



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Máster – Anexos

Evaluación de las tecnologías de purificación de biogás 2/2.

Autor:

Eloy Lanao Sisó

Directora:

Antonia Gil Martínez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2013

ÍNDICE

ANEXO 1: Digestión anaerobia.	5
1.1. Sustratos y proceso.	5
1.2. Aprovechamiento del digestato.....	7
ANEXO 2: Composición química del biogás. Contaminantes.	9
ANEXO 3: Potencial y uso actual del biogás.....	12
ANEXO 4: Desarrollo del biometano.	15
4.1. Estado actual de la producción de biometano.....	15
4.2. Evolución de la producción de biometano.....	17
4.3. Origen del biogás purificado.....	20
ANEXO 5: Características exigibles al biogás. Legislación.	22
5.1. Necesidad de limpieza en función del uso final del biogás.	22
5.2. Legislación y especificaciones técnicas para la inyección del biogás en la red de gas natural.	23
ANEXO 6: Técnicas de limpieza y purificación de gases, aplicación al biogás.....	27
6.1. Eliminación del agua.	27
6.1.1. Métodos físicos de secado (condensación).....	27
6.1.2. Métodos químicos de secado (adsorción y absorción).	28
6.2. Eliminación del ácido sulfhídrico.	29
6.2.1. Eliminación de H ₂ S durante la digestión anaerobia.	29
6.2.2. Eliminación del H ₂ S después de la digestión anaerobia.....	30
6.3. Eliminación de los siloxanos.	34
6.4. Eliminación de los compuestos orgánicos halogenados.	35
6.5. Eliminación del oxígeno y el nitrógeno.	36
6.6. Eliminación del amoníaco.	36
6.7. Eliminación del dióxido de carbono.	36
6.7.1. Absorción física del CO ₂	36
6.7.2. Absorción química del CO ₂	39
6.7.3. Adsorción del CO ₂ (PSA/VSA).....	39
6.7.4. Membranas.	41
6.7.5. Criogenia.	45

6.7.6. Métodos biológicos.	45
6.7.7. Procesos con más de una técnica de purificación de biogás.....	46
Purificación de biogás a pequeña escala.....	48
Gestión de residuos y eliminación del metano de las corrientes de gases de desecho.	48
ANEXO 7: Comparación técnica y económica de las técnicas de limpieza y purificación.....	50
7.1. Comparación de las técnicas de limpieza.	51
Comparación de las técnicas de eliminación del agua.	53
Comparación de las técnicas de eliminación de H ₂ S.....	54
Comparación de las técnicas de eliminación de los siloxanos.....	56
7.2. Comparación de las técnicas de purificación.....	56
7.2.1. Compatibilidad con los métodos de limpieza.....	56
7.2.2. Parámetros de operación.....	58
7.2.3. Costes de inversión y operación.	61
ANEXO 8: Instalaciones de purificación de biogás en Europa.....	66
Bibliografía.....	71

ANEXO 1: Digestión anaerobia.

1.1. Sustratos y proceso.

El biogás se produce mediante la fermentación de la materia orgánica de origen animal y vegetal en ausencia de oxígeno, este proceso es comúnmente conocido como digestión anaerobia. Dicho proceso tiene lugar por acción de unas bacterias que descomponen la materia orgánica dando lugar a un digestato, que puede utilizarse como fertilizante agrícola, y a la liberación de una mezcla gaseosa cuyos compuestos mayoritarios son el metano y el dióxido de carbono, la cual se conoce como biogás.

Una de las características que hace interesante la producción y uso del biogás es que puede obtenerse partiendo de una gran variedad de sustratos. Puede ser recogido directamente en los vertederos que tienen almacenados residuos orgánicos y también se obtiene de la digestión anaerobia de los fangos en las plantas de depuración de aguas residuales urbanas e industriales. Además, también puede producirse en plantas construidas para tal propósito utilizando como sustratos los purines del ganado, residuos agrícolas, residuos forestales, residuos de industrias agroalimentarias, residuos orgánicos domésticos y cultivos destinados a la producción de biogás (cultivos energéticos) [1].

Tabla 1 – Potencial de producción de metano con distintos sustratos y contenido en metano en el biogás producto [2-4].

SUSTRATO	POTENCIAL DE PRODUCCIÓN DE CH₄	CONTENIDO DE METANO EN EL BIOGÁS
	(m³ biogás/t SV)	(%)
Grasas	1000 – 1250	70 – 75
Proteínas	600 – 700	68 – 73
Carbohidratos	700 – 800	50 – 55
	(m³ biogás/t sustrato)	(%)
Purines de cerdos	5 – 32	65 – 80
Purines de vacuno	8 – 29	55 – 75
Purines de aves de corral	30 – 145	60 – 80
Paja	100 – 250	
Hierba	100 – 125	
Ensilado de hierba	75 – 175	54
Ensilado de maíz	175 – 225	52
Restos de comida	50 – 220	70 – 80
Aceites residuales (waste grease)	550 – 600	

SV: Sólidos Volátiles.

La cantidad de metano que se puede obtener a partir de un sustrato depende de varios factores como la composición química, el tamaño de partícula, la degradabilidad

microbiana de la biomasa, el contenido en humedad y la relación de nutrientes (N y P) (Tabla 1). Además, también son importantes los parámetros de funcionamiento de la tecnología de fermentación como el número de etapas, la temperatura, el tiempo de residencia, el modo y la frecuencia del mezclado del sustrato, y la cantidad y frecuencia de adición de sustrato al reactor [5].

En primer lugar, antes de introducir el sustrato en el digestor, suele ser necesario un acondicionamiento del sustrato a digerir con el objetivo de maximizar la producción de metano y reducir el tiempo de residencia en el interior del reactor. Los tratamientos previos suelen consistir en la reducción del tamaño de partícula, la eliminación de metales o el ajuste de la temperatura a la del interior del reactor. El proceso de la digestión anaerobia transcurre en varias etapas en las que intervienen varios tipos de bacterias anaerobias.

La descomposición comienza por la hidrólisis (bacterias hidrolíticas) donde los compuestos insolubles como la celulosa, las proteínas y las grasas son craqueadas en monómeros solubles en agua. La hidrólisis de los carbohidratos se produce en unas pocas horas, la de las proteínas y las grasas tarda unos días, mientras que la de la lignocelulosa y la lignina no llega a producirse completamente. A continuación tiene lugar la fase acidogénica (bacterias acidogénicas) en la que se obtienen ácidos orgánicos de cadena corta, alcoholes, hidrógeno y dióxido de carbono. Los productos de la fase anterior sirven de sustrato para las bacterias acetogénicas que producen ácido acético partiendo de los ácidos orgánicos, alcoholes o por combinación del hidrógeno y el dióxido de carbono. Finalmente, las bacterias metanogénicas producen el metano y dióxido de carbono por descomposición de ácido acético, liberándose calor porque las reacciones son exotérmicas (Fig. 1) [5]. La metanogénesis es una etapa crítica del proceso de la digestión anaerobia porque es la reacción bioquímica más lenta. Esta etapa se ve muy afectada por las condiciones de operación [Handbook].

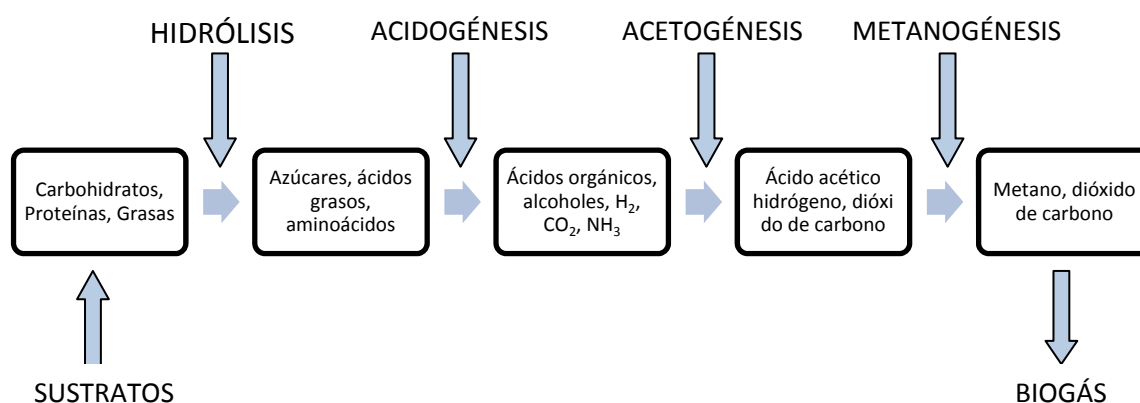


Figura 1. Esquema del proceso de la digestión anaerobia.

Se pueden diferenciar varios tipos de bacterias metanogénicas en función de la temperatura a la que presentan una mayor actividad. Las que requieren temperaturas inferiores a los 20°C son conocidas como psicofílicas, las mesofílicas muestran una mayor actividad con temperaturas comprendidas entre los 20 y los 40°C, y las termofílicas con temperaturas superiores a los 40°C (Tabla 2). Las bacterias metanogénicas termofílicas son las que presentan una mayor producción de metano y en

menos tiempo, sin embargo, mantener el digestor a una temperatura más alta supone un coste añadido. La mayoría de las instalaciones industriales funcionan con bacterias mesofílicas o termofílicas extendiéndose cada vez más estas últimas.

Tabla 2 – Tipos de bacterias metanogénicas. Rango de temperaturas y tiempos de retención [2].

ETAPA TÉRMICA	TEMPERATURA	TIEMPO MÍNIMO DE RETENCIÓN
Psicrofílica	<20°C	70 – 80 días
Mesofílica	20°C – 42°C	30 – 40 días
Termofílica	43°C – 55°C	15 – 20 días

Como se ha comentado antes, el proceso es sensible a multitud de factores que pueden afectar a la composición química final del biogás, e incluso se puede llegar a inhibir el proceso. En algunos casos, incluso es necesario realizar un vaciado del reactor y volver a iniciar la puesta en marcha del proceso, que puede tardar hasta 3 meses en alcanzar unas concentraciones estables de las bacterias y así la capacidad máxima de producción. Entre los factores inhibidores destacan la presencia de oxígeno, la luz, los metales pesados y el amoníaco [5].

1.2. Aprovechamiento del digestato.

Durante la digestión anaerobia se obtiene el biogás por la degradación que realizan unas bacterias de una fracción de la materia seca que forma los sustratos. Pero además, también se tiene un gran volumen de material orgánico e inorgánico que no llega a reaccionar y que se encuentra en suspensión o disuelto en agua. A este subproducto se le denomina digestato y su principal uso es como fertilizante agrícola. La composición química del digestato depende de los sustratos utilizados, lo cual se debe tener en cuenta al utilizarlo como fertilizante para evitar la contaminación del suelo por un exceso de nutrientes.

El digestato se caracteriza por generar menos olores, por la menor presencia de microorganismos patógenos y por un mayor grado de mineralización del nitrógeno y el fósforo tras la fermentación. Esto lo hace semejante en comportamiento a un fertilizante mineral, por lo que puede dosificarse en el suelo de forma directa o bien con un tratamiento previo. Lo deseable es la primera opción porque implica menor coste de inversión para este tipo de instalaciones [6].

Existen diferentes estrategias de gestión del digestato. La valorización agrícola de los digestatos se centra fundamentalmente en dos aspectos: la utilización directa como fertilizante y la separación sólido-líquido, con la utilización de la fracción sólida para la preparación de abonos de alto valor añadido mediante compostaje y el uso de la fracción líquida como fertilizante líquido.

El tratamiento necesario de la fracción líquida del digestato se basa en el destino final de dicho efluente. La fracción líquida puede ser utilizada como fertilizante líquido en agricultura, se puede recircular en el sistema de digestión anaerobia o verterse al cauce público después de ser sometido a un tratamiento de depuración para cumplir con la legislación correspondiente de vertidos de aguas residuales.

En cuanto a la fracción sólida, los objetivos principales del proceso de compostaje son la reducción de volumen, la estabilización de la materia orgánica y la higienización de los materiales, de modo que el uso agrícola del producto final obtenido no comporte efectos negativos para el sistema suelo-planta [6].

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.

ANEXO 2: Composición química del biogás. Contaminantes.

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 [7].

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 3 – Composición típica del biogás en función de la procedencia [3, 7-10].

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
Amoníaco (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 3). 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 [7, 9].

Tabla 4 – Impurezas del biogás y sus consecuencias [11, 12].

IMPUREZA	EFFECTOS POSIBLES / RIESGOS
Agua	Corrosión en los compresores y tanques de almacenamiento del gas debido a la reacción con el H_2S , NH_3 , CO_2 y la formación de ácidos. Acumulación de agua en las tuberías. Condensación y/o congelación por la alta presión.
Polvo	Obstrucción por acumulación en los compresores.
Ácido sulfhídrico (H_2S)	Corrosión en compresores, tanques de almacenamiento y motores. Formación de SO_2 y SO_3 durante la combustión, que son más tóxicos que el H_2S y causan corrosión junto con el agua. Compuesto tóxico a concentraciones superiores a 5 ppmv.
Dióxido de carbono (CO_2)	Disminución del poder calorífico del biogás.
Siloxanos	Formación de SiO_2 y cuarzo microcristalino durante la combustión. Estos compuestos se depositan en las bujías, válvulas y en las cabezas de los cilindros de los motores produciendo abrasión.
Hidrocarburos	Corrosión en los motores.
Amoníaco (NH_3)	Corrosión cuando se disuelve en agua. Compuesto tóxico. Aumenta las emisiones de NO_x .
Oxígeno (O_2)/Aire	Posible formación de mezclas explosivas.
Iones Cl^- y F^-	Corrosión en los motores.

También hay que prestar atención a otros contaminantes que habitualmente se encuentran en concentraciones traza pero que son muy perjudiciales para los sistemas de combustión porque producen corrosión y abrasión. Los siloxanos y los compuestos halogenados están presentes en concentraciones desiguales incluso entre instalaciones similares aunque desde un punto de vista general los siloxanos se encuentran en mayor concentración en el biogás de los lodos de las EDAR (habitualmente $<100 \text{ mg/m}^3$) y los compuestos halogenados en el biogás de vertedero. Por el contrario, en el biogás de residuos orgánicos, estos compuestos se encuentran en muy bajas concentraciones.

Los efectos de los contaminantes presentes en el biogás se pueden resumir en la corrosión y en la pérdida de rendimiento que producen en los equipos de distribución y uso final del biogás, y también hay que ser conscientes de la toxicidad para las personas de algunos compuestos (Tabla 4). El principal contaminante del biogás es el H_2S por sus propiedades corrosivas y por las concentraciones en las que puede llegar a encontrarse. Además, es especialmente peligroso por los óxidos de azufre (SO_2 y SO_3) que se forman durante su combustión, que al combinarse con el agua forman ácido sulfúrico dañando

los equipos. Además la emisión de estos óxidos de azufre está limitada debido los problemas ambientales que puede ocasionar si no se tratan adecuadamente los gases de la combustión (lluvia ácida), por lo que la presencia durante la combustión de H_2S en el biogás supone el coste añadido que representa el sistema de desulfuración.

Los siloxanos son el otro contaminante principal que debe eliminarse para la mayoría de los usos del biogás, la razón por la que es necesario eliminar los siloxanos es que durante la combustión se forma sílice (SiO_2) que se deposita y acumula en el interior de los cilindros de los motores de combustión interna produciendo abrasión, lo que al cabo del tiempo se traduce en la disminución del rendimiento.

ANEXO 3: 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 (Tabla 5) [13]. Sin embargo, si se comparan estos datos con los de producción de biogás en España del año 2011 (Tabla 6), 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. Estos datos dejan claro que en España todavía hay un gran potencial de producción de biogás con los residuos agrícolas, ganaderos y de la industria alimentaria que no está siendo explotado.

Si comparamos el desarrollo de la producción de biogás en el resto de la Unión Europea podemos ver que la apuesta por el biogás es desigual. Llama la atención el caso de Alemania que no solo es el país que produce mayor cantidad de biogás en Europa, sino que produce más que los otros 26 países juntos. Otros países que también tienen grandes producciones de biogás son Reino Unido e Italia, mientras que Francia y España tienen producciones más discretas si también se considera la población de cada país (Tabla 6).

Las diferencias entre los países en cuanto al origen del biogás producido, y el mayor uso de este en cierta aplicación (producción electricidad, uso como combustible de vehículos, inyección a la red de gas natural) suele estar determinado por la legislación de cada región en forma de impuestos, subsidios y primas favoreciendo el desarrollo de unos usos frente a otros.

Esto se observa en el caso de Reino Unido donde la mayor parte del biogás lo obtienen de los vertederos mientras que no producen biogás con residuos orgánicos en digestores anaerobios. En el otro extremo están Alemania, Austria y Países Bajos donde la mayor parte del biogás que producen lo hacen en digestores anaerobios.

En cuanto al uso que se le da al biogás podemos ver que en Suecia la producción eléctrica es relativamente baja, la razón es que cerca de la mitad del biogás producido se purifica para la obtener biometano que se utiliza mayoritariamente como combustible para vehículos [14].

Tabla 5 – Potencial de producción de biogás en España [13, 15].

ORIGEN BIOGÁS	POTENCIAL TOTAL (ktep/año)	POTENCIAL ACCESIBLE (ktep/año)	POTENCIAL DISPONIBLE (ktep/año)
Fase orgánica residuos sólidos urbanos (FORSU)	778,1	311,2	124,5
Vertedero (VER)	957,9	208,8	145,6
Est. depuradoras aguas residuales urb. (EDAR)	164,4	123,3	123,3
Subtotal (FORSU + VER + EDAR)	1122,3	434,5	393,4
Ganadería	2925,5	1361,6	1130,3
Industrias alimentarias (origen animal)	135,7	135,7	81,4
Industrias alimentarias (origen vegetal)	215,9	215,9	117,1
Industrias alimentarias (lodos EDAR)	15,9	15,9	12,7
Distribución alimentaria (DAL)	33,8	27,0	27,0
Hoteles, restaurantes y catering (HRC)	47,4	37,9	37,9
Plantas biocombustibles	93,3	93,3	18,7
Subtotal (Biogás agroindustrial)	3467,5	1887,4	1425,1
Total biogás	4589,8	2321,9	1818,5

Nota: Los potenciales totales y accesibles de biogás FORSU y de vertedero no se deben sumar, ya que son opciones de gestión que compiten entre sí por valorizar un mismo residuo. De cara a calcular el potencial total y accesible del conjunto del sector del biogás, se ha considerado el más alto de los dos.

Tabla 6 – Producción de energía primaria, eléctrica y calor con biogás en los países de la Unión Europea en el año 2011 (valores estimados) [1].

PAÍS	Producción energía primaria (ktep)				Producción energía eléctrica (GWh)			Producción de calor (ktep)		
	Vertedero	Lodos de depuradora	Otros biogases	Total	Centrales eléctricas	Centrales cogeneración	Total	Centrales calor	Centrales cogeneración	Total
Alemania	149,0	504,2	4414,2	5067,6	10935,0	8491,0	19426,0	28,8	29,2	58,0
Reino Unido	1482,4	282,4	0,0	1764,8	5098,0	637,0	5735,0			
Italia	755,6	16,2	323,9	1095,7	1868,5	1536,2	3404,7	0,0	29,7	29,7
Francia	249,7	41,9	58,0	349,6	780,0	337,0	1117,0			
Países Bajos	31,5	51,5	208,3	291,3	69,0	958,0	1027,0	0,0	6,0	6,0
República Checa	31,8	38,8	179,9	249,6	535,0	394,0	929,0	1,7	5,5	7,2
España	148,1	15,3	82,6	246,0	709,0	166,0	875,0			
Austria	4,3	16,4	138,8	159,5	555,0	70,0	625,0	5,1	5,3	10,4
Polonia	47,5	67,8	20,1	135,4	0,0	430,0	430,0	0,0	14,9	14,9
Bélgica	41,9	14,6	70,9	127,4	158,0	442,0	600,0	0,0	6,9	6,9
Suecia	12,4	68,9	37,9	119,3	0,0	33,0	33,0	7,5	7,3	14,8
Dinamarca	5,2	19,6	73,2	98,1	1,0	342,0	343,0	3,9	25,0	28,9
Grecia	55,4	16,1	1,4	72,8	37,6	161,7	199,3			
Irlanda	43,8	8,2	5,6	57,6	181,0	22,0	203,0			
Eslovaquia	3,0	13,6	29,3	45,8	39,0	74,0	113,0	0,4	3,3	3,7
Portugal	42,3	1,8	0,9	45,0	149,0	11,0	160,0			
Finlandia	23,9	13,4	4,8	42,0	53,6	39,4	93,0	7,6	1,0	8,6
Eslovenia	7,1	2,7	26,2	36,0	5,7	121,0	126,7	0,0	5,5	5,5
Hungría	7,3	6,4	15,5	29,1	128,0	55,0	183,0			
Letonia	7,8	2,4	11,8	22,0	0,0	105,3	105,3	0,0	4,0	4,0
Luxemburgo	0,1	1,4	11,3	12,8	0,0	55,3	55,3	0,0	0,9	0,9
Lituania	5,9	3,1	2,1	11,1	0,0	37,0	37,0	0,0	0,6	0,6
Estonia	2,2	1,1	0,0	3,3	0,0	17,0	17,0	0,1	1,3	1,4
Rumania	0,0	0,0	3,0	3,0	0,0	19,1	19,1			
Chipre	0,0	0,0	1,0	1,0						
Unión Europea	3157,9	1208,0	5719,3	10085,8	21302,4	14554,1	35856,4	55,1	146,4	201,6

ANEXO 4: Desarrollo del biometano.

La purificación del biogás y la obtención del denominado biometano (>95% vol. CH₄) tiene diversas ventajas frente a la utilización del biogás sin haber eliminado la mayor parte del dióxido de carbono. Entre ellas están la posibilidad de obtención de un gas de composición más constante en el tiempo y con características equiparables al gas natural. También se consigue la reducción del volumen de gas, lo que supone un ahorro en el transporte del mismo para poder ser utilizado fuera de la instalación de producción y purificación.

Habitualmente el biogás se utiliza para producir electricidad y calor simultáneamente junto a la instalación de producción del biogás. Además, las plantas de producción de biogás suelen estar en áreas rurales, por lo que se encuentran con el problema que no existe una demanda de calor tan grande como para cubrir la producción. Lógicamente esto supone una pérdida de eficiencia energética en el aprovechamiento del biogás. Es en estos casos, en los que no hay una demanda de calor junto a la planta de biogás, que el proceso de purificación puede resultar en un aprovechamiento energético más eficiente.

Al hilo de esto, Graf F. et al. (2009) [16] evaluaron el rendimiento energético de un sistema de cogeneración junto a la planta de biogás, y lo compararon con la purificación del biogás, su compresión hasta 16 bar para su transporte y la cogeneración descentralizada. Los resultados fueron que para el biogás sin purificar se obtenían unos rendimientos eléctricos del 34,6% y totales de 76,4%, mientras que con caso del biometano el rendimiento oscilaba entre el 59,3 y el 65,4% en función de la tecnología utilizada para la purificación del biogás. La conclusión es que si no se tiene una demanda de calor cercana, la purificación del biogás es una alternativa razonable desde el punto de vista de la eficiencia energética.

4.1. Estado actual de la producción de 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 procesamiento. 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 [17, 18]. A continuación se va a analizar el desarrollo y la evolución de la construcción de instalaciones de obtención de biometano en Europa (datos recogidos en el Anexo 8).

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. 2). 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. 3). Pero si observamos la capacidad de procesamiento 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 [19].

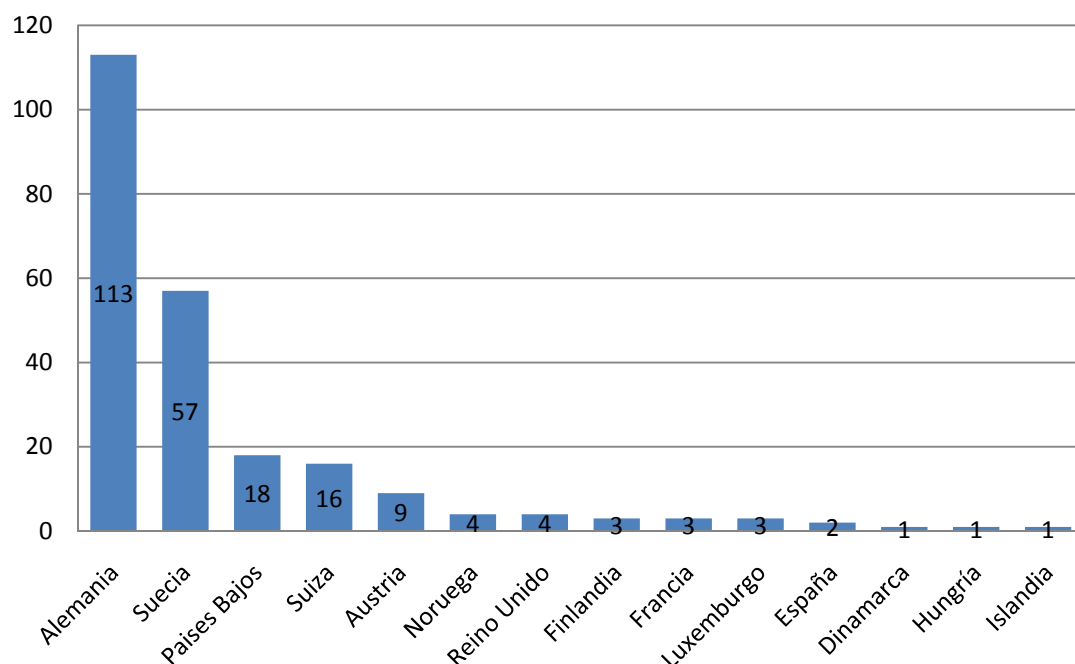


Figura 2. Plantas de purificación de biogás en funcionamiento en Europa (diciembre 2012).

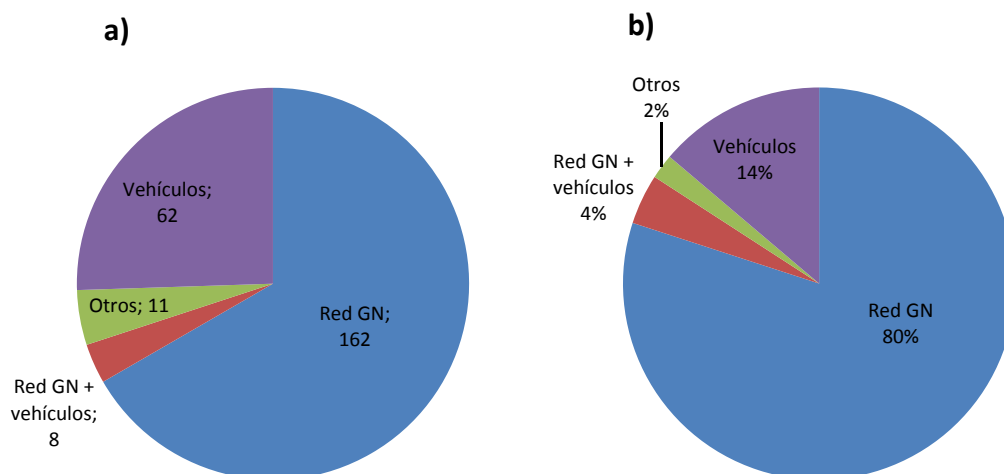


Figura 3. Plantas de purificación de biogás construidas en Europa (hasta diciembre 2012). a)

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).

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 Task37), proyectos europeos (GreenGasgrids, Biogasmax) y páginas web de empresas del sector [17, 18, 20-29]. 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 [30].

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. 4). 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.

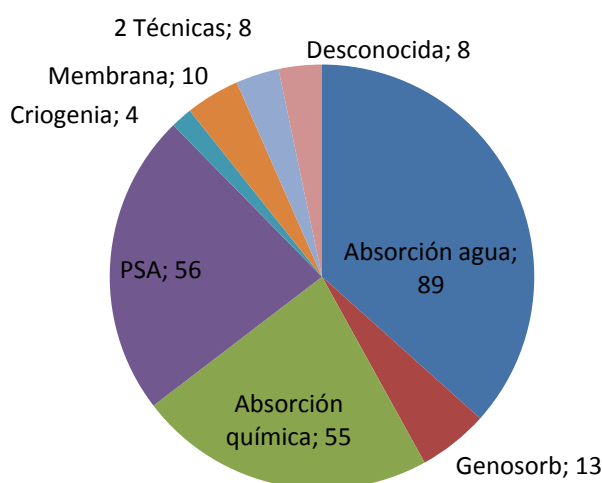


Figura x. Plantas de purificación de biogás construidas en Europa (diciembre 2012).
Clasificación según la tecnología de purificación utilizada.

4.2. Evolución de la producción de biometano.

Cuando se analiza la expansión que se ha producido en los últimos años observamos que desde el año 2007, es decir en los últimos 5 años, el número de instalaciones de purificación en Europa se ha multiplicado por 4 (Fig. 5) mientras que la capacidad de procesado de biogás se ha multiplicado por 8 (Fig. 6). Aunque si no tenemos en cuenta a Alemania, el número de instalaciones se ha multiplicado por 3 y la capacidad por 2,4. Estos datos nos indican que la tendencia en los últimos años es a apostar por instalaciones de purificación más grandes, en Alemania en mayor medida, lo que supone un ahorro desde el punto de vista de la economía de escala.

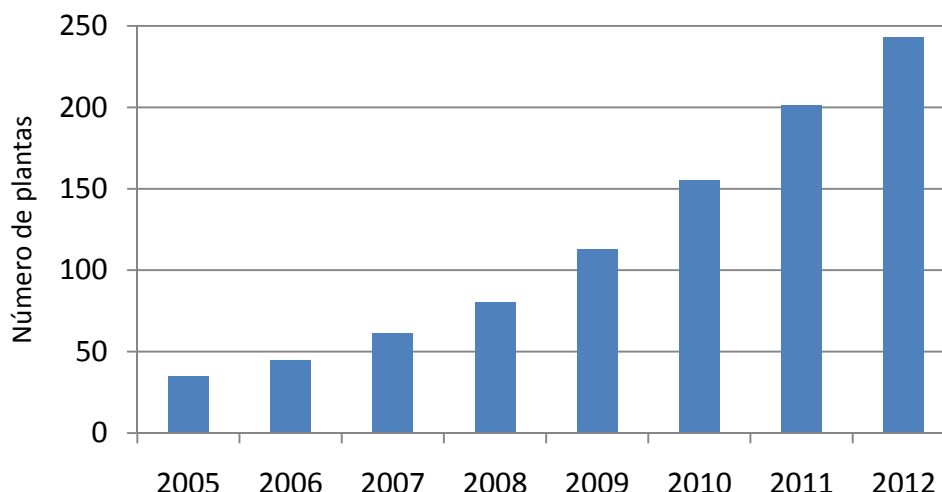


Figura 5. Evolución del número de plantas de purificación de biogás construidas en Europa.

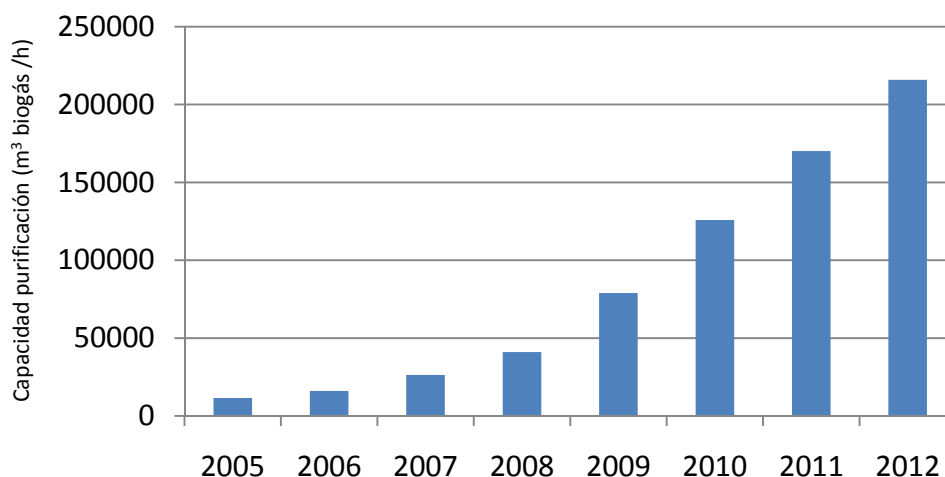


Figura 6. Evolución de la capacidad de purificación de biogás en Europa.

Sin embargo, si se analiza la evolución de las instalaciones nuevas en función de la tecnología que se utiliza para la obtención del biometano se observa que el crecimiento ha sido desigual entre las distintas técnicas de purificación (Fig. 7). En el año 2005 las dos técnicas que se utilizaban mayoritariamente eran la absorción con agua y la PSA. Estas dos técnicas siguen siendo a día de hoy las más utilizadas junto a la absorción química, que desde el año 2008 ha crecido rápidamente en número de instalaciones hasta superar las 50 en la actualidad. Además, en los dos últimos años también se han puesto en funcionamiento plantas de purificación basadas en técnicas más novedosas como las membranas, la criogenia y la combinación de ambas. En el caso de las membranas, se espera que tengan una gran aceptación en los próximos años por la simplicidad en la operación y por los costes cada vez más competitivos con las demás técnicas de purificación.

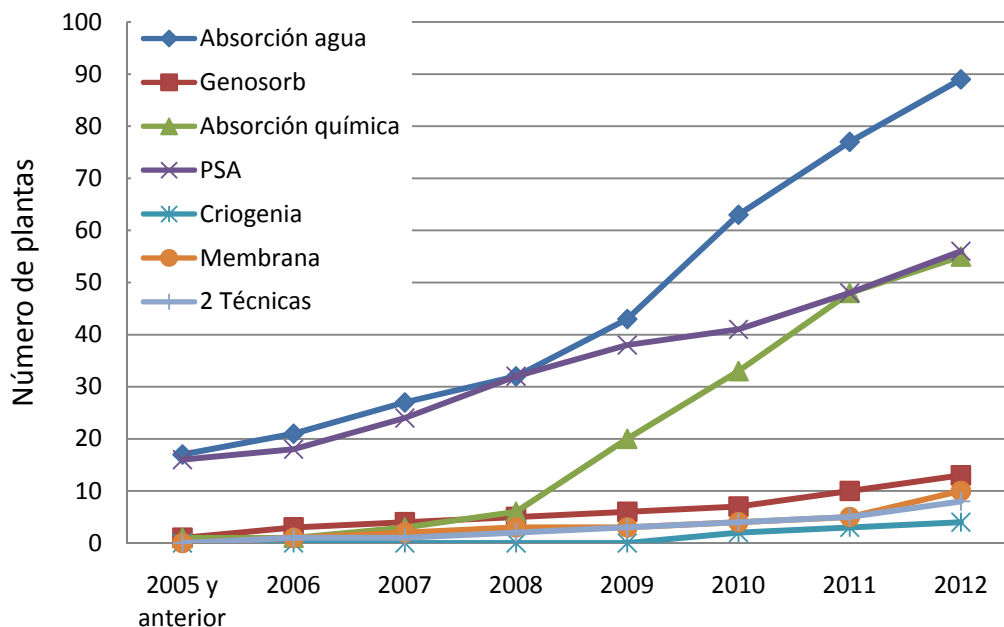


Figura 7. Evolución del número de plantas de purificación de biogás construidas en función de la técnica utilizada.

También se pueden extraer conclusiones si comparamos los tamaños (capacidad de procesamiento de biogás) de las instalaciones con la técnica de purificación que se utiliza (Tabla 7). Para las instalaciones más grandes que se han construido en Europa las técnicas utilizadas son las 3 más extendidas y por tanto se conocen mejor. Mientras que en el caso del uso de membranas o de la criogenia todavía son instalaciones con baja capacidad de procesamiento puesto que algunas son plantas piloto o de demostración.

Tabla 7 – Distribución de la capacidad de procesamiento de biogás en función de la técnica de purificación.

TÉCNICA PURIFICACIÓN	<500 (m ³ biogás/h)	500-1000 (m ³ biogás/h)	1000-2000 (m ³ biogás/h)	>2000 (m ³ biogás/h)	Desconocido
Absorción con agua	33	25	27	3	1
Genosorb	4	5	4	0	0
Absorción química	22	18	11	4	0
PSA	27	15	12	1	1
Criogenia	4	0	0	0	0
Membrana	7	3	0	0	0
2 Técnicas	6	1	1	0	0
Desconocida	0	2	3	3	0
TOTAL	103/243	69/243	58/243	11/243	2/243

Finalmente si comparamos el desarrollo del biometano en los países con más instalaciones en Europa, llama la atención que en el año 2005 en Alemania no había ninguna y actualmente es el referente europeo y mundial (Fig. 8). Por otro lado, Suecia

tiene una gran experiencia de veinte años en la obtención de biometano, centrando su uso como combustible para vehículos, aunque también hay instalaciones que inyectan a la red de gas natural. Los Países Bajos por su parte, fueron los pioneros en Europa con la inauguración en 1987 de la planta de Tilburg, que utiliza biogás de vertedero conjuntamente con biogás de residuos orgánicos.

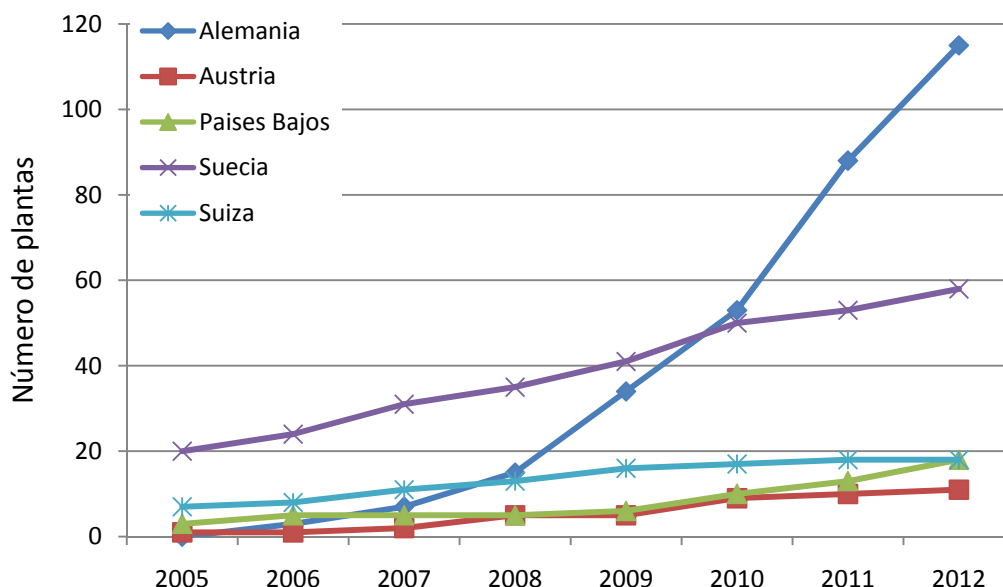


Figura 8. Evolución del número de plantas construidas de purificación de biogás en los países con mayor número.

4.3. Origen del biogás purificado.

En la actualidad se utiliza una gran variedad de sustratos y diferentes combinaciones entre ellos para la producción de biogás, por lo que intentar extraer conclusiones sobre que técnica es la más ampliamente utilizada para cada tipo de sustrato es complicado. En la Fig. 9 se representa el número de plantas que utilizan un biogás obtenido con un determinado sustrato.

El biogás de vertedero es el menos utilizado para la obtención de biometano a pesar de ser uno de los orígenes más utilizados como se ha visto anteriormente en la Tabla 6. La razón es que el biogás procedente de los vertederos tiene menor contenido en metano que los otros biogases y además también contiene nitrógeno. En consecuencia, la purificación es más costosa y habitualmente se opta por utilizar el biogás de vertedero para usos menos exigentes en cuanto a la pureza del biogás como puede ser la cogeneración. Un dato significativo es que de las 8 instalaciones existentes que utilizan biogás de vertedero 4 se encuentran en los Países Bajos, donde los requisitos de pureza del biometano para su inyección a la red de gas natural son inferiores que en otros países.

Los residuos orgánicos (purines, residuos agrícolas, residuos industria agroalimentaria, residuos forestales,...) y los cultivos energéticos como por ejemplo el ensilado de maíz, son el sustrato del que se obtiene el biogás en más de la mitad de las instalaciones de purificación. La mayor parte de las instalaciones que utilizan cultivos energéticos se encuentran en Alemania (42 de las 44), donde la mayor parte de las instalaciones

utilizan biogás de residuos orgánicos y cultivos energéticos. En Suecia, sin embargo, tienen cerca de 40 instalaciones que utilizan el biogás obtenido de los lodos de las EDAR (con o sin residuos orgánicos).

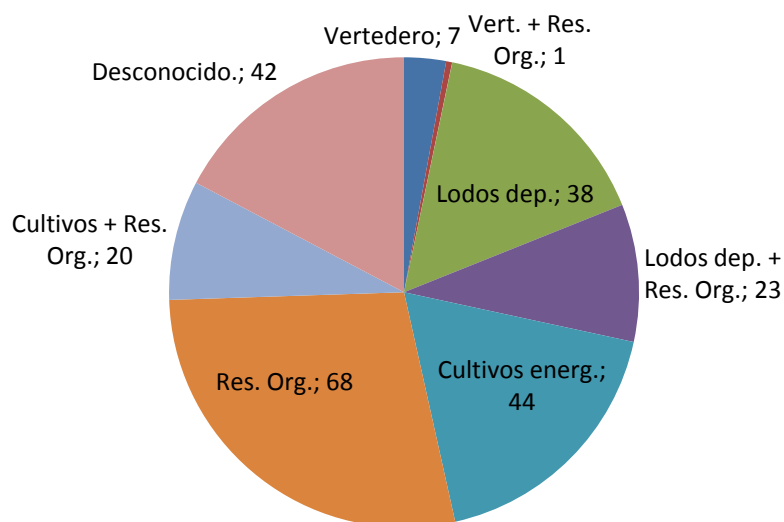


Figura 9. Clasificación de las plantas de purificación en función del origen del biogás.

Si comparamos la tecnología escogida en función del origen del biogás el aspecto más llamativo es que en los casos que se utiliza biogás de lodos de EDAR la opción mayoritaria es la absorción con agua, algo lógico por otra parte porque se dispone de agua de calidad y barata. Sin embargo, no se aprecian otras tendencias destacables (Tabla 8).

TÉCNICA PURIFICACIÓN	VERT.	VERT. + RES. ORG	DEPUR.	DEPUR. + RES. ORG	CULTIV. ENERG.	RES. ORG	CULT. + RES. ORG	OTROS o DESCON.	TOTAL
Absorción con agua	1	1	21	13	14	21	9	9	89
Genosorb	0	0	1	0	5	4	2	1	13
Absorción química	1	0	5	9	12	13	3	12	55
PSA	2	0	9	1	11	18	5	10	56
Criogenia	0	0	0	0	0	1	0	3	4
Membrana	1	0	1	0	1	3	0	4	10
2 Técnicas	2	0	1	0	0	3	1	1	8
Desconocida	0	0	0	0	1	5	0	2	8
TOTAL	7	1	38	23	44	68	20	42	243

ANEXO 5: Características exigibles al biogás. Legislación.

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.

5.1. 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. 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 9 se resumen las necesidades de purificación en función del uso que se le vaya a dar al biogás.

Tabla 9 – Grado de purificación necesaria según el uso final del biogás [8, 31].

APLICACIÓN	CO₂	H₂S	H₂O	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.

5.2. 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 10). 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 [32, 33].

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 normativa 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. A raíz de esta directiva será necesario modificar la Ley 16/2002, con la que se obliga a las instalaciones afectadas a obtener un permiso único denominado Autorización Ambiental Integrada (AAI) que reúne en un solo acto administrativo la concesión de todas las autorizaciones ambientales (impacto ambiental, autorización para gestión de residuos, captación y depuración de aguas, emisiones, etc.) [13, 34-38].

Luego también deben cumplir con la legislación sanitaria, donde se enmarca la gestión de los SANDACH (subproductos animales no destinados al consumo humano) y que se recoge en el Real Decreto 1528/2012 que regula las condiciones de aplicación de la normativa comunitaria en materia de SANDACH que figura en el Reglamento 1069/2009 [39, 40].

La legislación energética a nivel europeo, que afecta entre otros al sector del biogás, se recoge en la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, 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. En el PANER elaborado por España se fijó el objetivo de participación de las energías renovables en un 22,7% del consumo total de energía para el año 2020, pero luego la Subcomisión de análisis de la estrategia energética española para los próximos 25 años recomendó que el porcentaje de participación de las

renovables se fijase en un 20,8%, lo cual fue aprobado en el Congreso. Posteriormente durante la elaboración del Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020 fue ese el objetivo que se fijó [15, 41, 42].

Tabla 10 – Resumen legislación relacionada con la producción y uso del biogás [13, 15].

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)

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 [43, 44].

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 [45-47].

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 11 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. En el caso de Luxemburgo, que no está incluido en la Tabla 11, utilizan la legislación alemana.

Desde que se liberalizó el mercado europeo del gas en 2007 se habla de la importancia de la existencia de un estándar europeo de calidad del biometano, tanto para la inyección en la red de gas natural como su uso en vehículos. La existencia de unos requisitos de calidad estables en toda Europa daría lugar a unas condiciones favorables para el desarrollo del mercado del biometano y permitiría poder utilizar las mismas configuraciones en las plantas de purificación y utilizar los mismos equipos de análisis. También se conseguiría la reducción de los costes de inversión y operación por la economía de escala [48]. Por otro lado, se simplificarían los procedimientos de autorización para la inyección en la red.

Tabla 11 – Especificaciones técnicas para la inyección de gases a la red de gas natural [12, 46, 49].											
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
Amoniaco (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

ANEXO 6: 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 han sido adaptadas a las características del biogás. 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.

A continuación, se van a enumerar y describir los distintos métodos que están disponibles comercialmente y algunos más novedosos para la eliminación de los principales compuestos químicos indeseables presentes en el biogás.

6.1. 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 (Tabla 12). Además algunos de estos métodos pueden eliminar impurezas sólidas al mismo tiempo.

6.1.1. Métodos físicos de secado (condensación).

El método más sencillo de secado es mediante la refrigeración. Sin embargo, este método solamente puede reducir el punto de rocío del biogás a $0,5^{\circ}C$ debido a los problemas de congelación en las paredes de los intercambiadores de calor. Para conseguir puntos de rocío inferiores se debe comprimir el gas antes de su refrigeración y luego se expande a la presión deseada. Una vez que el agua condensa, se elimina [11]. Entre las técnicas que emplean este método están:

- Separadores de partículas (demisters).

Las partículas de líquido se separan con una malla metálica. La luz de malla utilizada está entre 0,5 y 2 mm. y el punto de rocío que se alcanza está comprendido entre 2 y $20^{\circ}C$ (a presión atmosférica).

- Ciclones.

En los ciclones las gotas de agua son separadas del biogás mediante fuerzas centrífugas.

- Trampas de humedad.

En las trampas de humedad la condensación del agua tiene lugar por la expansión del gas, la cual ocasiona una disminución de la temperatura del mismo y la consiguiente condensación del agua que es recogida y retirada por la parte inferior del dispositivo.

6.1.2. Métodos químicos de secado (adsorción y absorción).

Estas técnicas suelen realizarse a presión para aumentar la capacidad de adsorción de los sólidos y la capacidad de absorción de los líquidos secantes. La técnica más común es la adsorción en alúmina o en zeolitas aunque no son las únicas [11].

- Adsorción.

El agua puede ser adsorbida con sílica gel, alúmina, óxido de magnesio, zeolitas y otros compuestos capaces de unirse a las moléculas de agua. Todos ellos se denominan comúnmente agentes secantes y se caracterizan por que las moléculas de agua son adsorbidas en su superficie. Habitualmente el agente secante está dentro de dos columnas en paralelo que alternan la adsorción y la regeneración del sólido.

La regeneración se logra por evaporación del agua mediante su despresurización. Si se opera a presión elevada se utiliza un pequeño volumen del gas seco para la regeneración, que se despresuriza, y luego una vez húmedo se recircula hasta el compresor de entrada. En el caso de que la adsorción se realice a presión atmosférica se introduce aire y se utiliza una bomba de vacío. La desventaja de la utilización del aire para regenerar el agente secante es la adición nuevos compuestos al biogás que luego deberán ser eliminados [31].

Tabla 12 – Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del agua [11].

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

- Absorción.

La eliminación de agua del biogás utilizando técnicas basadas en la absorción en diferentes tipos de glicoles o con sales higroscópicas también es posible.

La absorción se realiza en una columna en la que se pone contacto el gas y el líquido quedando retenida la humedad. El proceso de la regeneración cuando se usa glicol requiere el bombeo de este a la unidad de regeneración donde se calienta hasta unos 200°C para evaporar el agua absorbida [11].

El proceso de secado con sales higroscópicas se realiza en un recipiente de absorción lleno de gránulos de sal. El gas húmedo se alimenta desde la parte inferior del recipiente y la sal se disuelve cuando absorbe el agua del biogás. La disolución de sal saturada se retira con una válvula de la parte inferior del recipiente. La sal no se regenera, por tanto, se tiene que añadir más para reemplazar la sal disuelta [9].

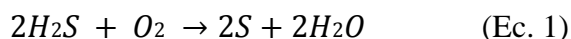
6.2. Eliminación del ácido sulfhídrico.

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 [9].

6.2.1. Eliminación de H₂S durante la digestión anaerobia.

- Dosificación de aire u oxígeno al digestor anaerobio.

Esta técnica está basada en la oxidación biológica del H₂S, obteniéndose azufre elemental, por un grupo de microorganismos aerobios especializados. La mayoría de estos microorganismos (Thiobacillus) son autótrofos, lo que significa que usan el CO₂ para cubrir sus necesidades de carbono para su desarrollo. Estos crecen en la superficie del digestato o en las paredes del digestor y no es necesario inocularlos. La reacción de oxidación que tiene lugar es:

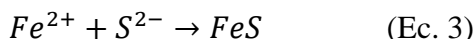
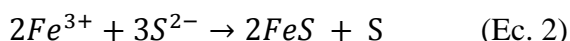


Además del azufre elemental, también se pueden formar pequeñas cantidades de sulfatos que pueden producir corrosión. Puesto que los microorganismos involucrados en el proceso son aerobios, es necesaria la adición de pequeñas cantidades de oxígeno (2-6%) aunque en la práctica se suele introducir aire. Con esta técnica tan sencilla se puede conseguir una disminución de la concentración de H₂S de más de un 95%, y es posible conseguir valores inferiores a 50 ppm. Como es lógico hay varios factores que afectan, especialmente la temperatura y el lugar y cantidad de aire introducido. Sin embargo, la concentración de H₂S en el biogás producido puede seguir siendo demasiado elevada para determinados usos como por ejemplo su inyección a la red de gas natural [31, 50].

Entre los inconvenientes de este método están la adición de N₂ y O₂ al biogás, que deberán ser eliminados posteriormente en el proceso de purificación, y que deben tomarse las medidas de seguridad oportunas para evitar una sobredosificación de aire, con el objeto de evitar tener una mezcla explosiva. Dependiendo de la concentración de CH₄ y CO₂, el biogás forma una mezcla explosiva con una concentración de aire comprendida entre el 6-12% [11].

- Adición de cloruros de hierro al digestor anaerobio.

La adición de los cloruros de hierro (FeCl_2 , FeCl_3) se puede realizar directamente al digestor o al material a digerir en el momento de su introducción en el digestor. Los iones de hierro (las sales se disocian al disolverse en el agua) reaccionan directamente con el H_2S presente en el biogás (realmente reacciona con el H_2S que está disuelto en el agua del sustrato, y que también se encuentra disociado en iones: H^+ y S^{2-}) formando sulfuro de hierro (FeS) y azufre elemental, que precipitan debido a su baja solubilidad en agua, de acuerdo con las reacciones químicas siguientes:

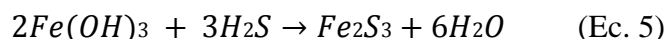
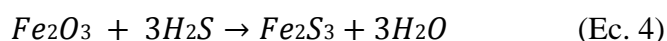


Este método es muy eficiente para reducir grandes concentraciones de H_2S , pero no lo es tanto en conseguir unas concentraciones suficientemente bajas y estables, requisito necesario para aplicaciones como la de combustible para la automoción [11]. A lo sumo, el nivel de H_2S en el biogás se puede reducir a alrededor de 100-150 ppm en función de la cantidad de cloruro de hierro añadido, teniendo en cuenta además que la adición correcta es difícil [31].

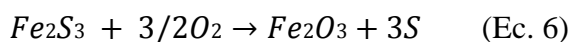
6.2.2. Eliminación del H_2S después de la digestión anaerobia.

- Adsorción usando óxidos metálicos.

El ácido sulfhídrico puede ser adsorbido sobre varios óxidos metálicos, habitualmente se utilizan el óxido de hierro (Fe_2O_3), el hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) y el óxido de zinc (ZnO) que forman sulfuro de hierro (FeS) y de zinc (ZnS) respectivamente. Para poder realizar el proceso en continuo suelen utilizarse dos columnas en paralelo. Con el objetivo de aumentar la actividad de los adsorbentes se incrementa el área específica de estos, utilizando diversos materiales como soporte recubriéndolos con los citados óxidos e hidróxido. Los soportes más utilizados son la lana de acero, los pellets de madera de pino y los pellets de lodo rojo (residuo de la producción de aluminio) [3]. Las reacciones que tienen lugar entre el óxido y el hidróxido de hierro con el H_2S son:



Uno de los aspectos importantes es que debe evitarse la condensación del agua sobre el sólido puesto que se reduciría la superficie reactiva por lo que el biogás no debe estar saturado en agua. Además, el adsorbente va recubriéndose progresivamente con el sulfuro de hierro que se va formando, reduciendo la superficie efectiva. Para regenerar el adsorbente, este se oxida introduciendo oxígeno (aire) y se produce la siguiente reacción exotérmica:

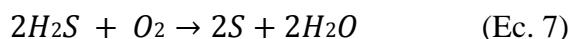


por lo que se deberá controlar debidamente para evitar la ignición de los pellets de madera cuando sean el soporte de los óxidos de hierro. Sin embargo, debido a la acumulación de azufre elemental en la regeneración, la actividad puede reducirse hasta 1/3 por ciclo por lo que la regeneración solamente es práctica un par de veces antes de tener que sustituir el adsorbente. Por esta razón, los costes de operación de este método

son considerables y variarán en función de la concentración de H_2S presente en el biogás [51]. Aunque no siempre se hace, es recomendable operar a una presión mínima de 1,4 bar [51]. Existen además algunos adsorbentes comerciales cuyo agente desulfurante es el óxido de hierro como por ejemplo SOXSIA® (adsorción de H_2S y siloxanos) o Sulfa Treat® [3].

- Adsorción en carbón activo.

Se trata de un método muy extendido para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en el tratamiento y limpieza de corrientes gaseosas en la industria, debido a su porosidad y la relativa facilidad de variar sus propiedades superficiales durante su producción. El carbón activo también se puede utilizar para adsorber H_2S (se adsorbe el azufre elemental producto de la oxidación del H_2S), pero está limitado a corrientes con bajas concentraciones [51]. Sin embargo, se pueden mejorar sus propiedades superficiales para aumentar la capacidad de absorción impregnándolo o dopándolo con determinadas especies reactivas antes, durante o después de su activación. La función de estas especies es catalizar la reacción de oxidación del H_2S .



El oxígeno necesario para la reacción se introduce como aire, por lo que se incrementará el contenido de nitrógeno en el biogás. Los compuestos químicos utilizados habitualmente para impregnar el carbón activo son el bicarbonato sódico ($NaHCO_3$), el carbonato sódico ($CaCO_3$), el hidróxido de sodio ($NaOH$), el hidróxido de potasio (KOH), el yoduro de potasio (KI), el carbonato potásico (K_2CO_3), el permanganato de potasio ($KMnO_4$), el óxido de zinc (ZnO) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4). En ocasiones se usan mezclas entre algunos de los compuestos, y en cuanto a la capacidad de absorción esta se encuentra alrededor de 0,15 g/g carbón activo [3, 52].

El proceso puede realizarse a presión y temperatura ambiente pero la mayor eficiencia se consigue cuando se opera a una presión de 7-8 bar y una temperatura de 50-70°C. Este método se usa comúnmente como pretratamiento cuando la opción para la eliminación del CO_2 es la técnica PSA (Pressure Swing Adsorption) [9].

El carbono activo que se encuentra saturado en azufre puede ser regenerado o reemplazado. El proceso de regeneración puede realizarse mediante una corriente de gas inerte (nitrógeno) o con vapor aunque normalmente se opta por reemplazarlo [11].

- Filtros biológicos.

Este método es similar al de la adición de aire en el interior del digestor. La desulfuración biológica también se puede realizar en un biofiltro con un relleno plástico de alta superficie específica donde viven los microorganismos encargados de oxidar el H_2S de acuerdo a la reacción de oxidación del H_2S .

Antes de entrar en el biofiltro se añade al biogás un 4-6% de aire para la subsistencia de las bacterias aerobias. El biogás entra en el biofiltro por la parte inferior y se encuentra con un flujo a contracorriente compuesto por una solución acuosa. La solución acuosa, en la que se disuelve el H_2S , contiene: gas condensado, el azufre que se va eliminando y nutrientes para las bacterias. Una vez que se ha disuelto el H_2S , se produce la reacción de oxidación por acción de las bacterias a una temperatura que debe estar en torno a los 35°C para favorecer la reacción [9]. En cuanto el pH de la solución que contiene el azufre baja de un determinado valor, esta es eliminada y reemplazada.

El uso de este método se está extendiendo debido a su bajo coste y que no utiliza reactivos químicos. Además, con este método también se elimina el amoníaco (NH_3). Con este método las concentraciones de H_2S en el biogás procesado están habitualmente por debajo de 100 ppmv [11].

La desulfuración biológica, ya sea en el interior del digestor como en un equipo corriente abajo, es una técnica ampliamente utilizada para la limpieza del biogás obtenido por digestión anaerobia. Sin embargo, no es adecuada cuando el objetivo es la obtención de biometano debido a las trazas de oxígeno que quedan en el biogás. Si bien es cierto, que se han realizado algunos desarrollos alternativos en los que se ha separado los procesos de la absorción del H_2S y la oxidación biológica, evitando así tener que introducir aire al biogás [3].

- Absorción física y química con líquidos.

La absorción del H_2S en líquidos puede ser física o química. La absorción física consiste en la disolución del compuesto, mientras que la absorción química consiste en la disolución del compuesto seguido por una reacción química entre el compuesto absorbido y el solvente u otra especie química que también se encuentre disuelta en el solvente.

La absorción física se realiza habitualmente con agua, aunque también se pueden utilizar disolventes orgánicos, debido a que es una técnica bien conocida. Sin embargo, pueden aparecer perturbaciones durante la operación debido al crecimiento de microorganismos. El proceso se puede realizar con o sin regeneración del agua, aunque si no se regenera son necesarios grandes volúmenes de agua [11].

La adición de determinados compuestos químicos en el agua puede mejorar el proceso de absorción, suponiendo un menor consumo de agua y de energía debido al menor volumen que se debe bombear. La absorción química se realiza habitualmente en disoluciones de [11]:

- Hidróxido de sodio (NaOH); al reaccionar con el H_2S forma especies muy poco solubles en agua (Na_2S o NaHS) que precipitan y deben ser eliminadas. No es posible regenerar el hidróxido de sodio a partir de las sales que se forman.
- Cloruro de hierro II (FeCl_2); al reaccionar con el H_2S forma FeS que precipita y debe eliminarse.
- Hidróxido de hierro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$); al reaccionar con el H_2S da lugar a la formación de Fe_2S_3 . La regeneración se lleva a cabo con oxígeno o aire.

Además de los métodos descritos para la eliminación del H_2S , también existen otros basados en la absorción física, en la absorción química y en el uso de membranas que se utilizan para la purificación del biogás con los que se elimina, además del dióxido de carbono, el ácido sulfhídrico. Estos métodos se describen en el apartado de eliminación de CO_2 (Absorción con polietilenglicol, absorción química con aminoalcoholes y membranas gas-líquido).

En la Tabla 13 se resumen las principales ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de H_2S citadas.

Tabla 13 – Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación del ácido sulfhídrico [3, 9, 11, 31, 44, 50, 52, 53].

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Dosificación de aire/O₂ (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 ₂ S 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 FeCl₃/FeCl₂ (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 ₂ S	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 ₂ O ₃ Fe(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: H ₂ 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 ₂ O y O ₂ para eliminación H ₂ S 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: H ₂ 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 FeCl ₃	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

6.3. Eliminación de los siloxanos.

Los siloxanos son un grupo de compuestos químicos que tienen un enlace Si-O y grupos orgánicos unidos al átomo de silicio. Son compuestos ampliamente utilizados en la industria debido a sus interesantes características tales como su baja inflamabilidad, su baja tensión superficial, la estabilidad térmica, la hidrofobicidad o la baja toxicidad [52]. Como ya se ha comentado en el apartado de composición típica del biogás, los siloxanos suelen encontrarse presentes en el biogás de vertedero y en el biogás obtenido de la digestión de los fangos de las depuradoras de aguas residuales, mientras que es menos habitual encontrarlos en los biogases obtenidos de purines o de residuos orgánicos.

En la actualidad las técnicas disponibles comercialmente para la eliminación de los siloxanos se basan en la adsorción, la absorción y la criogenia (Tabla 14). Sin embargo, se está investigando el uso de otras tecnologías. Ajhar et al. (2010) [54] publicaron una revisión de las tecnologías que se utilizan en la actualidad y en las que se está investigando, entre las que están el uso de biofiltros percoladores, catalizadores o membranas.

- Adsorción.

Los siloxanos pueden ser adsorbidos en diferentes sólidos. El más usado es el carbón activo aunque no puede regenerarse y debe ser sustituido. También se utiliza con buenos resultados de eficiencia el silica gel, que además tiene mayor capacidad de eliminación que el carbón activo y puede regenerarse mediante un proceso térmico a 250°C. Otra opción estudiada es el uso de la alúmina [11].

- Absorción.

La absorción puede ser física o química, en la química se destruyen las moléculas de los siloxanos mientras que en la física solamente son eliminados de la corriente gaseosa. La absorción química se realiza con ácidos fuertes, y los que mejores resultados han dado en el laboratorio son el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido nítrico (HNO_3). Sin embargo, el uso de bases fuertes se desestimó debido a la precipitación de carbonatos.

En cuanto a la absorción física se refiere, se puede realizar con agua o con disolventes orgánicos. La absorción en agua no es muy efectiva pero en ocasiones se utiliza como una etapa previa para aumentar la eficiencia de los adsorbentes [54].

- Criogenia.

La eliminación de gran parte de los siloxanos es posible utilizando la criogenia, sin embargo, para conseguir una eficiencia de eliminación del 99% es necesario enfriar el biogás a temperaturas de -70°C [55]. Además, con este método también se consigue la eliminación de otras impurezas, aunque el mayor impedimento en su implantación es el elevado coste de inversión y operación debido al consumo energético del proceso por lo que solamente podría considerarse en casos con elevados caudales de biogás y concentraciones importantes de siloxanos [54].

Hoy en día, para la eliminación de siloxanos del biogás de lodos de depuradora, el método que se considera mejor es la adsorción con carbón activo precedido de una etapa de secado del biogás. Respecto al biogás de vertedero, no hay una tecnología que sobresalga sobre el resto aunque sí es cierto que las tecnologías más atractivas son las

relacionadas con la adsorción. Las tendencias futuras se centran en sistemas regenerables y más selectivos en la eliminación de los siloxanos para reducir el coste de sustitución de los adsorbentes. En cuanto a las tecnologías de absorción, el SelexolTM (utilizado para la absorción del CO₂) presenta buena eficiencia en la eliminación de siloxanos y puede aumentar su uso en el futuro. Las membranas también tienen un gran potencial y respecto a los biofiltros percoladores todavía tiene que mejorarse el proceso. Como la mayoría de los adsorbentes no son selectivos, la eliminación de los siloxanos debe verse en el contexto de la eliminación de otros contaminantes, en particular en los COV (compuestos orgánicos volátiles) y el H₂S [54].

Tabla 14 – Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de los siloxanos [11, 52, 54].

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 silica 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
Abs. disolventes orgánicos	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

6.4. Eliminación de los compuestos orgánicos halogenados.

Estos compuestos suelen estar presentes en el biogás de vertedero y pueden eliminarse por adsorción en carbón activo impregnado. Las moléculas pequeñas como el O₂, N₂, CH₄ y CO₂ pueden pasar a través del carbón activo mientras que las moléculas más grandes quedan retenidas. Para desorber los compuestos halogenados retenidos en el

carbón activo, este se calienta a 200°C y son arrastrados por una corriente gaseosa inerte [53].

6.5. Eliminación del oxígeno y el nitrógeno.

La presencia de oxígeno y/o nitrógeno en el biogás es indicativa de que ha entrado aire en el sistema (habitual en el biogás de vertedero), o bien se ha utilizado un método que implica la adición de aire para eliminar el H₂S, como por ejemplo en la desulfuración biológica donde era necesario para la subsistencia de los microorganismos aerobios. También es posible la presencia de pequeñas cantidades de aire en los casos en los que se utilizan tecnologías para eliminar otras impurezas que incorporan una etapa de regeneración con aire.

Dependiendo del uso final del biogás, pequeñas concentraciones de estos gases no son tenidas en consideración pero si se pretende obtener biometano sí deben eliminarse para cumplir con las especificaciones técnicas. Algunas tecnologías que se utilizan para eliminar el CO₂ como la PSA y las membranas también reducen la concentración de O₂ y el N₂ [3].

6.6. Eliminación del amoníaco.

El amoníaco (NH₃) se origina durante el proceso de digestión anaerobia de las proteínas y habitualmente está en bajas concentraciones en el biogás. Si bien es cierto que existen tecnologías específicas a escala industrial para su eliminación, no suele ser necesario un equipo específico puesto que es eliminado durante las operaciones de secado o durante la eliminación del CO₂, especialmente cuando se utiliza la técnica de la absorción con agua [11].

6.7. Eliminación del dióxido de carbono.

La etapa de eliminación del CO₂ 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 CO₂.

Existen varias 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.

A continuación se va a realizar una descripción general de los fundamentos en los que se basan las técnicas citadas y algunas técnicas más novedosas que aún se encuentran en fase de desarrollo.

6.7.1. Absorción física del CO₂.

La técnica de la absorción para la purificación del biogás se basa en que el CO₂ tiene mayor solubilidad que el CH₄ 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 .

- Absorción con agua

El absorbente más utilizado es el agua, con la que se absorbe también 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. 10). El agua absorbe los gases en diferente medida, y de acuerdo con la Ley de Henry esto depende de la presión del gas y de la temperatura del agua. A baja temperatura la capacidad de absorción del agua es mayor pero los costes asociados al enfriamiento del agua también son mayores, y hay que tener presente que el agua se calienta por el proceso en sí mismo. Puede ser más económico operar a temperaturas mayores si la capacidad de absorción es suficientemente alta y, en los casos en los que se regenera el agua, la velocidad del flujo del agua no tiene un efecto dominante en la economía con respecto al coste del agua pura [56]. Además, las temperaturas más altas se pueden compensar operando a más presión o con mayor recirculación y velocidad del flujo del agua, a costa de aumentar el consumo eléctrico por unidad de gas purificado. Por lo tanto, 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 para cada instalación [56].

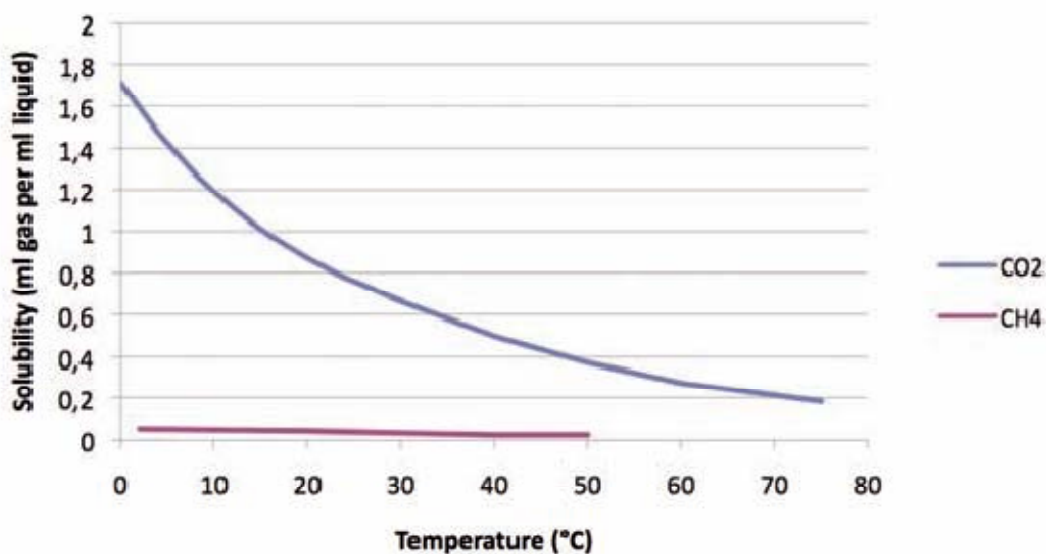


Figura 10. Solubilidad del CO_2 y el CH_4 en el agua en función de la temperatura [3].

El proceso se realiza a una presión moderada (5-20 bar) y temperaturas bajas del agua para aumentar la capacidad de absorción. Puesto que el metano es parcialmente soluble en el agua presurizada, el agua que sale por la parte inferior de la torre de lavado tiene cierta cantidad de metano disuelto. Para conseguir liberarlo se despresuriza el agua parcialmente en un tanque flash (hasta 2-4 bar), y los gases ricos en metano que se desorben son recirculados a la torre de lavado [57]. Llegados a este punto se puede optar por la regeneración del agua eliminando los gases disueltos en ella o utilizar agua fresca.

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 una corriente de aire, vapor o un gas inerte para favorecer la desorción. La corriente gaseosa resultante se puede liberar directamente a la atmósfera o filtrarse antes para eliminar los olores. Finalmente el agua se enfría y se vuelve a recircular a la torre de lavado.

Cuando las concentraciones de H_2S en el biogás son altas no es aconsejable desorber con una corriente de aire porque puede formarse azufre elemental, causando problemas operacionales (fouling), también se pueden producir estos problemas si el biogás tiene oxígeno en su composición. La reacción química culpable es la oxidación del H_2S , que realizan las bacterias quimioautótrofas en presencia de oxígeno. En estos casos se utiliza una corriente de vapor, un gas inerte o se hace vacío en la torre de desorción [11,56]. Además, también es habitual ir diluyendo el agua de absorción con agua fresca para evitar que el pH baje demasiado.

Cuando no se realiza la regeneración del agua, esta se despresuriza hasta presión atmosférica desorbiéndose el CO_2 y este es liberado a la atmósfera. Para evitar la emisión de H_2S a la atmósfera, cuando se utiliza la técnica del lavado con agua sin regeneración, se elimina en una etapa previa [31]. También hay que destacar que el metano presente en el agua y que no se desorbe en el tanque flash abandona la planta disuelto en el agua residual [9].

La mejor opción bajo el punto de vista económico es no regenerar el agua si se dispone de agua barata, como en el caso de las estaciones depuradoras de aguas residuales. Sin embargo, si no se dispone de agua barata la recirculación del agua puede ser una opción mejor, a pesar de la necesidad de un equipo de desorción y otro para el enfriamiento del agua lo que se traduce en mayores costes de inversión y mantenimiento [56].

- Absorción con polietilenglicol.

En lugar de agua se puede utilizar un disolvente orgánico como el polietilenglicol para la absorción del CO_2 . En este disolvente, al igual que ocurría con el agua, el CO_2 y el H_2S son más solubles que el CH_4 . En cuanto al proceso, se realiza igual que en el lavado con agua con regeneración.

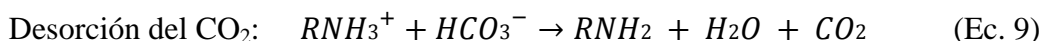
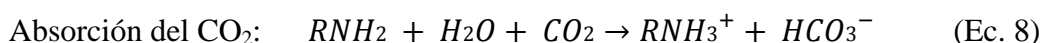
La diferencia principal es que el polietilenglicol tiene mayor capacidad de absorción que el agua. Por tanto, los equipos necesarios serán más pequeños y se reducirá el consumo energético de las bombas para un mismo caudal de biogás [31]. En el proceso también se absorbe la humedad, el NH_3 y los hidrocarburos halogenados.

La gran solubilidad que tienen el agua y el H_2S 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 $50-80^{\circ}C$, por tanto, es preferible eliminar estos compuestos antes del proceso de absorción para reducir los costes derivados de la regeneración [31]. El CO_2 se desorbe con mayor facilidad.

Selextol® (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 [56, 57].

6.7.2. Absorción química del CO₂.

Este método puede encontrarse muchas veces en la bibliografía como absorción con aminas porque son los grupos funcionales que reaccionan con el CO₂. 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 CO₂. Las reacciones que se producen durante la absorción y la desorción del CO₂ son:



Estos aminoalcoholes no solo tienen una gran selectividad hacia la absorción del CO₂, sino que pueden disolver cantidades significativamente mayores por unidad de volumen en comparación con el agua, además algunos también absorben el H₂S. Además, la absorción con aminas también es efectiva a presión atmosférica al contrario que en la absorción física con 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°C) [29]. Además es recomendable la eliminación de la humedad y el H₂S en una etapa previa.

Algunos aspectos interesantes del funcionamiento son que debe reponerse el líquido que se pierde por evaporación y que suele ser recomendable, o incluso necesaria, la eliminación del H₂S y de la humedad en una etapa previa en función de las características del aminoalcohol que se utilice, con el objetivo de evitar la contaminación y pérdida de eficiencia de la disolución de aminas.

Entre las ventajas de esta tecnología cabe destacar que debido a la gran selectividad que tienen las aminas hacia la absorción del CO₂, se consigue un gas producto con hasta un 99% de CH₄ y una menor absorción de metano en el absorbente. Por tanto, las pérdidas totales de CH₄ se reducen llegando a ser incluso menores del 0,1% [3].

6.7.3. Adsorción del CO₂ (PSA/VSA).

Cuando se opta por la técnica de la adsorción para la eliminación del CO₂ 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). Desde el desarrollo del proceso en los años 60, ha sido y sigue siendo una tecnología muy utilizada en la separación de gases con múltiples aplicaciones industriales, también es de las más extendidas en la purificación del biogás, debido a su flexibilidad [57].

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 CO₂. Los materiales adsorbentes que se utilizan habitualmente son el carbón activo, el sílica gel, la alúmina o zeolitas. Estos materiales se caracterizan por tener una alta superficie específica.

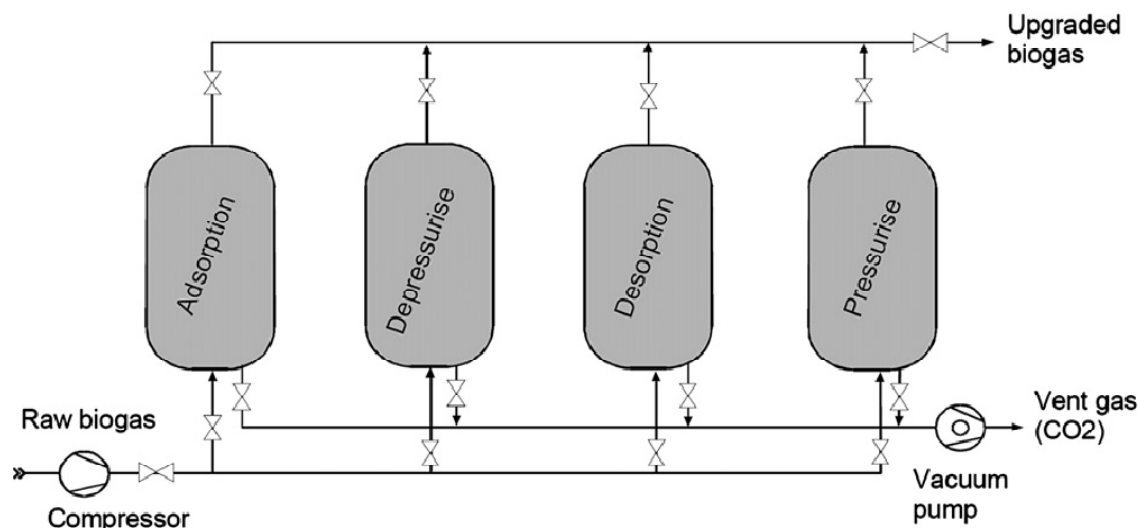


Figura 11. Esquema proceso VSA [11].

La adsorción con PSA se puede basar en la selectividad desde el punto de vista del equilibrio químico o desde el punto de vista de la cinética, dependiendo del tiempo de residencia del biogás en la columna de absorción. Con la separación basada en la selectividad del equilibrio químico, se retienen los compuestos que se adsorben más fuertemente mientras que la corriente gaseosa contiene los que se adsorben más débilmente. Con la separación basada en la cinética, se retienen las especies químicas que difunden más rápido y la corriente gaseosa tiene mayor concentración de los componentes que difunden más lentos [11].

Con la PSA se consigue adsorber el CO_2 , el O_2 y el N_2 , pero 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 dicha etapa previa se realiza en una columna adicional de adsorción en carbón activo y cuando este se satura se sustituye [31]. Como ya se ha comentado en la sección de eliminación del H_2S , esta técnica previa requiere la adición de aire, lo que conlleva el riesgo de que queden trazas de O_2 en el biometano que se obtiene.

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.11).

En la etapa de adsorción se introduce el biogás presurizado (4-10 bar) en una columna y se va adsorbiendo el CO_2 principalmente, aunque cierta cantidad del CH_4 también se adsorbe y el resto atraviesa el lecho obteniéndose un biometano de gran pureza ($\text{CH}_4 > 95\%$). 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 [58]. Este es el motivo por el que el biogás debe enfriarse antes de su entrada en la unidad de PSA. Esta etapa dura hasta que el adsorbente se satura, lo cual se sabe porque se alcanza el punto de ruptura. El punto de ruptura se define como una concentración preestablecida de una de las especies químicas del gas a la salida de la columna. De modo que cuando se

alcanza ese valor el efluente ya no cumple con la pureza prefijada y se pasa a introducir el biogás a otra columna para conseguir tener un proceso continuo.

La columna saturada se despresuriza hasta casi la presión atmosférica liberándose una mezcla de CH_4/CO_2 con alto contenido de CH_4 que se recircula a la entrada de la unidad de PSA. Para reducir los costes de compresión, la despresurización se realiza uniendo la columna saturada con una ya regenerada de modo que se consigue al mismo tiempo reducir la presión en una y aumentarla en otra.

La tercera fase es la regeneración del adsorbente, se consigue reduciendo más la presión (PSA) o con una bomba de vacío (VSA), con lo que se logra la desorción del CO_2 y las pequeñas cantidades restantes de CH_4 [31, 50]. Este gas todavía tiene CH_4 (1-3%) y debe evitarse liberarlo a la atmósfera porque tiene un efecto invernadero 23 veces mayor que el CO_2 . En la actualidad existen tecnologías con las que se puede aprovechar el calor de la combustión que se puede utilizar por ejemplo para calentar los digestores [16].

La última etapa es la presurización, que como ya se ha comentado anteriormente se realiza con la despresurización de la columna saturada y se acaba de alcanzar la presión de operación con la alimentación del biogás.

6.7.4. Membranas.

Desde un punto de vista general, la purificación del biogás para obtener biometano se basa en la separación del metano y del dióxido de carbono. Realmente, es lo mismo que se hace en la purificación del gas natural. Por tanto, los resultados de investigación publicados sobre la purificación del gas natural con membranas se pueden extrapolar al biogás. Sin embargo, hay que tener presente que además del CH_4 y del CO_2 en el biogás hay una gran variedad de componentes que varían en función de su origen. Esto supone que algunos de estos compuestos afecten a la estabilidad de la membrana y su rendimiento [59].

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 en el apartado anterior u otras disoluciones con gran capacidad de absorción. El líquido se regenera calentándolo [9, 11].

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). Además, puede hacerse la distinción de las membranas en función del mecanismo de difusión de los gases a través de las mismas. Los mecanismos más comunes son el de solución-difusión, que es el que se da generalmente en las membranas poliméricas densas, y el otro mecanismo es el tamizado molecular, que se basa en la discriminación de las especies químicas según sus diámetros cinéticos, y es por el que tiene lugar la difusión en las membranas inorgánicas [60]. El transporte de las moléculas gaseosas a través de la membrana por el mecanismo de solución-difusión consiste en la absorción de la molécula en la membrana y luego por difusión, o permeación, atraviesa la

membrana. Por tanto, la separación de las especies químicas presentes en el gas se logra por las diferencias de solubilidad y movilidad en la membrana.

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 [61]. Las membranas poliméricas se clasifican a su vez entre gomosas (“rubbery”) y vítreas (“glassy”) en función de la temperatura a la que operan en comparación con su temperatura de transición vítrea. Los polímeros gomosos son los que operan por encima de la temperatura de transición vítrea y los polímeros vítreos por debajo. En general, el factor que determina la selectividad entre las distintas especies químicas en las membranas de polímero gomoso es la solubilidad, y en las membranas de polímero vítreo es la difusión a través de la membrana.

El rendimiento de la membrana se caracteriza por dos parámetros principalmente, estos son la permeabilidad y la selectividad. La permeabilidad es una medida del volumen de gas que puede procesar, y la selectividad es una medida de la capacidad de separar los componentes de una mezcla gaseosa. Para elegir correctamente el polímero además hay que tener en consideración factores tales como el coste, la estabilidad térmica, química y mecánica, la tendencia al ensuciamiento (“fouling”), la vida útil, la temperatura de transición vítrea, la modularidad y la resistencia a la plastificación [60, 62].

La plastificación de las membranas poliméricas es un fenómeno que se produce por la absorción de CO_2 en la matriz del polímero y que se traduce en el aumento de la movilidad de las cadenas que forman el polímero. En consecuencia, aumenta la permeación de todas las especies químicas a través de la membrana implicando una menor selectividad. Por tanto, es esencial utilizar polímeros con altas selectividades a la vez que sean resistentes a la plastificación [25]. La plastificación es junto a la disolución de la membrana los factores más importantes de la reducción de la vida útil de esta.

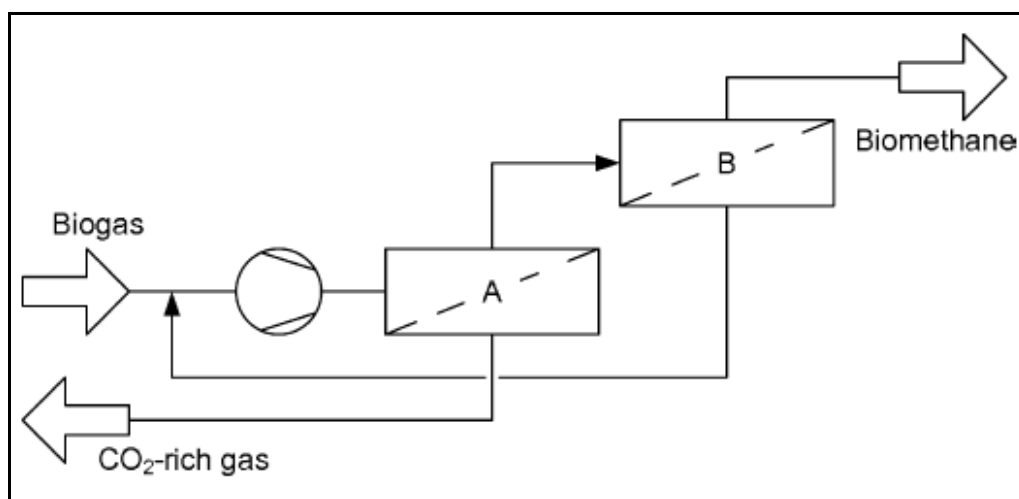


Figura 12. Dos etapas en cascada con alimentación a baja presión [59].

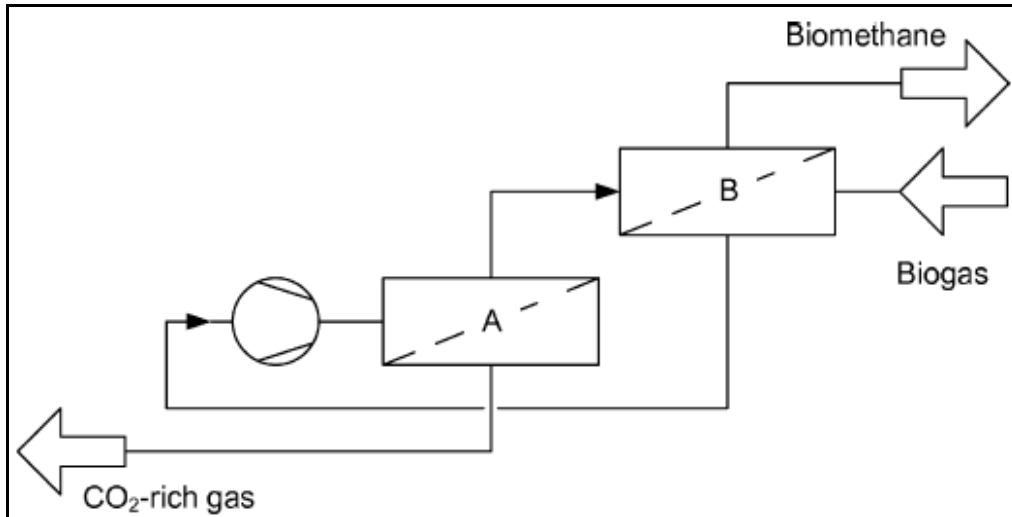


Figura 13. Dos etapas en cascada con barrido y alimentación a baja presión [59].

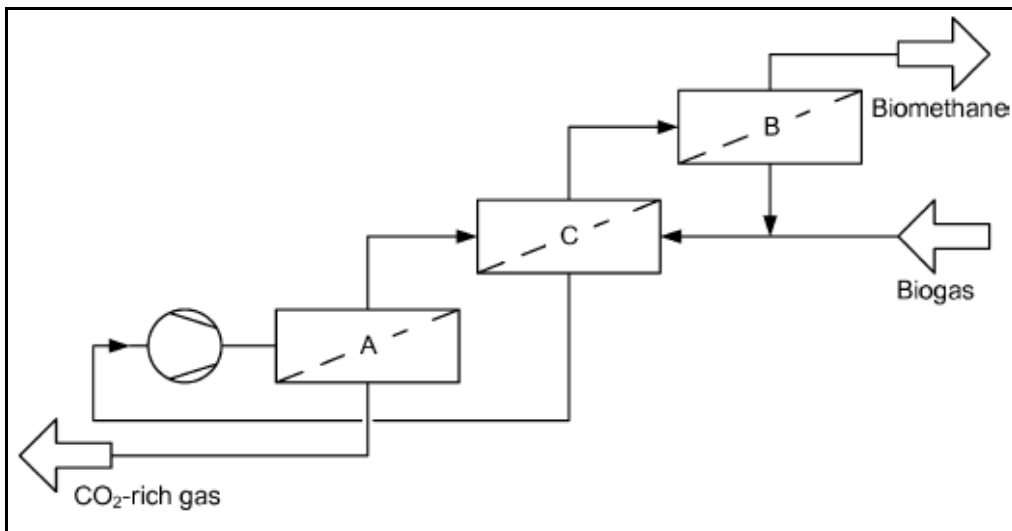


Figura 14. Tres etapas en cascada con barrido y alimentación a baja presión [59].

En el dimensionado y en la configuración de los equipos necesarios para realizar la separación de los componentes del biogás con membranas, hay que tener en cuenta que si el objetivo es obtener un biogás con alta concentración de metano, será a costa del aumento de las pérdidas de metano. Esto puede no ser un problema si se tiene una demanda de calor próxima, como por ejemplo el mantenimiento de la temperatura del digestor [9].

Se han realizado un gran número de estudios y publicaciones sobre las posibles configuraciones de las membranas y compresores para la separación del metano y el dióxido de carbono. A continuación, se van a describir aquellas que resultan más interesantes para la purificación del biogás. En primer lugar hay que tener en cuenta que el biogás sale de los digestores a una presión cercana a la atmosférica, por tanto, será necesario al menos un compresor. En segundo lugar, que en las plantas de producción de biogás existe una demanda de calor que supone una aplicación para el gas permeado (con un contenido significativo de CH₄, hasta un 10-15% si solo hay una membrana). Por tanto, la planta de purificación de biogás no debe optimizarse para reducir al

mínimo las pérdidas de metano, sino que debe ajustarse para la óptima integración del uso del permeado en la planta de producción de biogás [59].

Existen varias configuraciones con uno o varios compresores y con una o varias membranas. Las configuraciones más habituales con un solo compresor y alimentación a baja presión son: una sola etapa, dos etapas en cascada con recirculación (Fig. 12), dos etapas en cascada con barrido (Fig. 13) y tres etapas en cascada con barrido (Fig. 14).

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 [61, 62]. En la Tabla 15 se han recogido algunos materiales que se utilizan para la separación de CH_4/CO_2 . Aunque puede variar en función del material de la membrana, suele ser necesario eliminar la humedad y el H_2S presentes en el biogás previamente.

Tabla 15 – Materiales usados en membranas para la purificación del biogás [25].

TIPO MATERIAL	MATERIAL	CO_2 (Barrer)	α (CO_2/CH_4)	DESARROLLO
Polímero	CA	6,3	30,0	Comercial
Polímero	EC	26,5	1,4	Comercial
Polímero	PC	4,2	32,5	Comercial
Polímero	PDMS	2700,0	3,4	Comercial
Polímero	PI	10,7	42,8	Comercial
Polímero	PMP	84,6	5,8	Comercial
Polímero	PPO	75,8	6,9	Comercial
Polímero	PSF	5,6	22,4	Comercial
Membrana mixta	CNT-PDMS	190,0	5,6	Investigación
Membrana mixta	Silica nanopart.-PSF (10% np)	9,2	24,5	Investigación
Membrana mixta	SWNT (10%) - PSF	5,2	18,4	Investigación
Membrana mixta	Cu-BPY-HFS-PI (30wt)	10,4	27,5	Investigación

- Acetato de celulosa (CA):

Las membranas de acetato de celulosa fueron las primeras en utilizarse en la purificación del gas natural en la década de 1980 y a lo largo de este tiempo se han estudiado y desarrollado varios polímeros derivados del CA y diversas membranas mixtas con el objetivo de eliminar o disminuir su principal inconveniente: la baja resistencia que ofrece a la plastificación. Los puntos fuertes de las membranas de CA es que es una tecnología bien conocida y tiene suficiente selectividad. En cuanto a los puntos débiles, además de los problemas ya mencionados de plastificación hay que añadir que requiere la eliminación previa de la humedad y de los hidrocarburos de cadena larga porque pueden disolver la membrana [61]. En cuanto a las perspectivas de futuro de esta tecnología no son muy esperanzadoras puesto que la investigación se está centrando en otros polímeros.

- Poliimidas (PI):

Las poliimidas (PI) son un grupo de polímeros muy grande que muestran alta permeabilidad para el CO_2 y una buena selectividad frente al CH_4 . Son una alternativa al CA porque también son fáciles de producir y tienen buena estabilidad térmica y química. Generalmente la mayor permeabilidad y selectividad de las PI frente al CA las hace más atractivas puesto que puede llegar a suponer una reducción del área de la membrana de un 40% y del 75% en las pérdidas de CH_4 [63]. Sin embargo, también tiene inconvenientes como la mayor sensibilidad a la plastificación que el CA, debido a tener una estructura más ordenada a nivel molecular. Además, también requiere un pretratamiento para eliminar el H_2S y el NH_3 [61]. Al igual que con el CA, con las PI también se han probado a nivel de laboratorio multitud de compuestos y membranas mixtas y se espera que vaya extendiéndose su uso en la próxima década. Las membranas poliméricas basadas en acetato de celulosa (CA) y en poliimidas (PI) son las más apropiadas desde el punto de vista comercial para la purificación del biogás [62].

- Perfluoropolímeros:

Los perfluoropolímeros son un tipo de polímeros que muestran una resistencia química y térmica única, y en particular son muy resistentes a la plastificación producida por el CO_2 y los hidrocarburos. Como es lógico, estas propiedades los hacen interesantes para la separación de mezclas CH_4/CO_2 . El motivo de su resistencia la tiene el enlace C-F. Sin embargo, no todos los perfluoropolímeros sirven para separar el CO_2 porque algunos, como el poli tetrafluoretileno (PTFE, conocido como teflón), tienen muy baja selectividad. Entre sus ventajas frente al CA y las PI destaca la hidrofobicidad por lo que no es necesario secar el biogás previamente. Los puntos débiles de estos polímeros son sin duda la baja selectividad y el elevado coste de producción [61].

6.7.5. 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 CO_2 es de -78°C . Esto significa que se puede separar el CO_2 del metano en forma de líquido enfriando la mezcla gaseosa a alta presión. Además, si se sigue enfriando y se condensa el CH_4 se consigue separar del N_2 , 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 N_2 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 CO_2 líquido de alta pureza que puede venderse [31]. Al igual que ocurre en otras técnicas de purificación, es recomendable eliminar el agua y el H_2S antes para evitar la congelación y otros problemas de operación.

6.7.6. Métodos biológicos.

El uso de los métodos biológicos para aumentar la concentración de CH_4 en el biogás también ha sido objeto de estudio aunque todavía no se está utilizando ninguno a escala industrial. Strevett et al. (1995) [64] investigó el uso de microorganismos quimioautótrofos que utilizan el CO_2 y el H_2 como fuentes de carbono y de energía. Con estos microorganismos consiguió un biogás con un 96% de CH_4 transformando el CO_2

en CH_4 por lo que con este proceso no se generan residuos. También consiguió eliminar el H_2S aunque el inconveniente de este método es que se debe introducir H_2 con una relación molar $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 0,79:0,21.

Otra técnica es el enriquecimiento in situ del metano. El principio en el que se basa es que el CO_2 es parcialmente soluble en agua. El proceso consiste en circular el digestato, con un alto contenido de agua, hasta una columna de desorción donde se desorbe el CO_2 bombeando aire a través del digestato y luego se vuelve a introducir en el digestor. Con este método se consigue que el biogás que sale del digestor tenga mayor concentración de CH_4 , en una planta piloto se ha conseguido hasta un 87% [3]. Sin embargo, tiene grandes pérdidas de metano durante la desorción, sólo es aplicable con ciertos sustratos y no se alcanza la pureza necesaria para su inyección a la red de gas natural ni para su uso como combustible de vehículos, aunque si puede ser interesante para otros usos menos exigentes respecto al biogás por la sencillez y el bajo coste.

6.7.7. Procesos con más de una técnica de purificación de biogás.

Una posibilidad interesante y que ya se ha comenzado a realizar es la utilización de la separación con membranas conjuntamente con otras técnicas de purificación de manera que la membrana sirva como un pretratamiento reduciendo así el tamaño de la otra técnica. De este modo se consigue aprovechar la velocidad de separación de las membranas cuando no se requiere alta pureza, y luego con la otra técnica se acaba de eliminar el CO_2 reduciendo las dimensiones de la segunda técnica porque le llega menor caudal.

La empresa holandesa Pentair Haffmans utiliza un sistema de purificación del biogás en el que combinan las membranas y la criogenia. En este caso la criogenia no se utiliza para acabar de eliminar el CO_2 del biogás, sino como un método para reducir las pérdidas de CH_4 y al mismo tiempo obtener un subproducto que puede vender (el CO_2).

En primer lugar se realiza un lavado del biogás con agua para la eliminación del NH_3 y luego se introduce en una columna con carbón activo para la eliminación del H_2S . A continuación se comprime el biogás y en la membrana se obtienen dos corrientes. El gas que no atraviesa la membrana, con un alto porcentaje de CH_4 , se conduce a una segunda membrana con la que se obtiene el biometano. El permeado de la primera membrana, con un alto porcentaje de CO_2 , se lleva a la planta de recuperación de CO_2 donde se vuelve a comprimir (hasta 17,5 bar), se hace pasar por un filtro de carbón activo donde se seca, luego se licua el CO_2 a -24°C , consiguiendo separar el CH_4 que se recircula a la membrana. El permeado de la segunda membrana también se recircula. Con este método se consigue un biometano de alta pureza y CO_2 líquido que se puede vender [28].

En la Tabla 16 se resumen las ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de CO_2 descritas.

Tabla 16 – Ventajas y desventajas de las técnicas de eliminación de CO₂ [3, 9, 11, 16, 25, 31, 50, 56-61, 65, 66].

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 Poliimididas 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)

Purificación de biogás a pequeña escala.

La purificación de biogás a pequeña escala (0-100 Nm³/h) habitualmente es muy caro debido a los altos costes específicos de inversión de los equipos de purificación. Para una planta de baja capacidad se necesitan más o menos el mismo número de válvulas, equipos de análisis y tuberías que para una planta mucho mayor. Aunque estos equipos son de menor tamaño, el coste específico es alto.

Actualmente en el mercado están disponibles algunas técnicas convencionales descritas anteriormente como la absorción con agua, la PSA y la purificación con membranas para pequeñas capacidades de purificación, y también se están desarrollando métodos basados en la criogenia. Sin embargo, para la pequeña escala hay otros métodos disponibles en el mercado [67].

Uno de ellos es la absorción con agua a alta presión en discontinuo. La principal diferencia con la absorción con agua convencional es el uso de presiones muy altas (150 bar) y que el sistema funciona en discontinuo con dos columnas de absorción. El gas se impulsa por la columna con agua de modo que al final la columna está completamente llena de agua. A continuación se vacía y se vuelve a comenzar el ciclo. Luego el agua se regenera como en la absorción con agua convencional. Se utiliza un tanque flash para reducir las pérdidas de CH₄ y posteriormente en una columna de desorción se elimina el CO₂ [67].

El consumo eléctrico de estas unidades es elevado en comparación con la absorción con agua convencional debido a la alta presión necesaria. Sin embargo, el biometano obtenido se encuentra a alta presión y puede utilizarse como combustible de vehículos con una menor compresión adicional.

Gestión de residuos y eliminación del metano de las corrientes de gases de desecho.

- Gestión de residuos.

Los residuos y los efluentes que se derivan de las instalaciones de purificación de biogás habitualmente deben ser tratados, principalmente con el objetivo de cumplir con las legislaciones medioambientales relativas a las emisiones de gases de efecto invernadero y a la gestión de los residuos peligrosos.

Las técnicas de limpieza como las de adsorción en carbón activo o en óxidos de hierro para la eliminación del H₂S generan unos residuos peligrosos que deben ser gestionados como tal, lo que supone un coste añadido. También requieren un tratamiento los solventes que se desechan en la absorción química cuando han sido contaminados.

- Reducción emisiones de metano.

Reducir las pérdidas de CH₄ durante la purificación del biogás es importante desde los puntos de vista económico y medioambiental porque el CH₄ es un gas que produce un efecto invernadero 23 veces mayor que el CO₂. Por tanto, se debe minimizar su liberación a la atmósfera (cumplimiento de la legislación de emisiones de gases de efecto invernadero vigente en cada país) mediante el tratamiento de las corrientes gaseosas de desecho, así como las corrientes de agua que se desechan en las plantas de purificación, aún cuando no pueda ser aprovechado energéticamente. El CH₄ puede estar presente en los gases que salen de la unidad de PSA, con el permeado de las

membranas, en el aire que se utiliza para regenerar el agua en la absorción con agua o en los gases que se desorben del Genosorb® durante su regeneración [3].

Los gases de desecho de una planta de purificación de biogás raramente contienen una concentración de CH_4 suficientemente alta como para mantener una llama sin añadir biogás o gas natural. El CH_4 puede ser oxidado por oxidación térmica o catalítica, aunque cuando el contenido en CH_4 es menor al 1% en volumen no se puede quemar con un quemador FLOX® (Flameless oxidation) o realizar una combustión catalítica, sino que la única opción es la oxidación recuperativa. Con este proceso difícilmente se puede recuperar el calor, mientras que cuando la concentración es algo mayor como en el caso de los gases de desecho de la unidad de PSA, entonces si se puede utilizar un quemador FLOX® y aprovechar el calor para mantener la temperatura de los digestores [16]. También existe la posibilidad de mezclar las corrientes de desecho con biogás bruto para poder utilizarlo en un motor de combustión interna o en otro dispositivo.

ANEXO 7: 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. El objetivo es averiguar cuáles son las técnicas más apropiadas en función de diferentes parámetros como la capacidad de procesamiento, los contaminantes presentes en el biogás a purificar, o el coste de la purificación.

Como se verá, no existe una técnica que sobresalga sobre el resto, sino que en función de las circunstancias de cada caso y de las prioridades que se fijen durante el diseño de la instalación, la técnica más apropiada puede ser una u otra. Además, también hay que tener presente que el mercado del biometano se encuentra en plena expansión, y cada vez son más las empresas e instituciones que están investigando y desarrollando nuevos métodos y materiales al tiempo que se mejoran los ya existentes. Un claro ejemplo de esto son los esfuerzos que se están realizando por reducir las pérdidas de metano, tanto durante la producción del biogás por digestión anaerobia como en la purificación del mismo. Como consecuencia de esto, algunas evaluaciones de las técnicas de purificación del biogás que se realizaron hace algunos años contienen datos que ya no se corresponden con la actualidad. Algunos de estos datos son las pérdidas de metano, el consumo energético o el coste específico de la purificación.

Cuando se realiza el proyecto de una instalación de purificación de biogás para la obtención de biometano es necesario pensar en la instalación como un conjunto. Esto significa que no se debe seleccionar un método para la eliminación de cada contaminante por separado y luego instalar uno detrás de otro, sino que debe considerarse la compatibilidad entre las tecnologías y evitar las duplicidades para tener un proceso más efectivo, económico y eficiente.

En primer lugar se deben conocer una serie de datos claves como la composición y el caudal del biogás a tratar, su variabilidad en el tiempo, y sobre todo el uso final que se le quiera dar al biometano. Sirva como ejemplo lo siguiente: cuando el objetivo de la limpieza y purificación es la obtención de biometano podemos diferenciar dos usos finales distintos, la inyección en la red de gas natural o su uso como combustible en vehículos. La principal diferencia entre ambos es la presión a la que se distribuye a los usuarios, ya que las especificaciones técnicas en cuanto a la composición se refiere son similares, siendo la presión mucho mayor en el caso de usarse en vehículos (reducción del volumen de almacenamiento y aumento del contenido energético por unidad de volumen). Por tanto, en este caso pueden ser más rentables aquellas técnicas en las que el biometano se obtiene a mayor presión porque parte de la compresión ya se ha realizado.

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.15 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.

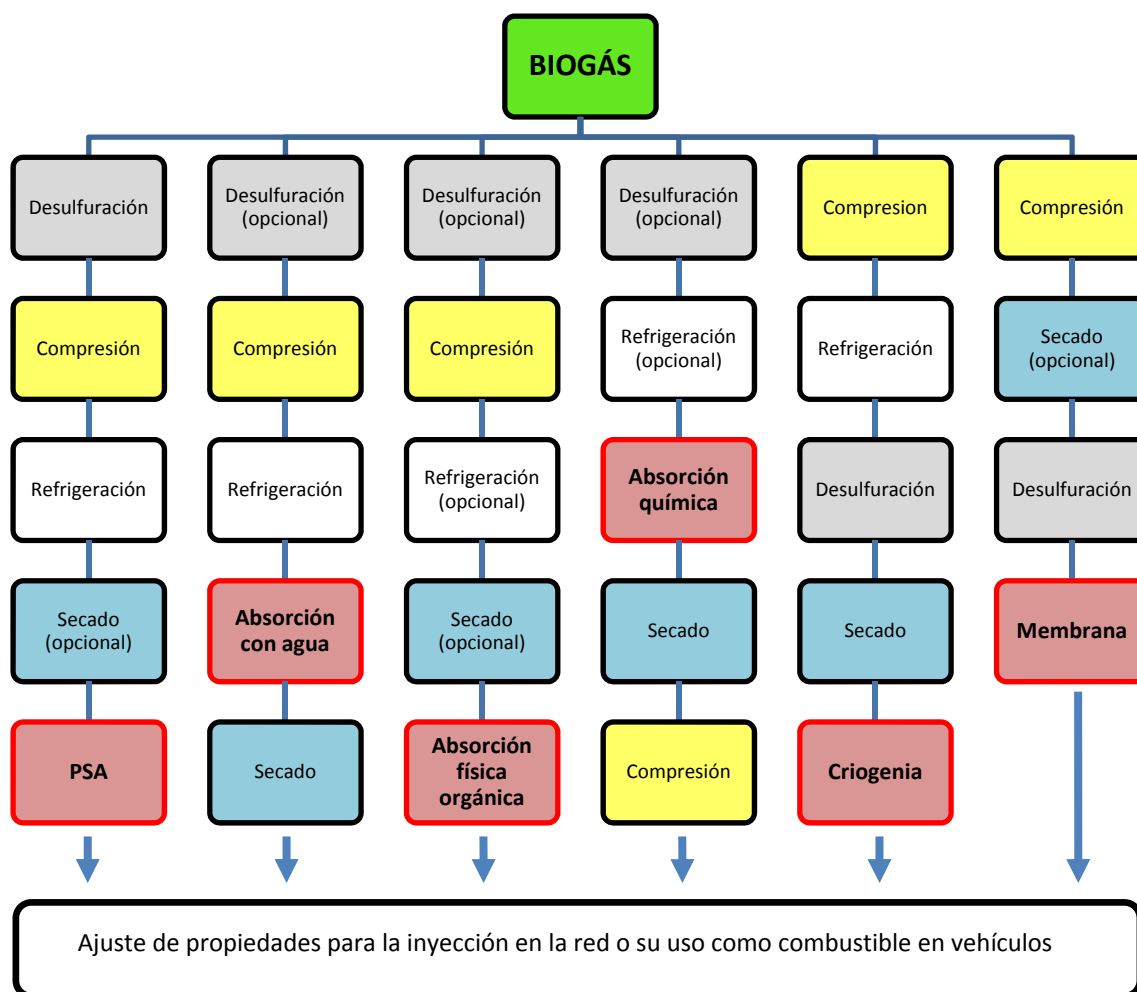


Figura 15. Visión general de los procesos con las diferentes técnicas de eliminación de CO₂.

7.1. Comparación de las técnicas de limpieza.

Para poder planificar las etapas necesarias del proceso de obtención de biometano a partir de biogás se tiene que saber que compuestos químicos presentes en el biogás es capaz de eliminar cada técnica (Tabla 17), y por otro lado que compuestos deben ser eliminados previamente para su correcto funcionamiento (Tabla 18).

Como se desprende de la Tabla 17 todos los métodos de purificación pueden reducir el contenido de H₂S en mayor o menor medida, aunque si lo contrastamos con los requisitos de limpieza del biogás vemos que en todas ellas suele ser aconsejable poner una etapa previa de desulfuración, sobre todo si la concentración es alta. En el caso de las distintas técnicas de absorción, estas pueden operar sin una limpieza previa incluso con altas concentraciones de H₂S consiguiéndose la eliminación casi completa en los casos de la absorción física orgánica (no con todos los disolventes orgánicos) y de la absorción química, no ocurre así con la absorción con agua. Sin embargo, esto supone una mayor dificultad y frecuencia de la regeneración del absorbente lo que a su vez implica un mayor consumo energético en el proceso. Por tanto, independientemente de la concentración es aconsejable una desulfuración previa. En el caso de la absorción con

agua, cuando las concentraciones de H_2S no son muy elevadas se puede optar por ubicar el sistema de desulfuración después para eliminar el H_2S y la humedad.

Tabla 17 – Compuestos químicos que elimina cada técnica de purificación [7, 16, 29, 30, 68].

TÉCNICA	CO ₂	H ₂ S	H ₂ O	NH ₃	O ₂ y N ₂	Siloxanos
Absorción con agua	X	X		X		
Absorción física orgánica	X	X	X	X		X
Absorción química	X	X				
PSA	X	X	X	X	X	X
Membrana	X	(X)	(X)		(X)	(X)
Criogenia	X	X	X	X	X	X

(X) Posible con determinados materiales

Tabla 18 – Requisitos de limpieza previa de las técnicas de purificación [29, 68-70].

TÉCNICA	ELIMINACIÓN PREVIA H ₂ S	ELIMINACIÓN PREVIA H ₂ O	ELIMINACIÓN PREVIA SILOXANOS
Absorción con agua	SI/NO	NO	SI
Absorción física orgánica	SI/NO	SI/NO	NO
Absorción química	SI/NO	SI	SI
PSA	SI	SI/NO	NO
Membrana	SI	SI/NO	SI/NO
Criogenia	SI	SI	NO

Al igual que ocurre con el H_2S , todas las técnicas eliminan la humedad en mayor o menor medida, excepto la absorción con agua y la absorción con aminas (están disueltas en agua) obviamente. Los métodos más sensibles a la humedad que lleva el biogás son la criogenia por la formación de hielo en los intercambiadores de calor y la absorción química por la dilución de la disolución de los aminoalcoholes. Para la PSA y la absorción física en disolventes orgánicos el agua que se retiene supone que disminuya la eficiencia del proceso y que aumente la frecuencia de la regeneración.

En el caso del NH_3 , como ya se ha comentado cuando se analizaba la composición típica del biogás, este se encuentra en muy bajas concentraciones en los biogases obtenidos en vertederos y de los fangos de las (EDAR), y ya cumplen con las especificaciones técnicas. No es así cuando el origen del biogás son los residuos orgánicos y purines. De todos modos, debido a la baja concentración a la que se encuentra no es necesaria una eliminación previa. En el caso de utilizar para la purificación la absorción química, que no lo elimina, se puede conseguir su eliminación en la etapa posterior de secado, que siempre es necesaria, con el uso de la técnica de adsorción con carbón activo por ejemplo. De este modo se elimina el NH_3 y la humedad al mismo tiempo.

En el caso de los siloxanos, solo se encuentran en concentraciones suficientemente altas para necesitar su eliminación en los gases de vertedero y los biogases de las EDAR. Aquellas técnicas que no requieren la eliminación previa de los siloxanos es porque pueden eliminarlos con altas eficiencias (PSA, absorción física orgánica y criogenia). Por otro lado, la absorción con agua y la absorción química apenas los eliminan, por este motivo si la concentración de siloxanos es alta puede ser necesaria una etapa específica antes o después. Hay una técnica de desulfuración que también elimina los siloxanos, la adsorción en carbón activo por lo que se podría eliminar los siloxanos sin un equipo específico. Aunque si se tiene un biogás con alto contenido en siloxanos lo lógico es optar por una técnica de purificación que los elimine o poner una etapa específica para tal fin.

El caso de las membranas es especial porque existe una gran variedad de materiales diferentes que se pueden utilizar y cada uno tiene unas propiedades diferentes. Por lo general se debe eliminar la humedad y el H_2S previamente en las membranas secas, y en las húmedas no es necesario ningún pretratamiento.

Las conclusión que se pueden extraer es que aunque se pueda eliminar cierto compuesto químico con una determinada técnica no significa que no se precise una etapa previa de limpieza del gas, el hecho de que tenga esta propiedad sirve para asegurar una baja concentración en el gas producto y como apoyo por si se produce algún fallo en el equipo de limpieza. Por otro lado, la razón por la que es habitual el uso del carbón activo para secar el biogás después de la absorción con agua o de la absorción química es porque además garantiza la eliminación del NH_3 y de los siloxanos.

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 19).

Tabla 19 – Comparación de las técnicas de eliminación de humedad [11, 53].

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 (silica 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

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 [11].

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 20).

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 H₂S si luego se utiliza una técnica de purificación que lo puede eliminar.

La presencia de O₂ en el biogás es un factor clave desde el punto de vista de la compatibilidad del método de eliminación del H₂S con la técnica de eliminación del CO₂ porque se debe eliminar el O₂ y el N₂ 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 O₂ (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 O₂ y el N₂ del CH₄. Sin embargo, para otros usos del biogás la presencia de bajos porcentajes de O₂ y N₂ no supone un problema por lo que se pueden utilizar.

Las técnicas que se han descrito y se están comparando son todas específicas para la eliminación del H₂S 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 H₂S.

Tabla 20 – Comparación de las técnicas de eliminación de H₂S [11, 29, 51, 53].

MÉTODO	ADICIÓN DE O ₂	REGENERACIÓN POSIBLE	COSTE DE LA TÉCNICA	ESPECIFICACIONES RED GN (ppm)
Dosificación de aire/O ₂ (en el digestor anaerobio)	SI	-	Bajo	NO (50 – 300)
Adición de FeCl ₃ /FeCl ₂ (en el digestor anaerobio)	NO	NO	Medio	NO (100 – 150)
Adsorción con reacción química Fe ₂ O ₃ Fe(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 Fe(OH) ₃ Fe-EDTA	SI (regeneración)	SI	Medio(inversión) Bajo (operación)	SI
Membranas Gas-Líquido (disol. NaOH)	NO	-	Alto	NO (<250)

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 [52]. Las demás técnicas de desulfuración no precisan un secado previo.

Comparación de las técnicas de eliminación de los siloxanos.

De las técnicas con las que se eliminan los siloxanos, la adsorción en sílica gel también se utiliza para la eliminación de la humedad y la absorción en ácidos fuertes es la única específica para los siloxanos, el resto son las técnicas de purificación que se utilizan para la eliminación del CO₂. En general tienen buenas eficiencias de eliminación con la excepción de la absorción con agua y los métodos biológicos, que no sirven para la obtención de biometano a no ser que la concentración inicial estuviese muy próxima a la exigida. Los requisitos y las principales características de la operación de cada técnica se muestran en la Tabla 21. Todos los métodos de adsorción, la criogenia y la membrana requieren altas presiones para aumentar la eficiencia de eliminación, mientras que el proceso basado en la absorción en ácidos fuertes se realiza a presión atmosférica y temperaturas moderadas. Esta última opción no es aconsejable por la peligrosidad, y por el coste del ácido y los equipos.

Tabla 21 – Comparación de las técnicas de eliminación de siloxanos [11, 54].

MÉTODO	¿CUMPLE CON LAS ESPECIFICACIONES PARA INYECCIÓN EN RED DE GN?	REQUISITOS
Adsorción en carbón activo	SI (eficiencia 95%)	Alta presión Alta temp. 250°C (si se regenera) Baja humedad
Adsorción en sílica gel	SI (eficiencia <95%)	Alta presión Baja humedad
Absorción en agua	NO	-
Absorción disolventes orgánicos	SI (eficiencia >97%)	Baja humedad
Absorción química en Ác. fuertes	SI (eficiencia <95%)	Temperatura moderada (60°C) Equipos resistentes corrosión
Absorción química Bases fuertes	(No se utiliza)	-
Criogenia	SI (eficiencia >99%)	Alta presión Baja temperatura (-70°C)
Membranas (PDMS)	??? (eficiencia >80%)	Presión moderada
Biológicos	NO	Espacio (grandes equipos)

7.2. Comparación de las técnicas de purificación.

A continuación se va realizar la comparación de las técnicas descritas en el Anexo 6, pero no se incluyen los métodos biológicos porque todavía no se encuentran suficientemente desarrollados actualmente.

7.2.1. 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 22. 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 [11]. En este caso parece más lógico optar por una técnica de desulfuración que no requiera presiones tan altas.

Tabla 22 – 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 H_2S \ Eliminación CO_2	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.

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 [51]. 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.

7.2.2. 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 23).

- 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 $1\text{ m}^3/\text{día}$ [67]. 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 23).

- 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 23).

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 70-80°C.

- Presión de operación

Los procesos de absorción física con agua y con Genosorb®, al igual que la PSA se realizan a presiones similares (4-10 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 23).

Tabla 23 – Parámetros funcionamiento de las técnicas de purificación [29, 30, 68-70].

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 [16]. 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) [71].

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 24).

Tabla 24 – Datos de eficiencia de las técnicas de purificación del biogás [4, 29, 67, 69, 71-73].

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 CH_4 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 CH_4 junto al CO_2 . La cantidad de CH_4 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 CH_4 en el CO_2 condensado por lo que la separación total no es posible (Tabla 24).

La criogenia y la absorción química son las técnicas con menores pérdidas de CH_4 , en esta última la razón es la alta selectividad de los aminoalcoholes para la absorción del CO_2 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 CO_2). 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 [72]. 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 CH_4 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 CH_4 son las membranas. Debido a que las selectividades de los materiales utilizados no son muy altas existe una permeación considerable de CH_4 a través de las mismas. Además, las pérdidas aumentan cuanto mayor queramos que sea la concentración de CH_4 en el retenido [9].

- 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.

7.2.3. 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

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.

Tabla 25 – Comparación cualitativa de los costes de las instalaciones de purificación en función de la técnica utilizada para la eliminación del CO₂ [57, 65].

TÉCNICA	COSTE INVERSIÓN	COSTE O&M	COSTE COMPUESTOS QUÍMICOS
Absorción con agua	2	1,5	0
Absorción física orgánica	2	2	2
Absorción química (MEA)	2	2,5	1
PSA	2,5	2,5	2
Membrana	1,5	1,5	0
Criogenia	3	2	0

0-Nulo; 1-Bajo; 2-Medio; 3-Alto

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.

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. En el otro extremo está la purificación con membranas, que tienen un proceso más simple y en consecuencia el coste es inferior (Tabla 25)

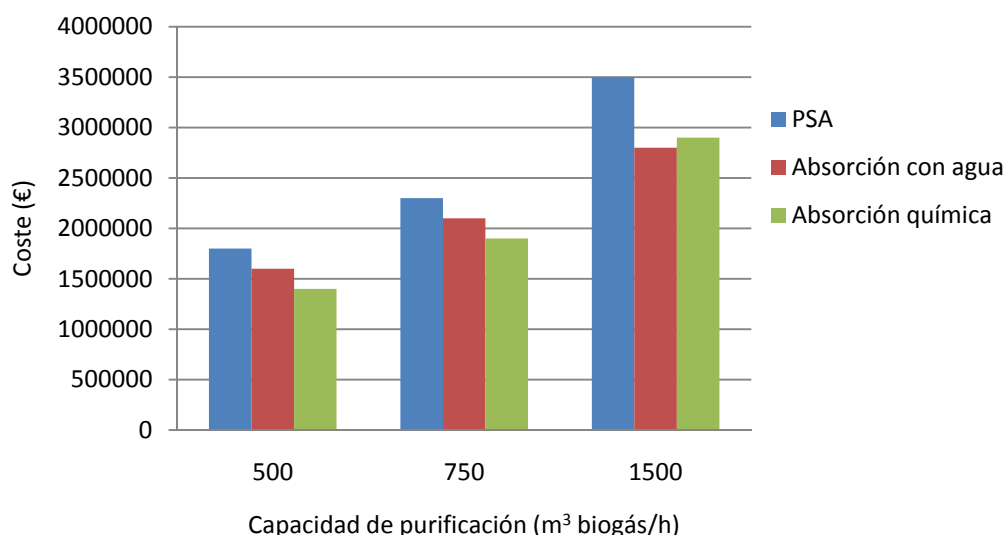


Figura 16. Coste de inversión de las técnicas de purificación [69].

Los costes de inversión de las instalaciones de absorción y adsorción son similares entre sí. Como se observa en la Fig.16 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 € por 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.17). En los casos de las plantas de purificación de menos de 250 m³/h los costes de inversión aumentan mucho, llegando a superar los 5000 € por m³/h de capacidad.

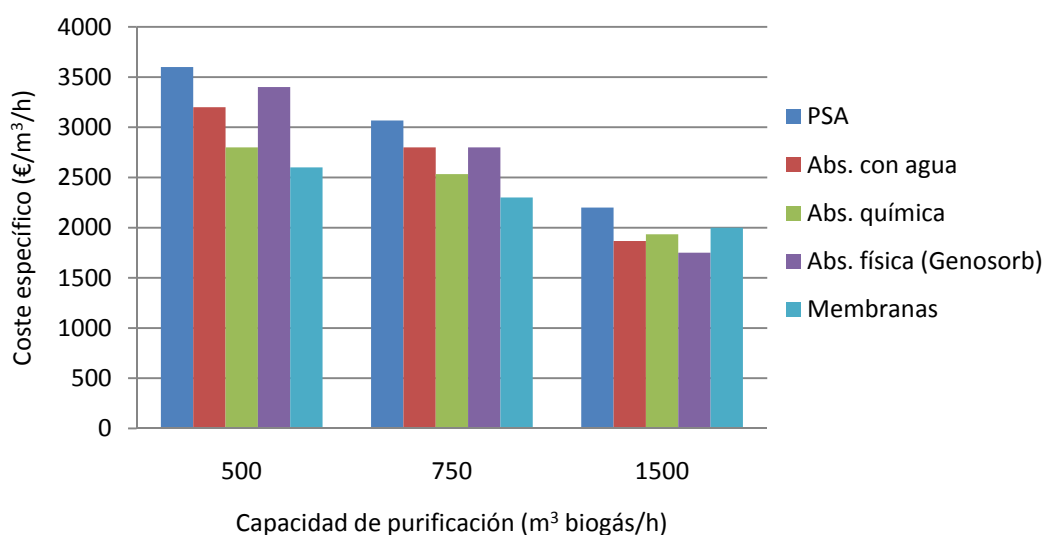


Figura 17. Coste específico de inversión de las técnicas de purificación [69, 70].

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 CH₄ es mayor se reduce el coste específico de la operación por lo que el coste total de la purificación es significativamente inferior (Fig.18).

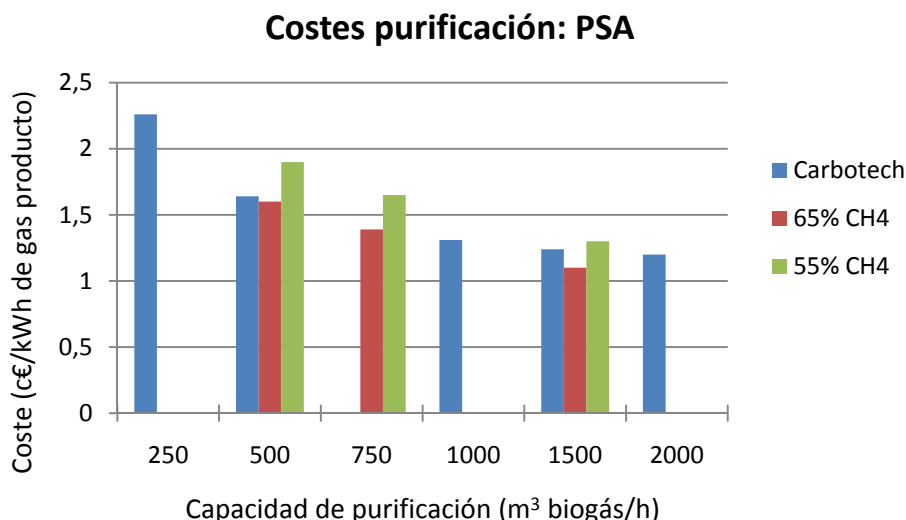


Figura 18. Coste específico de la purificación del biogás con PSA. Comparación de diferentes concentraciones de CH₄ en el biogás bruto y con un proveedor [29, 69].

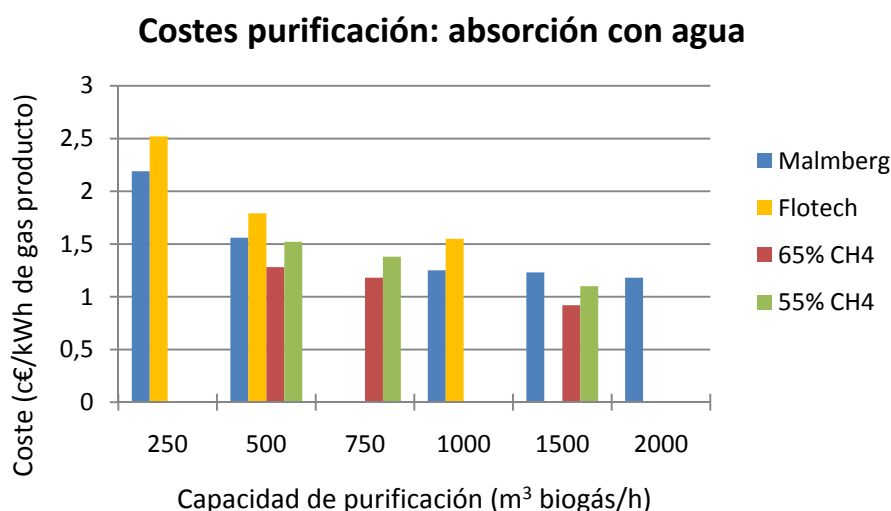


Figura 19. Coste específico de la purificación del biogás con absorción con agua. Comparación de diferentes concentraciones de CH₄ en biogás bruto y 2 proveedores [29, 69].

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.19 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.

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.20).

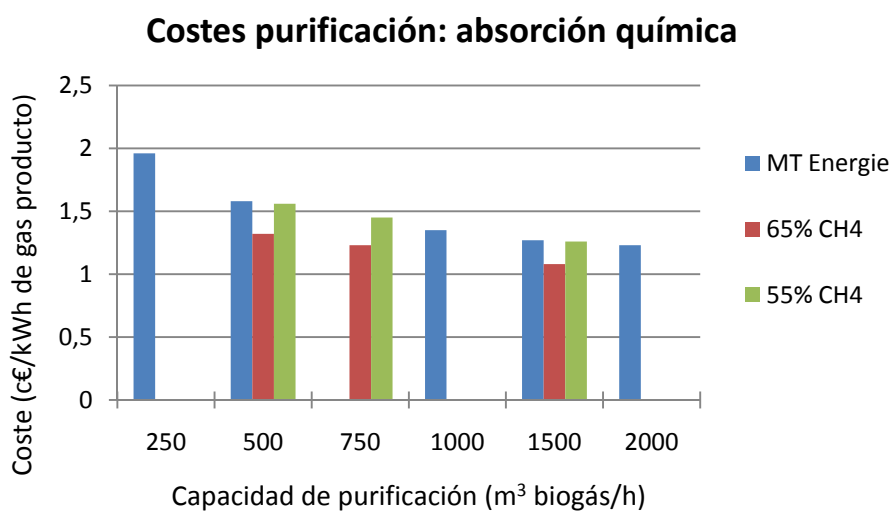


Figura 20. Coste específico de la de purificación del biogás con absorción química.

Comparación de diferentes concentraciones de CH₄ en el biogás bruto y 1 proveedor [29, 69].

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 [65, 74, 75].

ANEXO 8: Instalaciones de purificación de biogás en Europa.**Tabla 26 – Listado de las instalaciones de purificación de biogás en Europa [17, 20-28].**

PAÍS	LOCALIDAD	AÑO	ORIGEN BIOGÁS	USO DEL BIOGÁS	TECNOLOGÍA	CAPACIDAD
ALE	Aiterhofen/Niederbayern	2009	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	2100
ALE	Altena/Bahrdorf	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	680
ALE	Altenstadt/Hessen	2012	Residuos org.	Red GN	Genosorb	700
ALE	Altenstadt/Schongau	2009	Residuos org.	Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Angermünde	2010	Purines + R Org	Red GN	Abs. Agua	1200
ALE	Arnschwang	2010	Purines + R Org	Red GN	Abs. Agua	1400
ALE	Barsikow	2011	Purines + R Org	Red GN	Abs. Quím.	1000
ALE	Blankenhain	2011	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	700
ALE	Blaufelden-Emmertsbühl	2010	Purines + R Org	Red GN	PSA	500
ALE	Börger	2011	Purines + R Org	Red GN	PSA	800
ALE	Bottrop	2007	Lodos depurad.	vehículos	PSA	1250
ALE	Bruchhausen-Vilsen	2011		Red GN	Abs. Quím.	
ALE	Brunne	2011		Red GN	Abs. Agua	
ALE	Burgrieden (Laupheim)	2008	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	700
ALE	Burgrieden (Laupheim) Ext.	2011		Red GN	PSA	
ALE	Dannenberg	2010	Purines + R Org	Red GN	Abs. Quím.	375
ALE	Dargun	2011	Cultivos Energ.	Red GN	?	2500
ALE	Darmstadt-Wixhausen	2008	Purines + R Org	Red GN	Abs. Agua	300
ALE	Drödenndorf	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	500
ALE	Eggertshofen/Freising	2010		Red GN	Abs. Quím.	400
ALE	Eich in Kallmünz	2011	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	
ALE	Eimbeckhausen	2011		Red GN	PSA	
ALE	Einbeck	2009	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	1140
ALE	Eschbach/Breisgau	2012	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	1000
ALE	Ettlingen	2008		Red GN	PSA	
ALE	Forchheim im Breisgau	2010	Cultivos Energ.	Red GN	Genosorb	900
ALE	Fürth/Seckendorf	2011		Red GN	Abs. Agua	1400
ALE	Giesen	2012		Red GN	PSA	
ALE	Godenstedt	2009	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	600
ALE	Gollhofen-Ippenheim	2011	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	1400
ALE	Graben/Lechfeld	2008	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	1000
ALE	Grabsleben	2010	Purines + R Org	Red GN	Abs. Quím.	700
ALE	Gröden	2012		Red GN	Membrana	
ALE	Groß Kelle	2011	Purines + R Org	Red GN	Abs. Quím.	500
ALE	Güstrow	2009	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	10000
ALE	Güterglück	2009	Purines + R Org	Red GN	PSA	1200
ALE	Hahnennest	2012		Red GN	Genosorb	700
ALE	Halle	2010		Red GN	Abs. Agua	800
ALE	Hamburg	2011	Lodos + Res Org	Red GN	Abs. Quím.	500

ALE	Hankensbüttel	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	700
ALE	Hardeggen	2009	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Quím.	1075
ALE	Hellerwald/Boppard	2012	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	1400
ALE	Hohenhameln Mehrum	2012		Red GN	PSA	
ALE	Holleben II	2011	Purines + R Org	Red GN	Abs. Agua	1400
ALE	Homberg/Efze	2010	Purines + R Org	Red GN	Abs. Agua	650
ALE	Horn-Bad Meinberg	2009	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	2000
ALE	Industriepark Höchst	2011	Lodos + Res Org	Red GN	Abs. Quím.	1500
ALE	Jameln	2006	Purines + R Org	Piloto (veh.)	Genosorb	140
ALE	Jürgenshagen	2012		Red GN	Abs. Quím.	
ALE	Karft	2011	Purines + R Org	Red GN	Abs. Quím.	1000
ALE	Kerpen	2009	Purines + Cult.	Red GN	PSA	1000
ALE	Ketzin	2008	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	380
ALE	Kißlegg-Rahmhaus	2010	Residuos org.	Red GN	Membrana	500
ALE	Klein Schulzendorf	2012		Red GN	PSA	
ALE	Klein Wanzleben	2012		Red GN	Abs. Quím.	
ALE	Kleinlöder near Fulda	2012		Red GN	PSA	
ALE	Könnern 1	2007	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Könnern 2	2009	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	3300
ALE	Lanken/Wotersen	2009	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	750
ALE	Lehma	2012	Cultivos Energ.	Red GN	Genosorb	1100
ALE	Lüchow	2009	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Maihingen	2008	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Malstedt	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	680
ALE	Marktoffingen	2012		Red GN	Abs. Agua	
ALE	Merzig	2011	Purines + Cult.	Red GN	Genosorb	1100
ALE	Müden (Aller)	2012		Red GN	Abs. Quím.	1346
ALE	Mühlacker	2007	Purines + Cult.	Red GN	PSA	1100
ALE	Neukammer 2 (Nauen)	2010	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Neuss am Niederrhein	2010	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Quím.	600
ALE	Niederndodeleben	2009	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Oberriexingen	2012		Red GN	Abs. Quím.	700
ALE	Oschatz	2012	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	1400
ALE	Osterby	2011	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Agua	700
ALE	Ottersberg	2012		Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Palmersheim-Euskirchen	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Genosorb	700
ALE	Pliening	2006	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	920
ALE	Pohlsche Heide	2010	Residuos org.	Red GN	PSA	500
ALE	Pritzwalk-Neudorf	2012		Red GN	Abs. Quím.	
ALE	Ramstein	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	1600
ALE	Rathenow	2009	Purines + Cult.	Red GN	Genosorb	1150
ALE	Rhede	2010	Purines + R Org	Red GN	Abs. Quím.	800
ALE	Röblingen am See	2012	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	1400
ALE	Ronnenberg	2008	Cultivos Energ.	Red GN	Genosorb	680
ALE	Roßwein/Haßlau	2011	Cultivos Energ.	Red GN + veh.	Abs. Agua	1350

ALE	Sachsendorf (Seelow)	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	700
ALE	Sachsendorf 2	2012		Red GN	Membrana	
ALE	Sagard (Rügen)	2012		Red GN	PSA	1400
ALE	Satuelle	2011	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Agua	1400
ALE	Schöpstal	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Genosorb	1400
ALE	Schuby	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	1800
ALE	Schwandorf II	2008	Cultivos Energ.	Red GN	PSA	2000
ALE	Schwarme	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	800
ALE	Schwedt	2010	Residuos org.	Red GN	?	10000
ALE	Schwedt (Neuer Hafen)	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	1400
ALE	Semd (Groß-Umstadt)	2010	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	400
ALE	Sittensen	2011		Fuera servicio	Abs. Quím.	
ALE	Straelen	2006	Purines + Cult.	Red GN	PSA	1000
ALE	Stresow	2010	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Agua	1200
ALE	Südlohn	2012		Fuera servicio	?	
ALE	Tangstedt/Bützberg	2011		Red GN	?	
ALE	Tuningen	2009	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Quím.	410
ALE	Uchte	2011	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Unsleben	2010	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	700
ALE	Werlte	2007	Purines + R Org	Red GN	PSA	500
ALE	Wetschen	2009	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Willingshausen/Ransbach	2009	Purines + Cult.	Red GN	Abs. Agua	800
ALE	Wölfersheim	2012		Red GN	Abs. Agua	
ALE	Wolnzach (Hallertau)	2012	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Agua	2200
ALE	Wriezen	2011	Purines + Cult.	Red GN	PSA	1200
ALE	Wüsting	2009	Purines + Cult.	Red GN	PSA	1200
ALE	Zeven	2009	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	250
ALE	Zeven II	2012		Red GN	Membrana	
ALE	Zittau	2012		Red GN	Abs. Agua	1250
ALE	Zörbig	2010	Residuos org.	Red GN	Abs. Quím.	10000
ALE	Zörbig (2.Extension stage)	2012		Red GN	Abs. Quím.	
AUS	Asten bei Linz	2010	Lodos depurad.	Red GN	Abs. Agua	800
AUS	Bruck an der Leitha	2007	Residuos org.	Red GN	Membrana	180
AUS	Engerwitzdorf	2010	Cultivos Energ.	Red GN	Abs. Quím.	300
AUS	Güssing	2008	Res. forestales	vehículos	Abs. Quím.	
AUS	Leoben	2010	Lodos depurad.	Fuera servicio	Abs. Quím.	140?
AUS	Margarethen am Moos	2008	Cultivos Energ.	Vehículos	Membrana	70
AUS	Neustadt	2011	Lodos depurad.	Red GN	Membrana	260
AUS	Pucking	2005	Res. ganaderos	Fuera servicio	PSA	10
AUS	Rechnitz	2010	Residuos org.	vehículos	PSA	
AUS	Schwaighofen bei Eugendorf	2008	Res gan y agríc	Red GN	PSA	150
AUS	Steindorf	2012	Res gan y agríc	Red GN	PSA	300
DIN	Fredericia	2011	Lodos depurad.	Red GN	Abs. Agua	300
ESP	Madrid	2008	Residuos org.	Red GN + veh.	Abs. Agua	4000

ESP	Vacarisses	2005	Vertedero	vehículos	Abs. Quím.	100
NOR	Fredikstad	2001		vehículos	PSA	
NOR	Lillehammer	2012		Piloto (veh.)	Membrana	50
NOR	Oslo	2009	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Quím.	750
NOR	Stavanger	2009	Lodos + Res Org	Red GN	Abs. Quím.	500
SUE	Bjuv (Wrams)	2007	Purines + R Org	Red GN	PSA	500
SUE	Boden	2007	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	360
SUE	Borås	2002 /2007	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Quím.	450
SUE	Brålanda	2012	Purines + R Org	vehículos	Abs. Agua	300
SUE	Bromma, Stockholm	2002	Lodos depurad.	vehículos	PSA	250
SUE	Bromma, Stockholm	2003	Lodos depurad.	vehículos	PSA	250
SUE	Eskiltuna	2003	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	330
SUE	Eslöv	1999	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	80
SUE	Falkenberg	2009	Lod + R org+ cult	Red GN + veh.	Abs. Quím.	750
SUE	Falköping	2007	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	200
SUE	Gävle	2012		vehículos	Abs. Agua	300
SUE	Göteborg	2007	Lodos + Res Org	Red GN	Abs. Quím.	1600
SUE	Helsingborg	2007	Purines + R Org	Red GN + veh.	Abs. Agua	650
SUE	Helsingborg	2002	Purines + R Org	Red GN	PSA	350
SUE	Helsingborg II	2008	Lodos depurad.	Red GN	Abs. Agua	250
SUE	Henriksdal, Stockholm	2004	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	600
SUE	Henriksdal, Stockholm	2006	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	800
SUE	Himmerfjärden, Stockholm	2009	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Quím.	800
SUE	Jönköping	2000	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	300
SUE	Jönköping	2010	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	640
SUE	Kalmar	2008	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Quím.	200
SUE	Käppala (Stockholm)	2010	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	1000
SUE	Karlstad	2010		vehículos	Abs. Quím.	200
SUE	Katrineholm	2009	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	80
SUE	Katrineholm	2010	Purines + R Org	vehículos	Abs. Agua	800
SUE	Kristianstad	2002	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	280
SUE	Kristianstad	2006	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	600
SUE	Laholm	2001	Purines + R Org	Red GN	Abs. Agua	500
SUE	Lidköping	2011	Residuos org.	vehículos (liq)	Abs. Agua	2000
SUE	Lilla Edet	2005			PSA	25
SUE	Linköping	2010	Lod + R org+ cult	vehículos	Abs. Quím.	3450
SUE	Linköping	1997	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	660
SUE	Linköping	2002	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	1400
SUE	Loudden (Stockholm)	2011		vehículos (liq.)	Criogenia	200
SUE	Lund	2010	Lodos depurad.	Red GN	Abs. Agua	200
SUE	Malmö	2008	Lodos depurad.	Red GN	PSA	500
SUE	Mörrum	2012	Residuos org.	vehículos	Abs. Agua	300
SUE	Motala	2009	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	80

SUE	Norrköping	2010	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	400
SUE	Norrköping	2004	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	250
SUE	Norrköping	2006	Res. Org. + Cult.	vehículos	Abs. Agua	240
SUE	Nynäs gård	2003	Purines	vehículos	Abs. Agua	10
SUE	Örebro	2007	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	450
SUE	Örebro	2009	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	2000
SUE	Östersund	2006	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	200
SUE	Plönninge	2008	Purines	vehículos	Abs. Agua	20
SUE	Sävsjö	2011			Abs. Quím.	700
SUE	Skellefteå	2005	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	250
SUE	Skövde	2002	Lodos + Res Org	vehículos	PSA	140
SUE	Skövde	2012		vehículos	Abs. Agua	800
SUE	Sundsvall	2010		vehículos	Criogenia	100
SUE	Trollhättan	2001	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	400
SUE	Ulricehamn	2003	Lodos depurad.	vehículos	PSA	20
SUE	Uppsala	2001	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	400
SUE	Västerås	2004	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Agua	550
SUE	Västervik	2009	Lodos depurad.	vehículos	Abs. Agua	130
SUE	Växjö	2012	Lodos + Res Org	vehículos	Abs. Quím.	350
SUE	Visby	2010	Cultivos Energ.	vehículos	Abs. Agua	550
SUI	Bachenbülach	1996	Residuos org.	Fuera servicio	PSA	200
SUI	Berne	2007	Lodos depurad.	Red GN	PSA	350
SUI	Emmenbrücke	2005	Lodos depurad.	Red GN	PSA	90
SUI	Inwil	2009	Purines + R Org	Red GN	Abs. Quím.	225
SUI	Jona	2005	Residuos org.	Fuera servicio	Genosorb	55
SUI	Lavigny	2009	Residuos org.	Red GN	PSA	150
SUI	Lucerne	2004	Lodos depurad.		PSA	75
SUI	Münchwilen	2011	Subprod anim	Red GN	Abs. Quím.	
SUI	Obermeilen (Meilen)	2008	Lodos depurad.	Red GN	Abs. Quím.	100
SUI	Otelfingen	1998	Residuos org.	vehículos	PSA	50
SUI	Pratteln	2006	Residuos org.	Red GN	Genosorb	300
SUI	Roche	2008	Lodos depurad.	Red GN	PSA	250
SUI	Romanshorn	2007	Lodos depurad.	Red GN	Genosorb	100
SUI	Rümlang	1995	Residuos org.	vehículos	PSA	30
SUI	Samstagern	1998	Residuos org.	Red GN	PSA	50
SUI	Utzendorf	2009	Residuos org.	Red GN	PSA	100
SUI	Volketswil	2010	Residuos org.	Red GN	Abs. Quím.	
SUI	Widnau	2007	Residuos org.	Red GN	PSA	
UK	Albury	2008	Vertedero	vehículos	PSA + Memb.	
UK	Didcot	2010	Lodos depurad.	Red GN	Abs. Agua	100
UK	Poundbury	2012	Res. Org. + Cult.	Red GN	Membrana	650
UK	Southwold, Suffolk	2010	Residuos org.	Red GN	Criogenia	100

Bibliografía

- [1] Biogas barometer. EurObserv'ER. Systèmes Solaires, 212 (2012) 66-79
- [2] Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Köttner M., Finsterwalder T., Volk S., Janssen R. Biogas Handbook. University of Southern Denmark Esbjerg, Denmark ISBN 978-87-992962-0-0 (2008) Esbjerg
- [3] Pettersson A., Wellinger A. Biogas upgrading technologies – developments and innovations. IEA Bioenergy Task 37 –Energy from Biogas and Landfill Gas. (2009)
- [4] 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_join_tinitiative.pdf (último acceso 27.12.2012)
- [5] Deublin D., Steinhäuser A. Biogas from Waste and Renewable Sources – An Introduction. Wiley, ISBN 978-3-527-31841-4 (2008) Weinheim
- [6] Bernal M.A., Alburquerque J.A., Bustamante M.A., Clemente R. Guía de utilización agrícola de los materiales digeridos por biometanización. PSE PROBIOGAS (2011) <www.probiogas.es>
- [7] Rasi S., Lantela J., Rintala J. Trace compounds affecting biogas energy utilisation – A review. Energy conversion and Management, 52 (2011) 3369-3375
- [8] Llanea 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)
- [9] Persson, M. Evaluation of upgrading techniques for biogas. Report SGC 142, Swedish Gas Centre (2003)
- [10] Rasi, S., Veijanen A., Rintala J. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. Energy, 32 (2007) 1375-1380
- [11] Ryckebosch E., Drouillon M., Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. Biomass and Bioenergy, 35 (2011) 1633-1645
- [12] 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)
- [13] Situación y potencial de producción de biogás – Estudio técnico PER 2011-2020. IDAE (2011)
- [14] Persson T. Country Report Sweden (Nov.2012) – IEA Bioenergy Task 37. Disponible en <http://www.iea-biogas.net/_content/publications/member-country-reports.html>
- [15] Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020
- [16] 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)
- [17] IEA Bioenergy Task 37 – Upgrading Plant list <http://www.iea-biogas.net/_download/Upgrading_Plant_List.xls> (último acceso 28.12.2012)
- [18] Anderson C. Landfill gas upgrading to pipeline quality in the U.S. Air Liquide, World Congress of Bioenergy (28.04.2011) Dalian, China
- [19] 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)

[20] Green Gas Grids. <www.greengasgrids.eu>

[21] Biogaspartner. DENA (German Energy Agency) <www.biogaspartner.de>

[22] 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/Madegascar_FC_Feb_5_-_7_-_JohannHudde.pdf> (último acceso 29.12.2012)

[23] Ref. list Malmberg http://www.malmberg.se/en/malmberg_biogas_en/references_biogas (último acceso 08.01.2013)

[24] Ros Roca envirotec. <www.rosrocaenvirotec.com/RosRocaWeb.html>

[25] Scholz M., Melin T., Wessling M. Transforming biogas into biomethane using membrane technology. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 17 (2013) 199-212

[26] Biogas upgrading plants (gas upgrading brochure). Purac Puregas. Disponible en <http://www.lackebywater.se/purac_puregas_gasupgrading_brochure.pdf> (último acceso 10.02.2013)

[27] Biogas upgrading plants. Folleto 09/2012 Disponible en http://www.viessmann.com/com/content/dam/internet-global/pdf_documents/com/brochures_englisch/Carbotech_Biogas_upgrading_plants.pdf (último acceso 08.02.2013)

[28] Haffmans biogas upgrading system. HHNK Beverwijk, Case study. Disponible en <<http://www.haffmans.nl/resources/images/2075.pdf>> (último acceso 21.01.2013)

[29] Urban W., Girod K., Lohmann H. Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz. Ergebnisse der Markterhebung 2007 -2008. Fraunhofer UMSICHT (2008)

[30] 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)

[31] 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)

[32] Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados

[33] Directiva 2008/98/CE sobre los residuos

[34] Orden MAM/304/2002 por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos

[35] Real Decreto 1481/2001 por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero

[36] Directiva 2008/1/CE relativa a la prevención y control integrado de la contaminación

[37] Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales

[38] Ley 16/2002, de prevención y control integrado de la contaminación

[39] Real Decreto 1528/2012 regula condiciones aplicación normativa comunitaria SANDACH

[40] Reglamento 1069/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano

- [41] 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
- [42] Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) 2011-2020
- [43] 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.
- [44] Real Decreto 661/2007 por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial
- [45] Real Decreto 949/2001 regula el acceso de terceros a las instalaciones gasistas y se establece un sistema económico integrado del sector del gas
- [46] 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.
- [47] 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
- [48] Biogasmax 2006/2010 the synthesis report. (2010) <www.biogasmax.eu>
- [49] Wellinger A., Kovacs A., Baldwin J. Discussion paper on biomethane focus issues: Sustainability, Technical Standards, Trade and Country Targets. GreenGasGrids (2012)
- [50] 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
- [51] 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)
- [52] Abatzoglou N., Boivin S. A review of biogas purification processes. Biofuels, Bioproducts & Biorefining, 3 (2009) 42-71
- [53] 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)
- [54] Ajhar M., Travasset M., Yüce S., Melin T. Siloxane removal from landfill and digester gas –A technology overview. Bioresource Technology, 101 (2010) 2913-2923
- [55] Hagmann M, Hesse E, Hentschel P, Bauer T. Purification of biogas e removal of volatile silicones. (1-5.10.2001) In: Christensen TH, Cossu R, Stegmann R, editos, editors. The eighth international waste management and landfill symposium, vol. II. Cagliari, Italy: Litotipografia Kalb; (2001) 641-644.
- [56] 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
- [57] Patterson T., Esteves S., Dinsdale R., Guwy A. An evaluation of the policy and technoeconomic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. Energy Policy, 39 (2011) 1806-1816
- [58] 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)

- [59] 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
- [60] 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
- [61] Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96 (2012) 15-28
- [62] 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.
- [63] Baker R.W. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind Eng Chem Res*, 41 (2002) 1393-1411.
- [64] Strevett K.A., Vieth R.F., Grasso D. Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: mechanism and kinetics. *Chem Eng J Biochem Eng J*, 58 (1995) 71-79.
- [65] 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)
- [66] 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
- [67] Bauer F., Hulteberg C., Persson T., Tamm D. Biogas upgrading – Review of commercial technologies. Report SGC 270, Swedish Gas Centre (2013)
- [68] Biogasaufbereitungssysteme zur Einspeisung in das Erdgasnetz – ein Praxisvergleich. Base Technologies GmbH (2008) <<http://www.sev-bayern.de/content/bio-auf.pdf>> (último acceso 08.02.2013)
- [69] 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)
- [70] 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> (último acceso 21.01.2013)
- [71] Purac. <<http://www.esitechtrans.com/CA2009-10-02LWAB-PURAC.pdf>> (último acceso 21.01.2013)
- [72] 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)
- [73] Beil M., Hoffstede U. Guidelines for the implementation and operation of biogas upgrading systems. Biogasmax – integrated project No 019795 (2010)
- [74] Deng L., Hägg M-B. Techno-economic evaluation of biogas upgrading process using CO₂ facilitated transport membrane. *Int. Journal Greenhouse Gas Control*, 4 (2010) 638-646
- [75] 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