

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 180**

51 Int. Cl.:

B01J 8/08 (2006.01)

C07C 1/12 (2006.01)

C10L 3/08 (2006.01)

B01J 8/02 (2006.01)

C07C 29/152 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2012 E 12004865 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2540388**

54 Título: **Procedimiento para el funcionamiento de un reactor de metanación**

30 Prioridad:

29.06.2011 DE 102011105934

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

18.07.2017

73 Titular/es:

**HITACHI ZOSEN INOVA ETOGAS GMBH (100.0%)
Industriestrasse 6
70565 Stuttgart, DE**

72 Inventor/es:

**BUXBAUM, MARTIN y
WALDSTEIN, GREGOR**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 625 180 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 el funcionamiento de un reactor de metanación

5 La invención se refiere a un procedimiento para el funcionamiento de un reactor de metanación en el que en un primer modo de funcionamiento un gas reactante que comprende dióxido de carbono e hidrógeno es metanizado catalíticamente a lo largo de una trayectoria de corriente del reactor con una primera tasa de conversión para generar un gas producto rico en metano.

10 Tales procedimientos de metanación basados en catálisis son conocidos desde hace más de 100 años. Estos se realizan en sistemas reactores que son operados generalmente de forma continua con una alta capacidad mantenida constante. Por supuesto, el sistema reactor debe ser parado las menos veces que sea posible para poder llevar a cabo labores de mantenimiento o bien para reemplazar los catalizadores del sistema reactor. El catalizador normalmente presenta daños por cambios de carga y se reemplaza después de aproximadamente 1 a 5 paradas.

15 La presente invención plantea el problema de diseñar un procedimiento del tipo mencionado inicialmente más flexible bajo condiciones de baja carga para el catalizador.

20 En un aspecto relacionado con el procedimiento, este problema se resuelve esencialmente permitiendo que un gas rico en metano fluya al menos al comienzo de la trayectoria de corriente en un segundo modo de funcionamiento con una segunda conversión másica más baja o despreciable. De este modo, no solo se protege el catalizador del reactor al aproximarse al estado ideal, de acuerdo con el cual la carga de catalizador se aplica sólo en el caso de conversión másica, es decir con carga. También se proporciona la base para que el reactor pueda ser operado rápidamente de nuevo desde el segundo modo de funcionamiento (por ejemplo, con cambio másico sustancialmente igual a cero) al primer modo de funcionamiento.

25 Bajo el término "gas producto rico en metano" cabe entender una mezcla de gas, cuyo contenido en metano es del 84% o más, preferiblemente del 88% o más, en particular del 92% o más. El máximo contenido de CH₄ del gas producto está determinado por la condición de equilibrio de las siguientes reacciones, que tienen lugar esencialmente por la metanación del gas reactante y en suma forman CH₄:

- 1) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, denominada reacción de desplazamiento agua-gas
- 2) $\text{CO} + 3 \text{H}_2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, de metanación de CO y
- 3) $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, de metanación de CO₂.

35 Además, ocurren reacciones en las que se produce carbono elemental en pequeña cantidad, que puede ser depositado en un catalizador perjudicialmente. Estos depósitos pueden impedirse por aporte de H₂O.

40 Para la parte de metano del caudal de gas rico en metano, se considera suficiente si ésta es al menos un 30%, preferiblemente al menos un 50%, en particular al menos un 78% y por lo demás en particular se aproxima al contenido de metano del gas producto, basado en la cantidad de gas sin la parte de H₂O.

45 Variables termodinámicas como por ejemplo la presión en el reactor pueden variarse adicionalmente en los modos de funcionamiento, pero también permanecer invariables. Los modos de funcionamiento se definen por la conversión másica en el reactor (también: la carga). De este modo pueden ser considerados cambios rápidos en la presión y/o la temperatura, evitando así grandes diferencias de temperatura en el reactor a las que el catalizador es sensible.

50 En una configuración de procedimiento particularmente preferida, el caudal de gas rico en metano circula en una trayectoria de circulación que contiene la trayectoria de corriente al menos parcialmente, en particular completamente. De este modo, el caudal de gas rico en metano utilizado en este caso como un caudal de gas protector no se pierde, sino que en cambio puede convertirse posteriormente en un gas producto que va a extraerse.

55 Según una configuración de procedimiento preferido, el caudal de gas rico en metano puede tener un contenido en metano como el del gas producto generado en el primer modo de funcionamiento. Mientras que el primer modo de funcionamiento corresponde a una utilización del reactor con una tasa de utilización predeterminada, preferiblemente a plena carga, el estado de reposo del reactor es proporcionado preferiblemente en el segundo modo de funcionamiento, en el que no se introduce más gas reactante en la trayectoria de corriente. De este modo, la flexibilidad que puede conseguirse con el procedimiento también incluye el estado de reposo del reactor visto en términos de cambio másico. Una parada completa del reactor para descargar presión y enfriar no es necesaria con tal cambio de carga.

60 Correspondientemente, en el estado de reposo del reactor no se genera más gas producto que en el primer modo de funcionamiento, en el que el gas producto se extrae desde una derivación formada en particular en el extremo de la trayectoria común entre la trayectoria de corriente, o su trayectoria de conexión, y la trayectoria de circulación. De acuerdo con esto, en el estado de reposo tampoco se extrae más gas producto del reactor, la derivación se ajusta al 100% de recirculación.

En una realización especialmente preferida, con el caudal rico en metano circulante, se proporciona un equilibrio térmico entre diferentes puntos a lo largo de la trayectoria de corriente y/o la trayectoria de circulación. De este modo, todo el sistema reactor puede mantenerse por suministro de calor en una única fuente de calor a una temperatura, la cual se requiere especialmente para una rápida puesta en funcionamiento del reactor.

En este caso, no es absolutamente necesario establecer parámetros como por ejemplo la velocidad de corriente durante la duración total del funcionamiento en el segundo modo de funcionamiento. Por ejemplo, para el equilibrio térmico es suficiente con mantener el 70% o menos, preferiblemente el 50% o menos, en particular 30% o menos de la velocidad de corriente que predomina en la trayectoria de corriente en el primer modo de funcionamiento.

De forma particularmente ventajosa, la trayectoria de circulación se utiliza también en el primer modo de funcionamiento, en concreto para la recirculación proporcional del gas producto. De este modo, la velocidad de reacción puede reducirse adecuadamente en particular en o inmediatamente detrás de la entrada del reactor para impedir la formación de los denominados puntos calientes. La relación del caudal volumétrico del gas recirculado con respecto al del gas reactante/ gas producto puede ser en este caso mayor que 1 en el primer modo de funcionamiento y en particular más alto, por ejemplo hasta 5, pero también puede ser menor que 1.

En particular preferiblemente al pasar del primer al segundo estado de funcionamiento, el caudal de gas reactante se corta y la proporción de gas producto extraído se corta de manera coordinada, y viceversa. Este ajuste se controla en particular dependiendo del caudal volumétrico absoluto requerido para el caudal de gas circulante. En la transición desde el segundo al primer estado de funcionamiento, el aumento de la proporción de gas producto extraído puede efectuarse también con un tiempo de retraso para mantener el contenido de metano del caudal de gas extraído constantemente alto.

En principio, el caudal de gas rico en metano puede mantenerse durante un tiempo hasta la nueva transición al primer modo de funcionamiento. Si se espera o planea un estado de reposo más duradero (es decir conversión másica efectivamente nula pero no una parada en el sentido de descarga de presión y enfriamiento), el caudal de gas rico en metano puede en principio reducirse a velocidad de corriente 0, es decir con el efecto de sólo inundar el reactor, y en su caso también el suministro de calor puede ser reducido por medio de una fuente de calor. Se puede dar comienzo por ejemplo a un restablecimiento correspondiente de la velocidad de corriente y la transferencia de calor después de recibir una señal de aviso, con la que se anuncia una puesta en funcionamiento del reactor después de un tiempo de preaviso predeterminado. Sin embargo, es preferible que la temperatura no sea más baja que la temperatura de inicio del catalizador, en particular no más baja de 290°.

De forma particularmente preferida, el reactor se hace funcionar de forma intermitente entre el primer y el segundo modo de funcionamiento en función de la potencia eléctrica proporcionada para la generación, en particular local, de hidrógeno para el gas reactante. De este modo, el reactor puede utilizarse si la potencia eléctrica puede suministrarse de forma eficiente o de otro modo disponerse en modo de espera ("stand-by"), teniendo lugar el correspondiente cambio de carga del reactor de forma suave. Teniendo en cuenta el funcionamiento en modo de espera eficiente del reactor de acuerdo con la invención, se puede alternar entre los modos de funcionamiento sin producir daños, al menos 10 veces al mes, preferiblemente al menos 5 veces por semana, en particular al menos 2 veces al día.

Mientras que el reactor en el segundo modo de funcionamiento puede ser operado al menos 10 minutos o más, también 30 minutos o más, en particular también 1 hora o más, pequeños tiempos de cambio entre el primer y el segundo modo de funcionamiento y/o viceversa pueden durar 5 minutos o menos, preferiblemente 3 minutos o menos, en particular 2 minutos o menos. Esto ahorra un tiempo valioso que puede ser usado para producir metano eficientemente en términos de energía.

Para evitar depósitos de carbono perjudiciales en el catalizador, se suministra H₂O al caudal de gas rico en metano, en particular como vapor de agua. El contenido de H₂O del caudal circulante es monitorizado para ello y regulado según los requerimientos deseados. Por lo demás, puede suministrarse gas H₂ al caudal de gas circulante para impedir la oxidación del catalizador.

La invención puede ser aplicada a un reactor de metanación que adicionalmente a las características físicas requeridas para llevar a cabo el procedimiento, tales como catalizadores, etc. comprende un dispositivo de control que es programado para controlar el reactor de acuerdo con el procedimiento de la invención. Las ventajas del sistema de acuerdo con la invención resultan de la descripción anterior del procedimiento de acuerdo con la invención.

A partir de la descripción de los dibujos anexos se desprenden otras características, detalles y ventajas de la invención. En estos dibujos

la figura 1 muestra una representación esquemática del procedimiento de acuerdo con la invención, y

la figura 2 muestra un diagrama de flujo temporal cualitativo.

La figura 1 muestra esquemáticamente una unidad constructiva -100- que comprende un aparato de electrólisis -20- y un reactor de metanación -R-, que en este ejemplo de realización es de dos fases. La unidad constructiva -100- es capaz de generar un gas producto rico en metano -2- por medio de un dispositivo de control -30- controlado por un gas -1- suministrado que contiene dióxido de carbono y de una potencia eléctrica suministrada P_{EL} . Para ello, la mezcla de gas -1- que contiene dióxido de carbono, la cual es preferiblemente de dióxido de carbono puro salvo constituyentes residuales en pequeña concentración y que puede proceder fundamentalmente por ejemplo de gases industriales residuales o también de instalaciones de biogás, pero también de un gas que aparte del dióxido de carbono comprende una parte de metano, se mezcla en un dispositivo de mezclado -10- con hidrógeno, que se genera por medio del aparato de electrólisis -20- alimentado con la potencia eléctrica P_{EL} .

Tras el paso de la trayectoria de corriente -S-, que en este ejemplo de realización del reactor -R- de dos fases (fases de reactor -R1- y -R2-) comprende dos secciones parciales -S1- y -S2- a lo largo de las cuales tiene lugar la reacción de metanación del gas reactante formado a partir del gas -1- suministrado y el hidrógeno añadido, se obtiene un gas producto -2- rico en metano con en este caso aproximadamente el 92% de contenido en metano (después de una separación de agua a partir del gas no mostrada).

A continuación, se describe cómo el dispositivo de control -30- controla los elementos de la unidad constructiva -100-, tal como se indica por las flechas de línea discontinua.

En un primer estado de funcionamiento, que en este caso es a plena carga, la cantidad máxima de gas reactante en el reactor -R- para la que el reactor -R- está diseñado cambia. El aparato de electrólisis -20- diseñado para este caudal de gas reactante máximo proporciona la cantidad de hidrógeno requerida para la relación estequiométrica de la reacción de metanación, opcionalmente algo más o menos, dependiendo de un posible desplazamiento deseado en el equilibrio de la reacción de metanación. La potencia eléctrica requerida para ello, P_{ELmax} , es proporcionada al aparato de electrólisis -20- preferiblemente por fuentes de energía renovables tales como por ejemplo energía eólica. En este caso, la potencia eléctrica P_{EL} puede obtenerse directamente de la fuente de energía o indirectamente por medio de un sistema de alimentación o extracción de/desde la red eléctrica existente.

El gas producto rico en metano generado de este modo en un caudal volumétrico máximo puede o bien utilizarse en el sitio, embotellarse o almacenarse de otro modo, o bien incluso ser introducido en una red de gas existente tras un acondicionamiento apropiado.

A diferencia de los reactores de metanación convencionales, que se hacen funcionar de forma sustancialmente continua durante este funcionamiento a plena carga y cuyo funcionamiento se interrumpe solo para labores de mantenimiento o sustitución de los catalizadores del reactor, la unidad constructiva -100- y el reactor -R- están diseñados para ser operados de forma intermitente en función de variaciones de la potencia eléctrica P_{EL} con diferentes tasas de conversión (conversión másica) de la reacción de metanación en el reactor -R-.

Para ello, el dispositivo de control -30- recibe una señal -23- que contiene información del nivel de potencia eléctrica proporcionada. En función de esta señal -23- son controlados el caudal entrante del gas -1- que contiene dióxido de carbono y la cantidad de gas reactante introducida en el reactor -R- y, en particular, regulado automáticamente a tasas de conversión bajas hasta que la unidad constructiva -100- está en reposo. La alimentación de los componentes del gas reactante puede ser controlada de forma independiente entre sí. Por ejemplo, en la transición desde el primer al segundo modo de funcionamiento, el caudal de dióxido de carbono puede ser derivado antes de la entrada del H_2 .

A continuación, se describe el ejemplo de un segundo estado de funcionamiento de la unidad constructiva -100- en el que no se proporciona más potencia eléctrica P_{EL} al aparato de electrólisis -20- y la reacción de metanación se encuentra en reposo (la segunda tasa de conversión es efectivamente nula, no se genera gas producto -2-).

Durante el cambio desde el primer modo de funcionamiento a este segundo modo de funcionamiento, una sección que aumenta de forma continua o discontinua a lo largo de la trayectoria de corriente -S- del gas que fluye en la desviación -28- es alimentada, en correspondencia con la pequeña alimentación en el gas reactante, desde la continuación de la trayectoria de corriente -S- en una trayectoria de recirculación -B-, la cual en la posición señalada en la figura como -18- desemboca de nuevo en la línea de alimentación del gas reactante antes del comienzo de la trayectoria de corriente -S-. De este modo, el caudal de gas producto descargado a través de la línea A se interrumpe por un intervalo de tiempo -T- predeterminado, durante el que la parte que no contiene metano del caudal de gas que fluye en la trayectoria de corriente -S- se hace cada vez más pequeña ya desde el comienzo de la trayectoria de corriente -S- hasta que se alcanza un contenido de metano que se corresponde con el del gas producto generado. Una vez transcurrida la reacción de metanación en el reactor, surge de este modo un caudal circulante de gas rico en metano con un contenido de metano muy alto de aproximadamente el 92% y los componentes de reacción dióxido de carbono e hidrógeno en equilibrio químico de la reacción de metanación.

Estos cambios de carga del 100% al 0% de utilización se representan de nuevo en el diagrama de tiempos cualitativo de la figura 2 junto con el cambio de retorno al 100% de utilización. En esta representación RZ y E son respectivamente el caudal volumétrico del gas recirculado y el caudal volumétrico suministrado por unidad de tiempo ($\Delta v/\Delta t$) como medida de la utilización del reactor, respectivamente en $[m^3/h]$. Estos caudales volumétricos se designan con v'_{RZ} y $v'_{Reactante}$, de manera que en el segundo modo de funcionamiento se cumple que

$$\arctan (v'_{RZ} / v'_{Reactante}) = \pi / 2$$

Debajo de la posición señalizada como -18- pero antes de la entrada de reactor, se introduce H₂O por medio de una regulación para proteger el catalizador de depósitos de carbono. Para ello, se mide el contenido de H₂O, que se envía con la señal -24- al dispositivo de control -30-, el cual tiene determinado un valor prefijado de acuerdo con criterios predeterminados para regular la cantidad de agua a añadir. De forma análoga, un separador de agua (no mostrado) puede disponerse delante de la desviación -28- y ser controlado para regular la cantidad de agua.

En una forma de realización alternativa, puede introducirse hidrógeno adicional en el caudal de gas circulante para mejorar en mayor medida el efecto de protección del reactor y en particular para contrarrestar un riesgo de oxidación del reactor. En particular, en esta forma de realización modificada, la transición completa en la desviación -28- puede realizarse antes de agotar el suministro de hidrógeno del aparato de electrólisis -20- y de parar el suministro del gas -1- rico en dióxido de carbono de forma sincronizada.

En principio, tan pronto como una protección adecuada del catalizador se ha efectuado de este modo, no es necesario atender otras influencias en el reactor. El caudal de gas rico en metano circulante cesa entonces de forma disipativa. Sin embargo, en el ejemplo de realización representado en este caso, un mantenimiento del caudal de gas rico en metano circulante se efectúa por medio de un dispositivo no representado en el dibujo que está acoplado en la trayectoria de circulación. Esto resulta en una redistribución de calor basada en una recirculación dentro del sistema reactor, la cual puede ser utilizada para calentar todas las partes en contacto con la trayectoria de circulación por la entrada de calor desde sólo una posición a una temperatura deseada por encima de la temperatura de inicio del catalizador, en particular por encima de 290°C, lo que permite una transición rápida al primer modo de funcionamiento tan pronto como la potencia eléctrica está disponible de nuevo.

Para este equilibrio térmico interno es suficiente con dejar fluir el gas rico en metano a una velocidad de corriente relativamente pequeña, que puede ser en particular significativamente más pequeña que las velocidades de caudal dominantes en el primer modo de funcionamiento a lo largo de la trayectoria de corriente, por ejemplo, sólo un 20%.

El aumento de carga del reactor -R- en el primer modo de funcionamiento, es decir por ejemplo hasta plena carga, se efectúa en principio por un interruptor de inversión, como en el caso de la reducción de carga del reactor. De este modo, el suministro de gas reactante es incrementado de forma continua o discontinua. La fracción de gas que fluye en la recirculación -B- se reduce y la fracción de gas extraída como gas producto se incrementa, de forma simultáneamente ajustada o también en cierto modo desplazada, hasta que la reacción en el reactor se pone en funcionamiento con una tasa de reacción bastante alta, en particular cercana a la primera tasa de conversión. Debido a la predisposición del reactor necesaria para su funcionamiento, que se asegura mediante la recirculación del caudal de metano, la unidad constructiva -100- puede producir gas producto aproximadamente desde 2 minutos después del restablecimiento del suministro de potencia eléctrica. Por consiguiente, la unidad constructiva -100- está preparada para el funcionamiento de forma intermitente y puede ser empleada por tanto sin limitaciones utilizando potencia eléctrica que varíe. La transición desde el segundo al primer modo de funcionamiento puede verse también en la figura 2.

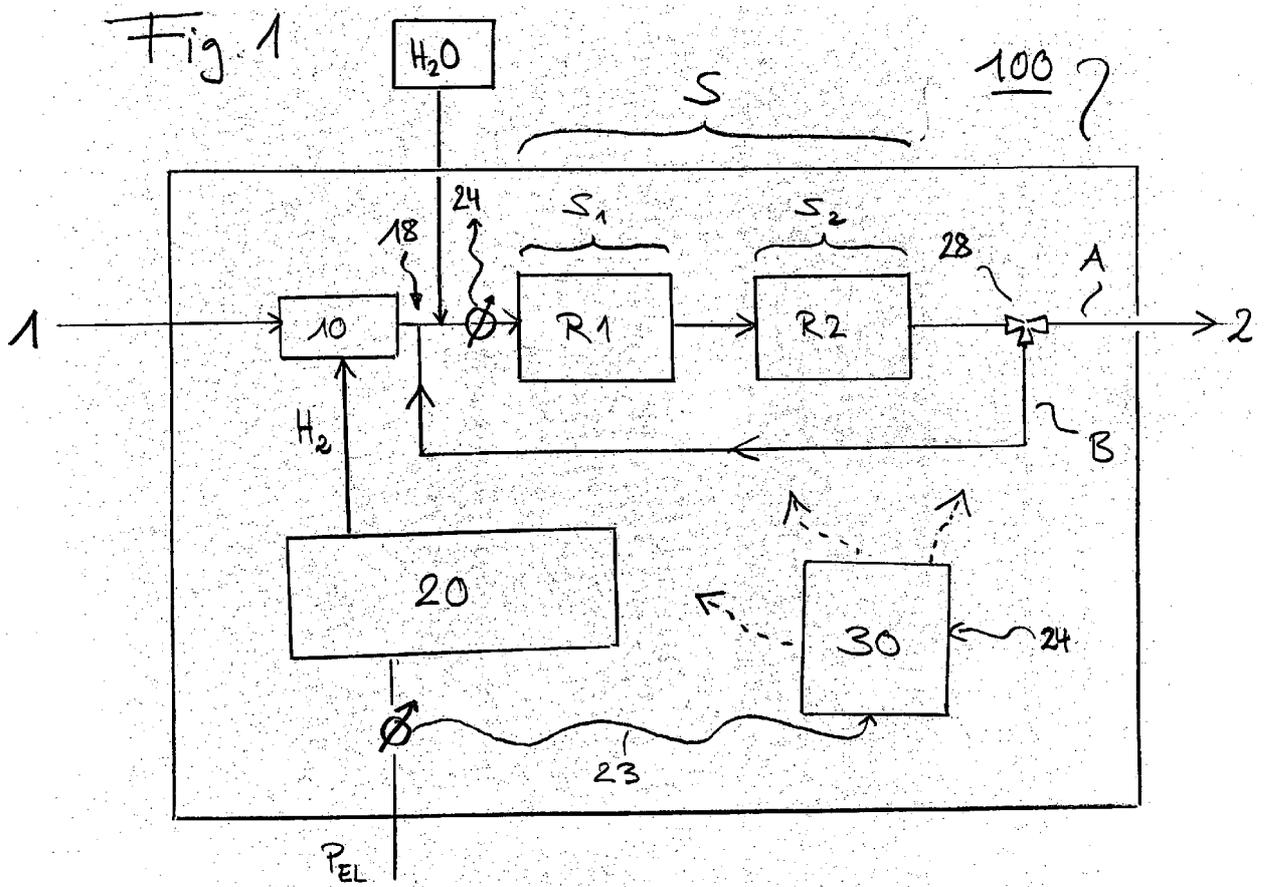
Por supuesto, esta invención puede utilizarse también en variantes en las que el reactor -R- consiste sólo en una única fase de reactor, o consiste en tres o más fases. Además, el aparato de electrólisis -20- no requiere estar conectado al reactor -R- para formar una unidad estructural conjunta; también es posible utilizar sistemas completamente separados.

También en el primer modo de funcionamiento, en este caso a plena carga, en la desviación -28- no se extrae necesariamente el 100% del gas producto, sino que la cantidad recirculada puede seleccionarse apropiadamente a un nivel adecuado, en particular para regular la temperatura mediante el control de la velocidad de la reacción a la entrada del reactor, evitando la formación de puntos calientes, con $v'_{RZ} / v'_{Reactante}$ en el rango de un pequeño % hasta valores de por ejemplo el 5%.

La invención no se limita al ejemplo de realización ilustrado. Más bien, las características divulgadas en las reivindicaciones y la descripción consideradas individualmente o en combinación pueden ser esenciales para la realización de la invención en sus diferentes formas de realización.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el funcionamiento de un reactor de metanación (R), en el que en un primer modo de funcionamiento un gas reactante que comprende dióxido de carbono e hidrógeno es metanizado catalíticamente a lo largo de una trayectoria de corriente (S) del reactor (R) con una primera tasa de conversión para generar un gas producto rico en metano (2),
caracterizado por que
un caudal de gas rico en metano es introducido al menos al comienzo de la trayectoria de corriente en un segundo modo de funcionamiento con una segunda tasa de conversión más pequeña o despreciable.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el caudal de gas rico en metano circula según una trayectoria de circulación (S, B) que contiene la trayectoria de corriente (S) al menos parcialmente, en particular completamente.
- 15 3. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el caudal de gas rico en metano tiene un contenido de metano como el del gas producto generado en el primer modo de funcionamiento.
- 20 4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el segundo modo de funcionamiento no se introduce más gas reactante en la trayectoria de corriente.
- 25 5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que en el primer modo de funcionamiento el gas producto se extrae desde una derivación formada en particular en el extremo de la trayectoria común entre la trayectoria de corriente, o su trayectoria de conexión, y la trayectoria de circulación.
- 30 6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el segundo modo de funcionamiento no se extrae más gas producto del reactor.
- 35 7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que con la corriente de gas circulante se proporciona un equilibrio térmico entre diferentes puntos a lo largo de la trayectoria de corriente y/o de la trayectoria de circulación.
- 40 8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que en el segundo modo de funcionamiento la velocidad de corriente del gas que fluye en la trayectoria de corriente se reduce con respecto al primer modo de funcionamiento, en particular en un 70% o menos, preferiblemente en un 50% o menos, en particular en un 30% o menos.
- 45 9. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 2 a 8, en el que la trayectoria de circulación también se utiliza en el primer modo de funcionamiento para la recirculación proporcional del gas producto.
- 50 10. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que al pasar del primero al segundo estado de funcionamiento el caudal de gas reactante se corta y la proporción del gas producto extraído se corta de forma coordinada, y viceversa.
- 55 11. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el caudal de gas rico en metano se mantiene durante el intervalo de tiempo de transición hasta el primer modo de funcionamiento.
- 60 12. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor se hace funcionar de forma intermitente entre el primer y el segundo modo de funcionamiento en función de la potencia eléctrica proporcionada para la generación, en particular local, de hidrógeno para el gas reactante.
- 65 13. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer modo de funcionamiento y el segundo modo de funcionamiento se alternan en promedio al menos 10 veces al mes, preferiblemente al menos 5 veces a la semana, en particular al menos 2 veces al día.
14. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo modo de funcionamiento puede durar en promedio al menos 10 minutos o más, también 30 minutos o más, en particular también 1 hora o más.
15. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de cambio entre el primer y el segundo modo de funcionamiento y/o viceversa es de 5 minutos o menos, preferiblemente de 3 minutos o menos, en particular de 2 minutos o menos.
16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el caudal de gas rico en metano contiene una parte de H₂O para evitar depósitos de carbono perjudiciales en el catalizador.
17. Procedimiento, según la reivindicación 16, en el que la parte de H₂O es monitorizada y regulada a un valor predeterminado.



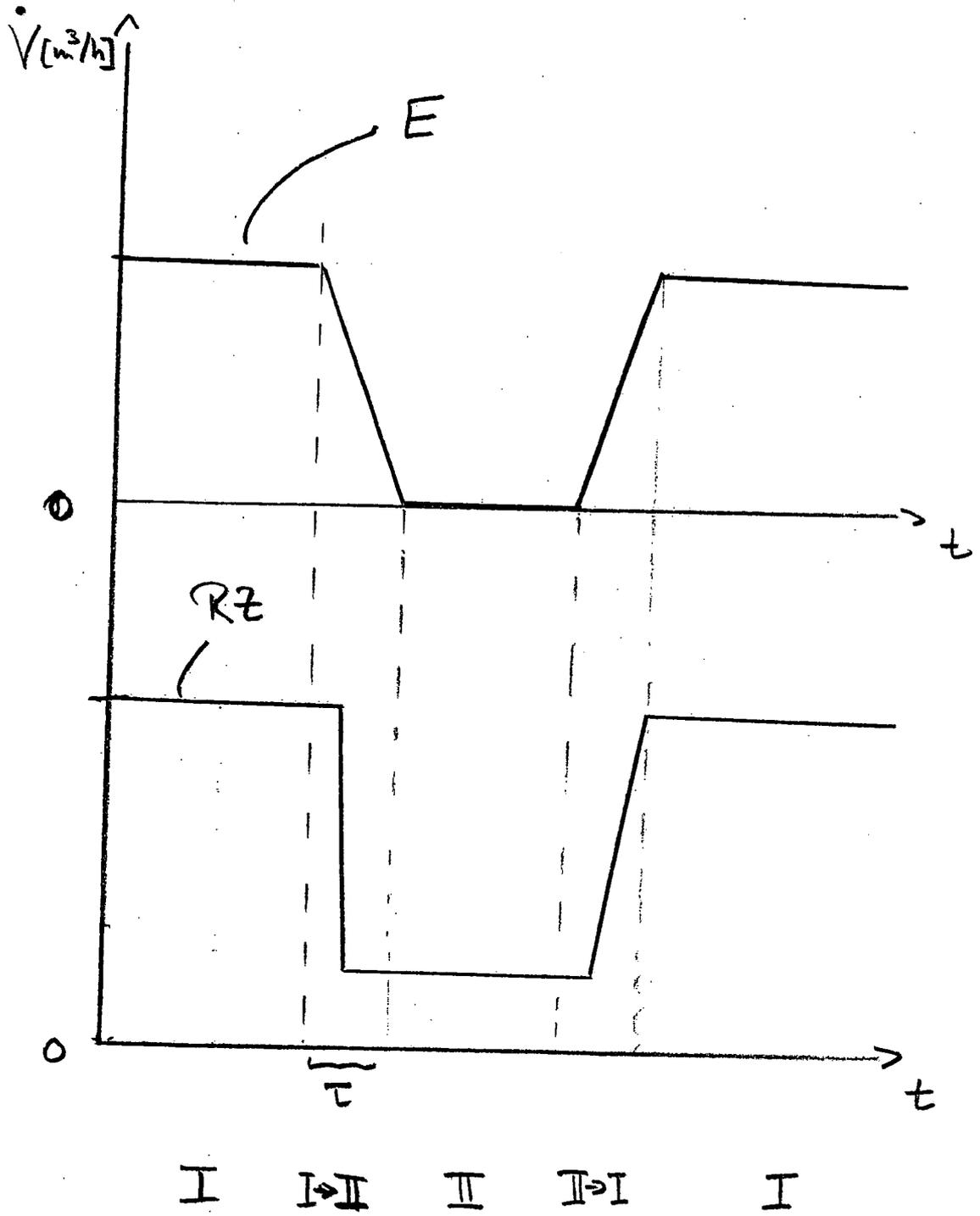


Fig. 2