



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster – Memoria

Evaluación de las tecnologías de purificación de biogás (1/2).

Autor:

Eloy Lanao Sisó

Directora:

Antonia Gil Martínez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2013

Evaluación de las tecnologías de purificación de biogás.

RESUMEN

El biogás es un combustible de origen renovable que proporciona grandes beneficios medioambientales y socioeconómicos reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero y el volumen de los residuos orgánicos, al tiempo que se les da un uso y se crea empleo en las zonas rurales. Además es un excelente combustible para un gran número de aplicaciones, sin embargo, para algunas de ellas se debe purificar previamente.

En el presente trabajo se ha realizado la evaluación y comparación de las tecnologías disponibles comercialmente para la limpieza y purificación del biogás, siendo el objetivo de dicha purificación la obtención de biometano para su posterior inyección en la red de gas natural. Tras repasar la composición típica y los contaminantes que están presentes en el biogás se han descrito detalladamente las diferentes tecnologías de limpieza y purificación. A continuación se ha realizado la comparación de las tecnologías descritas entre sí desde múltiples puntos de vista, como el consumo energético, las condiciones de operación, las pérdidas de metano durante el proceso de purificación y los costes de operación e inversión.

Paralelamente se ha realizado una recopilación de información de las instalaciones de purificación existentes a nivel mundial, prestando especial atención a las que se encuentran en Europa. El objetivo de dicha recopilación es intentar establecer la relación existente entre una determinada tecnología con distintos aspectos como el tamaño de la instalación o el origen del biogás.

ÍNDICE

1.	Introducción.....	7
1.1.	Antecedentes.....	7
1.2.	Composición química del biogás.....	7
1.3.	Aplicación del biogás.....	9
1.1.1.	Producción de calor y vapor.....	9
1.1.2.	Producción de electricidad.....	9
1.1.3.	Combustible para vehículos. Biometano.....	9
1.4.	Potencial y uso actual del biogás.....	10
1.5.	Desarrollo del biometano.....	10
2.	Características exigibles al biogás.....	13
2.1.	Necesidad de limpieza en función del uso final del biogás.....	13
2.2.	Legislación y especificaciones técnicas para la inyección del biogás en la red de gas natural.....	14
3.	Técnicas de limpieza y purificación de gases, aplicación al biogás.....	17
3.1.	Eliminación del agua.....	17
3.2.	Eliminación del ácido sulfhídrico.....	18
	Eliminación de H ₂ S durante la digestión anaerobia.....	18
	Eliminación del H ₂ S después de la digestión anaerobia.....	18
3.3.	Eliminación de los siloxanos.....	20
3.4.	Eliminación del dióxido de carbono.....	21
3.4.1.	Absorción con agua.....	21
3.4.2.	Absorción con polietilenglicol.....	22
3.4.3.	Absorción química con aminoalcoholes.....	22
3.4.4.	Adsorción (PSA).....	23
3.4.5.	Membranas.....	24
3.4.6.	Criogenia.....	24
4.	Comparación técnica y económica de las técnicas de limpieza y purificación.....	27
4.1.	Comparación de las técnicas de limpieza.....	28
4.1.1.	Comparación de las técnicas de eliminación del agua.....	28
4.1.2.	Comparación de las técnicas de eliminación de H ₂ S.....	28

4.2.	Comparación de las técnicas de purificación.....	30
4.2.1.	Compatibilidad con los métodos de limpieza.....	30
4.2.2.	Parámetros de operación.....	31
4.2.3.	Costes de inversión y operación.	35
4.2.4.	Comparación con el gas natural.....	38
5.	Conclusiones.....	40
	Bibliografía.....	42

1. Introducción

El cambio climático, la independencia energética y el aumento del coste de los combustibles fósiles han supuesto en los últimos años un impulso al desarrollo de alternativas de abastecimiento energético y de las energías renovables, tanto para el transporte como para la producción de electricidad y calor. En este contexto, el biogás puede cubrir todos los aspectos citados anteriormente. Por un lado, se consigue una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero debido al uso de un combustible obtenido de una fuente renovable y, por otro lado, se reduce la dependencia energética del exterior, aspecto especialmente importante en los países como España en los que no se dispone de grandes yacimientos de combustibles fósiles.

1.1. Antecedentes

Durante los últimos años se han publicado varios informes y artículos acerca de la purificación del biogás para la obtención de biometano. Entre las publicaciones científicas se pueden encontrar varios *reviews* como el que publicaron Abatzoglou N. et al. (2009) [1], en el que se centran en la eliminación de los contaminantes como el ácido sulfhídrico, el amoníaco y los siloxanos. También hay otros artículos que dan una visión más general desde la producción del biogás hasta su uso final, como el publicado por Weiland P. (2010) [2]. En un reciente artículo de Ryckebosch et al. (2011) [3], se describen y comparan las técnicas de limpieza y purificación del biogás, pero no se hace una comparación económica.

También se han publicado algunos informes al margen del área de la investigación científica en los que la evaluación y la comparación se centra en la legislación y en los aspectos económicos. Uno de los trabajos más completos es el que publicó el Instituto Fraunhofer Umsicht [4] en el año 2008. Sin embargo, en este informe no se profundiza en la comparación de las técnicas de purificación desde el punto de vista de la operación y no están incluidas las técnicas más novedosas como las membranas y la criogenia. Anteriormente, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) también publicó una revisión del estado de las técnicas de purificación de biogás donde se incluyeron otras tecnologías que todavía hoy no están comercialmente disponibles [5].

Debido al considerable aumento de la producción de biogás y de empresas que se dedican a la purificación del mismo, se está produciendo un gran desarrollo de estas tecnologías. Como consecuencia, las plantas que se han construido más recientemente son bastante diferentes a las que se pusieron en funcionamiento unos pocos años atrás, y es por tanto necesario la recopilación de información actualizada para realizar la comparación de las técnicas de purificación de biogás.

1.2. Composición química del biogás.

Los componentes principales del biogás son el metano (CH_4) y el dióxido de carbono (CO_2). Además el biogás está saturado en agua, por lo que la cantidad varía en función de la temperatura a la que se encuentra. Habitualmente también se encuentran otros compuestos químicos en concentraciones inferiores y algunos otros como trazas. Estos compuestos son: el ácido sulfhídrico (H_2S), otros compuestos con azufre, hidrógeno (H_2), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), amoníaco (NH_3), siloxanos, compuestos aromáticos, compuestos halogenados y otros compuestos volátiles [6].

El compuesto de interés es el CH_4 por su contenido energético, que es liberado durante su oxidación (habitualmente mediante combustión), y las demás especies químicas se dividen entre inertes (o diluyentes) y contaminantes. Los compuestos inertes, como el N_2 y el CO_2 , reducen el contenido energético por unidad de volumen de gas, reducen el rendimiento térmico de la combustión y aumentan los costes del transporte del biogás por unidad de energía. Por otro lado, los contaminantes son los compuestos perjudiciales desde los puntos de vista medioambiental y técnico, es decir, para el correcto funcionamiento y conservación de los equipos de uso final del biogás (tuberías de distribución, compresores, motores combustión interna, turbinas de gas, quemadores,...).

Tabla 1 – Composición típica del biogás en función de la procedencia [5-9].

COMPUESTO	PARÁMETRO	BIOGÁS DE VERTEDERO	BIOGÁS DE EDAR	BIOGÁS DE RESIDUOS ORGÁNICOS
Metano (CH_4)	% vol.	40 – 50	60 – 65	53 – 70
Dióxido de carbono (CO_2)	% vol.	30 – 40	35 – 40	30 – 45
Oxígeno (O_2)	% vol.	0 – 2	-	-
Nitrógeno (N_2)	% vol.	5 – 15	< 1	0,2
Hidrógeno (H_2)	% vol.	1 – 3	-	-
Ácido sulfhídrico (H_2S)	ppmv	20 – 300	10 – 1000	< 4000
Amoniaco (NH_3)	ppmv	5	-	100
Agua (H_2O)	-	saturado	saturado	saturado

ppmv: partes por millón en volumen, $\text{cm}^3 \text{ m}^{-3}$

La composición química del biogás varía en función de su origen (Tabla 1). La concentración de CH_4 generalmente está comprendida entre el 40 y el 70% en volumen y es más baja en el biogás de vertedero porque habitualmente hay N_2 y un poco de O_2 (<2%) procedentes del aire y las condiciones de la degradación no son las óptimas. Con los lodos de las depuradoras se obtienen en muchos casos biogases con concentraciones de CH_4 comprendidas entre el 60 y el 65%, mientras que con los residuos orgánicos la variabilidad es mayor (53-70%) debido a la gran diversidad de sustratos que se pueden utilizar y combinar (codigestión) para optimizar la producción de biogás con el ajuste de la relación C/N y de los nutrientes de las bacterias. Atendiendo a las diferencias entre los biogases, se observa que en el biogás producido en un digestor las concentraciones de N_2 y O_2 son mucho menores que en el biogás de vertedero, siempre que funcione correctamente y no entre aire al interior del digestor.

Respecto a los contaminantes, la concentración de H_2S y NH_3 en el biogás de vertedero es inferior a los biogases obtenidos en los digestores. En el caso del biogás obtenido de residuos orgánicos la concentración de H_2S puede llegar a superar el 1% en volumen (10000 ppmv) en algunos casos y la del NH_3 las 100 ppmv. El origen de estos compuestos es la degradación de las materias biológicas, especialmente aquellas cuyo contenido en proteínas son especialmente altos [6,8]. Los efectos de los contaminantes y las impurezas del biogás se encuentran explicados más ampliamente en el Anexo 2.

1.3. Aplicación del biogás.

El biogás es un excelente combustible para un gran número de aplicaciones y también se puede utilizar como materia prima para la producción de otros compuestos químicos. El biogás se puede utilizar en un principio en todas las aplicaciones que han sido desarrolladas para el gas natural, aunque para algunas de ellas antes se debe purificar. Los usos del biogás se pueden dividir en la producción de calor y vapor, la producción de electricidad, su uso como combustible en vehículos y la producción de compuestos químicos.

1.1.1. Producción de calor y vapor.

En los países en desarrollo, la producción de calor para cocinar es el uso más común del biogás producido en las plantas de pequeño tamaño. Los quemadores convencionales se pueden ajustar fácilmente para el uso de biogás modificando la relación combustible-aire.

También se puede quemar en las calderas tradicionales, habitualmente después de un proceso de desulfuración para reducir la concentración del H_2S .

1.1.2. Producción de electricidad.

Para la producción de electricidad o de electricidad y calor (cogeneración) se pueden utilizar diferentes tecnologías. La más utilizada es la combustión del biogás en motores de combustión interna, ya sea con motores de encendido provocado o con motores de encendido por compresión dual en los que se mezcla el biogás con diesel con los que se consiguen eficiencias eléctricas de hasta un 43% [10].

También se pueden utilizar turbinas de gas para potencias mayores a los 800 kW, y más recientemente también se están utilizando con buenos resultados las microturbinas con potencias comprendidas entre 25 y 100 kW. Las microturbinas tienen eficiencias similares a los motores de encendido provocado pequeños, en torno a un 26-29%, pero con menores emisiones y con unos costes de mantenimiento muy bajos [10].

Las pilas de combustible de alta temperatura también tienen un gran potencial para la producción eléctrica con biogás a pequeña escala en el futuro. La razón es la alta eficiencia que se alcanza en comparación con los motores de combustión interna y las turbinas de gas (ca. 50% de rto. eléctrico y >60% rto. cogeneración) [10,11]. Para el aprovechamiento del biogás en una pila de combustible es necesario un proceso previo de reformado con vapor de agua del metano, con el que se obtiene hidrógeno y monóxido de carbono. El reformado puede realizarse por separado o en el interior de la pila, obteniéndose mejores resultados de conversión en el interior.

Para todas estas tecnologías es necesario realizar una limpieza previa del biogás para eliminar el ácido sulfhídrico y los siloxanos para aumentar la vida útil de los equipos y que no se reduzca su rendimiento. En el caso de las pilas de combustible la eliminación del ácido sulfhídrico es muy importante porque envenena el catalizador que se utiliza para el reformado del metano.

1.1.3. Combustible para vehículos. Biometano.

Otras posibles aplicaciones del biogás es su uso como combustible en vehículos o su uso como sustituto del gas natural distribuyéndolo por la red de gas natural. Para ello el

biogás se purifica hasta alcanzar la calidad del gas natural de modo que se puede mezclar y usar indistintamente. De este modo se pueden utilizar las tecnologías existentes para el gas natural como los vehículos, los sistemas de cogeneración, las calderas domésticas o las calderas de las industrias sin necesidad de realizar modificaciones en los equipos. El uso como combustible para vehículos y la inyección a la red de gas natural han experimentado un gran desarrollo en los últimos 10-15 años especialmente en Suecia y Alemania respectivamente [12].

1.4. Potencial y uso actual del biogás.

El cálculo del potencial de producción de biogás se realiza clasificando los diferentes orígenes del mismo. Bajo el nombre de biogás se engloban los gases que se liberan en los vertederos y los que se obtienen mediante la digestión anaerobia de la materia orgánica en digestores contruidos para tal propósito. El biogás obtenido por digestión anaerobia se clasifica en función del origen de la materia orgánica en biogás agroindustrial, biogás obtenido de cultivos energéticos y biogás obtenido por la digestión de los lodos de las EDAR. El biogás que se obtiene en EDAR industriales se incluye en el biogás agroindustrial.

El biogás agroindustrial a su vez engloba la digestión de: los residuos ganaderos y agrícolas, los residuos de las industrias alimentarias y los residuos de las plantas de producción de biocombustibles entre otros. En el estudio del potencial de producción de biogás en España, publicado por el IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía) en 2011, se indica que el potencial disponible es de 1818,5 ktep, y más de tres cuartas partes de este potencial (1425,1 ktep) son del biogás agroindustrial [13]. Sin embargo, si se comparan estos datos con los de producción de biogás en España del año 2011, la producción de biogás agroindustrial no llegó a 90 ktep, frente a los 148 ktep de los gases de vertedero y los 15 ktep del biogás procedente de las EDAR (Tablas de potencial producción biogás de España y producción biogás en Europa en el Anexo 3).

1.5. Desarrollo del biometano.

Las primeras instalaciones de purificación de biogás se pusieron en funcionamiento en Estados Unidos en la década de 1980, donde purificaban el biogás de vertedero en instalaciones con gran capacidad de procesado. Sin embargo, no se construyeron muchas instalaciones y el mayor desarrollo del biometano desde la década de 1990 hasta ahora se ha producido en países de europeos. Actualmente fuera de Europa hay en funcionamiento plantas de purificación de biogás en Canadá, Japón, Corea del Sur y en Estados Unidos donde hay al menos 20 plantas en funcionamiento [14,15].

El estado actual del mercado del biometano varía mucho entre los países de la Unión Europea. Por un lado están países como Suecia, Países Bajos, Alemania, Austria y Suiza que tienen una dilatada experiencia en las tecnologías relacionadas con la inyección de biometano a la red de gas natural (Fig. 1). Entre los cinco países suman en torno a 200 plantas de producción de biometano, de las cuales más de dos tercios inyectan el biometano producido a la red de gas natural (Fig. 2). Pero si observamos la capacidad de procesado de las plantas que destinan la producción a la red vemos que representa el 80%. En un segundo grupo de países están Italia, Hungría, Eslovaquia, Croacia y Polonia que tienen buenas condiciones agro-económicas para la producción de biogás pero que todavía están en las primeras etapas del desarrollo de la industria del biogás [16].

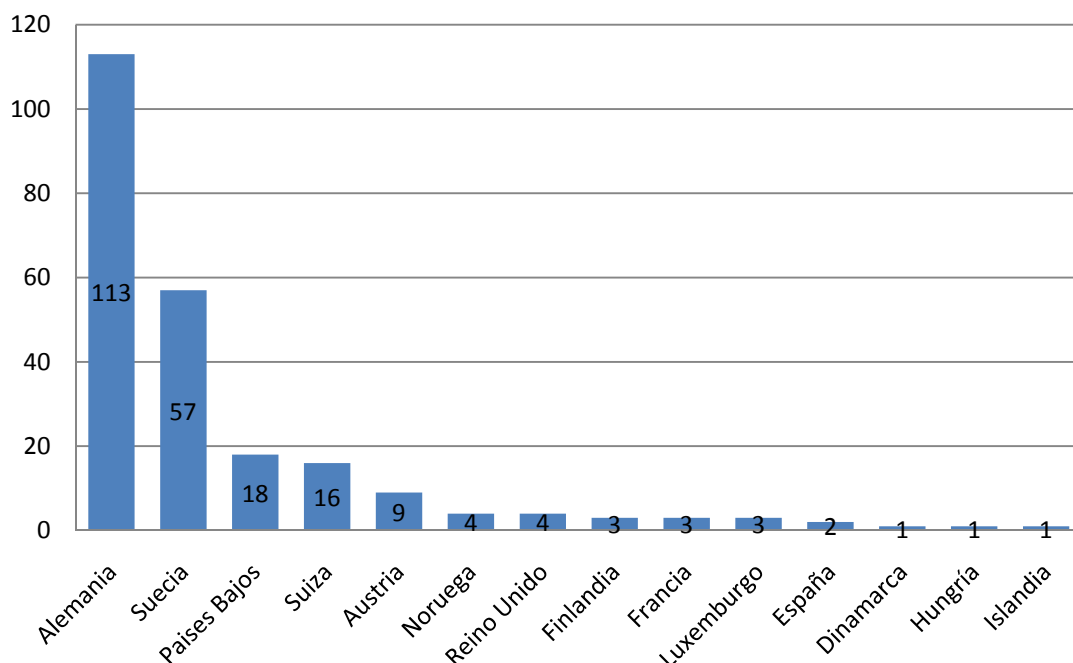


Figura 1. Plantas de purificación de biogás en funcionamiento en Europa (diciembre 2012).

Fuente: Elaboración propia (Datos, ver Anexo 8).

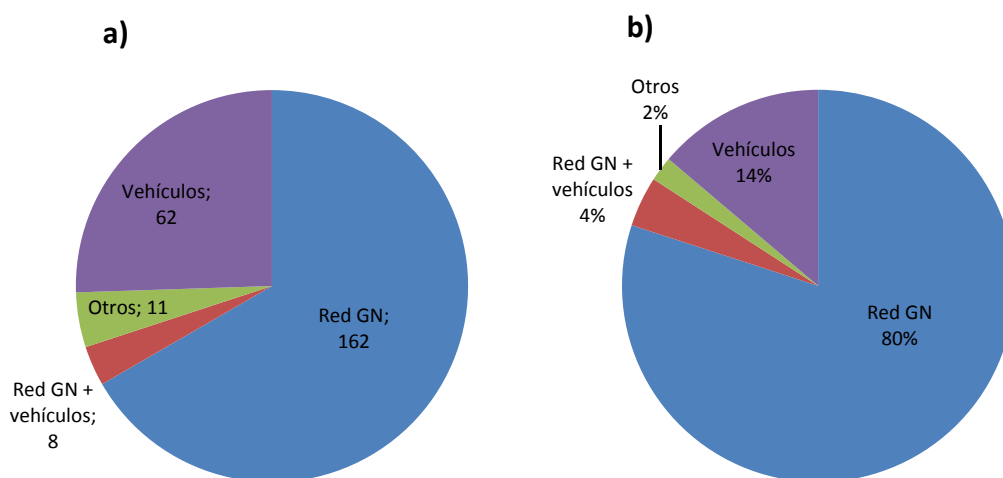


Figura 2. Plantas de purificación de biogás construidas en Europa (hasta diciembre 2012). a)

Clasificación según el uso del biometano (nº de instalaciones); b) Clasificación según la capacidad de procesamiento de biogás. (Otros: incluye desconocidos y plantas fuera de servicio).

Fuente: Elaboración propia (Datos, ver Anexo 8).

A finales del año 2012, en Europa había en funcionamiento en torno a 235 instalaciones de purificación de biogás para la obtención de biometano de acuerdo con la información obtenida tras la consulta de varias publicaciones de instituciones internacionales (International Energy Agency IEA), proyectos europeos (GreenGasgrids, Biogasmax) y páginas web de empresas del sector [4, 14, 15, 17-25]. Sin embargo, este valor puede

variar debido a que en Alemania está aumentando muy rápidamente el número de instalaciones, el último dato confirmado del que se tiene conocimiento es que en agosto del año 2012 había 92 plantas, 90 de las cuales inyectaban a la red y si se suman las que están en construcción y planificadas el número asciende a 189 [26].

En cuanto a las tecnologías de purificación más utilizadas destaca el uso de la absorción con agua, y luego le siguen la PSA y la absorción química (Fig. 3). También hay en funcionamiento instalaciones que utilizan tecnologías más novedosas para esta aplicación, aunque ya se utilizan para otros propósitos en la industria, como son la criogenia y las membranas. Otra opción es el uso dos tecnologías de purificación en serie, los casos que existen en Europa se sitúan en los Países Bajos (5), en Francia (2) y en Reino Unido (1). En todos estos casos se utilizan membranas, con la criogenia en los Países Bajos y membranas con la PSA en Francia y Reino Unido.

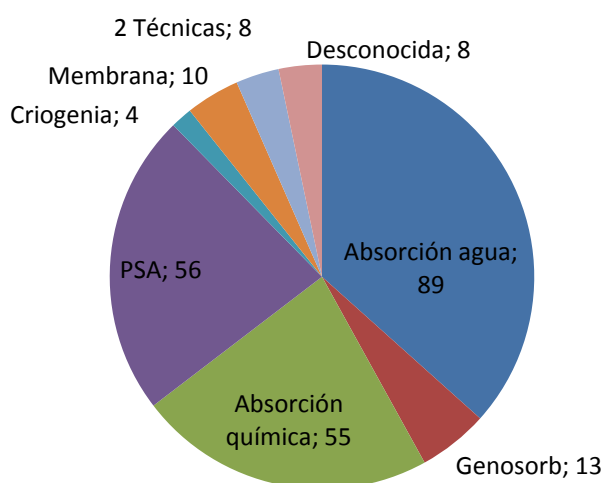


Figura 3. Plantas de purificación de biogás construidas en Europa (diciembre 2012).
Clasificación según la tecnología de purificación utilizada. Fuente: Elaboración propia (Datos, ver Anexo 8)

(Análisis del desarrollo del biometano más detallado, ver Anexo 4.)

2. Características exigibles al biogás.

En primer lugar es necesario realizar una caracterización química del biogás para conocer los compuestos y especies químicas que están presentes, para luego identificar aquellas que pudiesen dañar o reducir el rendimiento de los equipos. Por otro lado, los requerimientos de limpieza y pureza que debe tener el biogás dependen del uso final del mismo y de la tecnología que se vaya a utilizar para su aprovechamiento energético.

2.1. Necesidad de limpieza en función del uso final del biogás.

La necesidad de limpiar y purificar el biogás es evidente después de conocer los efectos que producen los diferentes contaminantes habitualmente presentes en el biogás (ver Anexo 2). Sin embargo, la limpieza supone un coste añadido por lo que se debe comparar entre el coste de mantenimiento o sustitución del equipo dañado y el coste que implica la limpieza del biogás. Además, no todas las tecnologías son igual de sensibles a estos compuestos por lo que la necesidad de limpieza y purificación del biogás variará de unas a otras. En la Tabla 2 se resumen las necesidades de purificación en función del uso que se le vaya a dar al biogás.

Tabla 2 – Grado de purificación necesaria según el uso final del biogás [7, 10].

APLICACIÓN	CO ₂	H ₂ S	H ₂ O	SILOXANOS
Calentador agua (caldera)	NO	<1000 ppm	NO	SI
Estufa/horno cocina	NO	SI	NO	SI
Motor estacionario	NO	<1000 ppm	Evitar condensación	SI
Turbinas de gas	NO	<1000 ppm	Evitar condensación	SI
Pilas de combustible	NO	< 0,1 ppm	NO	SI
Combustible vehículos	SI	SI	SI	SI
Inyección red gas natural	SI	SI	SI	SI

Los sistemas más simples como las calderas y los hornos de cocina son los menos exigentes en cuanto a la limpieza del biogás, y en muchas ocasiones no es necesario realizar un tratamiento de limpieza porque la concentración de H₂S es menor de 1000 ppm y el biogás de residuos orgánicos tiene concentraciones muy bajas de siloxanos. En el caso del biogás de vertedero y de lodos de EDAR si es necesaria la eliminación de los siloxanos en el caso de que se encuentren en concentraciones significativas.

Las tecnologías que se utilizan para la cogeneración tampoco son muy sensibles al H₂S aunque es aconsejable eliminarlo para aumentar la vida útil de los equipos. En cuanto al agua, se debe eliminar lo suficiente como para que no condense en el interior de los equipos. En el caso de las pilas de combustible sí es necesario eliminar el H₂S con técnicas que tengan una alta eficiencia para preservar del envenenamiento a los catalizadores de las reacciones de reformado del CH₄.

Finalmente, los usos que requieren mayor limpieza y luego una etapa de purificación con la que se elimina el CO₂, son el uso del biogás como combustible para vehículos y la inyección a la red de gas natural. En el caso de estos dos últimos usos del biogás existe una legislación y unas especificaciones técnicas específicas que sirven para garantizar que el biometano producido tiene las mismas propiedades que el gas natural y de este modo poder utilizarse indistintamente.

2.2. Legislación y especificaciones técnicas para la inyección del biogás en la red de gas natural.

A continuación, en este apartado se va a hacer un repaso de la legislación que afecta a la producción y uso del biogás en España y también a las directivas europeas que afectan al conjunto de la Unión Europea.

Las plantas de producción de biogás están sujetas a numerosas normativas, especialmente aquellas instalaciones que realizan la digestión anaerobia de las deyecciones ganaderas y otros residuos agroindustriales (Tabla 3). Por un lado está la legislación medioambiental que se centra en la gestión de los residuos y las emisiones. La Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados, tiene por objeto regular la gestión de los residuos, y surgió con la transposición de la Directiva 2008/98/CE de residuos que se centra en la prevención, la preparación para la reutilización, el reciclaje u otras formas de valorización como la valorización energética [27, 28].

Dentro de la legislación medioambiental también están la Orden MAM/304/2002 que incluye las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos, y el Real Decreto 1481/2001 por el que se regula la eliminación de residuos mediante el depósito en vertederos y que limita el depósito de residuos urbanos biodegradables. Otra norma europea a considerar es la Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales y que integra entre otras a la Directiva 2008/1/CE relativa a la prevención y control integrado de la contaminación (IPPC), que entrará en vigor en enero de 2014, haciendo necesaria la modificación de la Ley 16/2002 [13, 29-33].

La legislación energética a nivel europeo, que afecta entre otros al sector del biogás, se recoge en la Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, la cual establece objetivos mínimos vinculantes para el conjunto de la Unión Europea y para cada uno de los Estados miembros, y la necesidad de que cada Estado miembro elabore y notifique un Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) para el periodo 2011-2012 [34, 35].

Respecto a los diferentes usos del biogás, la producción de electricidad con biogás va a ver frenada su expansión en España tras la aprobación del Real Decreto Ley 1/2012 por el que se procede a la suspensión de los procedimientos de preasignación de retribución y a la supresión de los incentivos económicos para nuevas instalaciones de producción de energía eléctrica a partir de cogeneración, fuentes de energía renovables y residuos. Estos incentivos fueron creados y puestos en marcha a raíz de la publicación del Real Decreto 661/2007 por el que se regula la producción eléctrica en régimen especial. Mientras que para el caso del biometano, no ha llegado a haber ningún tipo de subsidio para su uso como combustible o para la inyección en la red [36, 37].

Tabla 3 – Resumen legislación relacionada con la producción y uso del biogás [13, 38].

ÁMBITO	UNIÓN EUROPEA	ESPAÑA
Medioambiental	Directiva 2008/98/CE (residuos) Directiva 2008/1/CE (prevención y control integrado de la contaminación) Directiva 2010/75/UE (emisiones industriales)	Ley 22/2011 (residuos y suelos contaminados) Ley 16/2002 (prevención y control integrado de la contaminación) RD 1481/2001 (regula el depósito de residuos urbanos biodegradables en vertederos) Orden MAM/304/2002 (operaciones de valorización y eliminación de residuos)
Sanitario	Reglamento 1069/2009 (normas sanitarias SANDACH y regula la digestión anaerobia)	RD 1528/2012 (regula condiciones de aplicación de normativa comunitaria en materia de SANDACH)
Energético	Directiva 2009/28/CE (fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables)	PANER 2011-2020 (Plan de Acción Nacional de Energías Renovables) RD 661/2007 (regula la producción eléctrica en régimen especial) RD-ley 1/2012 (supresión de los incentivos económicos para nuevas instalaciones de producción eléctrica a partir de cogeneración, fuentes de energía renovables y residuos) RD 949/2001 (regula el acceso de terceros a las instalaciones gasistas)

La inyección en la red de gas natural del biogás y otros gases procedentes de fuentes no convencionales no fue posible en España hasta hace poco más de un año cuando se publicó en el BOE la Resolución de 22 de septiembre de 2011 por la que se modificaba el protocolo de detalle PD-01 “Medición, Calidad y Odorización de Gas”, que ha vuelto a ser modificado más recientemente en la Resolución del 21 de diciembre de 2012. Dicho protocolo de detalle especifica los requerimientos de pureza que deben cumplir los gases para la inyección a la red, y está incluido en el Real Decreto 949/2001 en el que se regula el acceso de terceros a las instalaciones gasistas y se establece un sistema económico integrado del sector de gas natural [39-41].

Aunque todavía no está contemplado en la legislación de todos los países europeos, ya son varios los que tienen reguladas las especificaciones técnicas que debe tener el biometano para su inyección en la red o su uso como combustible en vehículos. En la Tabla 4 se han resumido algunos de los parámetros más importantes de la legislación de los países que ya la tienen. En el caso de Alemania y Francia tienen dos calidades distintas de gas ‘L’ (Low) y ‘H’ (High) en referencia al poder calorífico de estos gases.

Tabla 4 – Especificaciones técnicas para la inyección de gases a la red de gas natural [41-43].											
PROPIEDADES FÍSICAS	UNIDADES	ALEMANIA	AUSTRIA	ESPAÑA	FRANCIA	PAISES BAJOS	POLONIA	REINO UNIDO	REP. CHECA	SUECIA	SUIZA
Poder calorífico	MJ/m ³	30,2-47,2	38,52-46,08	36,94-47,74	34,20-37,80 (L) 38,52-46,08 (H)	31,6-38,7	18-34		33,84-42,48		38,16-47,16
Índice de Wobbe	MJ/m ³	37,8-46,8 (L) 46,1-56,5 (H)	47,88-56,52	48,25-57,81	43,24-47,02 (L) 49,10-56,52 (H)	43,46-44,41	23-45	47,2-51,4	45,72-52,92	43,9-47,3	47,88-56,52
Densidad relativa	-	0,55-0,75	0,55-0,65	0,555-0,7	0,555-0,7				0,56-0,7		
Punto de rocío (agua)	°C		< -8 (40 bar)	<2 (70 bar)	< -5	< -10 (8 bar)			< -10		< -8
COMPONENTES											
Metano (CH ₄)	% vol.			> 95					> 95	> 80	> 96
Dióxido de carbono (CO ₂)	% vol.	6	2	2,5	2,5	6			0,5	3	6
Monóxido de carbono (CO)	% vol.			2	2				0,5		0,5
Oxígeno (O ₂)	% vol.	3		0,01(*)	0,01	0,5		0,2		1	0,5
Nitrógeno (N ₂)	% vol.		5						2		
Hidrógeno (H ₂)	% vol.	5	4	5	6	12		0,1			4
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	mg/m ³	5	5	15 (H ₂ S + COS)	5 (H ₂ S + COS)	5	7		7		5
Azufre total (S)	mg/m ³	30	10	50	30	45	40		30	23	30
Mercaptanos	mg/m ³	6	6		6	10	16		5		5
Amoníaco (NH ₃)	mg/m ³		Técnic. libre	3	3	3			Técnic. libre	20	20
Siloxanos	mg/m ³		10	10		5			6		

(*) El contenido de O₂ puede ser hasta un 0,3% si se cumple simultáneamente: %CO₂ <2; Punto de rocío < -8°C; Volumen inyección <5000 m³/h

3. Técnicas de limpieza y purificación de gases, aplicación al biogás.

Existe una gran variedad de tecnologías suficientemente maduras, basadas en diferentes procesos fisicoquímicos, para la separación de gases en diferentes sectores industriales como el petroquímico o el tratamiento de los gases de combustión. Dichas tecnologías sirven para separar y eliminar unos compuestos químicos de otros. En el caso del tratamiento del biogás, estas técnicas se utilizan para eliminar los contaminantes y los compuestos inertes que reducen el poder calorífico.

Como ya se ha comentado anteriormente, para utilizar el biogás como combustible para la automoción o para inyectarlo a la red de gas natural es necesario realizar una limpieza y una purificación del mismo. La limpieza del biogás consiste en la eliminación de los componentes corrosivos, principalmente el H_2S , el agua y las partículas sólidas. La purificación, por su parte, consiste en la eliminación de los compuestos inertes como el CO_2 y el N_2 para aumentar el contenido relativo de CH_4 , y de este modo aumentar el poder calorífico del gas.

3.1. Eliminación del agua.

El biogás que se obtiene durante el proceso de la digestión anaerobia, al igual que el biogás de vertedero, está saturado en agua por lo que el contenido depende de la temperatura y la presión a la que se encuentra. Los métodos de eliminación de agua están basados habitualmente en la separación física por condensación o en métodos químicos como la absorción o la adsorción. Además algunos de estos métodos pueden eliminar impurezas sólidas al mismo tiempo.

Tabla 5 – Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del agua [3].

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Métodos de condensación Separadores de partículas Ciclones Trampas de humedad	Técnicas simples Eliminación de hidrocarburos superiores y aceites Se usa como pretratamiento antes de otras técnicas	A presión atmosférica el punto de rocío mínimo de 1°C Necesaria alta presión para conseguir Pto. Rocío -18°C
Adsorción Sílica gel Alúmina Carbón activo	Alta eliminación P. Rocío -10/-20°C Bajo coste de operación Regeneración es posible	Mayor coste de inversión Presión 6-10 bar Polvo y aceites deben eliminarse previamente
Absorción Glicol	Alta eliminación P. Rocío -5 /-15°C Eliminación de hidrocarburos superiores y aceites No tóxico ni peligroso	Mayor coste de inversión Alta presión y 200°C para regeneración Caudales altos para que sea rentable (>500m ³ /h)
Absorción Sales higroscópicas	Alta eficiencia de eliminación No tóxico ni peligroso	No se regenera

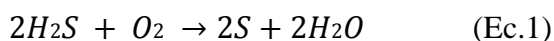
Los métodos de secado se pueden clasificar en métodos físicos y métodos químicos (Tabla 5). Los primeros son bastante sencillos y se basan en la condensación del agua por refrigeración del gas o en una compresión y una posterior expansión seguidas por una tecnología que permita la separación de las partículas condensadas como *demisters*, ciclones o trampas de humedad. Los métodos químicos se basan en la adsorción del agua sobre alúmina, zeolitas u otros materiales y en la absorción en diferentes glicoles o mediante el uso de sales higroscópicas [3]. En el caso de los métodos químicos habitualmente se realizan a presiones moderadas para aumentar la capacidad de retención.

3.2. Eliminación del ácido sulfhídrico.

El H₂S es de los primeros contaminantes que se eliminan del biogás debido a que es un compuesto muy corrosivo y a los daños que puede llegar a producir en las tuberías además de la reducción del rendimiento de las técnicas de eliminación de otros compuestos. Entre las diferentes técnicas y métodos que se utilizan se pueden diferenciar claramente dos grupos en función del momento en el que se realiza. Se puede eliminar o inhibir la formación de H₂S durante el proceso de digestión, o eliminarse después de la digestión anaerobia [8].

Eliminación de H₂S durante la digestión anaerobia.

Actualmente para la eliminación del H₂S en el digestor se utilizan dos técnicas, la dosificación de O₂ (o aire) y la adición de cloruros de hierro. La primera está basada en la oxidación biológica del H₂S por un grupo de microorganismos aerobios especializados obteniéndose azufre elemental que precipita al fondo del digestor de donde se elimina periódicamente (Ec.1).



La adición de los cloruros de hierro (FeCl₂, FeCl₃) se puede realizar directamente al digestor o al material a digerir en el momento de su introducción en el digestor. Estos reaccionan directamente con el H₂S formando sulfuro de hierro (FeS) y azufre elemental (S) que precipitan debido a su baja solubilidad en agua (Ec.2 y Ec.3).



Eliminación del H₂S después de la digestión anaerobia.

Existe una gran cantidad de técnicas diferentes para la eliminación del H₂S. Principalmente se basan en la adsorción y en la absorción, aunque también se utilizan otras como los filtros biológicos, que es similar al proceso descrito en el apartado anterior en la que es necesario la dosificación de O₂ (o aire) pero con la diferencia que en este caso se realiza en una columna fuera del digestor.

La adsorción química consiste en la adsorción seguida de una reacción química y se puede realizar sobre diferentes óxidos metálicos (Fe₂O₃, ZnO) o hidróxidos (Fe(OH)₃). Estos compuestos suelen estar en la superficie de un material de elevada superficie específica que sirve de soporte [5]. Otra opción es la adsorción sobre carbón activo aunque está limitado a corrientes con bajas concentraciones [44]. Sin embargo, es

posible mejorar las propiedades superficiales impregnándolo con NaHCO_3 , CaCO_3 , NaOH , KOH , KI , K_2CO_3 , KMnO_4 , ZnO o H_2SO_4 que actúan como catalizadores de la reacción de oxidación del H_2S (Ec.1) [1,5].

Las técnicas que se basan en la absorción física utilizan agua o disolventes orgánicos capaces de disolver el H_2S . La adición de determinados compuestos químicos (NaOH , FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$) al agua puede suponer el aumento de la capacidad y eficacia de eliminación, en este caso se produce una absorción química en la que se forman sales poco solubles que precipitan [3].

En la Tabla 6 se resumen las principales ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de H_2S citadas, que se describen más detalladamente en el Anexo 6.

Tabla 6 – Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del ácido sulfhídrico [1, 3, 5, 8, 10, 44-46].

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Dosificación de aire/O_2 (en el digestor anaerobio)	Bajos costes inversión y operación Bajo consumo electricidad y calor No requiere reactivos químicos ni equipamiento extra. Operación y mantenimiento simple	Concentración de H_2S todavía alta (50-300 ppmv) El O_2/N_2 en el biogás supone más difícil purificación o la necesidad de limpieza adicional Peligro mezcla explosiva por sobredosificación de aire
Adición de $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ (en el digestor anaerobio)	Baja inversión: tanque y bomba Bajo consumo electricidad y calor Operación y mantenimiento simple No adición de aire al biogás Eficaz biogás alta concentración H_2S	Baja eficiencia (100-150 ppmv) Operación costosa (sales hierro) Cambios de pH y temperatura no son buenos para la digestión Dosificación correcta es difícil
Adsorción con reacción química Fe_2O_3 $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Alta eficiencia de eliminación >99% También elimina los mercaptanos Bajo coste inversión Técnica simple	Sensible al agua Operación costosa (óxidos Fe) Regeneración exotérmica con O_2 (peligro ignición soportes) Reducción área tras cada ciclo Liberación compuestos tóxicos
Adsorción en carbón activo (impregnado)	Alta eficiencia: $\text{H}_2\text{S} < 3$ ppmv Alta velocidad de purificación Operación a bajas temperaturas Técnica compacta Alta capacidad de retención	Inversión y operación costosas Se producen pérdidas de CH_4 H_2O y O_2 para eliminación H_2S Regeneración a 450°C o recambio del adsorbente
Filtros biológicos	Alta eficiencia de eliminación >97% Bajo coste operación No requiere reactivos químicos	Requiere limpieza extra para cumplir requisitos inyección El O_2/N_2 en el biogás supone más difícil purificación o la necesidad de limpieza adicional
Absorción con agua	Alta pureza: $\text{H}_2\text{S} < 15$ ppmv Operación barata si hay agua disponible (no se regenera) También se elimina CO_2	Operación costosa (alta presión y baja temperatura) Técnica compleja Posibles atascos en la columna

Absorción química NaOH FeCl₃	Bajo consumo electricidad Bajas pérdidas de CH ₄ Menor tamaño y bombeo (comparado con absorción con agua)	Inversión y operación costosas Técnica más difícil (comparado con absorción con agua) Reactivos no regenerables
Absorción química Fe(OH)₃ Fe-EDTA	Alta eficiencia eliminación: 95-100% Bajo coste operación Regeneración posible Bajas pérdidas de CH ₄	Técnica compleja Regeneración con O ₂ El O ₂ /N ₂ en el biogás supone más difícil purificación o la necesidad de limpieza adicional
Membranas Gas-Líquido (NaOH)	Alta eficiencia de eliminación >98% También se elimina CO ₂	Operación y mantenimiento costosos Técnica compleja

3.3. Eliminación de los siloxanos.

En la actualidad las técnicas disponibles comercialmente para la eliminación de los siloxanos se basan en la adsorción, la absorción y la criogenia. Para la adsorción se puede utilizar carbón activo aunque no se puede regenerar completamente y lo habitual suele ser sustituirlo. Otras opciones son el uso de alúmina o de sílica gel, este último material tiene mayor capacidad de adsorción que el carbón activo y además puede regenerarse a unos 250°C aunque también es sensible a la humedad (Tabla 7) [3].

Los métodos basados en la absorción química requieren el uso de ácidos fuertes (H₂SO₄ o HNO₃) a temperaturas moderadas y la absorción física se realiza con agua y otros disolventes orgánicos aunque en el caso del agua no se consiguen altas eficiencias de eliminación [47]. La criogenia es la técnica más efectiva para la eliminación de los siloxanos aunque para conseguir eficiencias superiores al 99% es necesario enfriar el biogás hasta -70°C [3] (descripción más detallada ver Anexo 6).

Tabla 7 – Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de los siloxanos [1, 3, 47].

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Adsorción en carbón activo	Alta eficiencia de eliminación (95%) Regeneración posible	Regeneración a 250°C y no es completa Requiere elevada presión para aumentar capacidad adsorción Humedad disminuye eficiencia
Adsorción en sílica gel	Alta eficiencia de eliminación <95% Alta capacidad de adsorción (50% más que con carbón activo) Regeneración posible (95% a 250°C)	Requiere elevada presión para aumentar capacidad adsorción Humedad disminuye eficiencia
Absorción con agua	Técnica usada para otros contaminantes (H ₂ S, CO ₂)	Baja eficiencia
Absorción disolventes org.	Alta eficiencia de eliminación >97%	No eliminan todos los siloxanos
Absorción química en ácidos fuertes	Alta eficiencia de eliminación <95%	Corrosión Reactivos peligrosos Temperaturas moderadas (60°C)

Absorción química en bases fuertes	-	Corrosión Precipitación de CO_3^{2-}
Criogenia	Alta eficiencia de eliminación: >99% a -70°C Eliminación de varios compuestos	Inversión y operación muy costosos Alta presión y baja temperatura
Membranas (PDMS)	Eficiencia >80% Eliminación de la humedad	Inversión y operación costosos Requiere presiones moderadas
Biológicos	-	Baja eficiencia y solamente en determinados compuestos Elevado tiempo de residencia Equipos grandes

3.4. Eliminación del dióxido de carbono.

La etapa de eliminación del CO_2 se realiza solamente cuando el objetivo es la obtención de biometano. Además es la etapa más importante en cuanto a los costes de inversión y operación se refiere de todas las etapas de limpieza y purificación del biogás. Por este motivo el resto de sistemas y equipos de eliminación de los otros contaminantes se escogen en función de la técnica escogida para la eliminación del CO_2 .

Como se ha visto existen diversas opciones disponibles comercialmente, entre las que destacan la PSA, la absorción con agua y la absorción química con aminas. Sin embargo, no son las únicas que se están utilizando a escala industrial para la purificación del biogás, también hay otras como la absorción física con Genosorb®, el uso de diferentes tipos de membranas, la criogenia y procesos que combinan dos técnicas de purificación.

3.4.1. Absorción con agua.

La técnica de la absorción para la purificación del biogás se basa en que el CO_2 tiene mayor solubilidad que el CH_4 en los líquidos utilizados como absorbentes. La operación se realiza en una torre de lavado rellena de un material inerte de alta superficie específica para aumentar el área de contacto gas-líquido. El gas se introduce por la parte inferior de la torre de lavado y el líquido por la superior consiguiendo un flujo a contracorriente. Conforme el biogás asciende por la torre de lavado disminuye la concentración de CO_2 , aumentando la del CH_4 .

Durante la absorción del CO_2 también se absorbe el H_2S , el NH_3 y en menor medida el CH_4 . La solubilidad del CO_2 en agua aumenta al aumentar la presión y al disminuir la temperatura, mientras que la del CH_4 apenas varía (Fig.4). A baja temperatura la capacidad de absorción del agua es mayor pero los costes asociados al enfriamiento del agua también son mayores por lo que es necesario evaluar cada caso concreto puesto que se tiene que llegar a un compromiso desde el punto de vista económico entre la temperatura, la presión, la cantidad de agua recirculada y su velocidad [48].

Puesto que el CH_4 es parcialmente soluble en el agua presurizada es necesario recuperarlo. Para ello se despresuriza el agua parcialmente en un tanque flash (hasta 2-4 bar), y la mezcla rica en CH_4 que se desorbe se recircula a la torre de lavado [49]. Llegados a este punto se puede optar por la regeneración del agua desorbiendo el CO_2 disuelto en ella o utilizar agua fresca.

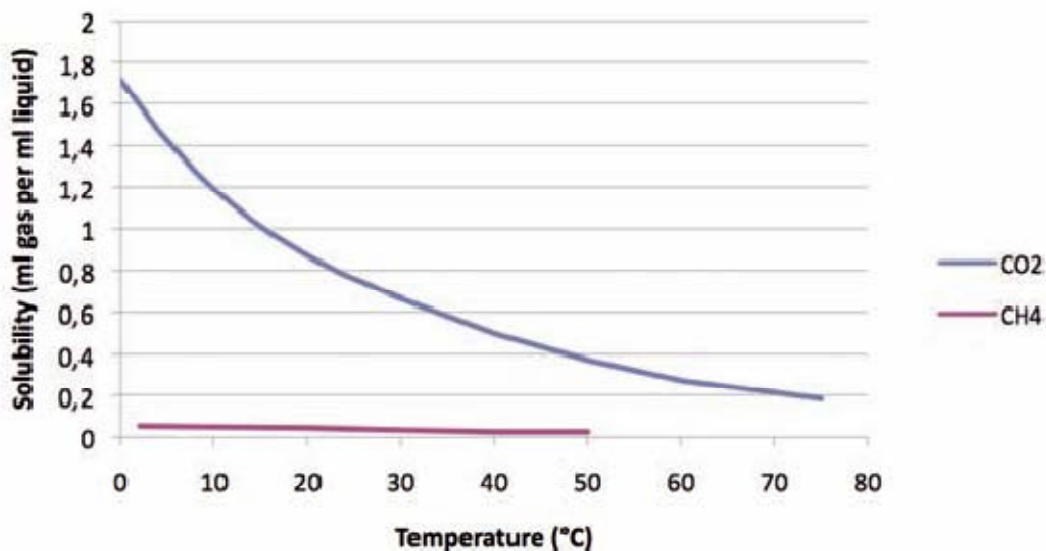


Figura 4. Solubilidad del CO₂ y el CH₄ en agua en función de la temperatura [5].

La regeneración se realiza en una torre de desorción similar a la de absorción que también tiene en su interior un relleno de elevada superficie específica para aumentar el área de contacto gas-líquido. El agua se pone en contacto con un flujo a contracorriente de aire, vapor o un gas inerte para favorecer la desorción.

3.4.2. Absorción con polietilenglicol.

En lugar de agua se puede utilizar un disolvente orgánico como el polietilenglicol para la absorción del CO₂. En este disolvente, al igual que ocurría con el agua, el CO₂ y el H₂S son más solubles que el CH₄. En cuanto al proceso, se realiza igual que en el lavado con agua con regeneración.

La diferencia principal es que el polietilenglicol tiene mayor capacidad de absorción que el agua. Por tanto, los equipos necesarios serán más pequeños y se reducirá el consumo energético de las bombas para un mismo caudal de biogás [10]. En el proceso también se absorbe la humedad, el NH₃ y los hidrocarburos halogenados.

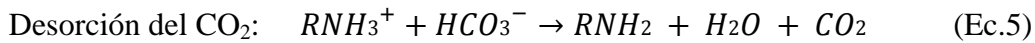
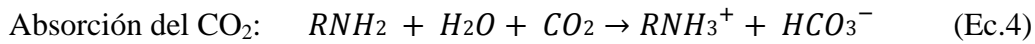
La gran solubilidad que tienen el agua y el H₂S en el polietilenglicol tiene el lado bueno que los elimina casi totalmente del biogás, pero el inconveniente es que esto se traduce en un mayor consumo energético para conseguir desorberlos. Para regenerar el polietilenglicol son necesarias temperaturas del orden de los 50-80°C, por tanto, es preferible eliminar estos compuestos antes del proceso de absorción para reducir los costes derivados de la regeneración [10]. El CO₂ se desorbe con mayor facilidad.

Selexol® (UOP LLC) y Genosorb® 1753 (Clariant) son los nombres con los que se comercializa este absorbente, aunque su composición química no es completamente polietilenglicol, sino que también incluye otros compuestos químicos como el dimetil éter [48, 49].

3.4.3. Absorción química con aminoalcoholes.

La absorción química se puede realizar con distintas disoluciones de aminoalcoholes como la monoetanolamina (MEA), la dimetiletanolamina (DMEA), la dietanolamina

(DEA) o la diglicolamina (DGA) entre otras para la eliminación del CO_2 . Las reacciones que se producen durante la absorción y la desorción del CO_2 son:



Estos aminoalcoholes no solo tienen una gran selectividad hacia la absorción del CO_2 , sino que pueden disolver cantidades significativamente mayores por unidad de volumen en comparación con el agua, además algunos también absorben el H_2S . Además, la absorción con aminas también es efectiva a presiones inferiores si lo comparamos con el agua o con el polietilenglicol lo que se traduce en un menor consumo energético de bombeo y compresión. Sin embargo, la regeneración requiere elevadas temperaturas ($100 - 160^\circ\text{C}$) [4]. Además es recomendable la eliminación de la humedad y el H_2S en una etapa previa.

3.4.4. Adsorción (PSA).

Cuando se opta por la técnica de la adsorción para la eliminación del CO_2 se realiza con la tecnología PSA (Pressure Swing Adsorption), que consiste en alternar la adsorción a presiones moderadas con la desorción a presión atmosférica o con vacío (VSA, Vacuum Swing Adsorption).

El equipo necesario está compuesto por una o varias columnas de adsorción dependiendo de si se quiere funcionar en discontinuo o en continuo. Las columnas se rellenan con un tamiz molecular con gran capacidad y selectividad de adsorción hacia el CO_2 . Los materiales adsorbentes que se utilizan habitualmente son el carbón activo, el silica gel, la alúmina o zeolitas. Estos materiales se caracterizan por tener una alta superficie específica.

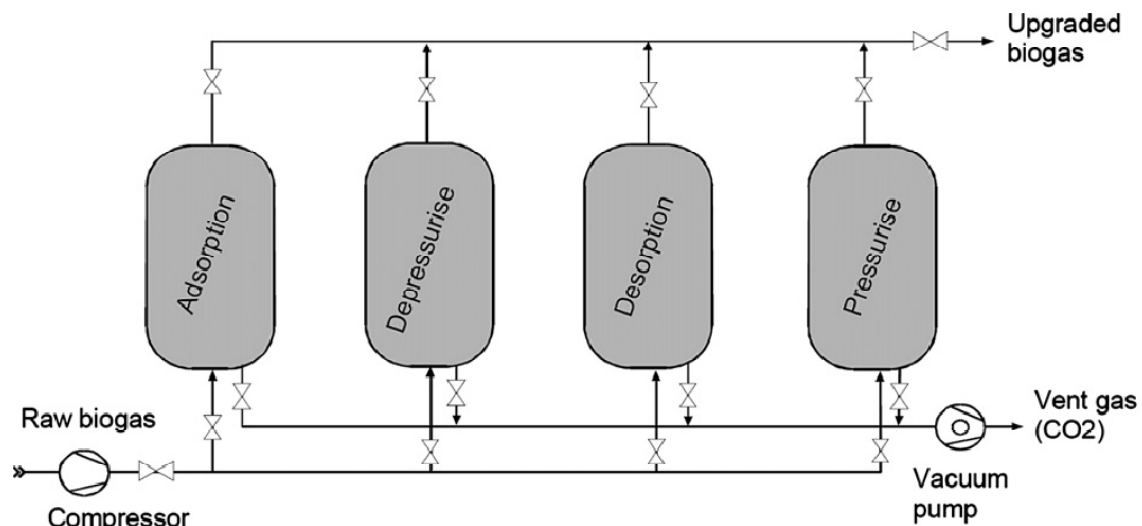


Figura 5. Esquema proceso VSA [3].

Con la PSA se consigue adsorber el CO_2 , el O_2 y el N_2 . El adsorbente requiere un biogás sin humedad porque puede condensar en el sólido y reducir la superficie efectiva por lo que se elimina en una etapa previa. Los adsorbentes también adsorben el H_2S y los

siloxanos, pero lo hacen de forma irreversible por lo que también es necesario eliminarlos en una etapa previa. Habitualmente se realiza en una columna adicional de adsorción en carbón activo y cuando este se satura se sustituye el adsorbente [10].

Para realizar el proceso en continuo y así reducir el consumo energético de compresión se necesitan normalmente tres o cuatro columnas de modo que cada una se encuentre en una de las cuatro fases del proceso: adsorción, despresurización, desorción y presurización (Fig.5).

La adsorción del CO_2 es exotérmica, aspecto que debe tenerse en cuenta puesto que al aumentar la temperatura se reduce la capacidad de adsorción [50]. Por este motivo el biogás debe enfriarse antes de su entrada en la unidad de PSA. La desorción de los gases adsorbidos tiene lugar en dos etapas, primero durante la descompresión se libera una mezcla de gases con una concentración significativa de CH_4 por lo que se recircula al comienzo de la unidad de PSA y en la segunda etapa donde se reduce más la presión se desorbe principalmente el CO_2 con pequeñas concentraciones de CH_4 .

3.4.5. Membranas.

En la separación con membranas se puede distinguir entre dos técnicas. Por un lado está la separación seca, o gas-gas, que se realiza a alta presión y se tienen gases a ambos lados de la membrana, y la otra técnica es la separación húmeda, o gas-líquido, que se realiza a presiones más bajas donde se tiene en un lado de la membrana la mezcla gaseosa a separar y en el otro un líquido absorbente. Este último tipo son membranas microporosas hidrófobas que se han desarrollado recientemente. Las moléculas gaseosas difunden por la membrana y son absorbidas por el líquido que circula a contracorriente, formado por una disolución de aminoalcoholes similar a la utilizada en la absorción química de CO_2 descrita anteriormente u otras disoluciones con gran capacidad de absorción [3,8].

Las membranas que se utilizan para la separación de gases se pueden clasificar según el material del que están hechas entre poliméricas, inorgánicas y mixtas (o híbridas). Las membranas para separar mezclas de CH_4/CO_2 disponibles comercialmente son poliméricas debido a que son más fáciles de fabricar. Las membranas inorgánicas son más resistentes y muestran buenos rendimientos a escala de laboratorio, porque pueden operar a mayores presiones, pero su fabricación es muy cara y no pueden competir con las poliméricas [51]. Existen membranas de varios polímeros diferentes pero los más utilizados para la separación de mezclas CH_4/CO_2 son el acetato de celulosa (CA), las poliimidas (PI), las polisulfonas (PSF) y los perfluoropolímeros [51,52].

En cuanto a la configuración de las membranas existen instalaciones con una sola pero es más habitual usar dos membranas en serie y con recirculación de las corrientes que permean a través de las membranas porque la concentración de CH_4 puede llegar a ser relativamente moderada (hasta un 15%) [53]. Sin embargo, esto no tiene porque ser un problema si existe una demanda de calor próxima, como por ejemplo el mantenimiento de la temperatura del digestor, porque se puede quemar mezclado con biogás sin purificar en un sistema de cogeneración [8].

3.4.6. Criogenia.

La separación por criogenia se basa en que los diferentes compuestos químicos tienen distintos puntos de ebullición. La temperatura de ebullición del CH_4 es de -160°C a

presión atmosférica y la del CO₂ es de -78°C. Esto significa que se puede separar el dióxido de carbono del metano en forma de líquido enfriando la mezcla gaseosa a alta presión. Además, si se sigue enfriando y se condensa el metano se consigue separar del nitrógeno, que tiene un punto de ebullición aún menor. Por este motivo, esta técnica puede ser interesante para la purificación del biogás de vertedero que puede tener concentraciones de nitrógeno relativamente grandes. El enfriamiento se realiza en varias etapas y estas varían en función de la composición de partida (ciclo Brayton inverso). Otro aspecto interesante de la separación criogénica es que se obtiene CO₂ líquido de alta pureza que puede venderse [10]. Al igual que ocurre en otras técnicas de purificación, es recomendable eliminar el agua y el H₂S antes para evitar la congelación y otros problemas de operación.

En la Tabla 8 se resumen las ventajas y desventajas de las técnicas descritas, para una descripción más detallada de los procesos y nuevas técnicas ver Anexo 6.

Tabla 8 – Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de CO₂ [3, 5, 8, 10, 22, 45, 48-51, 53-57].

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Absorción con agua	Alta pureza (>97% CH ₄) Eliminación del H ₂ S (si <300 ppmv) Tecnología madura Operación sencilla No requiere reactivos químicos Capacidad ajustable con P y T ^a Regeneración posible Bajas pérdidas de CH ₄ (<2%) Tolerante impurezas	Consumo de gran cantidad de agua Requiere agua de calidad Atascos por crecimiento de bacterias en la columna Posible formación de espumas Poco flexible frente a la variación en la composición del biogás
Absorción física (con polietilenglicol) Selexol® Genosorb®	Alta pureza (>97% CH ₄) Eliminación compuestos orgánicos con azufre, H ₂ S, NH ₃ , HCN y H ₂ O Regeneración posible Bajas pérdidas de CH ₄	Inversión y operación costosos Solvente es caro Operación compleja Regeneración incompleta (consumo de mucha energía desorción H ₂ S) Requiere eliminación previa del H ₂ S y del H ₂ O
Absorción química (con aminas) MEA DMEA DEA DGA	Alta pureza (>99% CH ₄) Operación barata (P. atm con MEA) Regeneración posible Muy bajas pérdidas de CH ₄ (<0,1%) Bajo consumo eléctrico Mayor capacidad absorción por unidad de vol. (vs. agua). Equipos más pequeños Eliminación de H ₂ S casi completa	Inversión costosa Corrosión Regeneración requiere calor Envenenamiento por O ₂ y otros compuestos químicos Requiere eliminación previa H ₂ S Posible formación de espumas Precipitación de sales Solventes desechados requieren tratamiento

PSA/VSA Carbón activo Zeolitas	Alta pureza (95-98% CH ₄) Eliminación del H ₂ S, N ₂ y O ₂ Bajo consumo energético (alta presión, pero regenerativa) Técnica compacta Apta para pequeñas capacidades Tolerante a impurezas	Inversión y operación costosos Necesario un complejo sistema de control del proceso Requiere eliminación previa H ₂ S Pérdidas de CH ₄
Membranas Acetato de celulosa Poliimidas Perfluoropolímeros	Técnica simple y compacta Puesta en marcha rápida Bajo consumo energético El biometano está presurizado (con otras técnicas se debe comprimir después para inyectarlo a la red)	Requiere eliminación previa H ₂ S Pérdida eficiencia por plastificación Eficiencias inferiores a otras técnicas (<90%) (varias membranas y recirculación para alta pureza)
Criogenia	Alta pureza (90-99% CH ₄) Se obtiene CO ₂ de alta pureza No requiere reactivos químicos Bajo sobrecoste para obtener biometano líquido Mejor técnica para producir biometano líquido	Inversión y operación muy costosos Necesarios muchos equipos (compresores, turbinas, intercambiadores de calor)

4. Comparación técnica y económica de las técnicas de limpieza y purificación.

En esta sección se va a llevar a cabo la comparación de las técnicas de limpieza y purificación que han sido descritas en el capítulo anterior. En la tabla resumen de las técnicas de purificación se han recogido las principales características (ventajas e inconvenientes) de los métodos descritos, y a continuación, se van a comparar los métodos entre sí desde diversos puntos de vista. El objetivo es averiguar cuáles son las técnicas más apropiadas en función de diferentes parámetros como la capacidad de procesado, los contaminantes presentes en el biogás a purificar, o el coste de la purificación.

La secuencia de técnicas y equipos a utilizar para la depuración del biogás y la obtención de biometano ya está establecida y optimizada. Aunque es obvio que dicha secuencia puede variar ligeramente en función de la composición del biogás y otros factores. En la Fig.6 se resumen de forma general el orden habitual de las etapas (desulfuración, secado, compresión, refrigeración y eliminación del CO₂) en función del método de eliminación de CO₂ seleccionado.

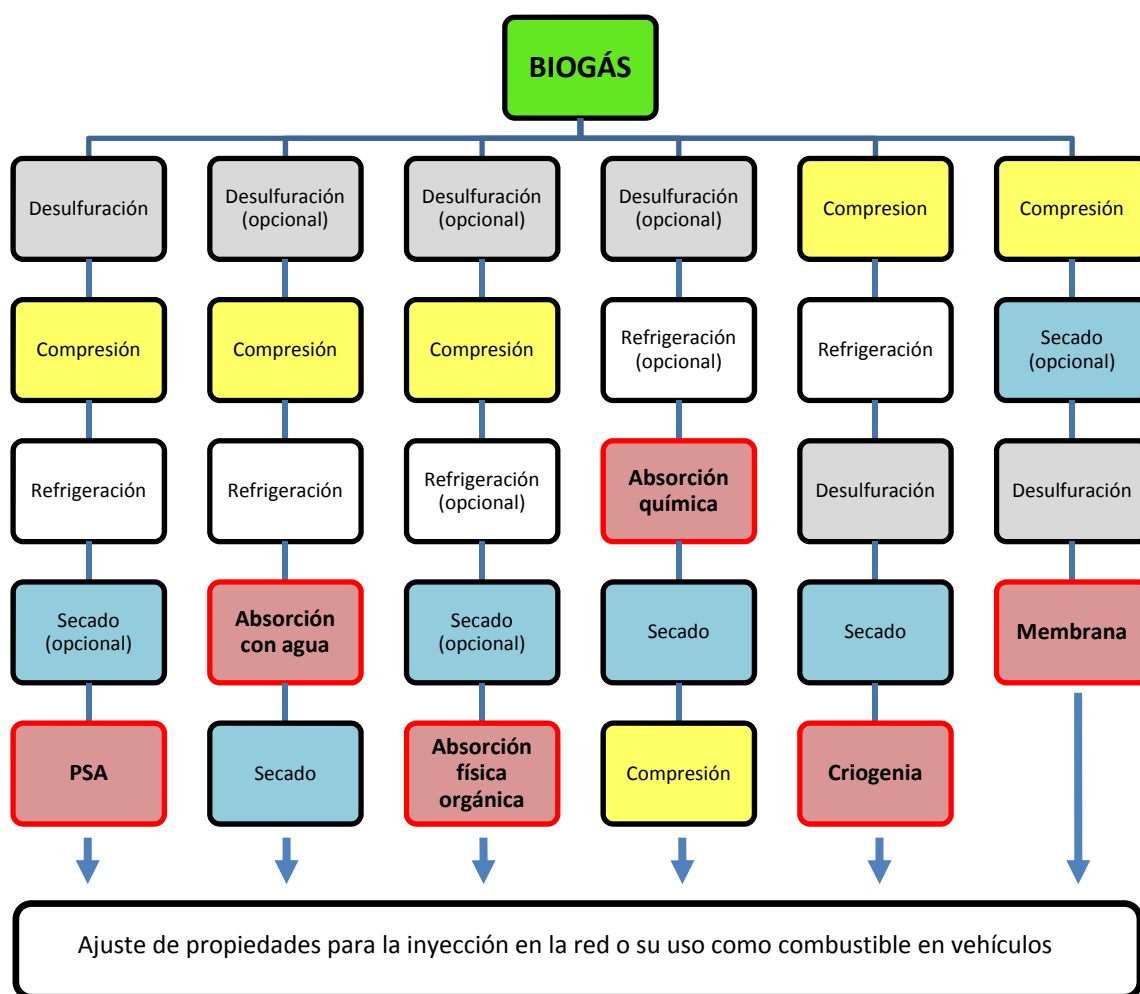


Figura 6. Esquema de los procesos de purificación. Fuente: Elaboración propia.

4.1. Comparación de las técnicas de limpieza.

4.1.1. Comparación de las técnicas de eliminación del agua.

Los métodos de secado se pueden dividir en 4 grupos. Lo que tienen en común todos ellos es que a mayor presión de operación, mayor secado se consigue. Las técnicas basadas en la condensación son las más simples y es por eso que son las más baratas. Estos métodos son ampliamente utilizados y para muchos usos del biogás es suficiente, aunque para ajustar la humedad a las especificaciones de inyección en la red de gas natural es necesaria otra técnica que elimine la humedad posteriormente. La absorción en sales higroscópicas también es un método simple y se puede realizar a presión atmosférica pero no se consiguen resultados tan buenos y la reposición de la sal supone un coste a tener en cuenta. Sin embargo, puede ser suficiente si la técnica de purificación también es capaz de eliminar el agua. Pero cuando los caudales a tratar son grandes, las técnicas que pueden regenerar el adsorbente para múltiples ciclos ganan interés. Tanto en la adsorción sobre sílica gel o carbón activo como en la absorción en glicol, se puede regenerar el material secante y además se consiguen buenas eficiencias. Si comparamos ambas técnicas entre sí, la absorción con glicol supone un mayor coste debido a la mayor demanda energética para la desorción del agua (Tabla 9).

Tabla 9 – Comparación de las técnicas de eliminación de humedad [3, 46].

MÉTODO	PRESIÓN DE OPERACIÓN (bar)	REGENERA-CIÓN POSIBLE	COSTE TÉCNICA	PUNTO DE ROCÍO (°C a P. atm.)
Condensación (Separadores de partículas, ciclones, trampas de humedad)	Variable en función del secado deseado	-	Bajo	0,5 (P. atm.) Hasta -18
Adsorción (sílica gel, alúmina, carbón activo)	6 – 10	SI	Bajo (operación) Alto (inversión)	-10 / -20
Absorción (glicol)	P>Atmosférica	SI (200°C)	Medio (operación) Alto (inversión)	-5 / -15
Absorción (sales higroscópicas)	Atmosférica	NO	Medio	10 – 15° C por debajo de la Tª ambiente

4.1.2. Comparación de las técnicas de eliminación de H₂S.

En primer lugar, se debe partir de la premisa de que para seleccionar la técnica apropiada de eliminación del H₂S, antes se debe haber escogido el método de eliminación del CO₂ que se va a utilizar [3].

Se pueden utilizar bastantes métodos diferentes para la eliminación del H₂S, y estos los podemos clasificar según varios criterios en función de si se realiza en el digestor o fuera, si supone la adición de O₂ al biogás, si es una técnica específica para el H₂S o también elimina otros compuestos químicos, si es posible la regeneración de los reactivos y adsorbentes utilizados, o si se consigue que la concentración del H₂S en el biometano se ajuste a las especificaciones técnicas de la red de gas natural (Tabla 10).

Las técnicas que inhiben la formación del H₂S en el interior del digestor tienen la ventaja de no necesitar grandes equipos aunque la correcta dosificación de los cloruros

férricos es difícil y lleva asociado el coste del reactivo que se consume. Además, con estas técnicas no se consiguen altas eficiencias de eliminación aunque si son útiles cuando se tienen concentraciones muy altas de H_2S si luego se utiliza una técnica de purificación que lo puede eliminar.

La presencia de O_2 en el biogás es un factor clave desde el punto de vista de la compatibilidad del método de eliminación del H_2S con la técnica de eliminación del CO_2 porque se debe eliminar el O_2 y el N_2 para la inyección del biometano. Por tanto, cuando se quiere obtener biometano solamente es aconsejable el uso de las técnicas que implican la adición de O_2 (adsorción en carbón activo impregnado, adsorción con reacción química si se realiza la regeneración y absorción química con compuestos de Fe) cuando se vaya a utilizar la PSA, la criogenia o una membrana capaz de separar el O_2 y el N_2 del CH_4 . Sin embargo, para otros usos del biogás la presencia de bajos porcentajes de O_2 y N_2 no supone un problema por lo que se pueden utilizar.

Tabla 10 – Comparación de las técnicas de eliminación de H_2S [1, 3, 44, 46].

MÉTODO	ADICIÓN DE O_2	REGENERA-CIÓN POSIBLE	COSTE DE LA TÉCNICA	ESPECIFICA-CIONES RED GN (ppm)
Dosificación de aire/ O_2 (en el digestor anaerobio)	SI	-	Bajo	NO (50 – 300)
Adición de $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ (en el digestor anaerobio)	NO	NO	Medio	NO (100 – 150)
Adsorción con reacción química Fe_2O_3 $\text{Fe}(\text{OH})_3$	SI (regeneración)	SI	Bajo (inversión) Alto (operación)	SI (<1)
Adsorción en carbón activo (impregnado)	SI	SI	Alto	SI (<3)
Filtros biológicos	SI	-	Bajo	NO (<100)
Absorción con agua	NO	SI	Medio	NO (<15)
Absorción química NaOH FeCl_3	NO	NO	Alto	SI
Absorción química $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Fe-EDTA	SI (regeneración)	SI	Medio(inversión) Bajo (operación)	SI
Membranas Gas-Líquido (disol. NaOH)	NO	-	Alto	NO (<250)

Las técnicas que se han descrito y se están comparando son todas específicas para la eliminación del H_2S a excepción de la absorción con agua y el uso de membranas

húmedas con una disolución de NaOH, como se verá más adelante también hay otras técnicas de purificación que pueden eliminar el H_2S .

Finalmente si comparamos los costes de los métodos biológicos (dosificación de aire en el digestor y filtros biológicos), tiene sentido que se esté extendiendo su uso frente a la adición de cloruros de hierro en el digestor para la limpieza del biogás cuando este se destina a la producción de electricidad mediante la combustión por su bajo coste y porque no consume reactivos químicos. En cuanto a las técnicas de absorción y adsorción, que tienen mayor eficiencia, los costes son mayores debido a los equipos necesarios y al consumo de reactivos. La regeneración en las técnicas que es posible realizarse también supone un coste añadido, lo que lleva a que en algunos casos de instalaciones pequeñas se opte por cambiar el adsorbente en lugar de regenerarlo con lo que se consigue simplificar el proceso y reducir la inversión necesaria. Las técnicas de adsorción son apropiadas para instalaciones de pequeño tamaño como granjas o vertederos pequeños, y se disponen tras una etapa de secado puesto que la humedad puede condensar sobre el adsorbente reduciendo la eficiencia [1]. Las demás técnicas de desulfuración no precisan un secado previo.

4.2. Comparación de las técnicas de purificación.

4.2.1. Compatibilidad con los métodos de limpieza.

Las técnicas que se utilizan para el secado y la eliminación de los siloxanos del biogás no ofrecen ningún problema para la posterior purificación del biogás porque son métodos basados en la condensación, la absorción y la adsorción. No se producen reacciones químicas que aporten nuevos compuestos químicos al biogás ni es necesaria tampoco la adición de ningún reactivo.

En relación a lo que se ha comentado anteriormente en la comparación de las técnicas de eliminación del H_2S , y en concreto respecto a la compatibilidad de esas técnicas con las de purificación se ha elaborado la Tabla 11. En ella se resume la conveniencia del uso de un determinado método de eliminación del H_2S para el correcto funcionamiento de las técnicas de purificación. Se ha analizado desde 3 puntos de vista distintos: la presión a la que trabajan las técnicas, si se adiciona aire al biogás y si se podrían satisfacer las especificaciones técnicas respecto a la concentración de H_2S para la inyección del biometano en la red de gas natural. No se han considerado los casos de la absorción con agua y el uso de membranas porque implicaría la utilización de dos técnicas de purificación.

Desde el punto de vista de la presión de operación, debido a que la mayoría de los métodos de desulfuración se realizan a presiones inferiores a 2 bar y las técnicas de purificación requieren presiones mayores no hay incompatibilidades desde este punto de vista. La excepción es la absorción química que se realiza a presión atmosférica, mientras que para la adsorción del H_2S en carbón activo se realiza a 7-8 bar [3]. En este caso parece más lógico optar por una técnica de desulfuración que no requiera presiones tan altas.

La adición de aire al biogás para producir la oxidación del H_2S o su uso durante la regeneración de algunos absorbentes y adsorbentes puede suponer un problema debido a que no todos los métodos eliminan el O_2 y el N_2 . En el caso de la adsorción del H_2S con óxidos de hierro se produce la “contaminación” del biogás con aire durante la regeneración del sólido. En el proceso de regeneración de los óxidos de hierro se puede

reducir la superficie efectiva hasta 1/3 por ciclo por lo que en ocasiones se opta por cambiarlo directamente [44]. De este modo no es necesario tener el equipo de regeneración y se gana en simplicidad del proceso. Solamente la PSA, la criogenia y algunas membranas son capaces de eliminar el O_2 y el N_2 por lo que las técnicas de absorción no son compatibles con aquellas técnicas que supongan la presencia de aire en el biogás.

El tercer enfoque que se ha dado en la evaluación de la compatibilidad entre las técnicas es ver si entre las dos se consigue reducir la concentración de H_2S suficientemente y sin que suponga grandes dificultades en la operación. Para ello se han contrastado los niveles de desulfuración que se consiguen con cada una de las dos técnicas para cada caso. Desde este punto de vista todas las técnicas de desulfuración son válidas para las técnicas de absorción física y química porque son técnicas con grandes eficiencias de eliminación del H_2S . Sin embargo en la PSA, las membranas y la criogenia solamente alcanzar la pureza suficiente depende de la técnica de eliminación de H_2S seleccionada. Las técnicas más apropiadas son aquellas que son compatibles desde los 3 puntos de vista.

Tabla 11 – Compatibilidad entre las técnicas de eliminación del H_2S y las técnicas de purificación. (Puntos de vista: Presión / Adición de O_2 / Especificaciones concentración H_2S)

Eliminación CO_2 / Eliminación H_2S	Absorción con agua	Absorción física orgánica	Absorción química (MEA)	PSA	Membrana	Criogenia
Dosificación de aire/ O_2	X / - / X	X / - / X	X / - / X	X / X / -	X / - / -	X / X / -
Adición de $FeCl_3/FeCl_2$	X / - / X	X / - / X	X / - / X	X / X / -	X / - / -	X / X / -
Adsorción reac química (Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$)	X / X* / X	X / X* / X	X / X* / X	X / X / X	X / X* / X	X / X / X
Adsorción en carbón activo (impregnado)	X / - / X	X / - / X	- / - / X	X / X / X	X / - / X	X / X / X
Filtros biológicos	X / - / X	X / - / X	X / - / X	X / X / -	X / - / -	X / X / -
Absorción con agua	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Absorción química ($NaOH$ y $FeCl_3$)	X / X / X	X / X / X	X / X / X	X / X / X	X / X / X	X / X / X
Absorción química ($Fe(OH)_3$ y $Fe-EDTA$)	X / - / X	X / - / X	X / - / X	X / X / X	X / - / X	X / X / X
Membranas	NA	NA	NA	NA	NA	NA

(X): Apta; (-): No apta; (NA): No aplica (porque son técnicas de purificación)

(*): Apta si no se realiza la regeneración.

4.2.2. Parámetros de operación.

- Consumo de compuestos químicos

La absorción física, la absorción química, la PSA y las membranas húmedas tienen un consumo de compuestos químicos debido a la reposición de los absorbentes y adsorbentes. La necesidad de la reposición en la PSA surge de la acumulación de compuestos como el H_2S o los siloxanos en la superficie del adsorbente lo que supone una pérdida de superficie de adsorción y el aumento de la frecuencia de la regeneración,

lo que a su vez implica el aumento del consumo energético de la regeneración. En el caso de la absorción con agua, la acumulación de H_2S produce una reducción del pH por lo que es necesario ir añadiendo agua limpia para mantener el pH. En cuanto a los aminoalcoholes, estos se deben reponer porque se pierden pequeñas cantidades por evaporación (Tabla 12).

- Consumo de agua

El consumo de agua es otro aspecto importante. En la absorción con agua son necesarias grandes cantidades (proporcional a la capacidad de la instalación) si no se recircula, por lo que para poder optar por esta técnica se debe tener disponibles grandes cantidades de agua con cierta calidad. Sin embargo, si se recircula el agua el consumo de una instalación media consume unos pocos metros cúbicos al día. Una ubicación habitual de este tipo de instalaciones es junto a las EDAR. La absorción química también requiere agua puesto que los aminoalcoholes están disueltos en agua a un 30% aproximadamente pero el consumo para una instalación media no llega a $1\text{ m}^3/\text{día}$ [58]. También consumen agua las membranas húmedas que tienen como absorbente una disolución diluida de NaOH. El consumo de agua de las demás técnicas no es significativo, y suele estar relacionado con la refrigeración de los compresores mientras que para el proceso no requieren agua (Tabla 12).

- Temperatura de operación

La temperatura de operación también es un factor importante porque la capacidad de absorción y adsorción depende de ella. El biogás se produce en los digestores anaerobios a temperaturas superiores a 25°C en los digestores mesofílicos, y a más de 40°C en los termofílicos. Las mayores capacidades de retención del agua y del carbón activo se obtienen a bajas temperaturas por lo que se debe refrigerar el biogás para aumentar la capacidad, y de este modo reducir la frecuencia de la regeneración. Aumentando la presión también se consigue aumentar las capacidades de los absorbentes y adsorbentes, pero durante la compresión aumenta más la temperatura por lo que el enfriamiento se debe realizar después de la compresión.

La técnica de absorción en agua suele realizarse con temperaturas del agua comprendidas entre los 10 y 15°C , similares a la PSA. La absorción física, sin embargo, puede operar a temperaturas superiores a los 20°C . Las membranas operan a la temperatura ambiente y cuando se utiliza la criogenia para la separación de los gases se requieren altas presiones y muy bajas temperaturas para lograr licuar los distintos componentes (Tabla 12).

En el caso de la absorción química la temperatura necesaria para la regeneración del absorbente es de 160°C lo que implica un consumo de calor importante, mientras que los absorbentes físicos se regeneran con temperaturas del orden de $70\text{-}80^\circ\text{C}$.

- Presión de operación

Los procesos de absorción física con agua y con Genosorb®, al igual que la PSA se realizan a presiones similares ($4\text{-}10\text{ bar}$). Sin embargo, la absorción química con MEA se lleva a cabo con presiones ligeramente superiores a la atmosférica lo que supone un menor consumo eléctrico. A diferencia de la absorción química y la absorción con Genosorb®, en la PSA y la absorción con agua la regeneración se realiza por descompresión.

La presión de operación es a la que se obtiene el biometano producto. Este parámetro es de interés desde el punto de vista que en función del uso final (combustible para vehículos o inyección a la red) se requerirá una presión u otra. De modo que en el momento de evaluar los costes de la purificación y acondicionamiento de las propiedades del gas se debe tener en cuenta la presión final que se quiere alcanzar (Tabla 12).

Tabla 12 – Parámetros funcionamiento de las técnicas de purificación [4, 26, 59-61].

TÉCNICA	Consumo compuestos químicos	Consumo de agua	Temperatura de operación (°C)	Presión de operación (bar)	Temp. regener. (°C)
Absorción con agua	NO	SI	5 - 25	4 - 10	-
Absorción física orgánica:	SI	NO	20 - 40	4 - 7	70 - 80
Genosorb	SI	NO	0 - 40	>20	55 - 80
Absorción química:					
MEA	SI	SI (Bajo)	10 - 15	1,05 - 1,5	160
DEA	SI	SI (Bajo)	20 - 55	8 - 70	160
MDEA	SI	SI (Bajo)	50 - 70	>10	120
PSA	SI	NO	10 - 20	4 - 8	-
Membrana:					
Gas-Líquido	SI	SI	Ambiente	Presión atm.	-
Gas-Gas	NO	NO	Ambiente	6 - 30	-
Criogenia	NO	NO	-80 / -110	>60	-

- Pureza alcanzable

Si bien es cierto que las membranas años atrás no eran capaces de proporcionar grandes purezas de CH₄ a precios competitivos, en los últimos años ha habido un claro avance en este aspecto. Actualmente con todas las técnicas es posible alcanzar purezas de CH₄ suficientes para la inyección a la red, aunque la pureza que se obtiene con la absorción química (>99%) destaca sobre el resto debido a la gran selectividad de los aminoalcoholes para la absorción del CH₄.

- Consumo energético

Cuando se comparan los consumos energéticos de las técnicas se observa que todas muestran una gran variación entre los valores mínimo y máximo. Esto se debe a las diferencias en los diseños de los procesos entre las distintas empresas y también a las diferentes capacidades de procesamiento de las instalaciones. Las técnicas de absorción física en disolventes orgánicos y la absorción química tienen habitualmente mayores consumos energéticos debido al calor que se necesita para regenerar los absorbentes, mientras que son las técnicas con menor consumo eléctrico.

En el caso de la absorción química, los consumos eléctricos son menores de 0,20 kWh/m³ de biogás pero los consumos de calor pueden llegar a ser de 0,6-0,8 kWh/m³ de biogás [56]. Sin embargo, se puede recuperar parte del calor cuando se enfría el absorbente antes de recircularlo a la columna, por lo que se reduce el consumo energético global. La empresa Purac utiliza la tecnología LP Coaab con la que dicen

conseguir consumos energéticos de 0,26 kWh/m³ de biogás (0,11 de electricidad + 0,15 de calor) [62].

El consumo energético de dos de las técnicas más utilizadas, la absorción con agua y la PSA, son similares entre sí y los datos disponibles en la bibliografía son bastante homogéneos. En relación a los consumos energéticos de las membranas y de la criogenia, no existen todavía muchos datos y la mayor parte de los que se dispone son de plantas piloto o de demostración. Sin embargo, no difieren mucho de las otras técnicas (Tabla 13).

Tabla 13 – Datos de eficiencia de las técnicas de purificación del biogás [4, 58, 59, 62-65].

TÉCNICA	PUREZA ALCANZABLE (%)	DISPONIBILIDAD (%)	PÉRDIDAS DE METANO (CH₄) (%)	CONSUMO ENERGÉTICO (kWh/m³ biogás)
Absorción con agua	97 - 99	95 – 96	0,5 - 3	0,20 – 0,40
Absorción física orgánica	>96	96 – 98	1 - 4	0,23 – 0,51
Absorción química (MEA)	>99	96	<0,5	0,26 – 0,60
PSA	>96	94	1 – 5	0,20 – 0,35
Membrana	>95	95 – 96	>5	0,20 – 0,40
Criogenia	>99	-	<1	0,18 – 0,33

- Pérdidas de metano

Las pérdidas de CH₄ durante la purificación del biogás son habituales debido a que las técnicas se basan en procesos de absorción, adsorción, condensación o permeación en los que se tienen pequeñas concentraciones de CH₄ junto al CO₂. La cantidad de CH₄ que se pierde por esta razón varía en función de la selectividad de los materiales absorbentes, adsorbentes y las membranas que se utilizan. En el caso de la criogenia las pérdidas son en función de la solubilidad del CH₄ en el CO₂ condensado por lo que la separación total no es posible (Tabla 13).

La criogenia y la absorción química son las técnicas con menores pérdidas de CH₄, en esta última la razón es la alta selectividad de los aminoalcoholes para la absorción del CO₂ con lo que se consiguen al mismo tiempo una gran pureza de la corriente de biometano y de la corriente que se desorbe durante la regeneración (rica en CO₂). En las plantas que utilizan la absorción con agua también se puede llegar a tener pérdidas menores al 1% en las más recientes aunque también se registran valores por encima del 3% en algunos casos [64]. Con la absorción física en disolventes orgánicos las pérdidas son similares a la absorción con agua.

La PSA, a pesar de ser una técnica muy extendida, puede llegar a tener mayores pérdidas de CH₄ que otras técnicas y en ocasiones se producen por el mal funcionamiento de las válvulas que regulan el flujo alternando la adsorción y la desorción en las columnas mediante la variación de la presión. Pero la tecnología que tiene mayores pérdidas de CH₄ son las membranas. Debido a que las selectividades de los materiales utilizados no son muy altas existe una permeación considerable de CH₄ a través de las mismas. Además, las pérdidas aumentan cuanto mayor queramos que sea la concentración de CH₄ en el retenido [8].

- Disponibilidad

Finalmente si nos centramos en la disponibilidad (horas de funcionamiento al año) de cada técnica no hay grandes diferencias entre ellas en cuanto al tiempo que deben estar paradas para la realización de las tareas de mantenimiento según los datos de los fabricantes.

4.2.3. Costes de inversión y operación.

Al margen de los parámetros de funcionamiento y la eficiencia del proceso, al elegir una técnica frente a otra los costes son el aspecto donde se centra la atención. Los costes que conllevan las plantas de purificación de biogás se dividen en costes de inversión y costes de operación.

- Costes de inversión

Los costes de inversión vienen determinados por las dimensiones y el número de equipos necesarios para la limpieza y purificación del biogás. También aumenta la inversión la necesidad de grandes superficies, los equipos auxiliares necesarios para el tratamiento de las corrientes de desechos y la gestión de residuos peligrosos en su caso. Otros aspectos que suponen un coste añadido son los equipos de control del proceso y los sistemas de seguridad.

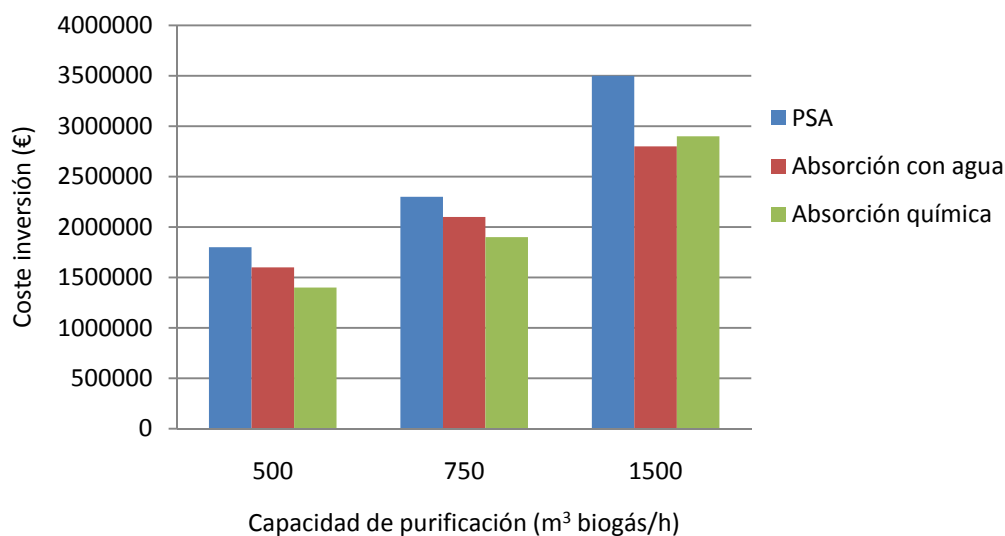


Figura 7. Coste de inversión de las técnicas de purificación [59].

Los costes de inversión de las instalaciones de absorción y adsorción son similares entre sí. Como se observa en la Fig.7 el coste de inversión para la PSA es mayor al de las técnicas de absorción y además se ve como la economía de escala es parecida entre las 3 técnicas comparadas, por lo que es la más cara de las 3 para todos los tamaños. Si comparamos la absorción con agua con la absorción química, la segunda supone un menor coste de inversión para capacidades de 500 m³/h mientras que para 1500 m³/h la inversión es ligeramente superior.

En cuanto a los costes específicos de inversión de las técnicas disponibles comercialmente se observa que para instalaciones relativamente grandes (1500 m³/h) los

costes de inversión son similares entre todas las tecnologías con valores cercanos a los 2000 €/m³/h de capacidad o ligeramente inferiores. Para el caso de instalaciones medianas (500-750 m³/h), las instalaciones con membranas tienen unos costes de inversión menores al resto de opciones y las que utilizan la absorción con Genosorb® tienen unos costes superiores al de las otras técnicas basadas en la absorción (Fig.8). En los casos de las plantas de purificación con capacidades inferiores a los 250 m³/h los costes de inversión aumentan mucho, llegando a superar los 5000 €/m³/h de capacidad [58].

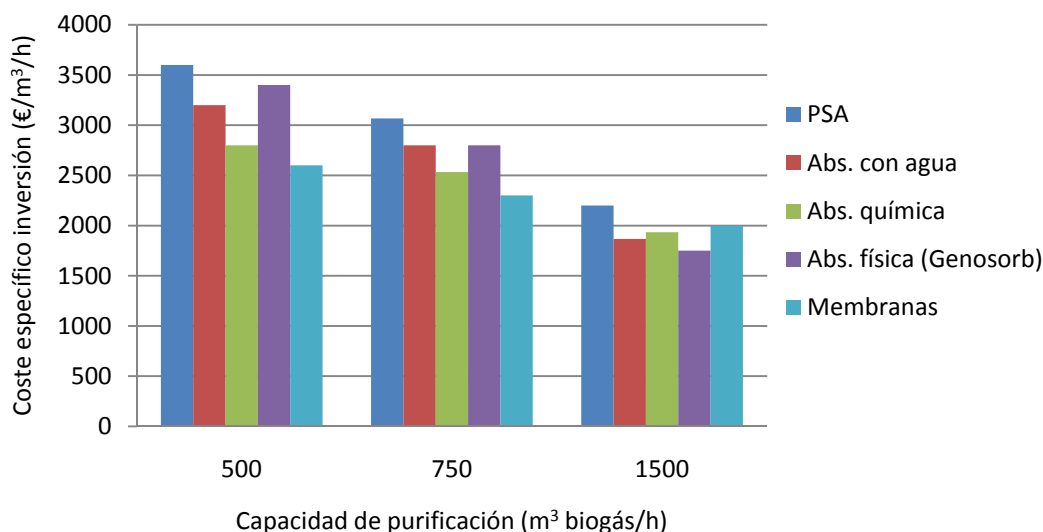


Figura 8. Coste específico de inversión de las técnicas de purificación [59, 61].

El coste de inversión suele ser mayor para las instalaciones de criogenia en comparación con las otras técnicas debido a que los equipos deben ser resistentes a altas presiones y bajas temperaturas, además del coste de los compresores y en los sistemas de seguridad.

- Costes de purificación

Los costes de operación dependen del consumo energético y del consumo en reactivos y compuestos químicos. También hay que tener en cuenta el gasto en el personal necesario y en la frecuencia con la que es necesario realizar el mantenimiento de los equipos, lo que implica que la instalación esté parada por un tiempo.

Los costes de operación son mayores en la PSA y la absorción química. Esto es debido al coste del adsorbente que debe cambiarse con regularidad en el primero y al consumo energético junto al de compuestos químicos en el segundo. Los procesos como la absorción con agua, la criogenia y las membranas tienen unos costes de operación ligeramente inferiores porque no consumen compuestos químicos.

Los costes totales de la purificación del biogás para la obtención de biometano se calculan sumando el coste de la inversión, los costes anuales de la operación y el mantenimiento, y el coste del capital para los años de vida útil que se estime de los equipos.

El coste de la obtención de biometano con la PSA varía entre 1,2 y 2,3 c€/kWh biometano. Reduciéndose el coste conforme aumenta la capacidad de procesado de la instalación porque disminuye el coste específico de la inversión como se ha visto anteriormente. En

relación a la pureza del biogás bruto, como es lógico, cuando la concentración inicial de CH_4 es mayor se reduce el coste específico de la operación por lo que el coste total de la purificación es significativamente inferior (Fig.9).

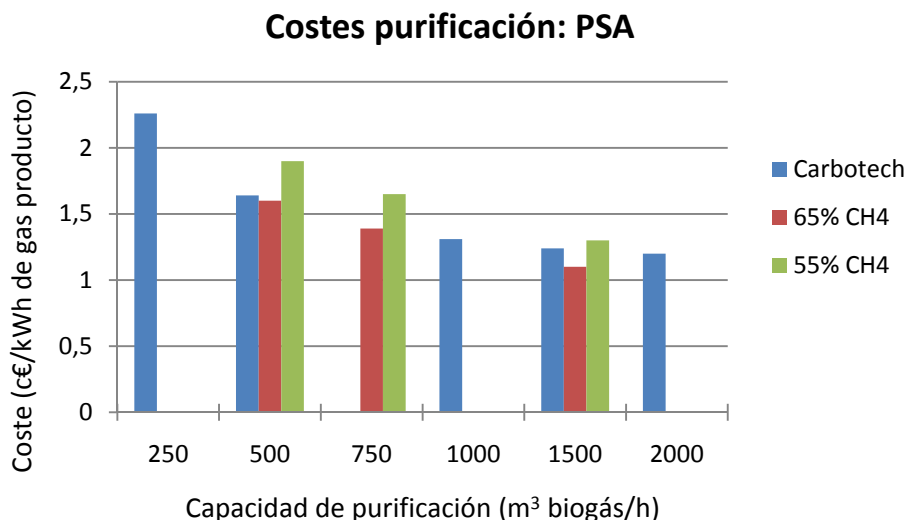


Figura 9. Coste específico de la purificación del biogás con PSA. Comparación de diferentes concentraciones de CH_4 en el biogás bruto y con un proveedor [4, 59].

El coste de la purificación del biogás mediante la absorción con agua oscila entre 0,9 y 2,5 c€/kWh biometano. Los valores que se muestran en la Fig. 10 dejan claro que la economía de escala es más acusada que en el caso de la PSA. Por tanto, es una opción más interesante para grandes instalaciones.

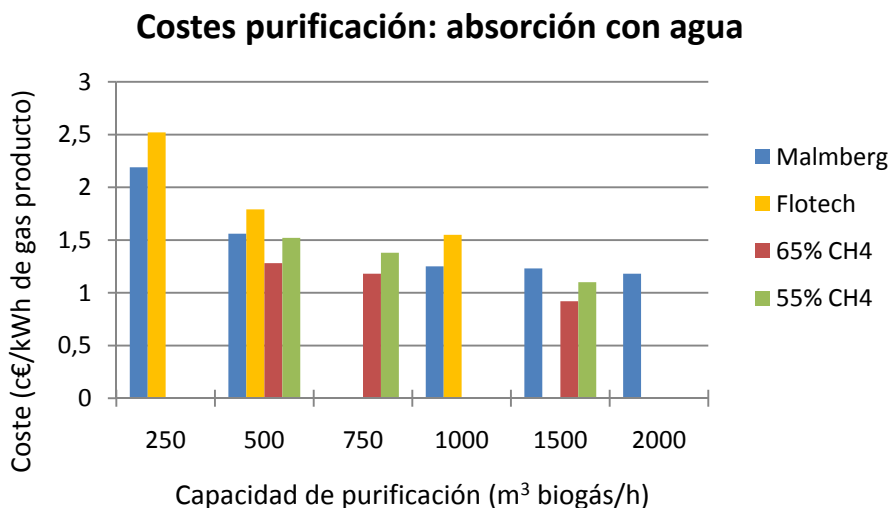


Figura 10. Coste específico de la purificación del biogás con absorción con agua. Comparación de diferentes concentraciones de CH_4 en el biogás bruto y con dos proveedores [4, 59].

Los costes de la absorción química para instalaciones de 250 m³ biogás/h son más bajos que con la PSA y la absorción con agua, pero para instalaciones de más de 1000 m³ biogás/h es más caro que con la absorción con agua y similar a la PSA. Por tanto, esta tecnología parece más adecuada para instalaciones pequeñas y medianas desde el punto de vista del económico (Fig.11).

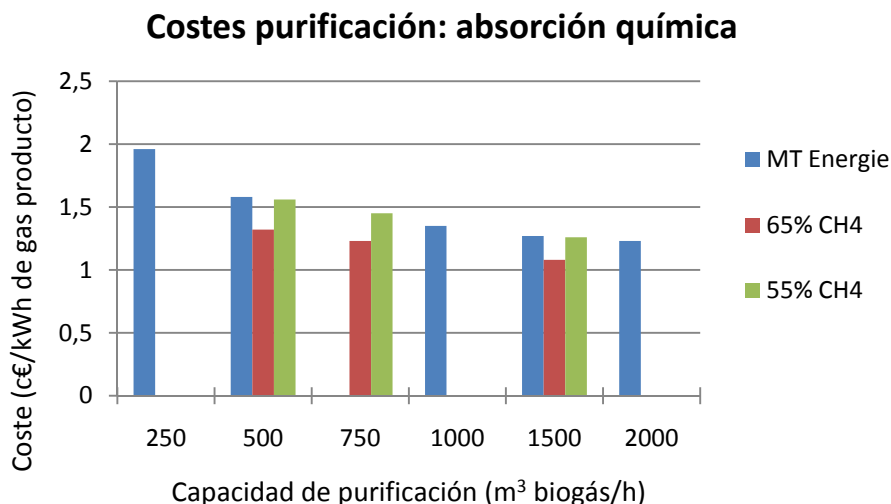


Figura 11. Coste específico de la de purificación del biogás con absorción química.

Comparación de diferentes concentraciones de CH₄ en el biogás bruto y un proveedor [4, 59].

Del resto de tecnologías, que están menos extendidas, no se han publicado tantos datos y estudios económicos como para las tres anteriores. La absorción física en disolventes orgánicos tiene unos costes similares o incluso superiores a la absorción química. En cuanto a las membranas hay muchas posibilidades a la hora de configurar la separación con una o dos membranas o realizar la separación a más o menos presión, pero los costes publicados oscilan entre 1,2 y 4,5 c€/kWh biometano [55, 66, 67].

4.2.4. Comparación con el gas natural

A continuación se va a realizar la comparación de los costes de obtención de biometano con el coste del gas natural. El coste del biometano incluye el relativo a la producción del biogás y el de la purificación. En la Fig. 12 se representa el coste de producción de biogás en función de la capacidad de producción de la planta. Como se observa, para capacidades superiores a los 200 m³/h no se aprecia una disminución del coste de producción.

En cuanto al coste del gas natural, este varía en función del consumo anual del cliente. Los costes medios para grandes consumidores oscila entre 2,1 y 5 c€/kWh en Europa y para el consumo doméstico entre 2,8 y 6,5 c€/kWh, siendo estos precios libres de impuestos [68].

En la Tabla 14 se han calculado los costes de obtención de biometano los cuales oscilan entre 6,3 y 7,6 c€/kWh. Dichos valores son similares a los encontrados en la bibliografía los cuales indican costes entre 6 y 9 c€/kWh [69]

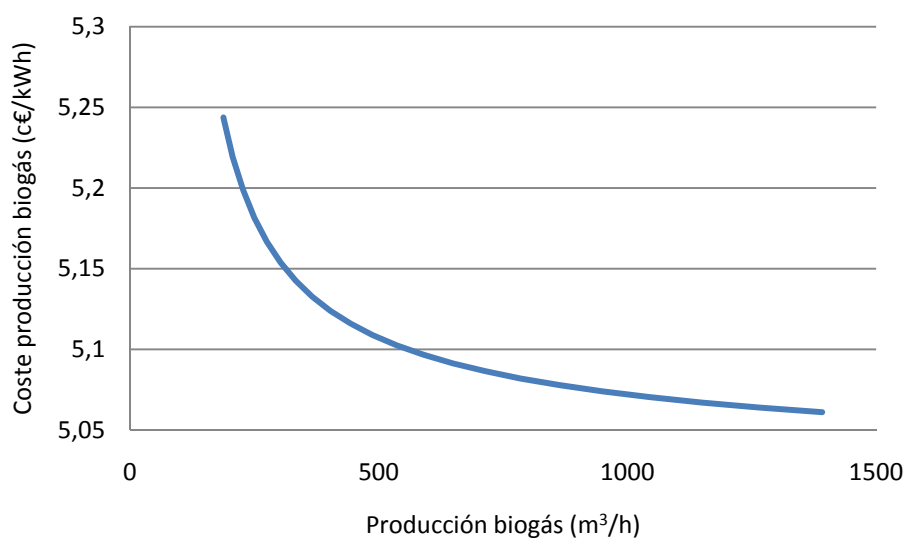


Figura 12. Coste de producción de biogás mediante digestión anaerobia Fuente: elaboración propia [70].

Tabla 14 – Coste total obtención biometano para diferentes capacidades. Fuente: elaboración propia [4, 59, 70]						
	250 m3/h	500 m3/h	750 m3/h	1000 m3/h	1500 m3/h	2000 m3/h
Coste producción biogás	5,15	5,11	5,08	5,07	5,06	5,05
COSTE PURIFICACIÓN						
Absorción con agua (Total)	2,2-2,5 (7,3-7,6)	1,3-1,8 (6,4-6,9)	1,2-1,4 (6,3-6,5)	1,2-1,5 (6,2-6,6)	0,9-1,2 (6,3-6,5)	1,2 (6,3)
Absorción química (Total)	2,0 (7,15)	1,3-1,6 (6,4-6,7)	1,2-1,5 (6,3-6,6)	1,35 (6,4)	1,1-1,3 (6,2-6,4)	1,2 (6,3)
PSA (Total)	2,26 (7,4)	1,6-1,9 (6,7-7,0)	1,4-1,6 (6,5-6,7)	1,31 (6,4)	1,1-1,3 (6,2-6,4)	1,2 (6,3)

5. Conclusiones.

La limpieza y purificación del biogás para la obtención de biometano es cada vez más común y se espera que el mercado siga expandiéndose en los próximos años. El biometano es apto para utilizarse como combustible en vehículos de gas natural o para distribuirse por la red de gas natural con el objetivo de utilizarlo en cualquier aplicación que esté conectada a la red.

El desarrollo de las tecnologías de purificación ha sido significativo en los últimos 5-10 años, en los que se ha pasado del uso de 2 técnicas de purificación (absorción con agua y PSA) en la mayoría de las instalaciones a que en este momento compitan 5 (absorción con agua, absorción con Genosorb®, absorción con aminas, PSA, membranas), y se espera que en unos pocos años también se haga un hueco la criogenia puesto que es la mejor opción si se quiere obtener biometano líquido, aunque todavía se tienen que resolver los problemas actuales.

Tras el análisis de las nuevas instalaciones de purificación que se han construido, no se observa una relación directa entre el origen del biogás y la técnica de purificación escogida. El único dato destacable es la mayor utilización de la absorción con agua cuando el biogás procede de la digestión de lodos de EDAR. Por otro lado, el biogás de vertedero es la opción menos habitual para la purificación debido a que es el biogás de menor calidad por los contaminantes que tiene y por la presencia de N_2 cuya eliminación resulta costosa. Por ello, el biogás de vertedero habitualmente se utiliza para la producción de electricidad o en sistemas de cogeneración puesto que no se requieren purezas tan altas del biogás. Para instalaciones grandes ($>1000 \text{ Nm}^3$ biogás/h) la tendencia actual es la selección de las técnicas mejor conocidas como la absorción con agua, la absorción química y la PSA.

La correcta selección de las etapas de limpieza y purificación del biogás se basa en la técnica de eliminación de CO_2 escogida, así como en conocer la composición química del biogás a limpiar (conocer la concentración de los contaminantes presentes). La evaluación de las incompatibilidades entre procesos sirve para asegurar que se cumple con las especificaciones de calidad con el mínimo de etapas necesarias.

Los costes específicos de inversión para todas las técnicas son similares, situándose en torno a los $2000 \text{ €/Nm}^3/\text{h}$ para las instalaciones con capacidades de producción mayores de $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. En el caso de las instalaciones más pequeñas el coste específico aumenta considerablemente por lo que es necesario considerar la economía de escala durante la planificación de las nuevas instalaciones.

El consumo energético de las instalaciones también es bastante similar entre las diferentes opciones, situándose en torno a $0,20\text{-}0,30 \text{ kWh/Nm}^3$ de biogás. La excepción es la absorción química con aminas cuyo consumo eléctrico se sitúa en la mitad respecto a otras técnicas pero sin embargo requiere un aporte de calor de alrededor de $0,55 \text{ kWh/Nm}^3$ de biogás para la desorción del CO_2 .

Los costes específicos de la purificación oscilan entre $0,9$ y $2,5 \text{ c€/kWh}$ de gas producto en función de la capacidad de purificación, siendo aún mayores para las instalaciones pequeñas ($< 250 \text{ Nm}^3/\text{h}$).

En función del uso final del biometano, la presurización del biogás que se precisa en determinadas técnicas puede ser una ventaja puesto que se reduce el consumo posterior de compresión. También son importantes aspectos como la simplicidad del proceso o la

flexibilidad respecto al cambio de la composición del biogás a purificar, es en estos dos aspectos donde la absorción con agua marca la diferencia. Las membranas también reúnen estas características, que unido al menor coste específico de inversión para instalaciones pequeñas-medias se espera que se haga un hueco en el mercado en los próximos años.

En cuanto a los costes de obtención de biometano desde un punto de vista de todo el proceso todavía es mayor al coste del gas natural. Sin embargo, el precio de este va en aumento en los últimos años por lo que en un futuro próximo el biometano será una opción más interesante incluso que en la actualidad.

Bibliografía

- [1] Abatzoglou N., Boivin S. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 3 (2009) 42-71
- [2] Weiland P. Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 85 (2010) 849-860
- [3] Ryckebosch E., Drouillon M., Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 1633-1645
- [4] Urban W., Girod K., Lohmann H. Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007 -2008. Fraunhofer UMSICHT (2008)
- [5] Pettersson A., Wellinger A. Biogas upgrading technologies – developments and innovations. IEA Bioenergy Task 37 –Energy from Biogas and Landfill Gas. (2009)
- [6] Rasi S., Läntelä J., Rintala J. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review. *Energy conversion and Management*, 52 (2011) 3369-3375
- [7] Llana H., Morís M.A., González-Azpíroz L., González E. Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás – Capítulo 1. Caracterización, purificación y control del biogás. PROBIOGAS PSE (2010)
- [8] Persson, M. Evaluation of upgrading techniques for biogas. Report SGC 142, Swedish Gas Centre (2003)
- [9] Rasi, S., Veijanen A., Rintala J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32 (2007) 1375-1380
- [10] Persson M., Jönsson O., Wellinger A. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. IEA Bioenergy Task 37 –Energy from Biogas and Landfill Gas. (2006)
- [11] Pérez M., Cuesta M.J., Núñez S., Cabrera J.A. Utilización de biogás en pilas de combustible. CIEMAT, Prospectiva y vigilancia tecnológica. VT-1/07/Ed-3 (2008)
- [12] Balkenhoff B., Jamieson D. Upgraded biogas as renewable energy. SLR Consulting, (2010) http://www.iswa.org/uploads/tx_iswaknowledgebase/5-325paper_long.pdf (último acceso 15.01.2013)
- [13] Situación y potencial de producción de biogás – Estudio técnico PER 2011-2020. IDAE (2011)
- [14] IEA Bioenergy Task 37 – Upgrading Plant list <http://www.iea-biogas.net/_download/Upgrading_Plant_List.xls> (último acceso 28.12.2012)
- [15] Anderson C. Landfill gas upgrading to pipeline quality in the U.S. World Congress of Bioenergy (28.04.2011) Dalian, China
- [16] Strauch S., Krassowski J. Overview of biomethane markets and regulations in partner countries. *Green Gas Grids* (2012) Disponible en <http://www.biogaspartner.de/fileadmin/biogas/Downloads/International/120325_D2_2_Overview_of_biomethane_markets_final.pdf> (último acceso 27.12.2012)
- [17] Green Gas Grids. <www.greengasgrids.eu>
- [18] Biogaspartner. DENA (German Energy Agency) <www.biogaspartner.de>
- [19] Hudde J. Experience with the application of Water Scrubbing Biogas Upgrading Technology. Final Conference of the European MADEGASCAR project. Prague, Czech Republic (2010). Disponible en <http://www.madegascar.eu/fileadmin/dam/madegascar/downloads/2010/Madagascar_FC_-Feb_5_-_7_-_JohannHudde.pdf> (último acceso 29.12.2012)

- [20] Ref. list Malmberg http://www.malmberg.se/en/malmberg_biogas_en/references_biogas (último acceso 08.01.2013)
- [21] Ros Roca envirotec. <www.rosrocaenvirotec.com/RosRocaWeb.html>
- [22] Scholz M., Melin T., Wessling M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17 (2013) 199-212
- [23] Biogas upgrading plants (gas upgrading brochure). Purac Puregas. Disponible en <http://www.lackebywater.se/purac_puregas_gasupgrading_brochure.pdf> (último acceso 10.02.2013)
- [24] Biogas upgrading plants. Folleto 09/2012 Disponible en http://www.viessmann.com/com/content/dam/internet-global/pdf_documents/com/brochures_english/Carbotech_Biogas_upgrading_plants.pdf (último acceso 08.02.2013)
- [25] Haffmans biogas upgrading system. HHNK Beverwijk, Case study. Disponible en <<http://www.haffmans.nl/resources/images/2075.pdf>> (último acceso 21.01.2013)
- [26] Biogas Grid Injection in Germany and Europe – Market, Technology and Players. Biogaspartner (2012) http://www.biogaspartner.de/fileadmin/biogas/Downloads/Broschueren/bgp_Brosch_eng_2012_biogaspartner-a_joint_initiative> (último acceso 08.01.2013)
- [27] Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados
- [28] Directiva 2008/98/CE sobre los residuos
- [29] Orden MAM/304/2002 por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos
- [30] Real Decreto 1481/2001 por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero
- [31] Directiva 2008/1/CE relativa a la prevención y control integrado de la contaminación
- [32] Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales
- [33] Ley 16/2002, de prevención y control integrado de la contaminación
- [34] Directiva 2009/28/CE del Parlamento europeo y del Consejo, de 23 de abril, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables
- [35] Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) 2011-2020
- [36] Real Decreto Ley 1/2012 por el que se procede a la suspensión de los procedimientos de preasignación de retribución y a la supresión de los incentivos económicos para nuevas instalaciones de producción de energía eléctrica a partir de cogeneración, fuentes de energía renovables y residuos.
- [37] Real Decreto 661/2007 por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial
- [38] Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020
- [39] Real Decreto 949/2001 regula el acceso de terceros a las instalaciones gasistas y se establece un sistema económico integrado del sector del gas
- [40] Resolución del 21 de diciembre de 2012, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01 «Medición, Calidad y Odorización de Gas» de las normas de gestión técnica del sistema gasista.
- [41] Resolución del 22 de septiembre de 2011, por la que se modifica el protocolo de detalle PD-01 «medición» de las normas de gestión técnica del sistema gasista

- [42] Wellinger A., Kovacs A., Baldwin J. Discussion paper on biomethane focus issues: Sustainability, Technical Standards, Trade and Country Targets. GreenGasGrids (2012)
- [43] CEN/TC 234/WG 9 Contribution to CEN/TC 408 – Requirements and Recom. for Inject. of N.C.S. Gases. Afnor Normalisation. Disponible en http://www.gasgovernance.co.uk/sites/default/files/CEN-TC408_N0010_CEN~TC_234~WG_9_Contribution_to_CEN~TC_408_.pdf (último acceso 18.10.2012)
- [44] McKinsey Zicari S. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. Thesis presented to the Faculty of the Graduate School of Cornell University (2003)
- [45] Schomaker A.H.H.M., Boerboom A.A.M., Visser A., Pfeifer A.E. Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: information networks - Technical summary on gas treatment. Nijmegen, Nederland: AD-NETT (2000). Report No.: FAIR-CT 96-2083 (DG12-SSMI)31
- [46] Hagen M. Polman E., Myken A., Jensen J., Jönsson O. Dahl A. Adding gas from Biomass to the Gas Grid. Report SGC 118, Swedish Gas Center (2001)
- [47] Ajhar M., Travesset M., Yüce S., Melin T. Siloxane removal from landfill and digester gas –A technology overview. Bioresource Technology, 101 (2010) 2913-2923
- [48] Läntelä J., Rasi S., Lehtinen J., Rintala J. Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling. Applied Energy, 92 (2012) 307-314
- [49] Patterson T., Esteves S., Dinsdale R., Guwy A. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. Energy Policy, 39 (2011) 1806-1816
- [50] Grande C.A. Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption. Chapter 3 of: Biofuel's Engineering Process Technology. ISBN: 978-953-307-480-1 InTech (2011). <http://cdn.intechopen.com/pdfs/17476/InTech-Biogas_upgrading_by_pressure_swing_adsorption.pdf> (último acceso 31.01.2012)
- [51] Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. Fuel, 96 (2012) 15-28
- [52] Basu S., Khan A. L., Cano-Odena A., Liu C., Vankelecom I.F.J. Membrane based technologies for biogas separations. Chemical Society Reviews, 39 (2010) 750–768.
- [53] Makaruk A., Miltner M., Harasek M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. Separation and Purification Technology, 74 (2010) 83-92
- [54] Rufford T.E., Smart S., Watson G.C.Y., Graham B.F., Boxall J., Diniz da Costa J.C., May E.F. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. Journal of Petroleum Science and Engineering, 94-95 (2012) 123-154
- [55] de Hullu J., Maassen J.I.W., van Meel P.A., Shazad S., Vaessen J.M.P. Comparing different biogas upgrading techniques. Eindhoven University of Technology (2008). Disponible en <<http://students.chem.tue.nl/ifp24/BiogasPublic.pdf>> (último acceso 04.02.2013)
- [56] Graf F., Klaas U. State of biogas injection to the gas grid in Germany. DGVW Research Station at Engker-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH) (2009)
- [57] Jensen J. Biomethane for Transportation – Opportunities for Washington State. Western Washington Clean Cities Coalition (2011) Disponible en http://www.energy.wsu.edu/Documents/Biomethane_For_Transportation_WWCleanCities.pdf
- [58] Bauer F., Hultheberg C., Persson T., Tamm D. Biogas upgrading – Review of commercial technologies. Report SGC 270, Swedish Gas Centre (2013)

- [59] Beil M., Hahn H. Biogas upgrading technology overview. Urban Biogas Training, Zagreb. (21.09.2012) Disponible en http://www.eihp.hr/hrvatski/projekti/urban_biogas/prezentacije2/5_UrbanBiogas_%20Biogas%20Upgrading%20-%20Henning%20Hahn.pdf (último acceso 16.01.2013)
- [60] Schmuderer M. Overview, operational experience and perspectives of biogas upgrading technologies. Final Conference of the European MADEGASCAR project. Prague, Czech Republic 4-5 February 2010. Disponible en http://www.madegascar.eu/fileadmin/dam/madegascar/downloads/2010/Madegascar_FC_Feb_5_-_4_-_MatthiasSchmuderer.pdf (ultimo acceso 21.01.2013)
- [61] Biogasaufbereitungssysteme zur Einspeisung in das Erdgasnetz – ein Praxisvergleich. Base Technologies GmbH (2008) <http://www.sev-bayern.de/content/bio-auf.pdf> (últmo acceso 08.02.2013)
- [62] Purac. <http://www.esitechtrans.com/CA2009-10-02LWAB-PURAC.pdf> (último acceso 21.01.2013)
- [63] Biogas Grid Injection in Germany and Europe – Market, Technology and Players. Biogaspartner (2011) Disponible en http://www.dena.de/fileadmin/user_upload/Publikationen/Erneuerbare/Dokumente/bgp_a_joininitiative.pdf (último acceso 27.12.2012)
- [64] Holmgren M. A. Methane emissions from biogas plants. Nordic Biogas Conference 2012, Copenhagen, Denmark. Disponible en <http://www.slideshare.net/oznut/methane-emissions-from-biogas-plants-the-swedish-voluntary-agreement-system-and-sustainability-criteria> (último acceso 21.01.2013)
- [65] Beil M., Hoffstede U. Guidelines for the implementation and operation of biogas upgrading systems. Biogasmax – integrated project No 019795 (2010)
- [66] Deng L., Hägg M-B. Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane. International Journal Greenhouse Gas Control, 4 (2010) 638-646
- [67] Harasek M., Makaruk A. New Developments in Biogas Upgrading (in Austria). (2009) Disponible en http://www.iea-biogas.net/_download/publications/workshop/2/Makaruk_Harasek_vienna.pdf
- [68] Eurostat. http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Electricity_and_natural_gas_price_statistics
- [69] Ahman M. Biomethane in the transport sector—An appraisal of the forgotten option. Energy Policy, 38 (2010) 208-217
- [70] Walla C., Schneeberger W. The optimal size for biogas plants. Biomass and bioenergy, 32 (2008) 551-557