

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 722**

51 Int. Cl.:

C12P 5/02 (2006.01)
B01D 53/85 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/84 (2006.01)
E21B 41/00 (2006.01)
F17C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2016 PCT/EP2016/056521**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16151078**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2016 E 16713366 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3280807**

54 Título: **Procedimiento para la metanogénesis hidrogenotrófica de H₂ y CO₂ para obtener CH₄**

30 Prioridad:

26.03.2015 EP 15161055

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.06.2020

73 Titular/es:

**RAG AUSTRIA AG (100.0%)
Schwarzenbergplatz 16
1015 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**MITTEREGGER, MARKUS;
BAUER, STEPHAN;
LOIBNER, ANDREAS P.;
SCHRITTER, JOHANNA;
GUBIK, ALEXANDER;
BACKES, DIANA;
PICHLER, MARKUS;
KOMM, ROBERT y
BRANDSTÄTTER-SCHERR, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 764 722 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 metanogénesis hidrogenotrófica de H₂ y CO₂ para obtener CH₄

La presente invención se refiere a un procedimiento para la metanogénesis hidrogenotrófica de H₂ y CO₂ para obtener CH₄ mediante introducción de una mezcla gaseosa de hidrógeno, dióxido de carbono y al menos el 10% de gas natural en una zona de gas de un depósito subterráneo y almacenamiento en presencia de microorganismos metanógenos.

Para poder compensar la disponibilidad, en función de la hora del día y de la situación meteorológica, de las fuentes de energía renovables, tales como el viento y sol, y para poder adaptarla a las necesidades de corriente eléctrica, se necesitan acumuladores para las energías renovables. En, por ejemplo, momentos de vientos intensos es posible almacenar la energía excedente así producida y utilizarla posteriormente, por ejemplo en momentos de elevada demanda de corriente eléctrica, o se puede aportar a otras utilidades de gas energéticas.

Los depósitos de energía sirven para almacenar la energía para su uso posterior. Si el almacenamiento de una forma de energía es desfavorable debido a problemas técnicos, una capacidad insuficiente o pérdidas en condiciones de parada, se convierte esta forma de energía en otra forma de energía más adecuada y entonces se almacena, en donde en caso de necesidad es posible reconvertir nuevamente la energía. Un ejemplo es la conversión de la energía química (combustible) en energía térmica (calor) o la conversión de energía eléctrica (corriente eléctrica) en energía química (combustible) o en energía térmica (calor). Tanto durante el almacenamiento como durante la conversión de la energía siempre se presentan pérdidas.

La energía eléctrica es de un almacenamiento directo difícil; por lo general se requiere convertir la energía en otro tipo de energía y cuando se necesite hay que reconvertirla.

A este respecto, en los últimos años se ha desarrollado un enfoque de energía eléctrica a gas y se ha comprobado en las primeras instalaciones de demostración, en las que la energía eléctrica es convertida en gases y con ello es un almacenamiento más fácil. Por ejemplo, en Falkenhagen (Alemania) se ha implementado una instalación en la que mediante energía eólica se descompone electrolíticamente el agua en hidrógeno y oxígeno, y el hidrógeno es seguidamente introducido en la red local de gas natural. Otra instalación en Werlte (Alemania) también descompone mediante corriente eléctrica agua en hidrógeno y oxígeno, en donde seguidamente en otra etapa de proceso catalítico a partir del hidrógeno y dióxido de carbono se origina metano, que a su vez es introducido en una infraestructura de gas natural.

En una proporción de 4 a 75% con el aire, el hidrógeno forma una mezcla inflamable, una mezcla explosiva (gas fulminante) forma hidrógeno solo a partir de una proporción de 18% en volumen. Dado que el hidrógeno es el más liviano de todos los elementos, se volatiliza en un entorno abierto antes de que pueda formar una mezcla explosiva, o se quema en entornos calientes ya con una concentración del 4% en volumen (cuando en el marco de la presente invención o en la reivindicación de patente en relación con las mezclas gaseosas se indique un porcentaje, en tal caso siempre se habla de un porcentaje en volumen; en el caso de sólidos y líquidos se habla de porcentajes de masa, a menos que se indique otra cosa).

La forma de almacenamiento más conocida y difundida de hidrógeno es el denominado almacenamiento de gas comprimido y se basa en recipientes presurizados, como por ejemplo botellas de gas. A este respecto, el almacenamiento tiene lugar en recipientes adecuados bajo presiones de aproximadamente 200 a 800 bar, también ya se conocen recipientes presurizados con una presión de almacenamiento de hasta 1200 bar. Debido a la estabilidad requerida para los recipientes presurizados, la densidad resultante para el almacenamiento de aproximadamente 1 kg de hidrógeno requiere recipientes con una masa de 70 - 80 kg, lo que hace que el almacenamiento de gas presurizado sea sumamente antieconómico para su transporte. Por ello y a nivel mundial se almacena y transporta de esta manera solo aproximadamente el 1% del hidrógeno producido.

En la industria del gas natural, el almacenamiento del gas natural en depósitos subterráneos es parte del estado de la técnica. En este caso se diferencia entre formaciones geológicas de almacenamiento naturales, tales como yacimientos de petróleo y de gas y también de acuíferos, cavidades artificiales tales como cavernas de sal y galerías de minería. Las formaciones de almacenamiento naturales también llevan la denominación de depósitos porosos, dado que en este caso se almacena el gas directamente en los poros minerales.

Un indicador para el almacenamiento de gases ajenos a los yacimientos es el ofrecido por el almacenamiento de gas urbano. Por ejemplo, las empresas municipales de Kiel operan desde 1971 una caverna de gas de 32.000 m³ para el almacenamiento de gas urbano, que contiene una proporción de hidrógeno de hasta un 50%. La caverna está situada a una profundidad de 1.330 m, y el almacenamiento tiene lugar bajo la presión de 80-160 bar, en donde las pérdidas de gas representan solo aproximadamente del 1 al 3% del volumen de almacenamiento por año. Sin embargo, y contrariamente a la opinión general, el gas urbano no puede compararse directamente con el almacenamiento de hidrógeno ni con la generación de biogás, dado que ante todo el monóxido de carbono contenido en el gas urbano es otro componente sumamente reactivo, que da lugar a otros procesos químicos. Sin embargo, también hay valores empíricos procedentes del almacenamiento industrial de hidrógeno en Teeside (Gran Bretaña) y en Bakniev (Rusia), que pueden traerse a colación para comparación. Por último, también puede mencionarse la experiencia del "CO₂ supported EOR" (Enhanced Oil Recovery, Recuperación Reforzada de Petróleo).

De manera correspondiente, en cuanto al comportamiento del hidrógeno en el subsuelo o durante su almacenamiento en subsuelos geológicos de acuerdo con el estado de la técnica, también puede invocarse una experiencia práctica de muchos años.

5 El mezclado de hidrógeno con gas natural responde a los reglamentos aplicables al caso del gas natural, que en la actualidad y en forma descentralizada en diversos países permiten diversas concentraciones de hidrógeno. Por ejemplo, en Austria la Directiva ÖVGW G31 permite una proporción de hidrógeno de a lo sumo el 4% en cada parte de la red de gas natural. Si en la proximidad del punto de introducción hay una estación de servicio de gas natural, en tal caso la proporción de hidrógeno debe representar solamente un máximo del 2%. En Alemania, de acuerdo con la Hoja de Trabajo DVGW-G 260 "Gasbeschaffenheit (Aptitud del Gas)" se permite introducir hidrógeno en intervalos
10 porcentuales con valores específicos, debiéndose determinar en todo caso el límite efectivo teniendo en cuenta los casos individuales.

15 El CO₂ actúa en la atmósfera como gas de efecto invernadero, y se considera como el principal causante del calentamiento global. La separación del CO₂ por ejemplo a partir de los gases evacuados por las centrales energéticas puede tener lugar mediante diversos procedimientos, por ejemplo desde de la combustión de los gases evacuados en un lavado de CO₂, separación del CO₂ después de gasificación del carbono o combustión en atmósfera de oxígeno. Para almacenamiento del CO₂ obtenido de por ejemplo el lavado o separación, se propone entre otros el almacenamiento geológico, por ejemplo en formaciones geológicas, tales como los yacimientos de petróleo y de gas natural agotados, como también en conductores de agua subterránea (acuíferos) portadores de aguas salinas situados a gran profundidad. A este respecto, la mayoría de los investigadores están a favor de un almacenamiento del CO₂ en
20 capas sedimentarias profundas, cuyos poros están llenos de agua salada. A partir de los 800 m de profundidad se presentan presiones en las que el CO₂ introducido se condensa en un grado que permanece en un estado supercrítico. Para que quede prácticamente excluida la posibilidad de una reaparición del dióxido de carbono a la luz del día, es necesario que estas capas estén recubiertas por una capa de recubrimiento impermeable. Debido a la presión allí reinante posee el CO₂ una densidad aproximadamente tan elevada como la del agua salada, con lo cual esta puede ser expulsada de los poros y con ello se crea un lugar para el CO₂ comprimido. A este respecto, el agua salada es expulsada en los yacimientos lateralmente hacia los puntos de inyección. La extensión lateral de la anomalía de la presión puede ser varias veces mayor que la difusión del CO₂ en un acuífero. Si para la inyección presurizada del CO₂ y para la expulsión del agua salada se utilizan presiones que son manifiestamente superiores a la presión de la formación geológica y de la tensión de tracción del suelo, también pueden presentarse terremotos inducidos, que en
30 casos individuales también puede conducir a sacudidas superiores al límite de percepción. Por ello, el almacenamiento subterráneo de CO₂ es problemático, y además el almacenamiento basado en el uso de acuíferos profundos compite con otros usos, por ejemplo el uso de estos acuíferos para la generación continua de energía eléctrica basada en geotermia. Además de ello, la capacidad de almacenamiento de los acuíferos es limitada.

35 El documento EP 0 963 780 A1 divulga un procedimiento en el que hidrógeno y CO₂ son almacenados en presencia de bacterias metanógenas (más correctamente, microorganismos) en un depósito poroso. De esta manera, del documento se conoce separar CO₂ mediante medios técnicos conocidos a partir de gases de evacuación de combustión, y almacenarlo subterráneamente. Al CO₂ también puede añadirse H₂ en forma pura o por ejemplo en forma de amoníaco, "bacterias" metanógenas, sustrato bacteriano, catalizadores y/o inhibidores, para que durante el almacenamiento subterráneo el CO₂ se reduzca a CH₄. En este caso mediante medios conocidos un CO₂ separado de un gas de evacuación, purificado y seco, se vuelve bombeable mediante un conducto alejado y se introduce bajo
40 presión en un acuífero, cavidad subterránea artificial o yacimiento de gas natural o petróleo, cercanos, en donde en los dos primeros casos tiene previamente lugar una inoculación de la estructura geológica mediante correspondientes cultivos bacterianos y un correspondiente sustrato orgánico, y en el tercer caso las bacterias metanógenas como también el sustrato ya se hallan naturalmente presentes. De acuerdo con esa enseñanza, debido a la disolución en el agua del CO₂ introducido a presión en el yacimiento, se forma ácido carbónico, con lo que por lo menos en el entorno de la sonda de introducción a presión el pH cae un valor de aproximadamente 4, lo que permite que los microorganismos queden inactivos. Aparte de ello, debido al bajo pH también se presenta un daño irreparable en el suelo carbonatado que se encuentra en el yacimiento. El ácido carbónico formado disuelve sencillamente el suelo carbonatado, con lo cual puede comprometerse la estabilidad del depósito poroso. Además de ello, no se provee un
50 mezclado intensivo conjunto de gas natural, hidrógeno y CO₂, por lo que los microorganismos metanógenos son sometidos a mayor estrés.

El documento WO 2008/128331 A1 divulga un procedimiento mediante el que en un depósito subterráneo se convierten hidrógeno y CO₂ mediante microorganismos para obtener metano. El CO₂ y el hidrógeno son aportados al depósito.

55 El documento WO 2012/110256 A1 divulga un procedimiento para la metanogénesis hidrogenotrófica de hidrógeno y dióxido de carbono para obtener metano con microorganismos metanogénicos. No se menciona el almacenamiento y la conversión en depósitos subterráneos.

60 Por vía microbiana el metano es convertido principalmente a partir de acetato (metanogénesis acetoclástica) o a partir de H₂ y CO₂ (metanogénesis hidrogenotrófica). Como otros sustratos también se mencionan compuestos orgánicos de bajo peso molecular tales como metanol, metilamina y formiato. En cuanto a la metanogénesis hidrogenotrófica se reduce carbono inorgánico con hidrógeno, sea por oxidación del sustrato sea tomado del entorno.

Los microorganismos metanógenos (anteriormente denominados "metanobacterias") forman parte del dominio de los Archaea. Tienen la capacidad de formar metano y obtener energía a partir de este proceso metabólico. Estos microorganismos forman parte de la clase de los metanobacterias, metanococcus, metanomicrobios y metanopiri, que a su vez abarcan en total seis órdenes. A este respecto, los formadores de metano H-oxidantes utilizan la metanogénesis exérgona, es decir la reducción de CO₂ con hidrógeno molecular para obtener metano y agua, como fuente de energía. Entre los metanógenos H₂-oxidantes obligados se hallan por ejemplo las especies metanococos, metanobacterias y metanopiro. A este respecto se trata de microorganismos estrictamente anaerobios, que son activos a temperaturas de entre 0 y 70 °C. En términos generales la actividad metabólica de los formadores de metano aumenta junto con la temperatura. Algunos de ellos pueden sobrevivir también a temperaturas superiores a los 70 - 90°, en donde el coeficiente de supervivencia disminuye al seguir aumentando las temperaturas.

Ahora bien, la presente invención se refiere a un procedimiento para la metanogénesis hidrogenotrófica, es decir, para la formación microbiana de CH₄ a partir de CO₂ y H₂, caracterizado porque se introduce una mezcla gaseosa que comprende gas natural, hidrógeno y CO₂ con una concentración mínima de gas natural del 10% y preferentemente con una relación estequiométrica entre hidrógeno y carbono para la formación de CH₄, se introduce en un depósito subterráneo que comprende una zona gaseosa, y allí se almacena en presencia de microorganismos metanógenos. La producción del hidrógeno tiene preferentemente lugar bajo el uso de energía renovable, de manera especialmente preferible de manera directa junto al depósito mediante electrólisis de por ejemplo agua, después de lo cual el hidrógeno así producido se mezcla con el gas natural o con mezclas de gas natural/hidrógeno ya presentes y se introduce en el depósito por medio de una perforación de inyección. El CO₂ procede preferentemente de uno de los procedimientos de separación anteriormente mencionados. El CO₂ a ser convertido también puede ser mezclado con el gas natural antes de la adición de hidrógeno. Si el hidrógeno es producido por electrólisis de agua, podrá el oxígeno obtenido como producto de evacuación también ser utilizado para la producción de CO₂ especialmente puro. La presencia de formadores de metano puede asegurarse sea mediante la introducción de tales microorganismos en el depósito, sea antes sea después del llamado del depósito, o también durante el llenado del depósito mediante la adición de los microorganismos metanógenos en la mezcla gaseosa que debe ser introducida. Como alternativa, también puede prescindirse de la adición de los microorganismos metanógenos si estos ya se encuentran presentes en el depósito en cantidades suficientes. De manera sorprendente, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se ha comprobado que durante la operación de un depósito subterráneo, en especial de un depósito de gas natural subterráneo, simultáneamente con la operación normal del depósito de gas es posible convertir CO₂ en H₂ y CH₄. Mediante el procedimiento de la presente invención, en comparación con el estado de la técnica se presentan ventajas esenciales, que son perceptibles en la mayor productividad de los microorganismos metanógenos con la relación determinada prefijada entre gas natural hidrógeno y CO₂. En contra de lo que previsible, y a pesar de una concentración relativamente elevada de gas natural en el gas de aporte no se presenta ninguna inhibición en cuanto al producto final durante la mutagénesis; y se da el caso de que la presencia de la cantidad mínima señalada de gas natural hasta promueve la productividad. Es preferible que la proporción mínima de gas natural represente por lo menos un 20%, un 30%, un 40%, un 50%, un 60%, un 70%, un 80%, un 87,5 %, En el caso de formarse para la formación de CH₄ una relación estequiométrica entre hidrógeno y CO₂, también se calcula la cantidad mínima de gas natural con valores que se hallan entre las proporciones mínimas arriba señaladas; rige lo correspondiente también para todas las cantidades indicadas en lo que sigue, de hidrógeno y CO₂. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención un CO₂ separado de un gas de evacuación puede ser convertido mediante H₂ para obtener gas natural; de acuerdo con una forma de realización en especial también es posible que un gas natural contaminado con CO₂ sea purificado directamente en su yacimiento o depósito y que se libere de CO₂. En un caso como este, debe ajustarse la relación entre hidrógeno y CO₂ en la mezcla gaseosa a ser introducida de manera tal que se logre la relación estequiométrica necesaria entre hidrógeno ellos y CO₂ para la formación de CH₄ solo después de incluir en la relación el CO₂ ya presente en el yacimiento y que contamina el gas natural almacenado. En caso de necesidad, el gas natural purificado o CH₄ se extrae del depósito por medio de una perforación de extracción.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, esta se caracteriza porque el tiempo de permanencia de la mezcla gaseosa en el depósito subterráneo se determina mediante la distancia entre la perforación de inyección y la perforación de extracción de manera tal, que en la perforación de extracción se extrae gas natural con una proporción inferior al 18%, preferentemente inferior al 10%, más preferentemente inferior al 5%, del CO₂ introducido. De manera sorprendente se ha comprobado que ya al cabo de unas pocas fases de trabajo, es decir ciclos, de la conversión de CO₂ e H₂ mediante metanogénesis hidrogenotrófica para obtener CH₄, la velocidad de la reacción de la conversión, también sin adición de sustrato, es tan elevada que para una distancia adecuada entre la perforación de inyección y la perforación de extracción, elegida en función de la geología del depósito subterráneo, la conversión de CO₂ e H₂ mediante metanogénesis hidrogenotrófica para obtener CH₄ tiene lugar de manera continua, es decir que el CO₂ e H₂ introducido en el depósito por medio de la perforación de inyección, al llegar a la perforación de extracción ya se ha convertido por completo en CH₄. Como se muestra en los ejemplos siguientes, se acelera la fase de trabajo en el triple y más, en cuanto el depósito subterráneo se haya formado una población suficiente de microorganismos metanógenos. En este contexto también se ha comprobado, que a diferencia de las enseñanzas del estado de la técnica de acuerdo con EP 0 963 780 A1, que el hidrógeno necesario para la formación de CH₄ no procede del agua de los poros, sino del H₂ gaseoso añadido.

En geología, hidrogeología y edafología, la porosidad se refiere a la relación entre el volumen de todos los espacios huecos de un suelo o roca porosos con respecto a su volumen exterior. Se trata de una medida de cuánto espacio

ocupa el suelo debido a su granulación o presencia de grietas dentro de un determinado volumen o cuánto espacio deja libre en dicho volumen. A este respecto, los poros o capilares están por lo general llenos de aire y/o agua. Esta porosidad (también denominada espacio de poros), se refiere al volumen, y usualmente se expresa en por ciento o como fracción (fracciones de 1 = 100%) y se designa con la letra de fórmula Φ .

5 Cuando el porcentaje de agua presente en los poros en los depósitos subterráneos representa preferentemente por lo menos el 15% referido al espacio de poro del suelo del depósito, se ha comprobado de manera sorprendente, que la conversión de CO_2 e H_2 puede tener lugar mediante metanogénesis hidrogenotrófica para obtener CH_4 durante la operación continua del depósito, lo que se define por el hecho de que la cantidad de gas extraída del depósito corresponde a la cantidad de gas introducida en el depósito. Por lo tanto ya no es necesaria una determinada distancia
10 espacial entre la perforación de inyección y la perforación de extracción.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el pH en la zona de gas en el depósito se controla o se regula mediante la adición dosificada de hidrógeno y/o CO_2 , y se mantiene en una región en la que la productividad de los microorganismos metanógenos presentes muestra un valor óptimo. Dicho intervalo varía en función de la población de microorganismos presente y por lo general se halla entre un pH 5 y un pH 10,
15 preferentemente entre un pH 6 y un pH 9, de manera especialmente preferida entre un pH 7 y un pH 8. A este respecto, el ajuste del valor del pH tiene lugar de manera tal que para valores más elevados de pH se aporta más CO_2 en la zona de gas, con lo cual se deduce el pH, y en caso de un pH demasiado reducido se aporta una mayor cantidad de hidrógeno molecular, con lo cual el pH se eleva. Eventualmente es posible automatizar la adición de CO_2 y/o de hidrógeno bajo evaluación de los datos provenientes de una sonda de pH situada en la zona de gas del depósito, para
20 mantenerse en un intervalo de pH prefijado.

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la presente invención, los microorganismos metanógenos son sembrados mediante inoculación del depósito mediante agua de yacimiento procedente de otro depósito que ya se halla en operación. A este respecto, el agua de yacimiento de un segundo depósito, que ya se encuentra en operación,
25 ha demostrado ser favorable dado que en dicha agua de yacimiento ya se ha configurado una población de microorganismos adecuada para la metanización. Después de la inoculación se multiplica entonces esta población también en el nuevo depósito, en menos tiempo que del que se necesitaría para la configuración de una población de microorganismos propia. Durante el desarrollo en el nuevo depósito se modificaría eventualmente también la composición de la población y esta se adaptaría de nuevo a las condiciones reinantes; a este respecto la población de bacterias del depósito coincide en términos generales en cuanto a su composición; sin embargo, puede
30 diferenciarse en cuanto a los archaeae capaces de llevar a cabo la metanogénesis hidrogenotrófica, consistiendo la diferencia principalmente en las proporciones porcentuales.

Como ejemplo para la población en un depósito, puede hacer recurrirse a la comunidad microbiana en los reactores utilizados dentro del campo de la evaluación del procedimiento de acuerdo con la invención. En total se utilizaron ocho reactores, y a este respecto el consorcio microbiano de todos los reactores utilizados contenía el mismo género.

35 En los depósitos expuestos a H_2 existen bacterias y archaeae, que son responsables de procesos microbianos tales como la metanogénesis, la homoacetogénesis, la reducción de sulfato y hierro. Las metanobacteriáceas son actualmente la única familia conocida que puede formar metano a partir de dióxido de carbono o monóxido de carbono e hidrógeno. Además, las especies individuales pueden adaptarse a una amplia gama de condiciones ambientales tales como valor de pH, temperatura y disponibilidad de nutrientes. El género metanobacteria, conocido por un
40 metabolismo anaerobio y quimiolitotrófico obligado, ha sido encontrado en una pequeña proporción (de 0,3 a 1, 2%) en la comunidad microbiana en los reactores.

Las termotogaceae son otra familia importante, conocida por su capacidad de descomponer petróleo. Ha sido encontrada en la comunidad microbiana en los reactores utilizados, representadas por los géneros kosmotoga
45 (encontrado en proporciones de 1,7 a 6,4% y petrotoga (encontrado en proporciones de 2,4 a 6,9%). Ambos géneros son típicos de depósitos de petróleo anaerobios y se presentan en un amplio intervalo de temperaturas, de mesófilo (20 - 45 °C) a termófilo (45 - 80 °C). Han sido descritas como bacterias fermentativas, que también están en condiciones de reducir azufre elemental para obtener H_2S . Además se conoce una interacción sinérgica entre bacterias formadoras de metano y bacterias formadoras de hidrógeno.

Otra familia importante, los peptococcaceae (hallados en proporciones de 12,7 a 17,1 %), está representada en la comunidad microbiana en los reactores por ejemplo por los siguientes géneros: desulfotomaculum (aproximadamente
50 1,2 %), desulfurispora (aproximadamente 0,6%), dehalobacter (aproximadamente 0,3%), y desulfitibacter (aproximadamente 1,7%), como también otros peptococcaceae, que hasta ahora no han cultivados (de 14,03 a 7,92%). Los desulfotomaculum son bacterias anaerobias mesófilas obligadas, que tienen la capacidad de reducir sulfatos y de formar H_2S . Se los encuentra predominantemente en biopelículas microbianas, en las que
55 frecuentemente forman consorcios sinérgicos con bacterias fermentativas.

La familia de las clostridiaceae que también se encuentra en la comunidad microbiana de los reactores utilizadas (hallados en cantidades de 1,10 - 1,96%) está en condiciones de reducir el oxihidróxido de hierro (III) por medio la fermentación de péptidos. La familia está también representada por los géneros Natronincola y proteiniclassicum. Otras bacterias, que están en condiciones de reducir el hierro y que por lo tanto también pueden presentarse en la

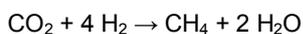
comunidad microbiana de un depósito al llevarse a cabo el procedimiento de la invención, son *Shewanella*, *Desulfovibrio* y *Desulfuromonas*, estando estas bacterias adicionalmente también en condiciones de llevar a cabo la reducción de manganeso.

5 Las termoanaerobacteraceae (halladas en proporciones de hasta 5%) representadas por *Gelria* (aproximadamente 1,40%), *Moorella* (aproximadamente 2,35%) y *Syntrophaceticus* (aproximadamente 1,15%), son típicas para las condiciones anaerobias reductoras de CO₂. Para la clase *Moorella* se conocen varias especies que producen hidrógeno y que lo pueden transferir directamente a los formadores de metano.

10 Las *Pseudomonas* (halladas en proporciones de 14,26 - 30,71 %) forman parte de un grupo de bacterias que presentan la mayor variedad en cuanto a metabolismo y espacio vital. Por ejemplo, en condiciones anaerobias las *Pseudomonas stutzeri* pueden reducir nitrato a nitrito y consecuentemente formar nitrógeno molecular a partir de nitrito.

15 Como ya se señaló, las prescripciones legales vigentes en Austria prevén actualmente una máxima concentración de hidrógeno en el gas natural del 4%, mientras que en Alemania se permite por ejemplo un 5%. Sin embargo la concentración prevista de acuerdo con la invención del hidrógeno en la mezcla gaseosa prevista para ser introducida en el depósito puede por lo tanto, en función de las prescripciones legales del país correspondiente, representar menos del 70%, 40%, 30%, preferentemente menos del 25%, 24%, 23%, 22%, 21%, 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3% o menos del 2%. Una mezcla gaseosa de este tipo (que por ejemplo en Austria contiene menos del 4% de hidrógeno en el gas natural) puede ser transportada por la infraestructura existente de la red de gas, y mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser liderada de hidrógeno durante un almacenamiento comparativamente corto, convirtiéndose simultáneamente y de manera ventajosa el CO₂, por ejemplo en forma de un componente separado de un gas de evacuación, en metano. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en conjunción con los depósitos utilizados también puede lograrse una uniformización de la energía renovable que se presenta de manera fluctuante, por el hecho de que mediante la energía renovable se introduce el hidrógeno producido en la red de gas natural, y en caso de necesidad este hidrógeno puede ser seguidamente metanizado en el depósito junto con un uso simultáneo de CO₂.

25 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, se provee que la concentración de CO₂ en la mezcla gaseosa a ser almacenada representa menos del 20%, preferentemente menos del 19%, 18%, 17%, 16%, 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1% o menos del 0,5%. A este respecto, la concentración del CO₂ puede preverse mediante la introducción de CO₂ en una mezcla de gas natural/hidrógeno ya disponible en el depósito, o se puede ajustar mediante el procedimiento de acuerdo con la invención conociéndose la concentración de CO₂ en un gas natural almacenado en el depósito, mediante la adición de hidrógeno producido mediante la energía renovable, en cantidades determinadas, de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



en la mezcla gaseosa como parte del proceso de almacenamiento, obteniéndose un contenido deseado en CO₂.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención es posible efectuar el transporte del hidrógeno preferentemente en una red de gas natural existente, en una mezcla conjunta correspondiente a las prescripciones legales, y el almacenamiento de la mezcla de gas natural/hidrógeno/CO₂ tiene preferentemente lugar en depósitos porosos subterráneos. Después de la extracción de la mezcla gaseosa almacenada desde el yacimiento y antes de su introducción en la red de gas natural, puede entonces eventualmente la mezcla gaseosa podría ser sometida a una separación mediante membrana, mediante la cual la mezcla gaseosa en el gas natural con un contenido de hidrógeno que cumple con las prescripciones legales es separada para su introducción en la red de gas natural, o en caso deseado se separa en gas natural puro por otra parte, y en una mezcla gaseosa para su reintroducción en el depósito por otra parte.

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden elegirse preferentemente los microorganismos metanógenos de las clases de las metanobacterias, metanococos, metanomicrobios y metanopiri, como también sus mezclas. La elección de los microorganismos metanógenos adecuados forma parte del conocimiento de un especialista y depende entre otros de los microorganismos ya presentes en el depósito, de las condiciones ambientales en el depósito, del contenido de agua del depósito como también de la mezcla gaseosa que debe ser almacenada. Como se mencionó, es eventualmente también posible prever microorganismos metanógenos procedentes de otros depósitos, que ya se encuentren en servicio, mediante la introducción de las bacterias en el nuevo depósito, sea antes sea después del llenado del nuevo depósito, o también mediante la introducción de los microorganismos durante el llenado del nuevo depósito mediante la adición de los microorganismos metanógenos en la mezcla gaseosa que debe ser almacenada.

50 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se prefiere especialmente que el depósito sea un depósito poroso subterráneo. También es concebible un almacenamiento en acuíferos, lo que sin embargo implica una mayor complicación tanto desde un punto de vista técnico como también microbiológico. Por una parte es necesario operar un depósito-acuífero con una elevada presión y por otra parte, en un acuífero no se encuentran los mismos microbios que pueden encontrarse en una formación geológica saturada con hidrocarburos. El uso de espacios huecos creados artificialmente (cavernas y galerías) es posible, por lo menos desde el punto de vista teórico, si bien en este caso la superficie en la que puede formarse una biopelícula, es sensiblemente menor que en un depósito poroso.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, en el procedimiento la mezcla gaseosa es un gas-L (del inglés, low (calorific gas), gas de bajo poder calorífico). El gas-L es un gas natural que con proporciones de metano del 80 al 87% contiene, además del metano, también grandes porciones de nitrógeno y CO₂. Tal gas-L puede ser convertido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención de manera rápida y sencilla en gas-L (del inglés high (calorific) gas, gas de elevado poder calorífico) con un contenido de metano de hasta 99%. A este respecto, en el caso de un yacimiento depósito existente para gas-L, puede el procedimiento de acuerdo con la invención presentar un aspecto en el que hidrógeno producido mediante energía renovable, eventualmente bajo mezclado conjunto con microorganismos metanógenos como arriba mencionado, es introducido en el yacimiento depósito existente, después de lo cual y mediante metanogénesis hidrogenotrófica a partir de CO₂ disponible y mediante el consumo del hidrógeno añadido se ha formado en el yacimiento depósito un gas natural con elevado contenido de metano, el que si se desea no contiene ni CO₂ ni hidrógeno.

De la misma manera se prevé que el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser utilizado para controlar el contenido de CO₂ y/o hidrógeno en un gas natural. A tal efecto es posible sea reducir a una medida deseada una cantidad conocida de CO₂ añadido mediante microorganismo metanógenos bajo adición de una cantidad, eventualmente calculada estequiométricamente, de hidrógeno durante el almacenamiento, esto bajo formación simultánea de metano, o es posible remover la cantidad total de CO₂ en la mezcla gaseosa almacenada mediante la adición de un exceso de hidrógeno, caso este en que la mezcla gaseosa remanente en el yacimiento depósito puede ser eventualmente liberada del hidrógeno excedente mediante separación de membrana durante la extracción.

Dado que desde los depósitos yacimiento de petróleo también se transportan gases secundarios arrastrados que también pueden estar cargados con CO₂, de acuerdo con una forma de realización preferida en la presente invención se prevé implementar la introducción de acuerdo con la invención de hidrógeno para la reducción de CO₂ en los yacimientos de petróleo. A tal efecto se utiliza el procedimiento de acuerdo con la invención para la reducción de la proporción de CO₂ en la zona gaseosa en un yacimiento de gas natural o de petróleo antes o durante el transporte o extracción de petróleo desde el yacimiento. También puede concebirse un hidrofracturamiento de hidrocarburos superiores como también EOR gracias a la conservación de la presión como efecto secundario positivo.

En este contexto se llama la atención sobre el hecho para los fines de la presente invención tanto el gas secundario arrastrado mencionado de los depósitos yacimientos de petróleo como también cualesquiera otros gases que contienen CO₂, que se presentan en conjunción con la presentación o almacenamiento subterráneo y/o almacenamiento de petróleo o de gas natural, recaen dentro del concepto de "gas natural" utilizado en la descripción precedente.

En especial, en una implementación nueva del procedimiento de acuerdo con la invención en un depósito de gas natural convencional existente debe tenerse en cuenta, por lo menos durante el inicio y/o durante las primeras fases de trabajo, que el tiempo de permanencia en el subsuelo no es suficiente para convertir por completo el hidrógeno y el CO₂ en CH₄. De manera correspondiente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se puede prever la instalación de un separador (membrana o material cerámico) a la salida del gas de la perforación extracción y la elaboración del gas extraído desde el depósito de acuerdo con las especificaciones normalizadas. Entonces la mezcla de CO₂/H₂, separada, no convertida, puede ser reinyectada en el depósito subterráneo y con ello se reconduce al proceso de conversión.

Los ejemplos siguientes explican la invención:

En un total de ocho biorreactores, cada uno de los cuales presentaba una comunidad microbiana como se explicó en la precedente descripción, se introdujo una mezcla de CO₂ e H₂, para obtener CH₄ mediante metanogénesis hidrogenotrófica. A este respecto, la mezcla gaseosa introducida contenía 10% de H₂, 2,5% de CO₂ y 87,5% de CH₄, y la conversión de la mezcla gaseosa se detectó mediante cromatografía de gases. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 1.

En el desarrollo del ensayo pudo demostrarse de manera unívoca, que con la cantidad de fases de trabajo (ciclos de llenado) el tiempo de conversión de los componentes CO₂ e H₂, de inicialmente 29 días para la fase de inicio, se redujo a 12 días para la segunda fase de trabajo. Se descubrió que la causa de ello es que se necesita un determinado tiempo de inicio, durante la que los microorganismos situados en el reactor se adaptan a la mezcla gaseosa introducida. Durante dicho tiempo de inicio se establece cada proceso microbiano dentro de una comunidad de microorganismos, que son necesarios para el aprovechamiento o explotación de los sustratos recién introducidos. Además, tiene lugar un desarrollo microbiano acrecentado, es decir, el incremento del número de microorganismos que aprovechan o explotan los sustratos y que seguidamente por su parte convierten la mezcla gaseosa introducida, con lo cual el proceso se acelera de manera determinante.

En una operación continua cabe prever con seguridad otro acortamiento de las fases del trabajo. En cuanto a la fase de inicio, en caso de una implementación del procedimiento de acuerdo con la invención a gran escala cabe concebir una solución en la conducción de la operación; por ejemplo, a la mezcla gaseosa en el depósito subterráneo se le puede asignar el tiempo de permanencia que necesita para convertirse por completo o, por ejemplo, puede preverse una operación de recirculación en la que mediante membranas, a partir del gas extraído se separa el CO₂/H₂ excedente. En base al estado actual de la técnica cabe prever que después de 3-4 fases de trabajo se habrá ajustado

o regulado un sistema ideal.

5 Para los ensayos de acuerdo con las Figuras 2 y 3 también se utilizaron en conjunto los ocho biorreactores anteriormente mencionados, cada uno de los cuales presentaba una comunidad microbiana como anteriormente señalada en la memoria descriptiva. De acuerdo con la Figura 2 se utilizó una mezcla de 20% de H₂, 5% de CO₂ y 75% de CH₄, y de acuerdo con la Figura 3 una mezcla de 40% de H₂, 10% de CO₂ y 50% de CH₄. De manera sorprendente un mayor contenido de hidrógeno en el gas introducido tuvo una influencia negativa sobre el coeficiente de conversión calculado a partir de la región lineal del desarrollo de la presión parcial del hidrógeno después del inicio del experimento (Figura 4). De este modo, el coeficiente de conversión para un contenido inicial de 10% de H₂ (2,5% de CO₂, 87,5 de CH₄), representa 0,54 bar/d, para 20% de H₂ (5% de CO₂, 75% de CH₄) representa 0,44 bar/d, y para 10
10 40% de H₂ (10% de CO₂, 50% de CH₄) representa 0,34 bar/d. En ausencia de metano (80% de H₂, 20% de CO₂, no se muestra) no pudo observarse en absoluto ninguna metanogénesis hidrogenotrófica, lo cual permite llegar a la conclusión sorprendente que para el procedimiento de acuerdo con la invención es absolutamente necesaria la presencia de metano en la mezcla gaseosa inicial.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la metanogénesis hidrogenotrófica de H₂ y CO₂ para obtener CH₄, **caracterizado** porque una mezcla gaseosa que comprende gas natural, hidrógeno y CO₂ con una concentración mínima de gas natural del 10 % y preferentemente con una relación estequiométrica entre hidrógeno y CO₂ para la formación de CH₄, es introducida en un depósito subterráneo que comprende una zona de gas y allí es almacenada en presencia de microorganismos metanógenos.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tiempo de permanencia de la mezcla gaseosa en el depósito subterráneo es determinado por la distancia entre la perforación de inyección y la perforación de extracción de manera tal, que en la perforación de extracción se extrae gas natural con una proporción inferior al 18%, preferentemente inferior al 10%, de manera especialmente preferida inferior al 5%, del CO₂ introducido.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el depósito subterráneo presenta una proporción de agua de por lo menos el 15% referido al espacio de poros de la roca del depósito y la conversión tiene lugar durante el funcionamiento continuo del depósito.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el pH en la zona de gas en el depósito es controlado o regulado mediante la adición dosificada de hidrógeno y/o de CO₂ y se mantiene en un intervalo en el que la productividad de los microorganismos metanógenos es óptima.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los microorganismos metanógenos son sembrados por inoculación del depósito mediante aguas de yacimiento procedentes de otro depósito que ya se encuentra en funcionamiento.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la concentración de hidrógeno en la mezcla gaseosa que debe ser almacenada es inferior al 72 %, preferentemente inferior al 40 %, más preferentemente aún inferior al 30 %, 20 %, 13 %, 12 %, 11 %, 10 %, 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 % o inferior al 2 %.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la concentración de CO₂ en la mezcla gaseosa que debe ser almacenada es inferior al 18 %, preferentemente inferior 10 %, 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, 1 % o inferior al 0,5 %.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se usan bacterias elegidas de entre las clases de metanobacterias, metanococos, metanomicrobios y metanopiri, como también sus mezclas.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el depósito subterráneo es un depósito poroso.
10. Uso del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para la reducción de la proporción de CO₂ en la zona de gas en un yacimiento natural de gas natural o de petróleo antes o durante el transporte de petróleo desde el yacimiento.
- 35 11. Uso de un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, para controlar el contenido de CO₂ y/o de hidrógeno en un gas natural.

Fig. 1: Velocidades de conversión medidas con una proporción de 10 % de H₂, 2,5 % de CO₂ y 87,5 % de CH₄

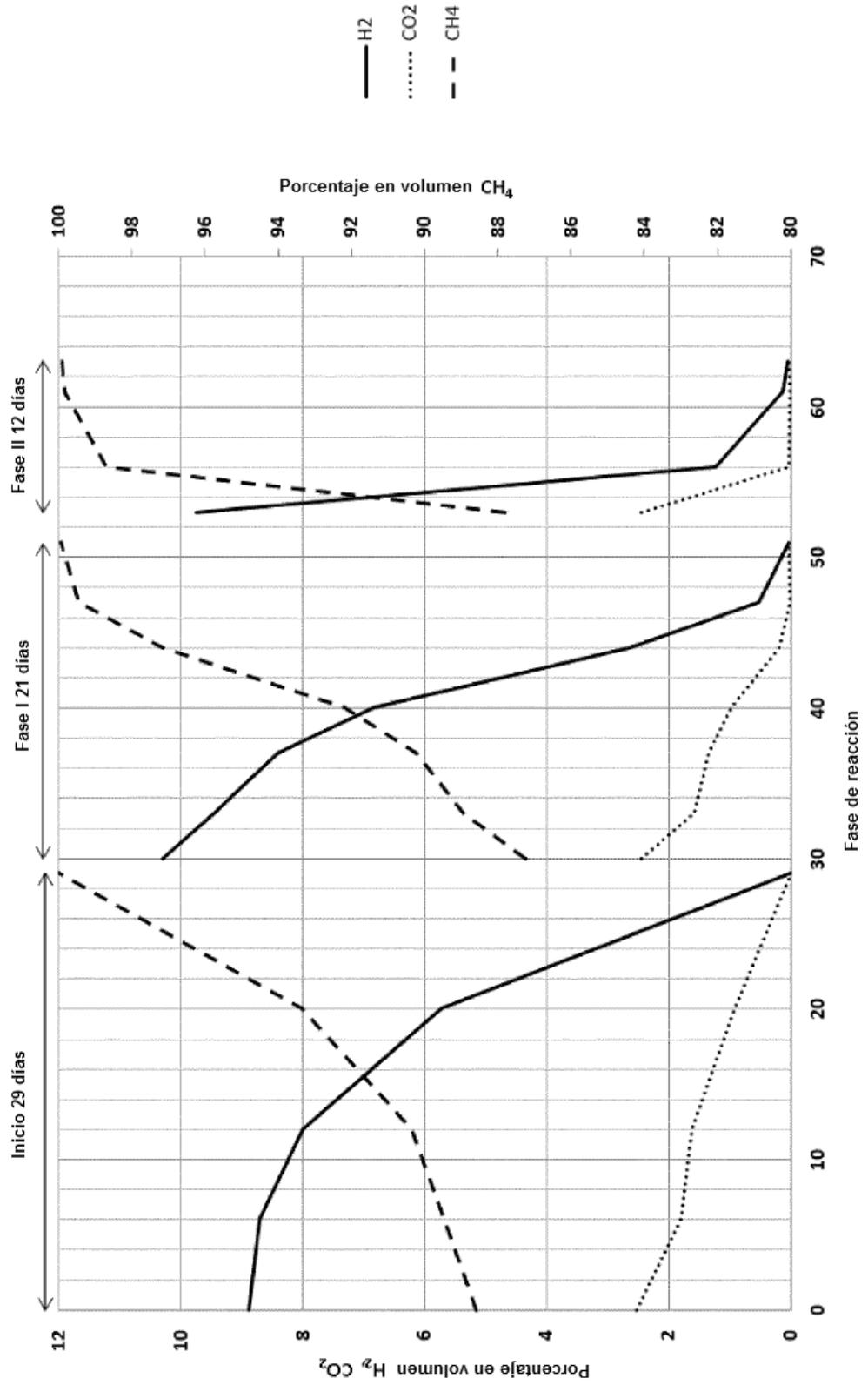


Fig. 2: Velocidades de conversión medidas con una proporción de 20 % de H₂, 5 % de CO₂ y 75 % de CH₄

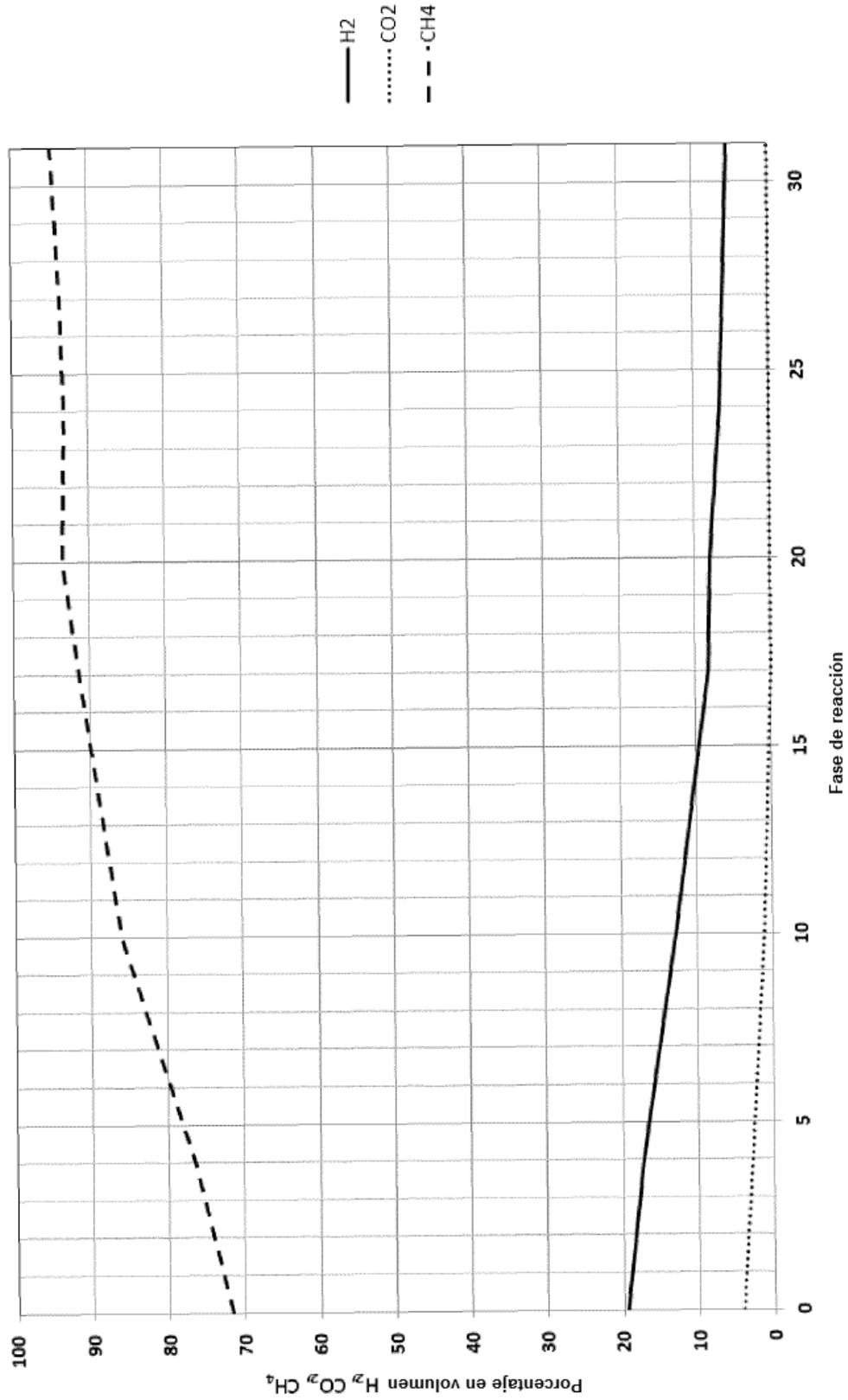


Fig. 3: Velocidades de conversión medidas con una proporción de 40 % de H₂, 10 % de CO₂ y 50 % de CH₄

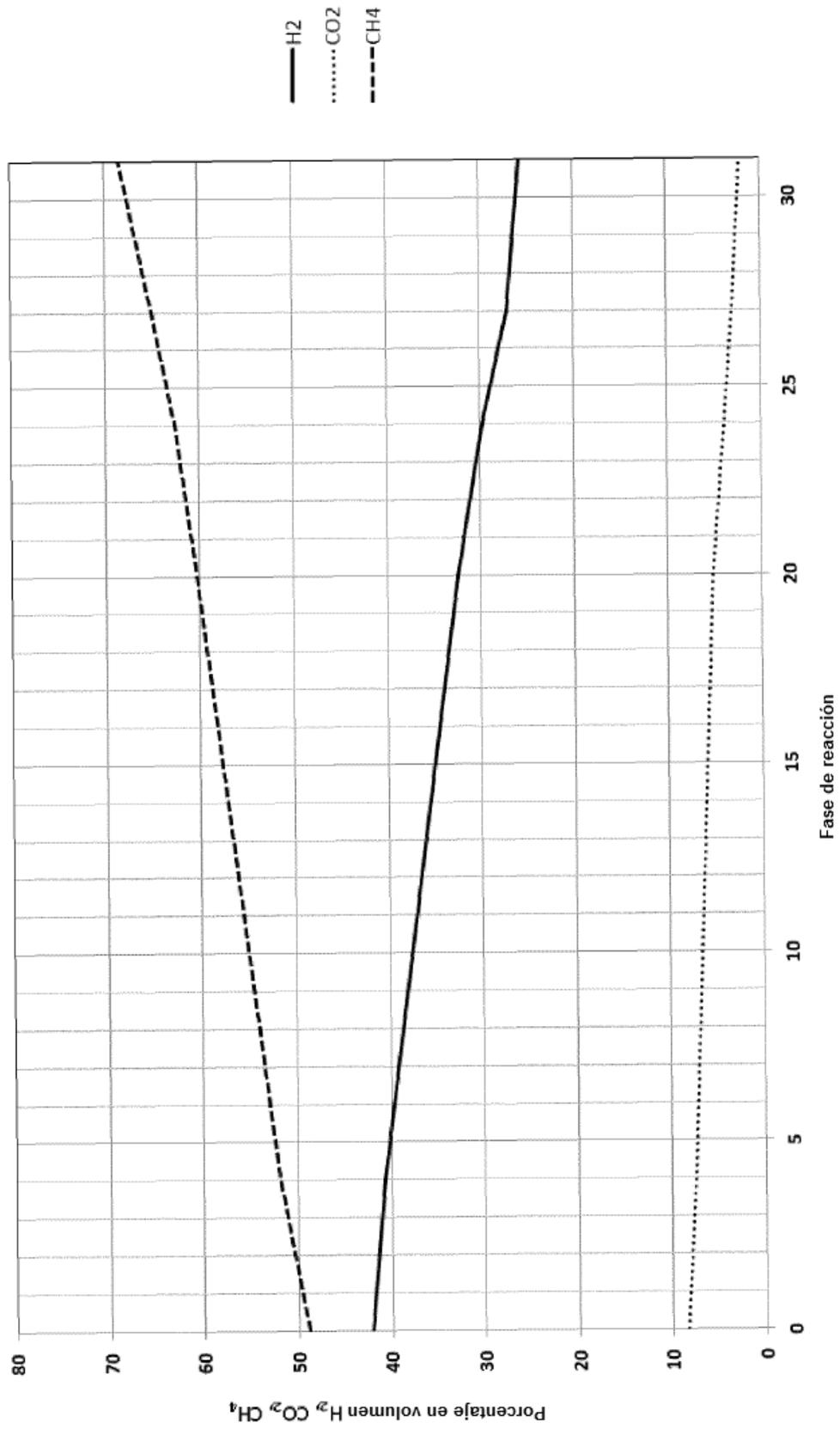


Fig. 4: Conversión de H₂ en condiciones de almacenamiento

