



Del biogás al gas natural

Tecnologías para la producción de Biometano (I)

Joaquín Reina Hernández

Energy & Waste

Los continentes y países dependientes de las energías fósiles, como Europa y, dentro de esta, España, miran cada vez más y con mayor interés las energías renovables y apuestan por el desarrollo de las mismas como fuente de su futuro desarrollo. El biogás procedente de diferentes orígenes constituye una valiosa materia para la producción de energía, productos químicos y biocombustibles. Por tal motivo, el biogás, y su transformación en biometano, se presenta como la principal opción de ser el sustituto del gas natural (GN) a día de hoy.

PALABRAS CLAVE

Biogás, Biometano, Absorción, Adsorción, Separación criogénica, Separación por membranas

The continents and countries dependent on fossil energies, such as Europe and, within this, Spain, look increasingly and with greater interest at renewable energies and bet on the development of them as a source of future development. Biogas from different sources constitutes valuable material for the production of energy, chemicals and biofuels. For this reason, biogas and its transformation into biomethane, is presented as the main option to be the substitute of natural gas (GN) to today.

KEYWORDS

Biogas, Biomethane, Absorption, Adsorption, Cryogenic separation, Membrane processes

EL ORIGEN DEL BIOGÁS se encuentra en la descomposición anaeróbica (putrefacción) de la materia orgánica. Una característica de este gas es su elevado contenido en metano (CH_4), que le da su propiedad como combustible. La concentración del metano en el biogás se encuentra en un amplio rango de valores, que oscila generalmente entre 30 a 80 %, y que depende en gran medida de su método de producción y tipos de materias involucradas.

En este sentido, el aprovechamiento del biogás como combustible o materia prima para la producción de otros productos es la mejor opción, e implica un beneficio para el medio ambiente, no solo porque se evita la emisión del gas metano (CH_4) a la atmósfera, sino porque, además, se reduce la emisión de otros gases causantes del efecto invernadero que resultarían, por ejemplo, de la combustión de combustibles fósiles.

Como fuente de energía renovable, el biogás es una fuente inagotable, limpia y que se puede utilizar de forma autogestionada. Es una de las energías renovables más accesible, dada la faci-

lidad de su obtención. Asimismo, su uso genera una menor contaminación ambiental y constituye una alternativa viable al agotamiento de energías fósiles, como el gas natural y el petróleo, donde, además, se viene observando un incremento de los precios durante los últimos años.

CONCEPTOS BÁSICOS

La definición de biogás se debe ver desde dos puntos de vista.

1. Proceso (origen). Es el gas procedente del proceso de digestión anaerobia de la materia orgánica, que se caracteriza por su alto porcentaje en CH₄. Su contenido en metano (CH₄) se encuentra en un amplio rango de valores, y depende en gran medida de su método de producción y tipos de materias involucradas. Es la definición más común en su sector, principalmente de aquellos que estudian los sistemas de digestión anaerobia con

vista a maximizar tanto la producción de biogás como la concentración en metano (CH₄) en el mismo.

2. Técnico. Es un gas multicomponente, tanto en su composición básica (CH₄, CO₂, H₂, O₂, N₂, vapor de agua, etc.), como en sus componentes perjudiciales (NH₃, siloxanos, hidrocarburos [F y Cl], H₂S, espumas, partículas, sedimentos, etc.). Este gas constituye una mezcla de gases.

A partir de esta última definición se infiere que, para su aplicación y uso como biocombustible, se requiere eliminar de él todos los componentes perjudiciales. Claro está que el grado de eliminación/limpieza dependerá de su futura aplicación.

TIPOS DE BIOGÁS

Actualmente podemos hablar de dos tipos básicos de biogás de acuerdo a su procedencia.

1) De sistema de digestión natural (no controlados), por ejemplo, de verederos: caracterizado por la presencia básica de: siloxanos ↑, hidrocarburos halogenados y pesados ↑, humedad, ↑ y a veces H₂S, etc.

2) De sistema de digestión controlada (biodigestores). Por medio de diferentes tipos de reactores (mezcla completa, de flujo en pistón, lecho fluidizados, etc.) y de procesos psicrófilos (por debajo de 25 °C), mesófilos (entre 25 y 45 °C) y termófilos (entre 45 y 65 °C). Seco o húmedo en dependencia de la cantidad de sólidos.

En este último caso, en dependencia del sustrato/materia a tratar, podemos encontrar:

- Biogás de aguas residuales (EDAR), caracterizado por la presencia básica de (siloxano, H₂S) ↑, humedad ↑, NH₃,

TABLA 1.

Gases	Residuos agrícolas <i>Agriculture waste</i> (%)	Lodos de depuradoras <i>WWTP Sludge</i> (%)	Residuos industriales <i>Industrial waste</i> (%)	Vesterderos, RSU <i>MSW Lanfills</i> (%)	Efecto <i>Effect</i>
Metano/Methane	50-80	50-80	50-70	45-65	Combustible
CO ₂	30-50	20-50	30-50	34-55	Inerte/ <i>Inert</i>
Vap H ₂ O	Saturación/ <i>Saturation</i>	Saturación/ <i>Saturation</i>	Saturación/ <i>Saturation</i>	Saturación/ <i>Saturation</i>	Perjudicial/ <i>Harmful</i>
H ₂	0-2	0-5	0-2	0-1	Combustible
H ₂ S	100-7000 ppm	0-1	0-8	0,5-3000 ppm	Corrosivo/ <i>Corrosive</i>
NH ₃	50-100 mg/m ³	Trazas/ <i>Traces</i>	Trazas/ <i>Traces</i>	Trazas/ <i>Traces</i>	Corrosivo/ <i>Corrosive</i>
CO	0-1	0-1	0-1	Trazas/ <i>Traces</i>	Combustible
N ₂	0-1	0-3	0-1	0-20	Inerte/ <i>Inert</i>
O ₂	0-1	0-1	0-1	0-20	Corrosivo/ <i>Corrosive</i>
Siloxanos/ <i>Siloxanes</i>	NR	0-100 mg/m ³	NR	0-50 mg/m ³	Abrasivo/ <i>Abrasive</i>
HCH	NR	Trazas/ <i>Traces</i>	NR	10-4000 mg/m ³	Perjudicial/ <i>Harmful</i>

NR: No reportados / *Not reported*
HCH: Hidrocarburos pesados y halógenos (Cl, F, Br) / *Heavy hydrocarbons and halogenated compounds (Cl, F, Br)*

TABLA 2.

Componentes	Gas natural Natural gas (%)	Biogás Biogas (%)	Biometano Biomethane (%)
CH ₄	86-93	50-75	89-98
CO ₂	9,5-13	25-50	0,5-2
Propano/ <i>Propane</i>	0,4	0	0
Butano/ <i>Butane</i>	0,09	0	0
H ₂ S	0	0-5000 ppm	0
NH ₃	0	0-500 ppm	0
VH ₂ O	0	0,1-5	0
Partículas inertes/ <i>Inert particles</i>	0	>5 µm	0,1
N ₂	0,68	0-14	0,5
Siloxanos/ Siloxanes	0	0-100 mg/m	0
HCH	0	0-4000 mg/m ³	0

espumas y partículas, etc. Es uno de los más complejos.

- Biogás FORSU. Cuando el sustrato lo constituye la fracción orgánica proceden de los residuos sólidos urbanos (RSU). Caracterizados por la presencia de (H₂S, NH₃) ↑, humedad, etc.

- Biogás agroindustrial- ganadero. Cuando se digieren subproductos y residuos de los sectores agrícolas, ganaderos y porcinos. de (H₂S, NH₃) ↑, humedad, etc.

- Biogás de la industria alimenticia. Residuos cárnicos, subproducto de la industria cervecera, lechera, etc. de (H₂S, NH₃) ↑, humedad, etc.

La Tabla 1 muestra la composición típica del biogás de acuerdo a su procedencia, es decir, sistema controlado o no controlado (vertederos) y del tipo de materia a tratar.

Como se aprecia de la Tabla 1, el biogás procedente de los procesos controlados presenta mayor porcentaje en metano (CH₄). En estos casos, por lo general, se encuentra en un valor promedio por encima del

60 %, menor contenido en CO₂ y, a su vez, menor porcentaje de oxígeno (O₂) y nitrógeno (N₂), lo que lo hace más apropiado para la producción de biometano que el biogás procedente de sistemas no controlados, es decir, vertederos, debido a que es difícil su eliminación, y, por tanto, eleva los costes de equipamiento y operación.

La Tabla 2 muestra la composición típica del gas natural (GN), del biogás y del biometano

DESARROLLO TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DEL BIOMETANO

Actualmente existen seis tecnologías que compiten en el mercado de producción de biometano a partir del biogás, aunque se debe de señalar que la absorción en agua y la absorción química hasta el momento son las más aplicadas, y que la tecnología basada en membrana comienza a ganar terreno por sus nuevos desarrollos.

1. **Absorción química.** Reactivo selectivo y operación a baja presión.

2. **Lavado con agua.** Alta presión y baja temperatura. Dentro de ella se encuentran:

- Con regeneración del agua.
- Sin regeneración del agua

3. **Lavado con solvente orgánico.** Alta presión y baja temperatura.

4. **Técnicas de adsorción.** Tamiz molecular (tamaño de moléculas).

- Presión oscilatoria (PSA). La más usual.

- Temperatura oscilatoria (TSA).
- Electricidad oscilatoria. (ESA).

5. **Separación criogénica.** Conocimiento del punto triple y diferencia en punto de ebullición de los componentes. Destilación en frío.

6. **Separación por membranas.** Permeabilidad de las membranas y diferencia de permeación de las moléculas.

Absorción química

Se fundamenta en una reacción ácido-base, lo que hace que el reactivo sea selectivo, pues solo elimina los gases ácidos con el CO₂ y el H₂S presentes en el biogás. Uno de los reactivos más usados son las aminas y, dentro de ellas, la monoethanol amina cuando se trabaja a bajas presión y temperatura. El proceso se realiza a baja presiones: 100 mbar son suficiente para el desarrollo del proceso. Al trabajar a bajas presiones, minimiza la pérdida de metano (CH₄) por solubilidad y, a la vez, reduce los costes de equipamiento y de operación.

El proceso involucra las operaciones de absorción química para producir el biometano por eliminación, principalmente del CO₂ contenido en el biogás, y la regeneración del solvente por desorción del CO₂ de la corriente de lavado vía destilación, lo que permite, por un lado, la recuperación de la amina y, por otro lado, la recuperación del CO₂.

Para el desarrollo de la operación de destilación se requiere el consumo de calor, su principal desventaja en cuanto el consumo de energía. Este

FIGURA 3. Diagrama de flujo de las tecnologías basadas en lavado con agua con regeneración del agua usada

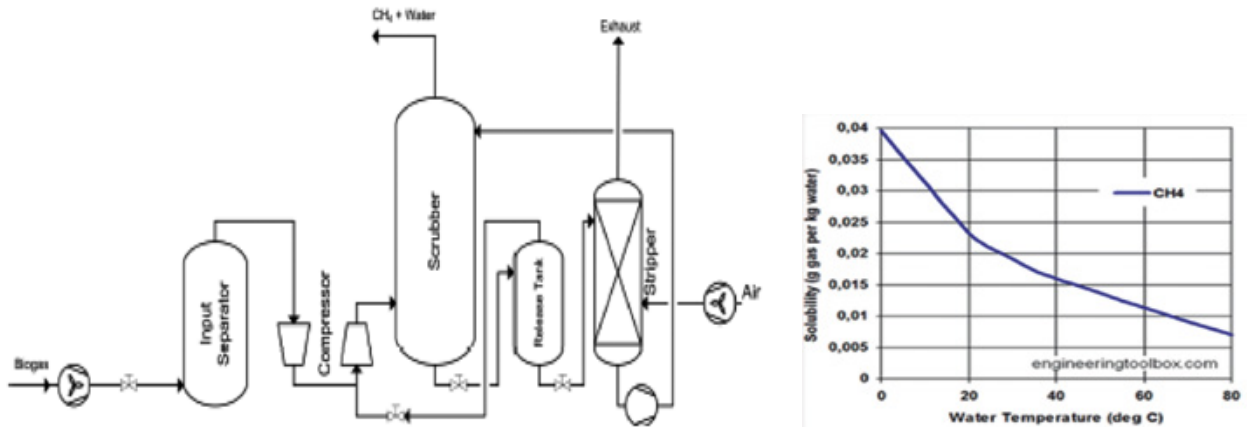


FIGURA 4. Diagrama de flujo de las tecnologías basadas en lavado con solvente orgánico

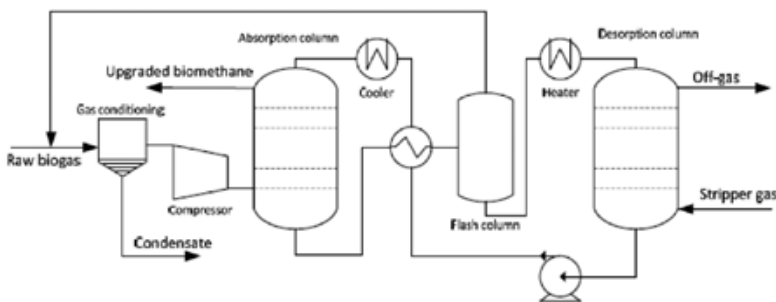
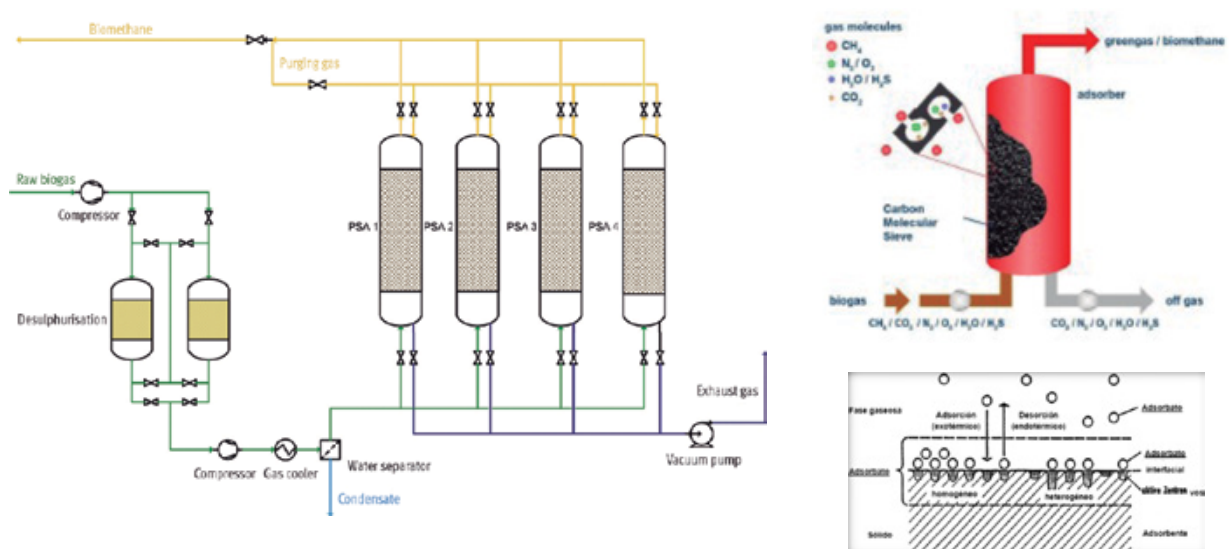


TABLA 3.

Pressure [bar(a)]	Water temperature [°C]	Water flow [m³/h]
8	20	210-230
8	14	180-200
6,5	14	210-230

FIGURA 5. Diagrama de flujo de la tecnología basada en la adsorción y el fundamento de dicha tecnología



furo de hidrógeno son mucho más solubles en disolventes orgánicos que en el agua y, por tanto, una planta más pequeña se puede construir para la misma capacidad de tratamiento. En este proceso también se separan el agua y los hidrocarburos halogenados, que pueden estar presentes.

El gas bruto se comprime antes de entrar a la columna de absorción, para elevar el nivel de presión a aprox. 8 bares; pero antes de su entrada a proceso se enfría para condensar el vapor de agua. A diferencia del lavado con agua y con aminas (absorción química), el biometano o gas producto sale de este proceso relativamente seco, debido al carácter higroscópico del solvente, por lo que, si es necesario, solo se requiera una etapa de secado posterior.

Al igual que en el lavado con agua, la recuperación del solvente se realiza por desorción a través de una despresurización rápida. La desorción completa tiene lugar a través del suministro de calor (aproximadamente 50-80 °C), y para ello requiere el suministro aire. En este proceso el flujo de gas de escape (aire contaminado) también contiene cantidades residuales de CH₄ y, por lo tanto, al igual que el lavado con agua, usualmente necesita un post-tratamiento del gas de escape.

La Figura 4 muestra el diagrama de flujo de la tecnología basada en la absorción física en solvente orgánico.

Técnicas de adsorción

La separación del CO₂ del biogás se puede realizar también por adsorción sobre carbón activo o tamices moleculares. Este proceso se fundamenta en la diferencia de tamaño de moléculas de los componentes del biogás. La adsorción se refiere al proceso en el que una especie específica queda atrapada dentro de una materia porosa. El material poroso, diseñado con cierta porosidad, atrapa ciertas moléculas de un tamaño deseado, dejando pasar otras moléculas sin ningún impedimento.

La Figura 5 muestra el diagrama de flujo de la tecnología basada en la adsorción y el fundamento de cómo opera dicha tecnología.

El proceso involucra las operaciones de adsorción y desorción secuencial para producir el biometano. En la operación de adsorción queda retenido principalmente el CO₂, lo que enriquece al biogás en metano (CH₄), produciéndose de esta forma el biometano; para ello se requiere el aumento de la presión de la corriente del biogás.

Una vez cumplimentada dicha etapa, se inicia la desorción del CO₂ rete-

nido en los poros del adsorbente, para lo cual se requiere la producción del vacío correspondiente. Generalmente se suelen usar como adsorbentes carbones activados, zeolitas o tamices moleculares de carbono.

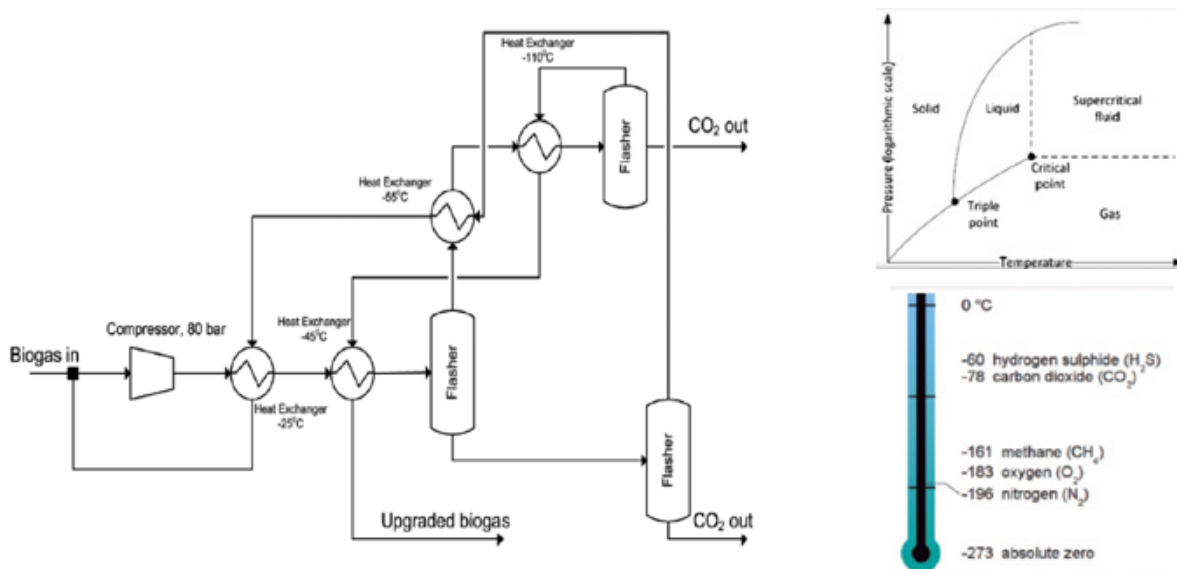
Este proceso es cíclico, es decir, mientras unos tamices están en la etapa de adsorción, otros se encuentran en la etapa de desorción. De esta forma el proceso se hace en cierta medida continuo. En este proceso hay inicialmente un aumento de presión hasta un nivel comprendido entre 4 a 7 bar.

Una de las ventajas de este proceso es que, a su vez, elimina el oxígeno (O₂), el nitrógeno (N₂) y otros componentes con menor tamaño de molécula que el metano (CH₄) que pueden estar presente en la corriente de biogás.

Separación criogénica

Es un proceso de destilación en frío, que requiere el conocimiento del punto triple y de las temperaturas de ebullición de los diferentes componentes de la mezcla de gases. Este proceso demanda, por tanto, temperaturas criogénicas cercana a los -170 °C y presión próxima a los 80 bares. Debido a los diferentes puntos de licuefacción de los componentes del biogás rela-

FIGURA 6. Diagrama de flujo de la tecnología basada en la separación criogénica. Destilación en frío



cionado con la presión y la temperatura, se puede separar el CO₂ y el CH₄, obteniéndose de esta forma el biometano (CH₄). Esto se logra por medio de la compresión y el enfriamiento del biogás crudo hasta la licuefacción del CO₂.

La Figura 6 muestra el diagrama de flujo de la tecnología basada en la separación criogénica y los fundamentos de su operación.

Unas de las ventajas de este proceso es que se puede obtener tanto CO₂ como biometano líquido, lo cual faci-

ta su transporte y comercialización y, a su vez, alta pureza de ambos componentes. Entre sus principales desventajas se encuentran el elevado consumo de energía y la gran cantidad de equipos que interviene en dicho proceso.

Separación por membranas

La separación por membranas se fundamenta en el hecho de que diferentes moléculas de diferentes tamaños tienen permeabilidad diferente a través de membranas poliméricas, donde se disuelven y difunden. Otros factores

importantes para la separación son la diferencia de presión entre los dos lados de la membrana y la temperatura del gas. La fuerza motriz de esta operación es, por tanto, el gradiente de presión aplicado sobre la membrana por compresión del biogás entrante.

Esta separación puede ser en fase gaseosa, a ambos lados de la membrana, o una absorción gas-líquido, lo que significa que un líquido absorbe el dióxido de carbono (CO₂) que se difunde a través de la membrana. Las membranas con fases gaseosas

FIGURA 7. Diagrama de flujo de la tecnología basada en la separación por membranas

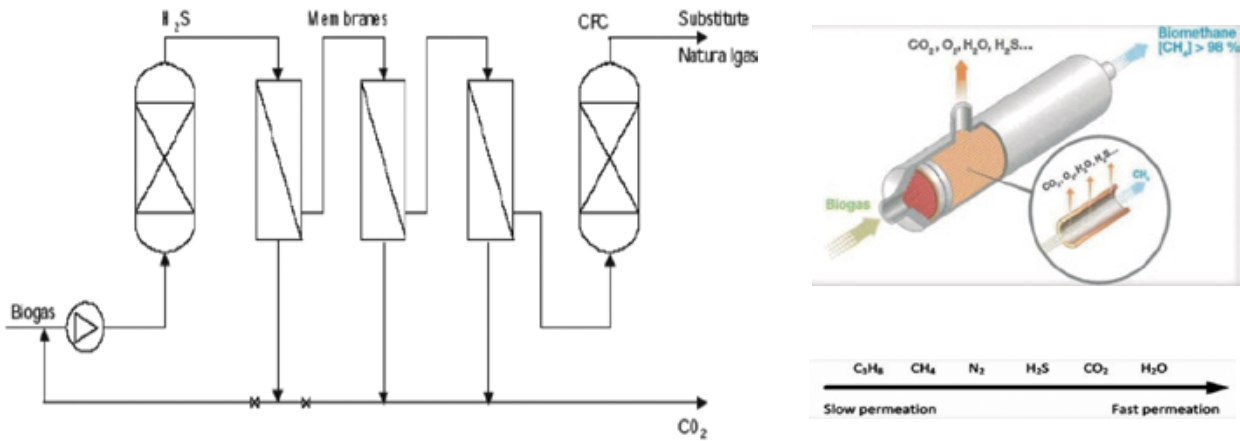


TABLA 4.

		PSA	Pressurised water scrubbing (PWS)	Physical absorption with organic solvents	Chemical absorption with organic solvents	Membrane processes	Cryogenic separation
Electricity requirement	[kWh/m _s ³ BG]	0,20-0,25	0,20-0,30	0,23-0,33	0,06-0,15	0,18-0,25	0,18-0,33
Heat requirement	[kWh/m _s ³ BG]	0	0	~0,3	0,5-0,8	0	0
Temperature pressure	[°C]	-	-	55-80	110-160	-	-
Methane loss	[%]	4-7	5-10	4-7	0,1-4	5-10	
After treatment of exhaust gas necessary? (legislation: EEG & GasNZV)		Yes	Yes	Yes	No	Yes	Yes
Fine desulphurisation of the raw gas necessary?		No	Yes	No	Yes	No	No
Chemicals requirement		No	No	Yes	Yes	No	No

en ambos lados se denominan membranas secas. Las membranas pueden trabajar a altas presiones > 20 bar (membranas secas) o a bajas presiones 8-10 bar (membranas húmedas).

Los polímeros utilizados para las membranas incluyen, entre otros, acetato de celulosa o poliamidas aromáticas. Estos materiales exhiben altos niveles de permeabilidad para CO₂, H₂O, NH₃ y H₂S en comparación con su permeabilidad para CH₄. Por ello, se utilizan membranas especialmente diseñadas para el tratamiento del biogás, compuestas por material sintético de alto rendimiento con base de poliamida. Estas se caracterizan por una elevada permeabilidad al gas y una mayor selectividad.

La Figura 7 muestra el diagrama de flujo de la tecnología basada en la separación por membranas, y los fundamentos de su operación.

COMPARATIVA ENTRE TECNOLOGÍAS

La Tabla 4 muestra una comparativa entre las tecnologías para la produc-

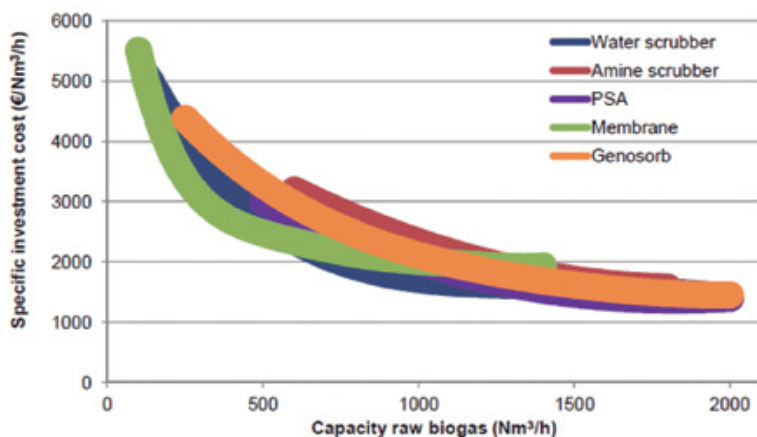
ción de biometano en cuanto a diferentes requerimientos y características de los procesos involucrados.

Independientemente que algunas tecnologías pueden tratar el biogás crudo sin un tratamiento previo, la práctica ha demostrado que una limpieza adecuada del biogás, con el fin de eliminar humedad, siloxanos, hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno, antes de entrar a proceso mejora el trabajo de las tecnologías, evita problemas de operación e influye en la mejora de la eficacia de la misma.

La Figura 8 muestra los costes de inversión aproximados de las diferentes tecnologías en función del flujo de biogás crudo a tratar.

De forma general, la tendencia del coste de inversión es muy similar a otras plantas de procesos químicos, donde el coste tiende a disminuir con el aumento de la capacidad de tratamiento. Por otro lado, los costes de tratamiento (producción de biometano) se mueven en un rango comprendido entre 15-20 €/MWh biometano

FIGURA 8. Coste de inversión de las diferentes tecnologías para la producción de biometano



» Una limpieza adecuada del biogás antes de entrar a proceso mejora el trabajo de las tecnologías, evita problemas de operación e influye en la mejora de la eficacia de la misma

en planta con una capacidad de tratamiento comprendida entre 500-1000 Nm³/h de biogás.

Referencias

- [1] Astarita, G., Gioia, F., Hydrogen sulphide chemical absorption, Chemical Engineering Science, 1964, vol. 19, pp. 963 - 971
- [2] A. Wellinger, Switzerland and A. Lindberg, Sweden. BIOGAS UPGRADING AND UTILISATION. Task 24: Energy from biological conversion of organic waste. IEA Bioenergy.
- [3] BIOMETHANE. Published by Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR). Agency for Renewable Resources. 2013.
- [4] Dr. Alfons Schulte-Schulze Berndt, Intelligent Utilization of Biogas -Upgrading and Adding to the Grid, Jonköping, May 2006 22.
- [5] Energy & Waste S.I. Curso de formación. Operación de Instalaciones de Captación/ Limpieza del biogás (2010-2016). www.ewteching.com
- [6] F. Bauer, C. Hulteberg, T. Persson, D. Tamm. Biogas upgrading – Review of commercial Technologies. Svenskt Gastekniskt Center AB, Malmö, Sweden 2012.
- [7] Harry Benning, Opwerken van biogas naar aardgas kwaliteit, maart 2005.
- [8] Horikawa, M.S., Rossi, F., Gimenes, M.L., Costa C.M.M., Da Silva, M.G.C., Chemical absorption of H₂S for biogas purification, Universidade Estadual de Maringá, 2001.
- [9] <http://www.biotech-ind.co.uk/Methane-RGP-Process.htm>, visited at the 24th of February.
- [10] Information collected from DMT.
- [11] Natcogroup, Acid Gas (CO₂) Separation Systems with Cynara Membranes, July 2007.
- [12] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, A.G. Chmielewski, Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment, Journal of Hazardous Materials 144 (2007) 698-702.
- [13] M. PERSSON., O. JÖNSSON., A. WELLINGER. Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection. Task 37 - Energy from Biogas and Landfill Gas. IEA Bioenergy. December 2006.
- [14] O. Jönsson, M. Persson, Biogas as transportation fuel, Swedish Gas Centre, 2003.
- [15] O. Brien, M., Catalytic Oxidation of Sulfides in Biogas, Ventilation Air and Wastewater Streams from Anaerobic Digesters, Proceedings 1991 Food Industry Environmental Conference, USA, 1991.
- [16] Perry, R.H. en D. Green, Perry's chemical engineer's handbook, McGraw- Hill Book Company, USA, 6e druk.
- [17] Reina, J. (2005). From the biogas to vehicle fuel. Study of CO₂ absorption in a packed column. 10º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Barcelona- Spain.
- [18] Reina, J. (Julio/Agosto 2007). Biogás para la automoción (BPA) o su inyección en la red de gas natural (BPR). InfoEnviro.
- [19] Reina, J. (Marzo 2014). DEL BIOGÁS AL GAS NATURAL. UNA NUEVA VÍA DE ABASTECIMIENTO DE COMBUSTIBLE RENOVABLE. Bioenergía. Futuroenviro.
- [20] S. Jonsson and J. Westman. Cryogenic biogas upgrading using plate heat exchangers. Master's Thesis within Sustainable Energy Systems Master's programme. Department of Energy and Environment. Chalmers University Technologies. Gotëborg. Sweden 2011.
- [21] Wahyudin, W., Biogas upgrading installation unit (2007).
- [22] Wubs, H.J. and Beenackers, A.A.C.M., Kinetics of the Oxidation of Ferrous Chelates of EDTA and HEDTA into Aqueous Solutions, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, vol.32, pp2580 – 2594.
- [23] Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Wet_scrubber