacterias metanogénicas presentes en la disolución acuosa se introduce tanto hidrógeno (H_2) como también dióxido de carbono (CO_2). Para este fin, el dióxido de carbono que procede, por ejemplo, de un procedimiento de licuefacción de gases se transforma en hielo seco en la generación 1' de hielo seco.

Los productos de partida dióxido de carbono (CO_2) y hidrógeno (H_2) se introducen a la disolución de bacterias bajo condiciones anaerobias a una temperatura de aproximadamente 60°C. Además, a la disolución de bacterias se añaden continuamente sustancias 5' nutritivas adecuadas. Tanto la disolución de bacterias como también los gases en el espacio de gas del biorreactor 2' se recirculan continuamente por las bombas 4'.

20 En la forma de acuerdo con la invención, las bacterias metanogénicas producen metano (CH_4) a partir del hidrógeno (H_2) y el dióxido de carbono (CO_2) introducidos mediante el ajuste de condiciones ambientales adecuadas y mediante la introducción de sustancias 5' nutritivas. El metano formado puede difundir por la membrana 3' de CLPE en el espacio de gas del biorreactor 2'. Para evitar una difusión excesiva de hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2) en el espacio de gas, la presión osmótica de ambos productos de partida se eleva en el lado de gas de la membrana 3'.

30 Aunque la metanogénesis se realiza fundamentalmente bajo condiciones anaerobias, en las bacterias metanogénicas puede producirse intracelularmente la aparición o incluso un enriquecimiento de oxígeno y/o de radicales de oxígeno. Sin embargo, este oxígeno intracelular impide la generación de metano. Por este motivo se propone como forma de realización ventajosa unir el oxígeno intracelular de las bacterias metanogénicas. Para esto, como en las algas de hidrogénesis, puede añadirse un aglutinante adecuado. Un aglutinante tal puede actuar, por ejemplo, bioquímicamente o químicamente para unir el oxígeno intracelular. Aglutinantes adecuados comprenden mioglobina, porfiorina, hidrazina o terpenos.

En la forma preferida, el aglutinante se regenera después de la captación de oxígeno intracelular. A este respecto puede procederse como se describe con referencia a las algas de hidrogénesis.

35 La mezcla de gases a partir de dióxido de carbono (CO_2), hidrógeno (H_2) y metano (CH_4) puede extraerse del espacio de gas del biorreactor 2'. Después se separa inicialmente en una trampa 7' fría el dióxido de carbono (CO_2) y se recircula en el circuito. La separación de los componentes restantes hidrógeno (H_2) y metano (CH_4) se realiza mediante una licuefacción 8' de gases y un fraccionamiento 9' postconectado. El hidrógeno (H_2) separado también se recircula en el proceso.

40 Queda el producto metano (CH_4) con alta pureza.

La Fig. 3 muestra una representación esquemática de todo el procedimiento. A este respecto es evidente cómo el hidrógeno (H_2) obtenido en la primera etapa se transfiere como producto de partida para la segunda etapa y se usa. Además, el dióxido de carbono (CO_2) recuperado en la segunda etapa también se recircula en la primera etapa.

45 En la segunda etapa también se forma, debido el crecimiento continuo de las bacterias metanogénicas usadas, biomaterial continuamente en exceso que se descarga para la posterior obtención de metano en el procedimiento de biogás.

Para evitar repeticiones, para las posteriores etapas de procedimiento individuales se remite a las realizaciones para las Fig. 1 y Fig. 2.

En el procedimiento de acuerdo con la invención transcurren las siguientes reacciones globales:

1ª etapa (Fig. 1): $2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$

2ª etapa (Fig. 2): $\text{CO}_2 + 4 \text{ H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

Total (Fig. 3): $\text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ O}_2 + \text{CH}_4$

5 La Fig. 4 muestra una representación esquemática de una fijación preferida de las membranas 3, 3' usadas de acuerdo con la invención. A este respecto, en el procedimiento, tanto en la obtención de hidrógeno mediante algas como también en la obtención de metano mediante bacterias metanogénicas, se usa preferiblemente una membrana 3, 3' de CLPE para hacer posible la transferencia de productos gaseosos de un medio acuoso.

10 Esta figura muestra en una vista lateral y en una vista desde arriba cómo la membrana 3, 3' de CLPE se ancla en un empaquetamiento hexagonalmente lo más próximo a esférico para conseguir una fijación lo más segura posible de la membrana 3, 3'.

A este respecto, este tipo de fijación de la membrana se prefiere en el procedimiento de acuerdo con la invención para la realización del procedimiento, pero no es obligatoriamente necesaria.

15 La Fig. 5 muestra una representación esquemática de dos formas de realización de membranas de varias capas que se usan preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención. Las membranas 3, 3' están constituidos por al menos dos capas, por ejemplo, pueden presentar una capa interna de PATBS. Para elevar la resistencia a la compresión, las capas de las membranas 3, 3' están soldadas entre sí al menos por zonas. En la Fig. 5 a la izquierda se representa un patrón circular. Los círculos pueden tocarse o también estar insignificanamente distanciados entre sí. En la Fig. 5 a la derecha, las distintas capas de la membrana 3, 3' están soldadas entre sí en un patrón de panal de abeja, por lo que se consigue una elevada estabilidad a la compresión.

20 En el uso de las membranas preferidas tanto en el biorreactor 2 como también en el biorreactor 2', la presión en el lado de gas de la membrana puede elevarse sin que ésta falle. Correspondientemente, la presión osmótica del dióxido de carbono puede aumentarse especialmente más.

La membrana 3 en el biorreactor 2 puede estar fabricada de material negro. De esta manera, en el biorreactor 2 se forma un mayor exceso de calor que puede usarse ventajosamente del modo y manera ya descrito.

25 Por último es de enfatizar que el ejemplo de realización anteriormente descrito del procedimiento de acuerdo con la invención explica la exposición reivindicada; sin embargo, ésta no se limita al ejemplo de realización.

Lista de números de referencia

	1, 1'	generación de hielo seco
	2, 2'	biorreactor
30	3, 3'	membrana
	4, 4'	bomba
	5, 5'	sustancias nutritivas
	6, 6'	disco
	7, 7'	trampa fría
35	8, 8'	licuefacción de gases/aire
	9, 9'	fraccionamiento

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la generación biológica de metano (CH_4), en el que el procedimiento presenta las etapas:
 - generación de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) a partir de dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O) mediante algas verdes bajo la incidencia de luz (hidrogénesis),
 - separación de los productos intermedios gaseosos hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) del medio de algas mediante una membrana (3),
 - separación del oxígeno (O_2) generado del hidrógeno (H_2) generado,
 - generación de metano (CH_4) a partir del hidrógeno (H_2) generado y dióxido de carbono (CO_2) mediante bacterias metanogénicas (metanogénesis),
 - separación y dado el caso licuefacción del metano (CH_4) generado.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las algas usadas para la generación de hidrógeno (H_2) se separan de la fuente de luz, especialmente de la luz del sol, por un disco (6) esencialmente transparente.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se usa un disco (6) que en la cara alejada de la luz presenta un efecto autolimpiante (efecto Lotus) que se proporciona por un recubrimiento de silano.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el oxígeno (O_2) intracelular se une en las algas, en el que el oxígeno (O_2) intracelular se une mediante la adición de al menos un aglutinante, en el que el o los aglutinantes se regeneran después de la captación de oxígeno (O_2).
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el oxígeno (O_2) intracelular se une bioquímicamente, en el que
 - como aglutinante se añade mioglobina y/o
 - como aglutinante se añade porfiorina.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el oxígeno (O_2) intracelular se une químicamente, en el que
 - como aglutinante se añade hidrazina y/o una sal de hidrazina, y/o
 - como aglutinante se añade un terpeno.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque para la separación de los productos intermedios gaseosos hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) del medio de algas se usa una
 - membrana negra (3), y/o
 - una membrana porosa (3) de CLPE (polietileno reticulado, de "cross-linked polyethylene"), y/o porque la membrana (3) se fija por ambas caras en un empaquetamiento hexagonalmente lo más próximo a esférico, y/o porque
 - se usa una membrana de CLPE (3) con una capa interna de PATBS (ácido terc-butil-sulfónico de poliacrilamida), y/o porque
 - se usa una membrana de varias capas cuyas capas están soldadas entre sí al menos por zonas, y/o
 - la presión osmótica del dióxido de carbono (CO_2) se eleva en el lado de gas de la membrana (3).
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el hidrógeno (H_2) y el oxígeno (O_2) en exceso se usan utilizando el calor residual de la etapa de hidrogénesis para la generación de agua (H_2O) dulce pura.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las bacterias metanogénicas usadas para la generación de metano (CH_4) se proporcionan en una disolución acuosa a la que se introducen periódica o continuamente sustancias nutritivas (5') adecuadas, y/o
 - porque las bacterias metanogénicas usadas para la generación de metano (CH_4) presentan una o una mezcla de las especies *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanobacillus*, *Methanobacterium*, *Methanococcus*, *Methanosarcina* y *Methanotherix*, y/o
 - porque el hidrógeno (H_2) y el dióxido de carbono (CO_2) se introducen a las bacterias metanogénicas bajo condiciones anaerobias y/o a una temperatura de aproximadamente 60 grados Celsius, y/o

porque el oxígeno (O₂) intracelular se une en las bacterias metanogénicas.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la separación del metano (CH₄) del medio de bacterias se realiza mediante una membrana (3'), especialmente una membrana (3') porosa de CLPE (polietileno reticulado, de "cross-linked polyethylene").
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque la membrana (3') se fija por ambas caras en un empaquetamiento hexagonalmente lo más próximo a esférico, y/o porque se usa membrana de CLPE (3') con una capa interna de PATBS (ácido terc-butil-sulfónico de poliacrilamida), y/o porque se usa una membrana de varias capas cuyas capas están soldadas entre sí al menos por zonas, y/o porque la presión osmótica del dióxido de carbono (CO₂) se eleva en el lado de gas de la membrana (3').
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el dióxido de carbono (CO₂) introducido a las algas y/o a las bacterias metanogénicas se obtiene a partir de hielo seco, y/o porque el dióxido de carbono (CO₂) introducido a las algas y/o a las bacterias metanogénicas se proporciona de corrientes gaseosas ricas en dióxido de carbono, y/o porque el dióxido de carbono (CO₂) no consumido o sin reaccionar se recupera y se recircula en el proceso.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el material de algas y/o bacterias formado en exceso se extrae periódica o continuamente y se recircula a un proceso de biogás para la obtención adicional de metano.
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se evacúa calor de la etapa de hidrógenesis.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque se transfiere calor entre la etapa de hidrógenesis y la etapa de metanogénesis.

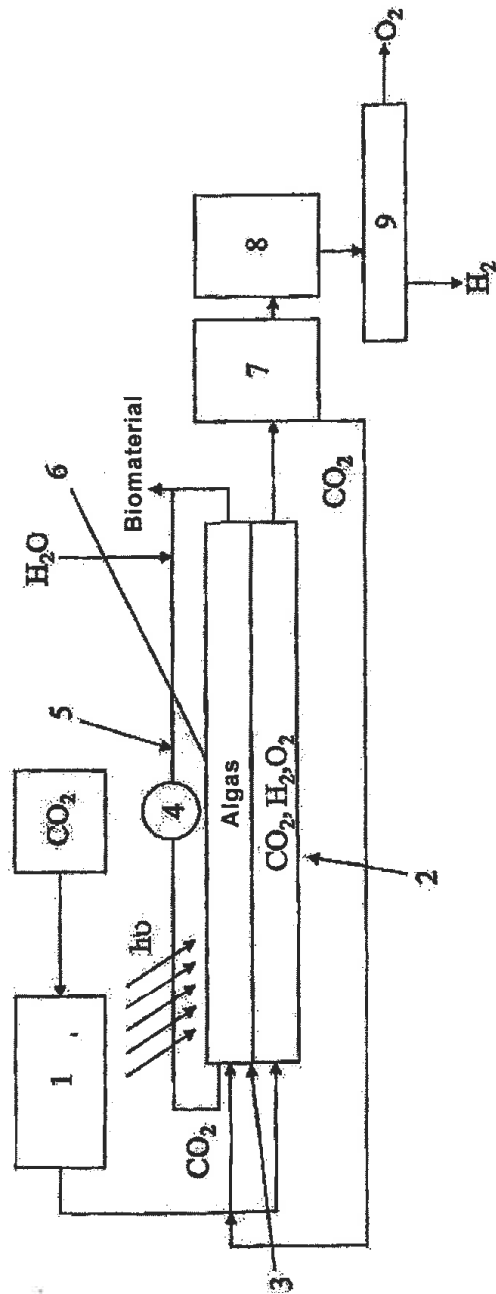


Fig. 1

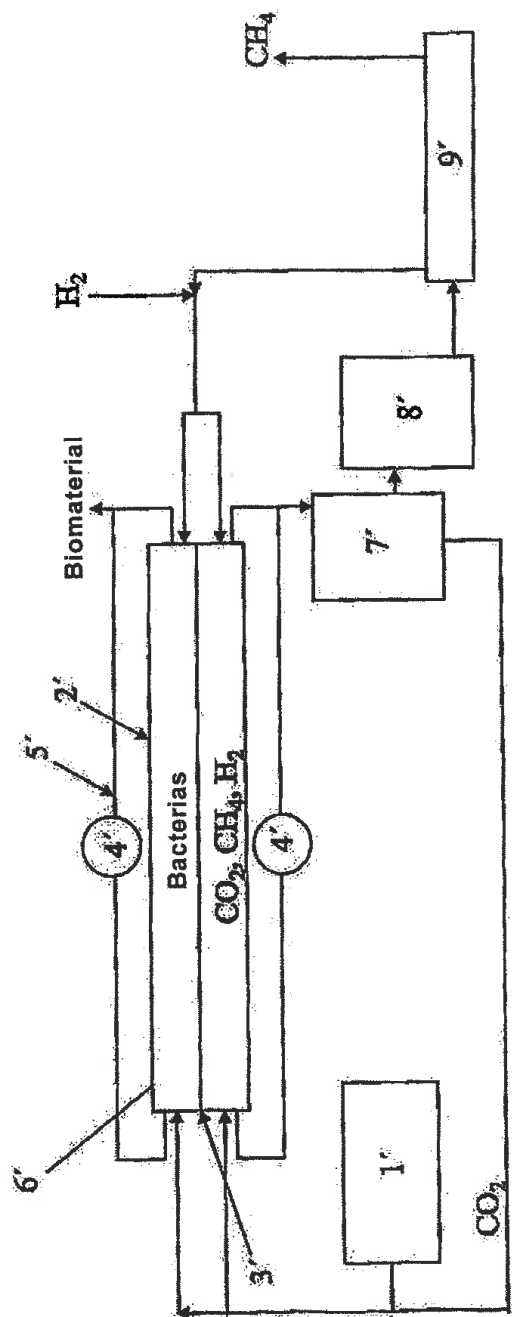


Fig. 2

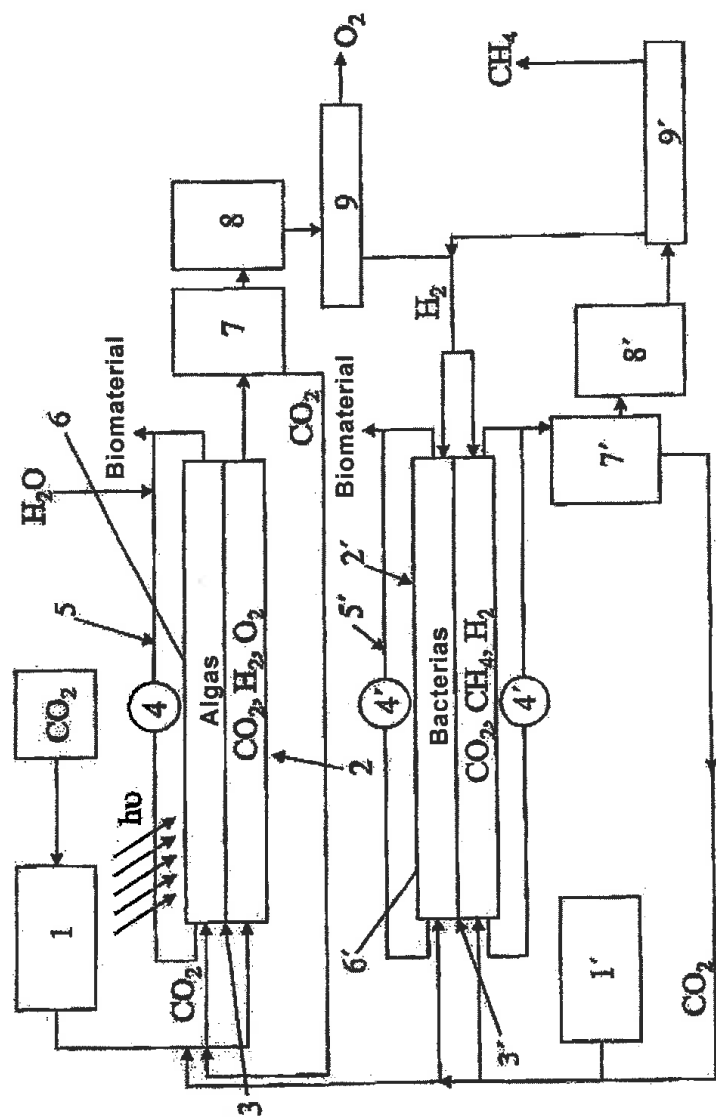


Fig. 3

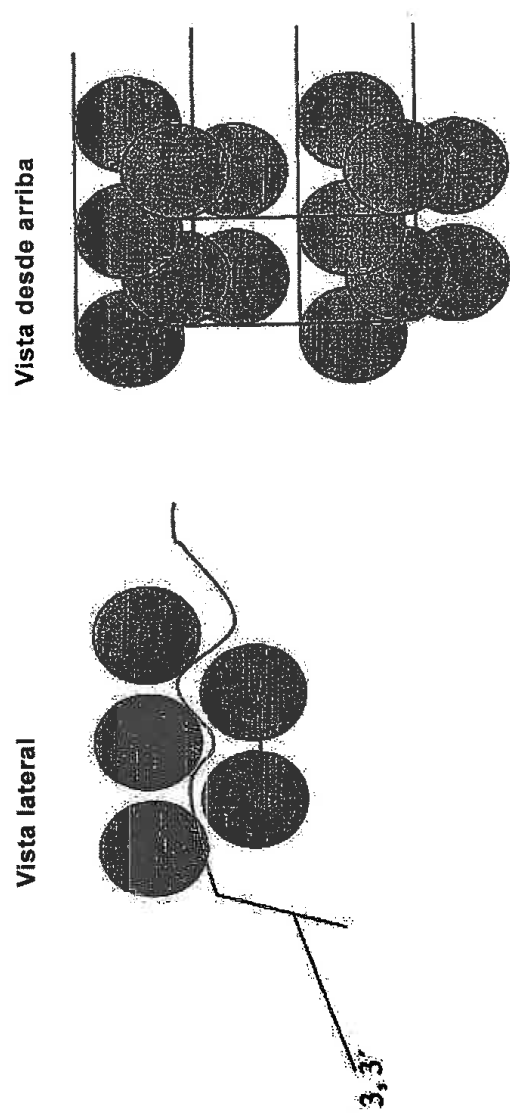


Fig. 4

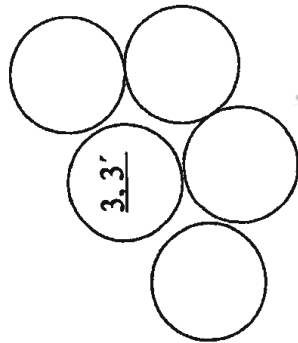
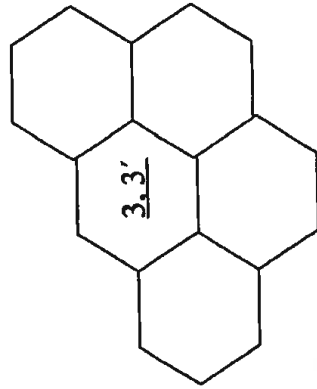


Fig. 5