



Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás

Capítulo 5. Nuevos usos del biogás



Nuevos usos del biogás

Autores:

Domínguez Padilla, Antonio (BIOGAS FUEL CELL)
Palmer, Nathaniel (BIOGAS FUEL CELL)

Fecha de publicación:

31-03-2010



ÍNDICE

1 Antecedentes	3
2 Introducción	4
3 Pilas de combustible	5
3.1 Descripción de la tecnología	5
3.2 Requerimientos del biogás para ser utilizado en pilas de combustible	10
3.3 Aspectos económicos	11
3.4 Conclusiones	11
3.5 Bibliografía.....	12
4 Producción de gas de síntesis por reformado de biogás.....	12
4.1 Descripción de la tecnología	12
4.2 Aspectos económicos del proceso.....	20
4.3 Conclusiones	21
4.4 Bibliografía.....	22



1 Antecedentes

El proyecto singular y estratégico PROBIOGAS, cofinanciado por el MICINN y los fondos FEDER (2007-2011), integra un conjunto de actividades de carácter científico tecnológico que están interrelacionadas entre sí y que tienen como objetivo común "el desarrollo de sistemas sostenibles de producción y uso de biogás en entornos agroindustriales, así como la demostración de su viabilidad y promoción en España". El proyecto está formado por 14 subproyectos e incluye estudios de viabilidad, acciones de investigación y desarrollo, proyectos de demostración a escala industrial, y acciones complementarias para la coordinación y difusión del proyecto.

En el subproyecto 4 "BIOGÁS" se estudia la viabilidad de los distintos aprovechamientos del biogás agroindustrial: motores de co-generación, vehículos de transporte, inyección en la red de gas natural, uso en pilas de combustible y uso en microturbinas.

Fruto de estos estudios, se han elaborado cinco informes de viabilidad, uno para cada tipo de aprovechamiento, en los cuales se describe la tecnología y las condiciones de su aplicación, así como los costes de inversión y operación. Además, se ha elaborado un informe sobre la caracterización y purificación del biogás.

El presente informe corresponde al estudio de viabilidad de nuevos usos del biogás tales como las pilas de combustible o la elaboración de gas de síntesis.

El presente estudio ha sido realizado con fines experimentales. Aun cuando en su elaboración los autores han procurado el máximo rigor en el tratamiento de los datos e informaciones contenidas en el mismo, no se acepta responsabilidad alguna por la utilización que de los mismos pueda realizarse. Cualquier uso posterior deberá contrastarse adecuadamente.

Es propiedad, (c) BIOGAS FUEL CELL S.A. / Consorcio PROBIOGAS 2009. Todos los derechos reservados.



2 Introducción

Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos en los que tiene lugar una reacción electroquímica entre un combustible y un compuesto oxidante, produciéndose electricidad. La principal característica de las pilas de combustible es que son capaces de convertir directamente la energía química en energía eléctrica, asegurando así la generación de energía con alta eficiencia y bajo impacto medioambiental si se les compara con los motores o turbinas convencionales. Las pilas de combustible no tienen limitaciones termodinámicas como la eficiencia de Carnot. En principio, pueden funcionar con una gran variedad de combustibles y oxidantes. Sin embargo, estos combustibles deben de ser transformados antes de su entrada en la celda en H_2 para su posterior reacción con el oxígeno del aire y la consecuente producción de energía.

Uno de estos combustibles que actualmente está siendo considerado como fuente de alimentación para las pilas de combustible es el BIOGÁS dado su carácter renovable. Dependiendo de la pila de combustible, el biogás puede ser utilizado directamente como combustible o bien puede ser reformado previamente para obtener hidrógeno, el cual a su vez sería de origen renovable y aumentaría el carácter sostenible de la tecnología.

Se ha realizado una revisión exhaustiva de las tecnologías de pilas de combustibles disponibles en el mercado y un análisis sobre las tecnologías de pilas de combustible más apropiadas para el uso con biogás. Se ha llegado a la conclusión que las pilas de combustible más apropiadas para el uso del biogás son las de óxidos sólidos (SOFC)

Se ha realizado un estudio para conocer los requerimientos, tanto de calidad de metano como de contaminantes, que debe cumplir el biogás para poder ser utilizado en pilas de combustible SOFC, ya que estos requerimientos son los que fijarán las tecnologías de eliminación de contaminantes más adecuadas para tratar el biogás previamente a utilizar en este tipo de pila.

Gas de síntesis

El gas de síntesis es un gas de gran interés para la industria química y petroquímica. Esto es debido a que es el punto de partida de muchas reacciones de gran interés que pueden llevar desde la síntesis química de compuestos de alto valor añadido hasta a la síntesis de combustibles sintéticos.

En la actualidad la producción de gas de síntesis se hace a partir de gas natural por reformado con vapor.



Debido a que el biogás contiene un alto porcentaje de metano (hasta un 70 %), se puede proponer esta fuente de energía renovable como materia prima alternativa al gas natural para la producción de gas de síntesis.

Se ha llevado a cabo un minucioso estudio de la producción de gas de síntesis a partir del biogás. Al igual que en el caso de las pilas de combustible la tarea se dirigirá hacia la utilización de biogás como producto de partida en vez de gas natural, que es el combustible actualmente utilizado para este fin.

Se han estudiado las condiciones que el biogás debe cumplir para poder ser utilizado en la producción de gas de síntesis. Se analizarán los principales contaminantes presentes en el biogás que puedan envenenar y desactivar los catalizadores utilizados en el proceso, así como las técnicas de limpieza más adecuadas para eliminarlos.

3 Pilas de combustible

3.1 Descripción de la tecnología

Las pilas de combustible constan principalmente de tres partes: ánodo, cátodo y electrolito donde el combustible (que se encuentra en el ánodo, de carga negativa) y el oxidante (situado en el cátodo, de carga positiva) reaccionan. El electrolito separa físicamente el ánodo del cátodo, pero permite que los iones, cargados eléctricamente, fluyan a través del mismo. Los iones, en la reacción, fluyen a través del electrolito, generando una corriente eléctrica cuando están conectados a un circuito eléctrico, debido a la carga que contienen.

Las pilas de combustible tienen, o bien un electrolito que transporta iones de hidrógeno cargados positivamente (protones) o bien, iones de oxígeno o que contienen oxígeno, cargados negativamente. Es posible combinar numerosos combustibles y oxidantes. Normalmente, el hidrógeno es empleado como combustible y el oxígeno, habitualmente del aire, como oxidante. Otros combustibles incluyen hidrocarburos y alcoholes.

Normalmente, las pilas de combustible se clasifican en función del electrolito que emplean. Cada tipo requiere unos materiales y combustibles específicos, y pueden ser empleados para distintas aplicaciones. Existe una gran variedad de pilas de combustible, pero comúnmente se clasifican en 5 tipos. En la Tabla 26 se muestran las características principales de las diferentes pilas de combustible actualmente en el mercado.



Tabla 1. Características principales de las pilas de combustible

	AFC	MCFC	PAFC	PEM	SOFC
Electrolito	Solución de KOH	Solución de una sal de carbonato fundido	Solución de Ácido fosfórico	Polímero sólido	Cerámica
Electrodos	Metal de transición	Ni y óxido de Ni	Carbono	Carbono	Cerámica y cermet
Catalizador	Pt	Material del Electrodo	Pt	Pt	Material del electrodo
Interconectores	Metal	Acero inoxidable o Ni	Grafito	Carbono o metal	Ni, cerámica o acero
Temperatura de operación	70°C – 220°C	600°C – 700°C	150°C – 200°C	50°C – 100°C	700°C – 1000°C
Carrier	OH-	CO ₃ ²⁻	H+	H+	O ₂ ⁻
Potencia de salida	10kW – 100kW	1kW – 1MW	50kW – 1MW	20W – 250kW	50W – 1MW
Eficiencia eléctrica	60%	60%	45%	60%	65%
CHP	80%	85%	80%	80%	90%
Reformador externo	Si	No, excepto en algunos casos	Si	Si	No, excepto en algunos diseños
Conversión externa CO/H ₂	Si, además hay eliminación de CO y CO ₂	No	Si	Si, además hay purificación para eliminar trazas de CO	No
Componentes principales	Carbono	Acero inoxidable	Grafito	Carbono	Cerámica
Subproducto acuoso	Vapor	Producto gaseoso	Vapor	Vapor	Producto gaseoso
Gestión del calor	Circulación de gas de proceso y electrolito	Reformado interno y gas de proceso	Generación de vapor o gas de proceso y medio líquido de refrigeración	Gas de proceso y medio líquido de refrigeración	Reformado interno y gas de proceso



Pilas de combustible alcalinas (AFC)

Este tipo de pilas de combustible se utilizaban inicialmente en la NASA, en los años 60, en misiones espaciales y después en trasbordadores espaciales.

Los iones hidroxilo, OH⁻, son especies conductoras en el electrolito. La reacción en el cátodo es más rápida en un electrolito alcalino, lo que mejora la transformación aunque, como desventaja, son susceptibles de ser envenenadas con CO₂. Gracias a las altas conductancias que presenta el KOH frente al resto de hidróxidos alcalinos, este es el electrolito preferido en este tipo de pilas de combustible.

Las AFC son pilas de combustible baratas en cuanto a costes de adquisición. Asimismo, el catalizador necesario para los electrodos puede ser cualquiera dentro de una gran variedad de diferentes materiales que, además, resultan ser baratos en comparación con los materiales que emplean otro tipo de pilas de combustible.

Pilas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)

Una pila PAFC consiste de un ánodo y un cátodo hecho con un catalizador de platino, que se encuentra perfectamente distribuido sobre una estructura de carbono y carburo de silicio, que actúa como soporte para el electrolito de ácido fosfórico. Es el tipo de pila de combustible que más se emplea comercialmente, y ha sido utilizado en locales comerciales como fuente de energía. Este tipo de pilas de combustible también pueden ser empleadas en vehículos de grandes dimensiones, como autobuses o trenes.

La mayoría de las pilas de combustible vendidas antes del año 2001 utilizaban la tecnología de estas pilas PAFC. Por otro lado, tienen una mayor tolerancia a las impurezas que pueden acompañar al hidrógeno, pero como contrapartida, su contenido en platino las hacen especialmente caras.

Pilas de Combustible de Membrana Polimérica Intercambiadora de Protones (PEM)

Las pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico, utilizan como electrolito una membrana polimérica, con electrodos de platino. Las celdas operan a una temperatura relativamente baja y pueden variar su salida con vistas a satisfacer demandas energéticas variantes. Las pilas PEM se utilizan en aplicaciones móviles y en aplicaciones de menor tamaño que requieran un elevado flujo energético gracias a la elevada eficiencia de estas pilas capaces de generar altas densidades de energía. Las bajas temperaturas (60-80°C) proporcionan además tiempos de arranque mucho más cortos que para el caso de aquellas pilas que operan con temperaturas superiores.



Las pilas PEM se diferencian del resto por el hecho de que se utiliza una fase sólida de membrana polimérica como separador/electrolito y su manejo es mucho más simple.

Los tres tipos de pilas comentadas hasta ahora, presentan como características comunes que trabajan a baja temperatura y que deben de ser alimentadas con H₂. Esto hace que este tipo de pilas no puedan ser alimentadas directamente con biogás o con otro combustible distinto del hidrógeno.

No obstante existen en el mercado otro tipo de pilas como las de carbonato fundido o las de óxido sólido, que trabajan a temperaturas superiores a 600 °C. Este hecho hace posible que este tipo de pilas puedan llevar en su interior un reformador que convierte el combustible alimentado, como por ejemplo el biogás, en hidrógeno el cual a su vez alimenta el stack de la pila.

A continuación se describe brevemente el funcionamiento de ese tipo de pilas, las cuales pueden ser utilizadas directamente con biogás.

Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC)

Las pilas MCFC trabaja a temperaturas de aproximadamente 650°C. Esta alta temperatura de operación es necesaria para conseguir la suficiente conductividad en la sal de carbonato fundido utilizada como electrolito y por tanto se evita la utilización de metales nobles como catalizadores que aumentarían considerablemente el coste.

Las MCFC están siendo desarrolladas para ser utilizadas en sistemas de generación eléctrica que actualmente funcionan con gas natural pero podrían ser utilizadas con pequeñas modificaciones con biogás. La elevada eficacia de este tipo de pilas de combustible así como su temperatura de operación, hace que sean idóneas para ser empleadas en aplicaciones de cogeneración eléctrica y térmica (CHP). Cabe destacar que este tipo de pilas opera más eficientemente con bio-combustibles ya que pese a la pérdida de eficacia en el ánodo debida a la dilución, ésta es compensada en el cátodo por la mejora del comportamiento gracias al enriquecimiento en CO₂.

La principal desventaja de la tecnología este tipo de pilas es su corto tiempo de vida, pues las elevadas temperaturas de operación y que el electrolito empleado sea corrosivo, aceleran el deterioro y desgaste de los componentes de la pila.

Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)

Las pilas SOFC usan un compuesto cerámico sólido, normalmente Y₂O₃- ZrO₂, como electrolito. Estas pilas operan a elevadas temperaturas, 600-1000°C. El

electrolito actúa como portador de los iones de oxígeno, capaces de reaccionar con una amplia gama de combustibles. Esto se debe, en parte, a que las altas temperaturas de operación necesarias para que funcione el electrolito, pueden ser empleadas directamente para reformar los hidrocarburos del combustible a hidrógeno y monóxido de carbono, siendo ambos reactivos en la pila de combustible. Este reformado, que se lleva a cabo con vapor, normalmente tiene lugar dentro de la pila. Además, mayores presiones en la celda permiten mejorar el voltaje a la salida, así como la eficacia del proceso.

En consecuencia, las pilas SOFC, combinadas con turbinas de gas, permiten obtener eficacias eléctricas muy elevadas. Además, estas pilas toleran compuestos, como el dióxido de carbono, que podrían ser tóxicos en otras pilas, y no requieren catalizadores de metales preciosos, que resultan especialmente costosos.

En la figura 18 muestra un esquema de funcionamiento de este tipo de pilas de combustible:

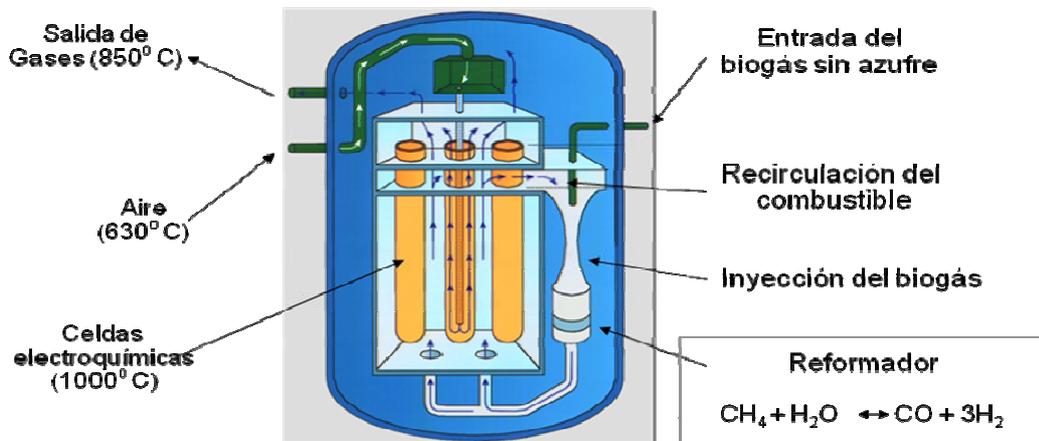


Figura 1. Principio de funcionamiento de una pila SOFC

Ahora bien hay que tener en cuenta que debido a la alta sensibilidad de los componentes de la celda a ciertos contaminantes, es necesario que estas sean alimentadas con un combustible que cumpla determinados parámetros de calidad en cuanto a su composición. La influencia de estos contaminantes puede ser mejor o peor tolerada dependiendo de la tecnología de pila de combustible que vaya a ser utilizada



3.2 Requerimientos del biogás para ser utilizado en pilas de combustible

Como hemos comentado el biogás puede ser utilizado indirectamente, mediante un reformado previo para la producción de hidrógeno o bien puede ser utilizado directamente, dependiendo del tipo de pila.

La influencia de la composición del combustible sobre las pilas de combustible se refleja en la Tabla 2:

Tabla 2. Influencia de la composición del combustible según el tipo de pila de combustible

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂ /H ₂ O	H ₂ S
PEM	Combustible	Contaminante (<50ppm)	Diluyente	Diluyente	Contaminante (<1ppm)
AFC	Combustible	Contaminante	Contaminante	Contaminante	Contaminante
PAFC	Combustible	Contaminante (<0.5%)	Diluyente	Contaminante	Contaminante (<50ppm)
MCFC	Combustible	Combustible	Combustible o Diluyente	Combustible/ Diluyente	Contaminante (<0.5ppm)
SOFC	Combustible	Combustible	Combustible	Combustible/ Diluyente	Contaminante (<1ppm)

Por otro lado, en la Tabla 2 se especifica la composición típica de algunos bio-combustibles que podrían ser utilizados en pilas de combustible siempre y cuando los contaminantes presentes puedan ser reducidos a concentraciones por debajo de los límites anteriormente indicados en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición de los biocombustibles para su utilización en pilas de combustible

	H ₂ %	CO%	CH ₄ %	CO ₂ %	H ₂ S	N ₂ %	O ₂	Otros
Gas de vertedero	0.2	-	57	42	Trazas	0.5	0.2%	Alcanos aromáticos
Biogás	0-1	-	57-70	30-40	3.000 ppm	1-10	Trazas	Halógenos
Biomasa gasificada	10-15	22-27	2-3	10-15	-	40-50	-	Partículas



3.3 Aspectos económicos

Existen varias compañías en el mundo con capacidad para construir pilas de combustible de alta temperatura. Algunas de estas compañías son Siemens Power Generation (Alemania) y Acumetrics (Canadá). Ambas compañías fabrican pilas de tipo SOFC y a modo de ejemplo se presentan los costes de la tecnología para pilas pequeñas que son las que más se han producido y testado.

Siemens Power Generation

- Pila SOFC de 6Kw
- Coste de la unidad: 360.000\$
- Start up and training: 9100 \$
- Monitoreo: 32.700 \$/año
- Garantía: 4.000 h ó 1 año
- Había en el 2007 14 unidades en el mundo

Acumetrics

- Pila SOFC de 5Kw
- Coste de la unidad: 210.000\$
- Start up and training: 10.500 \$
- Monitoreo: 30.000 \$/año
- Garantía: 1.000 h ó 1/2 año
- 31 unidades entregadas en el mundo, con un total de 14.000 h.

3.4 Conclusiones

Como conclusión de este estudio se puede decir que para el uso del biogás como combustible en pilas de combustible la opción en principio más prometedora podría ser el uso de las pilas SOFC ya que trabajan a más altas temperaturas favoreciendo el reformado, no utilizan ningún electrolito corrosivo y a excepción del H₂S toleran el resto de componentes mayoritarios que estén en el biogás o en su reformado interno. No obstante, la posible utilización de este tipo de tecnología debería ir unida a unos grandes desarrollos tecnológicos que permitan su funcionamiento con materiales menos costosos y más resistentes a la presencia de contaminantes, esto haría una vida útil mayor, menos coste de la tecnología y por lo tanto menos coste del KWh producido.



3.5 Bibliografía

1. <http://www.powergeneration.siemens.com>
2. <http://www.acumetrics.com>

4 Producción de gas de síntesis por reformado de biogás

El gas de síntesis es un gas de gran interés para la industria química y petroquímica. Esto es debido a que es el punto de partida de muchas reacciones de gran interés que pueden llevar desde la síntesis química de compuestos de alto valor añadido hasta a la síntesis de combustibles sintéticos.

4.1 Descripción de la tecnología

En la actualidad la producción de gas de síntesis se hace a partir de gas natural por reformado con vapor. Este proceso se puede llevar a cabo mediante diversas tecnologías, cada una de las cuales presenta ventajas e inconvenientes en función del uso que se le vaya a dar posteriormente a la corriente obtenida. Las tecnologías disponibles para este proceso se dividen en 3 tipos (Tabla 29).

Tabla 4. *Tecnologías disponibles para la producción de gas de síntesis a partir de metano.*

Tecnologías de producción de gas de síntesis	
	Reformado por vapor (SMR)
Procesos básicos (un único reactor)	Oxidación parcial (POX)
	Oxidación parcial catalítica (CPO)
	Reformado con CO ₂ (dry reforming)
Procesos combinados (combinan dos procesos básicos)	Reformado autotérmico (ATR)
	Reformado combinado (CR)
	KBR's Reforming Exchanger System (KRES)
	Reformado de gas caliente (GHR)
	Reformado autotérmico combinado (CAR)



	Reformado con plasma
Procesos avanzados	Reformado con reactor de pistón a alta presión
	Membranas (MEOS y SEOS)

Debido a que el biogás contiene un alto porcentaje de metano (hasta un 70 %), se puede proponer esta fuente de energía renovable como materia prima alternativa al gas natural para la producción de gas de síntesis.

4.1.1. Relación H₂/CO

Cada proceso descrito en la introducción de este capítulo, opera en condiciones de presión y temperatura diferentes obteniéndose distintas relaciones H₂/CO en la corriente de salida y una determinada conversión de CH₄.

En función de la relación en la corriente de salida, el gas de síntesis se emplea en diferentes procesos, tal y como se puede observar en la Tabla 30.

Tabla 5. Usos del gas de síntesis en función de su composición.

Mezcla	Uso principal
H ₂	Hidrotratamiento e hidrocraqueo en refinerías
3 H ₂ : 1 N ₂	Producción de amoníaco
2 H ₂ : 1 CO	Producción de alquenos (reacción FT)
2 H ₂ : 1 CO	Producción de metanol
1 H ₂ : 1 CO	Producción de aldehídos y alcoholes (oxo-reacciones)
CO	Producción de ácidos (fórmico y acético)

Dado que el biogás contiene CO₂ las tecnologías anteriormente citadas podrían ser utilizadas en el caso del biogás siempre y cuando se aplicarán tecnologías de captura de CO₂ antes del reformado. No obstante, cabe destacar que en los últimos años se están estableciendo una serie de tecnologías que intentan aprovechar el propio CO₂ este gas en el proceso. Estas tecnologías son: el reformado seco y el reformado combinado



4.1.2. Reformado seco

La mayoría del gas de síntesis a nivel industrial se produce por reformado con vapor, pero esta tecnología presenta algunas limitaciones. Por esto, en los últimos años, el reformado de metano con CO_2 está cobrando mayor importancia, ya que presenta ventajas frente al reformado por vapor:

- Relación H_2/CO del orden de 1, más acorde para reacciones Fischer-Tropsch y síntesis de hidrocarburos de mayor peso molecular y derivados oxigenados.
- Tiene mayor eficiencia energética en la conversión de hidrocarburos.

Además, el reformado seco es la tecnología de producción de gas de síntesis con menores costes de operación (sobre un 20 % inferior al resto de procesos). La utilización de esta tecnología para la producción de gas de síntesis a nivel industrial ha cobrado gran relevancia desde que Gadalla estudiara el efecto del soporte de los catalizadores de níquel impregnados, debido a los beneficios económicos y ambientales que esta tecnología supone.

Actualmente no existe ningún proceso de reformado con CO_2 implantado a nivel industrial, debido principalmente a dos razones: los catalizadores existentes actualmente se desactivan rápidamente por la deposición de carbón y la naturaleza endotérmica de la reacción hace que se requieran elevadas temperaturas ($T > 850$ °C) para alcanzar buenas conversiones, las cuales favorecen la formación de carbón ó coque y su deposición sobre los catalizadores.

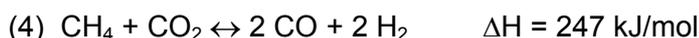
Estas dificultades requieren catalizadores que aceleren la reacción a temperaturas menores (para la implantación industrial) e inhiban cinéticamente la formación de carbón. A pesar de esto, esta tecnología se emplea combinada con el reformado por vapor, para reducir la relación H_2/CO en el gas de síntesis obtenido. Teniendo en cuenta las posibilidades que presenta esta reacción, se han realizado y se están realizando numerosos estudios dirigidos a:

- Desarrollar nuevos catalizadores, más activos y selectivos.
- Optimizar las condiciones de operación.
- Estudiar la cinética de la reacción.
- Estudiar la termodinámica de la reacción.

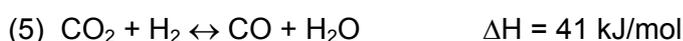


Química del proceso

La reacción de equilibrio que tiene lugar (4) es la siguiente:



Es una reacción muy endotérmica, favorecida a bajas presiones y altas temperaturas y que se ve influenciada, en la mayoría de los casos, por la reacción inversa *Water Gas Shift* (RWGS):



Debido a la influencia de esta reacción:

- la relación H₂/CO en el producto es inferior a la unidad.
- la conversión del CO₂ es siempre superior a la del CH₄.

La cinética de la reacción global es comparable a la del SMR, aunque el potencial de formación de carbono es mucho mayor, debido principalmente a dos reacciones: la formación de carbón por disociación del CH₄ (6) y la desproporción del CO o reacción de Boudouard (7):



Con las ecuaciones de energía libre estándar se calculan las temperaturas mínimas de operación para las reacciones (4) y (6), y los límites superiores de temperatura para las reacciones (5) y (7), las cuales se recogen en la Tabla 31:

Tabla 6. Temperaturas límite para las reacciones del sistema CH₄/CO₂.

Reacción	(4) ^a	(5) ^b	(6) ^b	(7) ^a
Temperatura (°C)	640	820	700	557

^a: límite inferior; ^b: límite superior

Tal y como se puede observar en esta tabla:

- La reacción de reformado puede ocurrir a temperaturas superiores a 640 °C, junto con la reacción de craqueo del metano.
- Las reacciones RWGS y de Boudouard no tienen lugar por encima de 820 °C.
- En el rango de temperaturas entre 557 y 700 °C la formación de carbón es debida tanto al craqueo del metano como a la reacción de Boudouard.

La composición de equilibrio a estas temperaturas límite, con diferentes relaciones CO_2/CH_4 en la alimentación y a presiones, se representa en la figura 19.

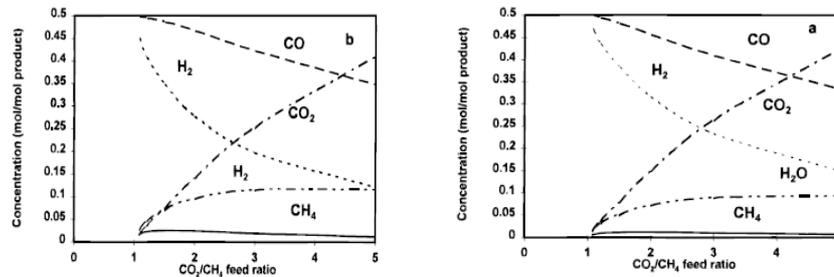


Figura 2. Composición de equilibrio del sistema CO_2/CH_4 a (a) $P = 1 \text{ atm}$ y (b) $P = 10 \text{ atm}$.

De esta figura se concluye que:

- El agua siempre está presente en el sistema, y su concentración de equilibrio aumenta a medida que la relación CO_2/CH_4 en la alimentación aumenta.
- La formación de agua provoca una menor concentración de H_2 frente a CO , debido a la reacción RWGS (principal ruta de formación del agua).
- La cantidad de CO es siempre superior a la de H_2 , lo que lleva a relaciones H_2/CO inferiores a la unidad, lo que puede llevar a la formación de carbón.
- La reacción RWGS es más favorable a medida que aumenta la presión.
- La conversión de CH_4 aumenta al aumentar la relación CO_2/CH_4 alimentada.
- La conversión de CH_4 disminuye al aumentar la presión de reacción.
- La conversión de CO_2 aumenta al disminuir la relación CO_2/CH_4 alimentada.

La formación y deposición de carbón es termodinámicamente posible, para una relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1/1$, a temperaturas de hasta 870 °C a 1 atm y de hasta 1030 °C a 10 atm , tal y como se puede observar en la figura 20:

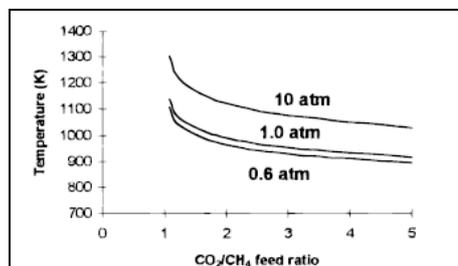


Figura 3. Efecto de la relación CO_2/CH_4 en las temperaturas límite bajo las cuales el carbón se deposita a diferentes presiones.

De esta figura también se deduce que:

- La temperatura límite bajo la cual se deposita carbón aumenta con la presión.
- A una presión dada, el límite de temperatura aumenta al disminuir la relación CO_2/CH_4 , lo que quiere decir que la utilización de exceso de CO_2 en la alimentación previene la formación de carbón a temperaturas más bajas.

Por tanto, para prevenir la formación de carbón hay que operar a temperaturas superiores a las temperaturas límite, lo que supone mayor gasto energético. No obstante, la formación de coque no siempre conduce a la desactivación del catalizador, ya que puede hacer su operación más estable. Además de la formación de coque, a altas temperaturas se puede formar carburo de níquel sobre el catalizador, por lo que también hay un límite superior de temperatura para evitar este fenómeno. Los límites inferior y superior de temperatura para evitar la deposición de carbón y la formación de carburo de níquel a 1 atm son las que se representan en la figura 21. Esta figura muestra que, para una relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$, el rango de temperatura óptimo es 870-1040 °C.

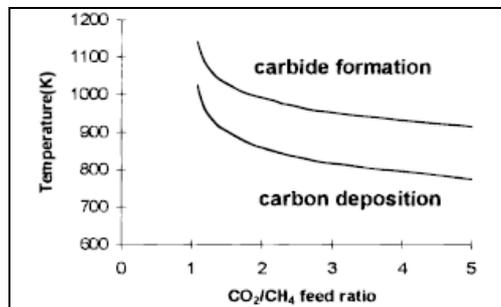


Figura 4. Banda de temperatura a la que la deposición de carbón y la formación de carburo se ven suprimidas para una presión de operación de 1 atm.

Descripción del proceso

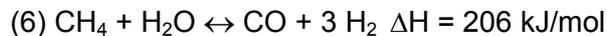
La mezcla de CH_4 y CO_2 se hace pasar por los tubos rellenos de catalizador situados en el interior del reactor. El gas de síntesis producido contiene H_2 y CO como productos y CO_2 y CH_4 sin convertir. A temperaturas de 1000 °C y presiones de 1 a 20 bar, la selectividad y la conversión se aproximan al 100%. Debido a la elevada proporción de CO a la salida, esta tecnología se emplea para producir CO , que posteriormente se emplea para producir ácidos orgánicos. Algunas características principales de la tecnología son:



- Reacción muy endotérmica.
- Relación $H_2/CO = 1$.
- Usada industrialmente de manera conjunta con el SMR.
- Interesante como almacenamiento y transmisión de energía.
- Valoración del coste del CO_2 .
- Conversiones de equilibrio menores que en WMR o CPO.
- Muy interesante, combinada con SMR, en el balance de síntesis de CH_3OH .

4.1.3. Reformado combinado

Este proceso consiste en la reacción simultánea del metano con CO_2 y H_2O y presenta ventajas frente al reformado empleando sólo CO_2 ó vapor de agua. Las reacciones principales que tienen lugar en el reformado combinado son:



Simultáneamente, también ocurre la reacción RWGS, reacción (2).

En general, entre las ventajas que presenta el reformado combinado se pueden destacar las siguientes:

- Se pueden producir relaciones H_2/CO en el rango 1-3 ajustando la relación CO_2/H_2O en la alimentación.
- La adición de H_2O resulta beneficiosa para aumentar la resistencia a la deposición de carbón en el catalizador, ya que inhibe la formación de carbón por tener lugar la siguiente reacción:



A lo largo de los últimos años se han realizado estudios dirigidos a evaluar la influencia de combinar estas tecnologías, empleando diferentes catalizadores. Algunos de los resultados son los que se resumen a continuación.

- Cuando se emplean catalizadores de $Ni/Ce-ZrO_2/\theta-Al_2O_3$, el aumento de la relación H_2O/CO_2 de 0 a 1 provoca un gran aumento de la relación H_2/CO , mientras que la conversión de CH_4 no se ve afectada de manera



significativa. La conversión de CO_2 disminuye ligeramente, lo que indica que la reacción RWGS tiene lugar en un cierto grado.

- En el caso del catalizador $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$, el carbón depositado sin la adición de H_2O se elimina si se introduce vapor de agua en el sistema.

4.1.4. Catalizadores

Los catalizadores más activos para el reformado con CO_2 son, en general, los metales preciosos y los metales de transición de los grupos VII y VIII. De estos catalizadores, los metales preciosos son los que presentan mayor actividad, además de menor producción de coque que para el caso del Ni. No obstante, estos metales no son adecuados para su uso comercial, debido a su elevado coste y baja disponibilidad.

A pesar del notable interés existente a nivel industrial en el desarrollo de catalizadores con base no noble, los resultados obtenidos hasta la fecha muestran que la mayoría de estos catalizadores presentan rápida desactivación y mantienen su actividad durante pocas horas. Recientemente, la utilización de catalizadores de Ni impregnados en determinados soportes ha permitido operar en ausencia de carbón, lo que resulta prometedor. Los estudios realizados en este aspecto permiten observar que la naturaleza del soporte influye en gran medida en la actividad catalítica. Los catalizadores más empleados en el reformado seco son los de níquel y Ni/SiO_2 .

Las propiedades catalíticas de los carburos metálicos están haciendo que en los últimos años estén cobrando fuerza como material catalítico en algunas reacciones. Los carburos de Mo y de W, presentan una operación estable a presiones elevadas y además son moderadamente resistentes a la deposición de carbón.

En lo que a la desactivación del catalizador se refiere, las dos causas principales de pérdida de actividad en el reformado seco son: la sinterización de las partículas metálicas y la deposición de carbón, que es uno de los problemas principales que presenta la aplicación industrial de este proceso. La formación de coque se ve favorecida en la reacción de reformado seco debido principalmente a la ausencia de agua y la elevada relación C/H en la alimentación. El riesgo de formación de carbón se puede minimizar, mediante alguna de las siguientes opciones:

- Aumentando la relación H/C o O/C de la alimentación por adición de vapor (reformado combinado) u O_2 (combinar reformado seco y oxidación parcial).
- Utilizando un catalizador que minimice la producción de coque.



- Aumentando la relación estequiométrica CO_2/CH_4 en la alimentación.
- Envenenando selectivamente la fase activa (pasivación con H_2S).

4.2 Aspectos económicos del proceso

Hoy en día no existen tecnologías en el mercado ni por lo tanto plantas industriales, que utilicen directamente el biogás para el proceso de producción de gas de síntesis. Todo el trabajo que existe en este sentido se centra básicamente en estudios a nivel de laboratorio, el cual se enfoca en la búsqueda de catalizadores que aumenten el rendimiento del proceso, que sean resistentes a contaminantes y que aprovechen el CO_2 del biogás como agente oxidante en sustitución del vapor (reformado seco).

No obstante, la producción de gas de síntesis es una tecnología madura y que está implementada en el mercado desde hace tiempo, utilizando como materias primas el carbón, residuos pesados de petróleo o el gas natural (GN).

En el caso del GN la tecnología podría ser extrapolada para el biogás ya que como se comentó en el capítulo anterior, el biogás puede ser convertido a “bio-metano” (gas natural renovable) tras la eliminación de los contaminantes presentes, incluido el CO_2 .

Por lo tanto, a los costes de producción de biogás habría que añadir los de eliminación de estos componentes. En la tabla 32 se presentan los costes de las diferentes tecnologías actualmente en el mercado y que pueden ser utilizadas para tal fin.



Tabla 7. Estimación de costes para diferentes tecnologías de producción de biometano a partir de biogás

Tecnología	Costes de limpieza	Ventajas	Inconvenientes
Water Scrubbing	0.16 €/Nm ³ 0,3 Kw _e /Nm ³	Simple Conocida	Poco rentable (alta demanda de H ₂ O, corrosión, posttratamiento para cumplir normativa, altas emisiones de CH ₄)
Absorción con aminas Selexol	0.28 €/Nm ³ 0,4 Kw _e /Nm ³	Buen rendimiento	Aplicación de calor en el proceso Regeneración de efluentes
PSA	0,26 €/Nm ³ 0,5-0,6 Kw _e /Nm ³	Contenidos de CH ₄ >97% Bajas emisiones de CH ₄ Adsorción de N ₂ y O ₂	Gran inversión Difícil control del sistema Eliminación de H ₂ S previa
Membranas	0,22 €/Nm ³	Sistema compacto y ligero Bajo mantenimiento Bajo consumo energético Fácil manejo	Bajo rendimiento en CH ₄ Reemplazo periódico de membranas Membranas caras Eliminación de H ₂ S previa
Métodos criogénicos	0,40 €/Nm ³ 0.18-0.25 Kwh/Nm ³	Gran calidad de gas de salida Sin productos químicos añadidos Fácil scaling-up CO ₂ valorizable	Gran cantidad de equipamiento

4.3 Conclusiones

Actualmente no existen tecnologías en el mercado ni plantas industriales que transformen el biogás directamente en gas de síntesis, por eso establecer parámetros económicos es difícil. No obstante, el proceso se puede abordar a



través de tecnología disponible siempre y cuando se transforme el biogás en bio-metano. En relación a las tecnologías de producción de bio-metano, se puede concluir que el coste de operación depende mucho de la escala. Así por ejemplo, el coste de tratamiento de una planta de 100 m³/h podría reducirse hasta 4 veces si la planta tratara entre 200 y 300m³/h.

Actualmente la línea de I+D que está adquiriendo gran importancia en la transformación de biogás a gas de síntesis, es el reformado seco ya que no utiliza ningún reactivo externo como aire, oxígeno o vapor de agua, sino que intenta aprovechar el propio CO₂ del biogás para reformar el metano que contiene.

4.4 Bibliografía

1. Jens R. Rostrup-Nielsen (2002). Hydrogen and Synthesis gas by steam and CO₂ reforming. *Adv. Catal.* 47,65-139.
2. Van Beurden, P. (2004). On the catalytic aspects of steam-methane reforming. A Literature Survey. Energy Research Centre of the Netherlands, ECN-1-04-003.
3. Rostrup-Nielsen, J.R., Dybkjaer, I., Christiansen, L.J. (1993). Steam reforming: opportunities and limits of the technology. *Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products* (H.I. de Lasa y cols.). Kluwer.
4. Bradford, M.C.J., Vannice, M.A. (1996). Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. I. Catalyst characterization and activity. *Applied Catalysis A* 142: 73-96.
5. Rostrup-Nielsen, J.R., Bak Hansen, J.-H. (1993). CO₂-reforming of methane over transition Metals. *Journal of Catalysis* 144: 38-49.
6. Hou, Z., Yashima, T. (2003). Small amounts of Rh-promoted Ni catalysts for methane reforming with CO₂. *Catalysis Letters* 89, 193-197.