

Rutas y retos para la valorización de biogás

Routes and challenges for biogas valorization

Andrea Navarro-Puyuelo, Inés Reyero, Ainara Moral, Fernando Bimbela, Luis M. Gandía

Universidad Pública de Navarra (UPNA), Pamplona, España

andrea.navarro@unavarra.es

ines.reyero@unavarra.es

ainara.moral@unavarra.es

fernando.bimbela@unavarra.es

lgandia@unavarra.es

DOI: <http://doi.org/...>

Fecha de recepción: 14/08/2017

Fecha de aceptación del artículo: 06/11/2017

Cómo citar:

Navarro-Puyuelo, A., Reyero, I., Reyero, I., Moral, A., Bimbela, F., y Gandía, L. M., (2017). Rutas y retos para la valorización de biogás. Bogotá, 14(1), 211-224. DOI: [org/xx/xxxxx/reds.xxxx](http://dx.doi.org/10.15446/avances.14.1.211-224).

Resumen

Las tecnologías de digestión anaerobia para procesar corrientes residuales (fracción orgánica de residuos de vertedero, lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales, purines, etc.) han originado un incremento de la producción de biogás. El biogás está compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono, aunque contiene otros componentes minoritarios e impurezas que obligan a efectuar tratamientos para su purificación y acondicionamiento. Existen diversas alternativas para el aprovechamiento y la valorización de este gas, como son: su utilización directa en la generación de energía calorífica y/o eléctrica, su conversión a biometano, y la producción de gas de síntesis (H_2+CO), que posteriormente permite producir combustibles líquidos y/o compuestos químicos de interés como el metanol. En este trabajo se presenta una revisión general de las alternativas de valorización de biogás, con énfasis en los procesos de reformado catalítico, tales como el reformado seco o con vapor de agua y procesos de reformado combinado incluyendo la oxidación parcial.

Palabras claves: Biometano, Gas de síntesis, Purificación de biogás, Reformado catalítico del biogás, Tecnologías GtL.

Abstract

The development of anaerobic digestion technologies for processing various residual streams (the organic fraction of landfill wastes, sewage sludge from wastewater treatment plants, pig and cow manure, etc.) has led to an increase in the production of biogas. Biogas is mainly composed

of methane and carbon dioxide, though other minor compounds and impurities are present, hence different treatments must be applied for its purification and conditioning. Amidst the various alternatives for its use and valorization, the most important are the following: direct use in the generation of heat and/or electric power, upgrading to biomethane, and syngas production (H_2+CO), which is further used as raw material for producing liquid fuels and/or chemicals such as methanol. This work presents an overview on the different alternatives for biogas valorization, with special emphasis on catalytic reforming processes, such as dry and steam reforming, together with combined reforming routes including partial oxidation.

Keywords: Biogas purification, Biomethane, Catalytic reforming of biogas, GtL technologies, Syngas.

1. Introducción

Uno de los problemas más graves de la sociedad actual es el incremento de los residuos generados y la necesidad de implementar procesos para su valorización obteniendo productos de valor añadido. Por este motivo, la gestión de residuos orgánicos, como los residuos sólidos en vertederos, las deyecciones ganaderas como el estiércol de ganado y los purines, así como el tratamiento de las aguas residuales urbanas, están teniendo una gran importancia debido a su impacto medioambiental. Ello está provocando que se desarrollen nuevas maneras de gestionar estos residuos, más eficientes y orientadas tanto a minimizar su impacto medioambiental, como a disminuir el volumen de residuos finalmente dispuestos, a la vez que se persigue su máximo aprovechamiento y valorización. En este sentido, el tratamiento de las corrientes residuales anteriormente citadas mediante tecnologías de digestión anaerobia está generando grandes cantidades de un gas combustible rico en metano denominado biogás, a la vez que se minimiza el volumen de residuos generados.

Asimismo, y debido a la concienciación global existente a nivel mundial para frenar el cambio climático, se están buscando nuevas tecnologías para evitar la emisión a la atmósfera de dos de los principales

gases de efecto invernadero, como son el metano (CH_4) y el dióxido de carbono (CO_2), y que son los principales componentes del biogás. Por otra parte, cabe destacar que la existencia de numerosas fuentes de gas natural no convencional ricas en metano y el auge en el desarrollo de tecnologías para la captura y almacenamiento de CO_2 obligan necesariamente a la valorización de estos dos gases mediante procesos que permitan su aprovechamiento conjunto de manera viable tanto desde un punto de vista técnico como económico. Debido a ello, hay un interés enorme actualmente en el desarrollo de tecnologías que permitan el procesado simultáneo de ambos gases y que son sumamente interesantes para poder valorizar corrientes de biogás como las anteriormente citadas.

Existen diversas posibilidades para el aprovechamiento y valorización de biogás, bien mediante su conversión directa en energía o a través de su procesado y acondicionamiento para su utilización como combustible o como materia prima que puede ser posteriormente transformada en otros productos valiosos. En este sentido, una de las alternativas más prometedoras permite la valorización simultánea de ambos gases mediante su conversión a combustibles sintéticos o a productos de interés industrial.

El presente trabajo tiene por objetivo principal mostrar las principales alternativas existentes para el aprovechamiento y la valorización de biogás, así como dar una visión general de los retos más importantes existentes de cara a la explotación del biogás como fuente de energía o en su procesado para la producción de gas de síntesis, que sirve de materia prima para la obtención de biocombustibles líquidos y compuestos químicos. Para ello, y dado que esta última alternativa es quizá la más novedosa, se presentarán de manera algo más detallada las principales alternativas existentes para la producción de gas de síntesis a partir de biogás.

2. Biogás

El biogás es una mezcla gaseosa compuesta principalmente por CH_4 y CO_2 producida en la digestión anaeróbica de materia orgánica. La proporción de CH_4 y CO_2 depende principalmente del tipo de sustrato utilizado [1]. Por ejemplo, si se parte de aguas residuales la corriente de gas producto resultante suele contener en torno a 55-65 % de CH_4 , 35-45 % de CO_2 y menos de 1 % de N_2 , mientras que el biogás obtenido en digestores de residuos orgánicos tales como el estiércol de ganado contiene entre un 60-70 % de CH_4 , un 30-40 % CO_2 y menos de un 1 % de N_2 . Por lo que respecta al biogás generado en vertederos a partir de residuos sólidos, los contenidos suelen ser de alrededor del 45-55 % de CH_4 , 30-40 % de CO_2 y 5-15 % de N_2 [2].

Además, el biogás puede contener algunas impurezas como sulfuro de hidrógeno (H_2S), siloxanos, amoníaco (NH_3), agua, y adicionalmente, en el caso del biogás

de vertedero, O_2 [2, 3]. El H_2S se forma durante la digestión de compuestos que contienen azufre, como sulfatos, péptidos o aminoácidos, dando lugar en presencia de agua a la formación de ácido sulfúrico, provocando la corrosión de tuberías y equipos, y en su combustión a la formación de SO_2 . Por otro lado, el amoníaco proviene de la digestión anaerobia de moléculas orgánicas que contienen nitrógeno, y puede provocar también problemas de corrosión, además de presentar riesgos para la salud. En cuanto a los siloxanos, son polímeros orgánicos de silicio que se utilizan en una amplia gama de productos comerciales, como cosméticos, desodorantes, champús o aditivos alimenticios, por ello se pueden encontrar como impurezas en biogás de vertedero o de aguas residuales urbanas. La presencia de estos compuestos puede provocar problemas durante la combustión del biogás, al producirse un sólido abrasivo que puede reducir la vida útil de los equipos del proceso [3, 6].

La presencia de estas impurezas en el biogás puede impedir su posterior valorización, por lo que los procesos de purificación y mejora del biogás cobran una gran importancia.

3. Procesos de purificación y mejora del biogás

Los procesos de purificación del biogás varían en función del contaminante a retirar. A continuación se van a indicar las diferentes técnicas existentes para la eliminación de H_2S , NH_3 , siloxanos y agua del biogás. Asimismo, aunque el CO_2 sea uno de los componentes principales del

biogás, para algunas aplicaciones es necesario separarlo del biogás, existiendo diferentes procesos para ello.

3.1 Eliminación de H₂S

Se han desarrollado diferentes técnicas para la eliminación de sulfuro de hidrógeno, como: adsorción, absorción química o tratamientos biológicos.

Dentro de los procesos de adsorción, se pueden utilizar diferentes sólidos como adsorbentes, entre los que destacan las zeolitas, el carbón activado o esponjas de hierro, entre otros. Los carbones activados pueden impregnarse con diferentes compuestos como urea, NaHCO₃, NaOH o KOH, entre otros, para mejorar sus propiedades y aumentar su capacidad de retirada de H₂S. En el caso de las zeolitas, el principal problema que se presenta es el deterioro de la capacidad adsorbente del H₂S en presencia de humedad [7]. Por otro lado, los óxidos metálicos, ya sean máxicos o soportados, han sido ampliamente utilizados. En este sentido, las esponjas de hierro consisten en estructuras de alfa o gamma alúmina impregnadas con óxidos de hierro que pueden retirar tanto H₂S como mercaptanos. Asimismo, existen estudios sobre la utilización de lodos procedentes de actividades biológicas como adsorbentes [3, 4].

Otra técnica de eliminación es la absorción química. Esta es la técnica más utilizada y disponible comercialmente. En un diseño típico, se lleva a cabo a presión elevada en una torre de adsorción, donde se pone en contacto el biogás con una corriente líquida, que puede consistir en una disolución de NaOH, FeCl₃, Na₂CO₃ o H₂O₂ o disoluciones acomplejantes de

hierro como, por ejemplo, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA) [3, 4]. También se emplean disoluciones acuosas de alcanolaminas como la metildietanolamina (MDEA)[7].

Aunque la absorción química es ampliamente utilizada en sectores industriales, posee varios inconvenientes asociados, incluyendo la costosa regeneración de las disoluciones acuosas empleadas y la corrosión y degradación oxidativa causada por las aminas empleadas. En este sentido, la combinación de procesos de adsorción química y física es una alternativa que ya se está empleando. Un proceso desarrollado por Shell, combina ambos procesos empleando una mezcla acuosa de un adsorbente físico como el sulfolano (tetrametilen sulfona) con un 35 % de MDEA como adsorbente químico.

Por último, se pueden aplicar tratamientos biológicos utilizando biofiltros compuestos por microorganismos que pueden oxidar el H₂S junto con los nutrientes necesarios para ello [3, 5].

3.2. Eliminación de CO₂

Como se ha comentado anteriormente, aunque el CO₂ sea uno de los componentes principales del biogás, en algunos casos es necesaria su retirada para la valorización del gas a biometano, mediante procesos basados en absorción, adsorción, tecnologías de membranas o tecnologías criogénicas.

En cuanto a los procesos de absorción se pueden encontrar tres tipos: el lavado con agua, la absorción física y la absorción química. En el lavado con agua, al poner

el biogás en contacto con una corriente de agua se puede retirar el CO_2 junto con el H_2S . En caso de la absorción física, se utilizan disolventes orgánicos como metanol o polietilenglicol, siendo necesaria la retirada previa de H_2S debido a que dificulta la regeneración del disolvente. En la absorción química se utilizan disoluciones de aminas que reaccionan con el CO_2 . Se suelen utilizar dos tipos de compuestos: mono etanol amina (MEA) y di-metil etanol amina (DMEA) [5, 8].

Dentro de las tecnologías de adsorción para eliminar CO_2 , la más utilizada es la adsorción por variación de presión, o *Pressure Swing Adsorption* en inglés. En este proceso se adsorben selectivamente CO_2 , O_2 y N_2 sobre la superficie del material adsorbente, normalmente de carbón activado o zeolitas, separándolos del CH_4 . Para regenerar este material se somete a diversas secuencias de disminución de la presión, antes volver a alimentar biogás. Es importante eliminar el H_2S y el agua del biogás antes de someterlo a esta técnica, puesto que el primero se adsorbe fuertemente a la superficie del adsorbente y el segundo puede dañar su estructura [5, 8].

Otra alternativa la constituyen las técnicas de membranas, que son métodos de separación a nivel molecular, en las que el CO_2 y el H_2S pasan a través de la membrana, mientras el CH_4 es retenido. En este caso el proceso es puramente físico y no requiere de tratamientos térmicos de regeneración, cambios de fase de los gases tratados, o partes móviles, lo que hace que su implementación sea sencilla. Existen membranas inorgánicas, principalmente cerámicas (alúmina, sílice, vidrio), las cuales presentan una serie de ventajas: alta resistencia térmica y química, resistencia a la erosión y larga vida

útil. Sin embargo, este tipo de membranas suele presentar una alta permeabilidad y baja selectividad.

El rendimiento de las membranas poliméricas depende del polímero escogido, aunque por lo general presentan alta selectividad. Entre los polímeros más empleados son especialmente interesantes la polisulfona y la poliimida, debido a su buena eficacia de separación y su resistencia térmica y química frente a otros polímeros [7]. Sin embargo, las mejores membranas comerciales para la mejora del biogás son las basadas en poliamida o en acetato de celulosa [8, 9].

Finalmente, el empleo de tecnologías criogénicas, basadas en el empleo de muy bajas temperaturas (alrededor de $-160\text{ }^\circ\text{C}$) y de procesos de destilación ha sido recientemente postulado como una alternativa que puede ser competitiva a la hora de valorizar biogás hacia la producción de biometano en aplicaciones de transporte [10].

3.3 Eliminación del NH_3

Respecto al NH_3 , con las técnicas de limpieza del biogás comentadas previamente se puede conseguir su completa retirada. El amoníaco se caracteriza por su alta solubilidad en agua, pudiéndose utilizar la mayoría de las técnicas de eliminación de CO_2 para retirar este compuesto del biogás, por lo que no son necesarias etapas adicionales [3].

3.4 Eliminación de siloxanos

Existen diferentes técnicas para la retirada de los siloxanos del biogás como: adsorción y absorción física y química.

Las técnicas de eliminación de siloxanos por adsorción pueden utilizar como sólidos adsorbentes carbón activado, tamices moleculares, alúmina, gel de sílice o pellets poliméricos [4].

En cuanto a la absorción física, los siloxanos presentan una solubilidad preferencial en algunos disolventes orgánicos de alto punto de ebullición, como el tetradecano. Por otro lado, en la absorción química se utilizan ácidos y bases fuertes, aunque presentan la gran desventaja de que el CO_2 también es retenido, aumentando el consumo y los gastos del tratamiento [4].

3.5 Eliminación de agua

El biogás puede encontrarse contaminado con diferentes concentraciones de agua, originada durante la formación o incluso el procesado del gas. Los problemas asociados a la presencia de agua son la formación de hidratos y la corrosión, principalmente debido a la condensación. Además, el gas natural debe cumplir unas especificaciones en cuanto al contenido máximo de agua, por lo que es necesario eliminarla con técnicas adecuadas de deshidratación. El agua puede retirarse de la corriente gaseosa mediante enfriamiento, compresión, absorción y adsorción [3, 5, 6].

4. Utilización del biogás

Dentro de las aplicaciones energéticas del biogás, la más común es la obtención de electricidad y calor por cogeneración, produciéndose en la Unión Europea en 2015 un 3,5 % de la energía renovable a partir de biogás [9, 11]. Otra alternativa ampliamente utilizada consiste en aumentar el contenido en metano del gas, pro-

duciendo una corriente con un contenido muy alto de metano (>96 %) denominada biometano. Para ello se ha de aumentar el contenido en metano del gas mediante la separación del CO_2 por técnicas como lavado con agua, absorción química o física y tecnologías de membrana, entre otras, o mediante la conversión de CO_2 en CH_4 [8, 9, 12]. Tras su acondicionamiento y depuración, el biometano resultante cumpliría los estándares de calidad que se exigen para el gas natural, de manera que podría ser destinado para su utilización en transporte, aprovechado directamente en la generación de energía en aplicaciones estacionarias con motores y turbinas de gas o para su inyección en las tuberías de gas natural.

El gas natural empleado como combustible en los vehículos y en el sector doméstico es el mismo, y se suele denominar como gas natural comprimido (GNC), debido a que se comprime hasta presiones de 200-248 bar para ser almacenado y distribuido.

El primer vehículo que usaba gas natural comprimido como combustible apareció en Italia en 1930, aunque fue la crisis energética de 1970-1980 la que llevó a los gobiernos a promover el desarrollo de alternativas a los vehículos que utilizaban diésel y gasolina. A partir de 1990, el interés en reducir la contaminación y la dependencia del petróleo propició nuevamente el fomento del uso de vehículos que emplean gas natural comprimido como combustible. En los últimos años, la variedad de este tipo de vehículos ha aumentado notablemente, desde utilitarios, a camiones pesados o autobuses [13]. Hoy en día hay más de 18 millones de vehículos de gas natural distribuidos a través de más de 86 países del mundo, principalmente

concentrados en Irán, China, Pakistán, Argentina, India, Brasil y Colombia [14]. La principal razón para este auge reciente de los vehículos propulsados por GNC son los beneficios medioambientales asociados a su utilización en comparación con los combustibles habitualmente empleados en los vehículos, al verse reducidas las emisiones a la atmósfera de materia particulada, gases reactivos como NO_x o CO y compuestos volátiles. Otras razones no menos importantes son la disponibilidad de mayores cantidades de gas natural en los últimos años y la existente infraestructura de distribución, así como la reducción de la dependencia a la importación de crudo de petróleo.

Por otro lado, se pueden encontrar otras opciones muy prometedoras, como la obtención de combustibles sintéticos y productos de valor añadido mediante tecnologías de tipo 'Gas-to-Liquids' (GtL), que conllevan la conversión del biogás en gas de síntesis como paso intermedio, generalmente a través de procesos de reformado, y más concretamente, de reformado seco, *i.e.*, reformado con CO₂, al hacer reaccionar directamente los dos componentes mayoritarios del biogás. El gas de síntesis es una mezcla de H₂ y CO que se utiliza en la industria química para la producción de metanol, dimetil éter o de hidrocarburos líquidos a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch, entre otros muchos compuestos [9, 15, 16].

En un proceso de producción de combustibles líquidos a partir de biogás mediante una síntesis de Fischer-Tropsch, la etapa correspondiente a la producción de gas de síntesis supone un 41 % de los costes de instalación totales [15]. Por tanto, es importante una optimización de las condiciones de obtención del gas de síntesis, eligiendo

el mejor tipo de reformado de biogás y un catalizador con una gran actividad, estabilidad y selectividad hacia la producción de dicho gas producto, todo ello además considerando unas condiciones de proceso tales que garanticen tiempos largos de operación ininterrumpida.

4.1 Rutas de reformado catalítico del biogás para la obtención de gas de síntesis

Existen diferentes estrategias conducentes a la obtención de gas de síntesis a partir de biogás que suponen alternativas a la ruta habitualmente considerada, consistente en la reacción directa de los dos gases mayoritarios en el biogás y que se conoce habitualmente como reformado seco del metano. Así, hay diferentes posibilidades para la producción de gas de síntesis mediante el reformado del biogás, utilizadas hasta ahora para el gas natural, como el reformado con vapor de agua (mediante la introducción de H₂O en la alimentación), la oxidación parcial (que implica la adición de pequeñas cantidades de O₂) o el ya mencionado proceso de reformado seco por reacción directa del CH₄ con el CO₂.

En todos ellos resulta conveniente el empleo de catalizadores que permiten reducir la temperatura del proceso así como maximizar la selectividad hacia la producción de gas de síntesis. Sin embargo, existen diversos problemas, fundamentalmente asociados a la desactivación de los catalizadores, que han propiciado el desarrollo de numerosos estudios y esfuerzos tanto por parte de la industria como por la comunidad científica en pos de diseñar catalizadores mucho más activos, selectivos hacia la

producción de gas de síntesis y altamente estables a un coste moderado.

En este contexto, el reformado seco de biogás es el proceso más ampliamente estudiado en la bibliografía, algo que resulta obvio debido a la utilización directa de los dos compuestos principales del biogás, al hacer reaccionar CH_4 con CO_2 para la obtención de un gas de síntesis con una relación molar $\text{H}_2/\text{CO} \leq 1$ [16-18].

Existen no obstante varias alternativas al reformado seco que permiten la obtención de gas de síntesis a partir de biogás y que además pueden contribuir a solventar algunos de los problemas habitualmente asociados a dicho proceso de reformado.

Estas alternativas al reformado seco de biogás se engloban en lo que se conoce como procesos de reformado combinado de metano [19]. Dichos procesos consisten en acoplar el reformado seco del metano con una o más reacciones de manera simultánea mediante la adición de otros reactivos, como es el caso del reformado con vapor de agua (proceso denominado habitualmente como “bi-reforming”), con la oxidación parcial del biogás mediante la adición de oxígeno (reformado de tipo “oxy- CO_2 ” [20, 21]) e incluso la combinación de los tres procesos por la adición simultánea de H_2O y O_2 (proceso conocido como “tri-reforming”) [21, 22] De esta manera se puede reducir la desactivación del catalizador por coquizado y permitir por otra parte una mayor flexibilidad en cuanto a las relaciones molares H_2/CO obtenidas en la corriente de gas producto. El reformado de tipo “oxy- CO_2 ” permite además la reducción de la energía necesaria en el proceso, al darse simultáneamente la reacción moderadamente exotérmica de

oxidación parcial, pudiéndose llegar a trabajar en régimen autotérmico [23, 24].

Como ya se ha comentado, en todas ellas es habitual el uso de catalizadores, con el objetivo de alcanzar elevados niveles de conversión y de selectividad a gas de síntesis a temperaturas moderadas. Existen, no obstante, algunos procesos industriales no catalíticos de producción de gas de síntesis a partir de la oxidación parcial de metano [25]. Sin embargo, los condicionantes y requisitos de tales tecnologías obligan a operar a temperaturas de reacción superiores a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ junto con la necesidad de utilizar O_2 puro para lograr que el proceso sea viable desde el punto de vista técnico. Ello ha propiciado que se den numerosos esfuerzos por parte de diversos grupos de investigación y de empresas como Velocys en el desarrollo de catalizadores que sean viables para procesos industriales [26].

4.1.1 Reformado Seco

El reformado seco, reformado con CO_2 o “dry reforming”, es una alternativa muy interesante para el biogás, ya que permite la valorización simultánea de sus dos componentes principales (CO_2 y CH_4) (Ec. 4). Se trata de una reacción fuertemente endotérmica ($\Delta H_{298\text{K}}^\circ = 247\text{ kJ/mol}$), que se encuentra favorecida a bajas presiones y altas temperaturas [17, 18, 27].



Debido a las limitaciones impuestas por la termodinámica, este proceso da lugar a la producción de un gas de síntesis con una relación molar H_2/CO algo más baja (≤ 1) de lo que se precisa en los procesos a escala industrial de obtención de hidrocarburos a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch.

En estos procesos el gas de síntesis que típicamente se emplea como materia prima suele tener relaciones H_2/CO de entre 2 y 3 dependiendo del tipo de proceso y del catalizador empleado. A pesar de ello, una ventaja de tener relaciones H_2/CO cercanas a la unidad es que se ve incrementada la selectividad a cadenas largas de hidrocarburos en la síntesis de Fischer-Tropsch [16, 17, 27].

Los catalizadores más ampliamente utilizados en los procesos de reformado seco son los que utilizan Ni como fase activa. Estos catalizadores presentan la ventaja de su elevada actividad de reformado, alta selectividad hacia la producción de H_2 y moderado coste, si bien adolecen de su rápida desactivación debido a la formación de depósitos de coque [21, 28].

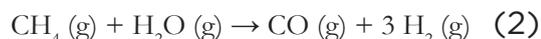
Pese a tratarse de una de las alternativas más ampliamente estudiadas en la valorización de biogás a través de la producción de gas de síntesis, el reformado seco presenta inconvenientes importantes, como el gran consumo de energía necesario para ser llevado a cabo fruto de la fuerte endotermicidad del proceso, o la rápida desactivación de los catalizadores de Ni por la formación de depósitos de coque, que se ve favorecida termodinámicamente en las condiciones de reacción [19]. Estos problemas suponen una cortapisa importante que impide el escalado de este tipo de tecnologías y su desarrollo a nivel industrial, no existiendo actualmente ninguna empresa a nivel mundial que produzca gas de síntesis a partir de metano mediante tecnologías basadas en procesos de reformado seco.

Todos estos problemas anteriormente descritos pueden solucionarse mediante la adopción de los diferentes tipos de

reformado combinado catalítico antes mencionados, co-alimentando otros reactivos como O_2 o H_2O , y permitiendo así además una mayor flexibilidad en los ratios H_2/CO obtenidos. De igual manera, existen alternativas interesantes en cuanto al desarrollo de catalizadores para la producción de gas de síntesis a partir de biogás que tienen fases activas distintas al Ni, como pueden ser los metales nobles y, más concretamente, el Rh [21].

4.1.2 Reformado con vapor de agua

El reformado con vapor de agua, o “steam reforming”, consiste en hacer reaccionar al metano con vapor de agua para dar lugar a una mezcla de H_2 , CO y CO_2 . El mecanismo de reacción se puede explicar a partir de dos reacciones: la de reformado con vapor de agua (ec 1) y la reacción de intercambio comúnmente conocida por su denominación en inglés, ‘Water-Gas Shift’ (WGS) (ec 2) [16].



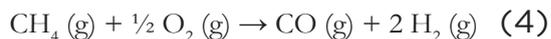
Se trata de un proceso fuertemente endotérmico ($\Delta H^\circ_{298K} = 228 \text{ kJ/mol}$) y limitado por el equilibrio termodinámico [16, 27]. Debido a la elevada relación H_2/CO obtenida (3:1) es el proceso más desarrollado a nivel industrial para la generación de H_2 a partir de corrientes ricas en metano, utilizando normalmente gas natural como alimentación [29, 30]. Además, el gas de síntesis obtenido puede utilizarse para la producción de combustibles como gasolina, gasoil, queroseno, aldehídos y alcoholes [18].

La principal desventaja que presenta la aplicación de este proceso para la valorización del biogás es la producción de CO_2

en el reformado, que deberá retirarse del gas obtenido junto con el que ya contenía el biogás [17].

5.1.3 Oxidación Parcial

En la oxidación parcial, el CH_4 reacciona con O_2 para obtener una mezcla de H_2 y CO . El mecanismo de reacción puede explicarse por la ruta directa de oxidación parcial (ec 3) o por una ruta indirecta que combina la combustión de metano con los posteriores reformados con vapor de agua y seco [16, 30, 31].



En este caso se obtiene un gas de síntesis con una relación molar H_2/CO cercana a 2, óptima para la producción de metanol o hidrocarburos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch [16, 30].

Se trata de un proceso moderadamente exotérmico que una vez iniciado podría permitir operar en régimen autotérmico [30], pero a altas velocidades espaciales la formación de puntos calientes dificulta el control del proceso, planteando riesgos desde el punto de vista de la seguridad [32].

Este proceso sin duda es una de las alternativas más prometedoras para la valorización de biogás mediante la producción de gas de síntesis. Sin embargo, resulta fundamental el desarrollo de catalizadores adecuados a las características de este proceso. En este sentido, los catalizadores de Ni habitualmente utilizados en los procesos basados en el reformado seco de metano no son adecuados, toda vez que el Ni presenta una fuerte tendencia a la desactivación por reoxidación en atmósferas oxidantes como las que se tienen en los procesos de oxidación parcial. Ello sin duda constituye un reto pendiente de sol-

ventar, mediante la adopción de estrategias encaminadas a incrementar la estabilidad de los catalizadores de Ni desarrollados para el proceso, o bien mediante la formulación de sistemas catalíticos alternativos basados en otros metales, como pueden ser los metales nobles o el cobalto [33].

5.1.4 Reformado combinado

Como ya se ha comentado, los procesos de reformado combinado consisten en el acoplamiento de la reacción de reformado seco con el reformado con vapor de agua (añadiendo H_2O) y/o con la oxidación parcial (mediante la adición de pequeñas cantidades de O_2). En caso de que se añada vapor de agua el proceso se denomina habitualmente “bi-reforming”, mientras que si se añade O_2 se conoce como reformado de tipo “oxy- CO_2 ”, y si se añaden los dos reactivos se denomina al proceso comúnmente como “tri-reforming” [21, 22].

La reacción de “bi-reforming” permite minimizar la formación de coque y aporta una mayor flexibilidad en el ajuste de la relación H_2/CO , que normalmente es de 2, variando la relación $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ en la alimentación [34].

Por otro lado, el reformado de tipo “oxy- CO_2 ” combina la exotermicidad de la oxidación parcial del metano con la endotermicidad del reformado seco, obteniendo un gas de síntesis con una relación H_2/CO de 1,5. La introducción de pequeñas cantidades de O_2 permite mejorar la eficiencia energética del proceso, pudiéndose llegar a operar en régimen autotérmico. Además, dicha adición de O_2 aumenta la conversión de metano y permite reducir el depósito de coque en la superficie del catalizador [23, 24].

Como ya se ha comentado, la introducción de pequeñas cantidades de oxígeno en la alimentación origina dificultades añadidas cuando se utilizan los catalizadores de Ni habitualmente desarrollados para la obtención de gas de síntesis a partir de biogás. Es por ello que el desarrollo de catalizadores que sean capaces de resistir la desactivación por reoxidación de la fase activa resulta fundamental a la hora de poder desarrollar este tipo de procesos de reformado de tipo “oxy-CO₂”. En este sentido, los catalizadores de Rh han demostrado que pueden constituir una alternativa muy interesante, siempre que se efectúe un uso racional del metal mediante la formulación de nuevos catalizadores con muy baja carga del metal activo [21]. Dicho requisito es imprescindible si se pretende llevar a cabo el escalado de la tecnología, ya que los metales nobles como el Rh o el Pt presentan como principal inconveniente su muy elevado coste. De otro modo, el desarrollo de procesos a escala industrial basados en este tipo de sistemas catalíticos resulta inviable desde un punto de vista económico, incluso con cargas de metal en el catalizador tan bajas como 0,5 % (m/m) [35].

Finalmente, la combinación de los tres tipos de reformado, es decir, con vapor de agua, seco y “oxy-CO₂” en una sola etapa se denomina “tri-reforming”. Como en los casos anteriores, permite reducir la generación de coque, además de aumentar el rendimiento a H₂ y reducir las necesidades energéticas [22] a synthetic biogas (molar composition: 60% CH₄ and 40% CO₂). Se trata sin embargo de un proceso sumamente complejo por el gran número de distintas reacciones químicas que pueden tener lugar simultáneamente, por lo que su desarrollo todavía se encuentra en una etapa incipiente.

5. Conclusiones

Dentro de las distintas alternativas existentes para la valorización de biogás emerge como una alternativa interesante y con enorme potencial la producción de gas de síntesis (H₂+CO), dado que posteriormente permite producir combustibles líquidos y/o compuestos químicos de interés industrial como el metanol. La producción de gas de síntesis a partir de biogás es posible a partir de procesos de reformado catalítico, entre los cuales destacan el reformado con vapor de agua del metano, el reformado seco en la reacción directa de los dos componentes mayoritarios del biogás, y procesos de reformado combinado como el reformado de tipo “oxy-CO₂” (mediante la adición de pequeñas cantidades de oxígeno en la alimentación) e incluso el tri-reformado.

En este sentido, la alternativa que puede resultar más prometedora dentro de los distintos procesos de reformado catalítico de biogás para la producción de gas de síntesis es aquella basada en procesos de reformado combinado. Ello se debe a que, con una adecuada elección de las condiciones de operación, permite trabajar en régimen autotérmico, de manera que no sería preciso efectuar un aporte externo adicional de energía para llevar a cabo el proceso. Además, se pueden obtener relaciones molares H₂/CO próximas a las requeridas para el posterior empleo del gas de síntesis como materia prima en las tecnologías industriales existentes para la obtención de combustibles líquidos, metanol y otros productos de interés. No obstante, queda pendiente todavía el desarrollo de catalizadores activos, selectivos hacia la producción de gas de síntesis y estables frente a la desactivación.

En conclusión, para poder lograr la implementación efectiva y el desarrollo de tecnologías a escalas industrialmente relevantes de procesos de valorización de biogás hacia gas de síntesis a través de rutas catalíticas de reformado combinado, los esfuerzos deben ser centrados en el desarrollo de catalizadores efectivos y competitivos en costes. Concretamente, la alternativa más prometedora son los catalizadores basados en metales nobles, y más concretamente aquellos que utilizan rodio como fase activa. Con el desarrollo de formulaciones adecuadas que impliquen una muy baja carga del metal activo sin suponer por ello una merma en el comportamiento del catalizador, estas tecnologías podrán llegar a ser escaladas y suponer alternativas rentables para la explotación a nivel industrial del biogás como fuente de producción de combustibles líquidos y de compuestos químicos.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud al Ministerio de Economía y Competitividad de España (MINECO, proyecto ENE2015-66975-C3-1-R) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación del presente trabajo, así como por las ayudas pre-doctorales para la Formación de Personal Investigador concedidas a Andrea Navarro (BES-2016-077866) y a Ainara Moral (BES-2013-062799).

Referencias

1. Djinović, P., Črnivec, I. G. O., Batista, J., Levec, J., Pintar, A. (2011). Catalytic syngas production from greenhouse gasses: Performance comparison of Ru-Al₂O₃ and Rh-CeO₂ catalysts, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 50, 1054-1062.
2. Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants, *Energy* 32, 1375-1380.
3. Salihu, A., Alam, M. Z. (2015). Upgrading strategies for effective utilization of biogas, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 34, 1512-1520.
4. Abatzoglou, N., Boivin, S. (2009). A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3, 42-71.
5. Petersson, A., Wellinger, A. (2009). Biogas upgrading technologies - developments and innovations, IEA Bioenergy.
6. Harikishan, S. (2008) Biogas Processing and Utilization as an Energy Source. En: *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications* (ed S. K. Khanal), Oxford, Wiley-Blackwell (12).
7. Saha, D., Grappe, H. A., Chakraborty, A., Orkoulas, G. (2016). Postextraction Separation, On-Board Storage, and Catalytic Conversion of Methane in Natural Gas: A Review, *Chem. Rev.* 116, 11436-11499.
8. Sun, Q., Li, H. Yan, J., Liu, L., Yu, Z., Yu, X. (2015). Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilization, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51, 521-532.
9. Budzianowski, W. M. (2016). A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 1148-1171.

10. Pellegrini, L.M., De Guido, G., Langé, S. (2017). Biogas to liquefied biomethane via cryogenic upgrading technologies, *Renew. Energ.* Artículo en impresión (doi: 10.1016/j.renene.2017.08.007).
11. The State of Renewable Energies in Europe. (2017). 2016 Edition. *EurObserv'ER Report*.
12. Niesner, J., Jecha, D., Stehlík, P. (2013). Biogas upgrading technologies: State of art review in european region, *Chem. Eng. Trans.* 35, 517-522.
13. Yeh, S. (2007). An empirical analysis on the adoption of alternative fuel vehicles: The case of natural gas vehicles, *Energy Policy* 35, 5865-5875.
14. Khan, M. I., Yasmin, T., Shakoor, A. (2015). Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51, 785-797.
15. Okeke, I. J., Mani, S. (2017). Techno-economic assessment of biogas to liquid fuels conversion technology via Fischer-Tropsch synthesis, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 11, 472-487.
16. Horn, R., Schlögl, R. (2015). Methane Activation by Heterogeneous Catalysis, *Catal. Letters* 145, 23-39.
17. Pakhare, D., Spivey, J. (2014). A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 43, 7813-7837.
18. Ahmed, S., Lee, S. H. D., Ferrandon, M. S. (2015). Catalytic steam reforming of biogas - Effects of feed composition and operating conditions, *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 1005-1015.
19. Djinović, P., Črnivec, I. G. O., Pintar, A. (2015). Biogas to syngas conversion without carbonaceous deposits via the dry reforming reaction using transition metal catalysts, *Catal. Today* 253, 155-162.
20. Choudhary, T. V., Choudhary, V. R. (2008). Energy-Efficient Syngas Production through Catalytic Oxy-Methane Reforming Reactions, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47, 1828-1847.
21. Moral, A., Reyero, I., Alfaro, C., Bimbela, F., Gandía, L. M. (2017). Syngas production by means of biogas catalytic partial oxidation and dry reforming using Rh-based catalysts, *Catal. Today* aceptado, en prensa, d.o.i.: 10.1016/j.cattod.2017.03.049.
22. Izquierdo, U., Barrio, V. L., Requies, J., Cambra, J. F., Güemez, M. B., Arias, P. L. (2013). Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 7623-7631.
23. Amin, N. A. S., Yaw, T. C. (2007). Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas, *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 1789-1798.
24. Lau, C. S., Tsolakis, A., Wyszynski, M. L. (2011). Biogas upgrade to syn-gas (H₂-CO) via dry and oxidative reforming, *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 397-404.
25. Alfadala, H., Reklaitis, G. V., El-Halwagi, M. M. (2008). En: *Proceedings of the 1st annual Gas Processing Symposium* : 10-12 January, 2009 - Qatar, Elsevier Science.
26. Wood, D. Saeid Mokhatab, M. J. E. (2008). "Technology options for securing markets for remote gas". En: *Proceedings of 87th Annual Convention of the Gas Processors Association*, GPA (11).

27. Kawi, S., Kathiraser, Y., Ni, J., Oemar, U., Li, Z., Saw, E. T. (2015). Progress in Synthesis of Highly Active and Stable Nickel-Based Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane, *ChemSusChem* 8, 3556–3575.
28. Bimbela, F., Ábrego, J., Puerta, R., García, L., Arauzo, J. (2017). Catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using Ni-Ce/Mg-Al catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 209, 346–357.
29. Cao, C., Bourane, A., Schlup, J. R., Hohn, K. L. (2008). In situ IR investigation of activation and catalytic ignition of methane over Rh/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 344, 78–87.
30. Wang, B., Albarracín-Suazo, S., Pagán-Torres, Y., Nikolla, E. (2017). Advances in methane conversion processes, *Catal. Today* 285, 147–158.
31. Zhu, Q., Zhao, X., Deng, Y. (2004). Advances in the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, *J. Nat. Gas Chem.* 13, 191–203.
32. Fan, M.-S., Abdullah, A. Z., Bhatia, S. (2009). Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas, *ChemCatChem* 1, 192–208.
33. Moral, A. (2017). *Desarrollo de catalizadores de cobalto y rodio para la producción de gas de síntesis por oxidación parcial de metano*. Tesis Doctoral. Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España.
34. Kumar, N., Shojaee, M., Spivey, J. (2015). Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 9, 8–15.
35. Ross, J. (2005) Natural gas reforming and CO mitigation, *Catal. Today*, 100, 151–158.