



Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás

Capítulo 1. Caracterización, purificación y control del biogás



PSE PROBIOGAS.

Desarrollo de sistemas sostenibles de producción y uso de biogás agroindustrial en España.

PS-120000-2007-6



Caracterización, purificación y control del biogás

Autores:

Llaneza, Herminio; Morís, M^a Antonia (UNIVERSIDAD DE OVIEDO)
González Azpíroz, Lola (PROTECMA)
González, Elisabet (CESPA)

Fecha de publicación:

31-03-2010



ÍNDICE

1 Antecedentes	3
2 Introducción	4
3 Caracterización y análisis del biogás	6
3.1 Selección del sistema de análisis de la composición del biogás	7
3.2 Procedimiento de análisis de la composición del biogás	8
4 Purificación	10
4.1 Métodos de depuración del biogás según tecnologías	10
4.2 Métodos de depuración del biogás según contaminantes	12
4.3 Resumen de tecnologías	16
4.4 Necesidades de purificación en función del aprovechamiento. Control de la composición.	23
5 Costes	26
6 Conclusiones	27
7 Bibliografía	28



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 a la caracterización, purificación y control del biogás.

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) UNIVERSIDAD DE OVIEDO, PROTECMA ENERGÍA Y MEDIOAMBIENTE S.L. y CESPA GESTIÓN DE RESIDUOS S.A. / Consorcio PROBIOGAS 2009. Todos los derechos reservados.



2 Introducción

La producción de biogás está en continuo crecimiento. De acuerdo a las estimaciones recogidas en las referencias bibliográficas, que tienen en cuenta los residuos urbanos e industriales tratados en la unión europea, la parte biodegradable cada año y el sector zootécnico, el potencial de producción de biogás para el 2020 será de aproximadamente $756\ 000 \times 10^9$ kJ.

El biogás una vez producido, puede ser quemado en calderas tradicionales para producir calor o ser utilizado como combustible para la generación de electricidad o cogeneración de ambas, o incluso en aplicaciones de trigeneración (obtención simultánea de electricidad, calor y frío), utilizando diferentes tecnologías como motores de combustión interna, turbinas de gas y finalmente las innovadoras pilas de combustible o las microturbinas. El biogás puede ser empleado para la obtención de productos químicos, combustible en el sector automovilístico o ser inyectado en la red de gas natural.

Todos los posibles usos dependen de la calidad alcanzada, la cual se deriva del tipo de refinado químico que puede sufrir el biogás en distintos niveles, para eliminar contaminantes tales como nitrógeno, oxígeno, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y humedad.

En vista de la importancia del acondicionamiento del biogás, se hace necesario estudiar las distintas alternativas de depuración de este biocombustible en función de dos aspectos fundamentales, la producción de gas y los requisitos de pureza. Estos factores son de crucial importancia en el dimensionado y evaluación económica de las plantas de biogás al estar muy ligados los costes de instalación de los sistemas de purificación a la escala del proceso.

El biogás, procedente del proceso de digestión anaerobia de materia orgánica en diferentes condiciones (aguas residuales, vertederos, desechos agrícolas y pecuarios, etc.), es utilizado mundialmente con fines energéticos, debido a la elevada presencia del metano. Una composición tipo de biogás podría ser: (55-70)% $\text{CH}_4(\text{g})$, (30-45)% $\text{CO}_2(\text{g})$, (0,5-3)% $\text{N}_2(\text{g})$, 0,1% $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, (1-3)% $\text{H}_2(\text{g})$, trazas de vapor de agua y un alto valor calórico 933.500 kJ/m^3 (Taiganides, 1980). Es importante tener en cuenta que el biogás al que se hará referencia en este documento es el producido por la digestión anaerobia de residuos de la industria agroalimentaria.

Sin embargo, en no pocas ocasiones, estos gases combustibles contienen concentraciones de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ que varían entre 100-4.000 ppm - dependiendo del residuo original -, y es uno de los contaminantes más problemáticos a la hora de



utilizar el gas del digestor o de desgasificación como fuente de energía: es tóxico y corrosivo para la mayor parte de los equipos, además de un compuesto oloroso.

Por eso el contenido de H₂S en el biogás, debido a su efecto nocivo, ha de ser reducido a valores adecuados para su uso en motores de cogeneración, microturbinas o pilas de combustible. Además la combustión de tal compuesto produce emisiones de dióxido de sulfuro, el cual tiene un efecto nocivo para el medioambiente, como la lluvia ácida, y por eso no está permitido en la red de gas natural.

Así mismo, el biogás agroindustrial presenta habitualmente trazas de compuestos clorados, humedad y otros gases ligeros (hidrocarburos y óxidos de carbono).

La elección de un método para purificar el gas depende principalmente de la naturaleza química del componente a eliminar, para este caso generalmente se aplican varios métodos clásicos con diversas variantes, así como algunos más novedosos.

A partir del biogás caracterizado en tanto por ciento de metano, se ha realizado un estudio sobre la composición química de los contaminantes más usuales en plantas de biogás y así poder determinar los usos del mismo. Para ello se ha obtenido información del manual del estado del arte realizado en el subproyecto 2 y se ha realizado también una búsqueda de información recopilando datos de diferentes estudios y plantas.

En las tablas incluidas en el documento se ha hecho un resumen de plantas por países teniendo en cuenta sustrato y caudal de alimentación, composición de metano, sulfuro de hidrogeno y mercaptanos. Se han obtenido datos de plantas de: Alemania, Holanda, Suecia, Dinamarca, Austria, Corea y Japón

Los métodos de desulfuración descritos son procesos biológicos y químicos. No hay muchos datos de sulfuro de hidrógeno antes de la desulfuración, los valores varían dependiendo del sustrato y van desde 4000 hasta 1500 ppm. Los valores de sulfuro de hidrógeno después de la desulfuración son diversos y varían dependiendo del valor inicial y el método de desulfuración utilizado, los valores oscilan desde 300 ppm hasta 5 ppm. La mayoría de los valores son aproximados no hay nada concreto. Se han encontrado datos de mercaptanos (antes y después del tratamiento) de plantas pilotos de Japón. Los valores más altos son para el metil mercaptano con valores de 100 ppm antes del tratamiento de desulfuración hasta 3,5 ppm después del tratamiento, los valores varían dependiendo el tipo de residuo.



3 Caracterización y análisis del biogás

El biogás como energía renovable despierta actualmente creciente interés en los países de la Unión Europea entre los que España ocupa un importante lugar. El biogás agroindustrial es una mezcla de gases cuyos principales componentes son el metano y el dióxido de carbono, y en menor proporción; H₂, N₂, H₂S y mercaptanos. La composición exacta del biogás depende de múltiples variables (ver Tabla 1).

Tabla 1. *Tabla 1. Composición del biogás agroindustrial*

Gases	Desechos agrícolas
Metano	50 - 80%
CO ₂	30 - 50%
Hidrógeno	0 - 2%
H ₂ S	100 - 7000 ppm
Nitrógeno	0 - 1%
Oxígeno	0 - 1%

Los componentes minoritarios del biogás presentan una problemática importante que compromete la viabilidad técnica y económica de las plantas de aprovechamiento:

- **H₂S y mercaptanos.** Son corrosivos para los equipos (pilas de combustible, procesos catalíticos de reformado, refrigeradores, calentadores, otros dispositivos metálicos...). Por encima de 1000 mg/Nm³ acortan la vida del aceite del motor y ponen en peligro el sistema de combustión del mismo.
- **Compuestos Halogenados.** En los motores de combustión interna los compuestos orgánicos clorados generan HCl y CO₂ principalmente. El HCl ataca, debido a su carácter altamente corrosivo, directamente o por acidificación del aceite lubricante, al motor. Los efectos negativos del biogás comienzan a manifestarse a concentraciones totales de cloro superiores a 50 mg/Nm³.

Así pues el creciente interés por el aprovechamiento energético del biogás conlleva:



- La búsqueda de mecanismos para eliminar los componentes nocivos tanto para la salud, el medioambiente y la mecánica de las instalaciones.
- La necesidad de disponer de una caracterización detallada de su composición, es decir, métodos de análisis adecuados para controlar la presencia de H₂S, mercaptanos en el biogás, tanto antes como después de los tratamientos, lo que puede albergar un amplio rango de concentraciones.

3.1 Selección del sistema de análisis de la composición del biogás.

Estado del arte. En general, se han analizado las concentraciones de CH₄, CO₂, N₂, O₂ y H₂ tanto a nivel industrial, como a escala de laboratorio empleando técnicas de cromatografía de gases con detectores FID o TCD (o también, FPD y MS).

Toma de muestra. La selección de un método óptimo para la toma de muestra de cada uno de los componentes que se han de analizar es de vital importancia para poder desarrollar con posterioridad las técnicas analíticas. En este sentido, hemos llevado a cabo una revisión bibliográfica sobre las metodologías ya existentes para los componentes minoritarios del biogás (sulfuro de hidrógeno y mercaptanos).

Toma de muestra: componentes mayoritarios. En general existen diferentes métodos para la toma de muestra del biogás, tras diferentes ensayos se comprobó que la bolsa TEDLAR® con una válvula de polipropileno (Supelco ref: 24633) mantiene la estanqueidad de los componentes mayoritarios durante un máximo de 4 días.

Toma de muestra: Sulfuro de hidrógeno y mercaptanos. Existen en la actualidad diferentes tipos de recipientes para muestrear, transportar y almacenar gases: Contenedores de gases (canisters), botellas de gases, bolsas tipo TEDLAR®, trampas (impingers) y/o tubos sorbentes. Todos los materiales que van a estar en contacto con los derivados de azufre han de ser cuidadosamente elegidos y han de ser "inertes". La toma de muestra se puede realizar por **quimisorción** sobre metales, **adsorción** sobre sólidos no metálicos y "trampas enfriadas" (**absorción**).

Se ha elegido como metodología la utilización de bolsas tipo TEDLAR® con una válvula de polipropileno (Supelco ref: 24633), de fácil manejo e inertes frente a los derivados de azufre. Se ha comprobado por otra parte que tras 3 días la concentración de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos permanece constante en el interior de la bolsa.

3.2 Procedimiento de análisis de la composición del biogás.

Componentes mayoritarios

La calibración se realiza antes de cada análisis utilizando un patrón comercial (Carburos metálicos, 58933) de CH₄ (45%), CO₂ (20%), H₂ (2%), N₂ (balance) y O₂ (5%), hasta que se observa repetición en el área de los picos un mínimo de tres veces consecutivas. El patrón se inyecta a través de un "loop". Las muestras, recogidas en bolsa Tedlar se inyectan a través del loop y también pueden inyectarse empleando una jeringuilla de gases (250 µl) directamente sobre el septum.

CONDICIONES GC: Aparato: Cromatógrafo Agilent 6890N; Inyector: T^a = 200°C; Columnas: Tamiz molecular y Porapack; Programa de temperaturas del horno: Isotherma a 40°C (5.5 min); Detector: TCD; T^a = 200°C

El cromatograma muestra los resultados obtenidos al analizar una muestra. Los tiempos de retención para cada uno de los analitos son: tr = 1.2 min (O₂); tr = 1.9 min (CO₂); tr = 3.1 min (N₂); tr = 4.0 min (CH₄).

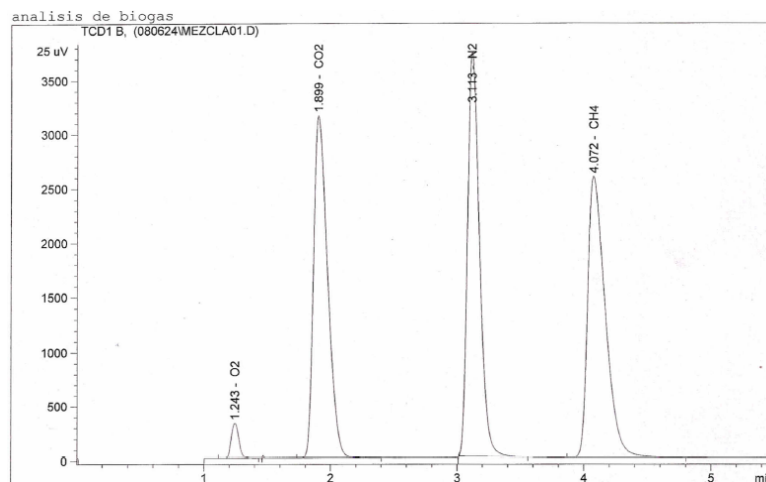


Figura 1. Cromatograma resultante de un análisis de muestra de biogás.

Sulfuro de Hidrógeno

Para la calibración se emplea patrón comercial de composición: H₂S 3 ppm (mol/mol) + N₂ 99.9% (mol/mol); (Carburos metálicos, 201890). Se deja borbotear el patrón hasta saturar el sistema y a continuación se inyecta patrón hasta observar repetibilidad de áreas en los picos. Las muestras se recogen del reactor en una bolsa Tedlar (Supelco ref: 24633) (previamente homogeneizada) y se inyectan mediante el "loop".

CONDICIONES GC: Aparato: Cromatógrafo Agilent 7890A; Modo de inyección: $T^a = 150^{\circ}\text{C}$; Columna: Gas-Pro (30 m x 320 μm); Programa de temperaturas del horno: Isotherma a 100°C (6 min); Detector: FPD; $T^a = 250^{\circ}\text{C}$

El análisis de una muestra da lugar al siguiente cromatograma, donde se aprecia la señal correspondiente al H_2S (739 ppm) y la señal de otro analito.

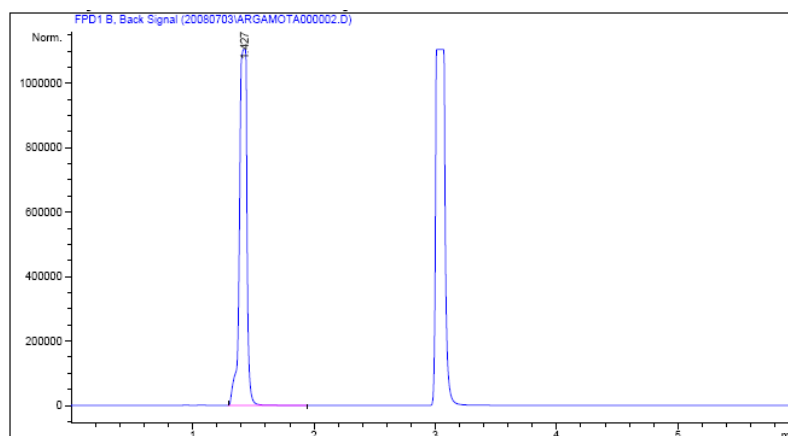


Figura 2. Cromatograma derivado del análisis de una muestra de purín de vacuno.

Mercaptanos

La bala de calibración tiene la siguiente composición: Metil mercaptano (1%), etil mercaptano (1%), sulfuro de dimetilo (1%), sulfuro de hidrógeno (1%) y nitrógeno (Carburos metálicos, 201404). Tanto el patrón como la muestra (recogida en bolsa Tedlar) se inyectan a través del "loop".

CONDICIONES GC: Cromatógrafo Agilent 7890^a; Modo de inyección: $T^a = 150^{\circ}\text{C}$; Columna: Gas-Pro (30 m x 320 μm); Programa de temperaturas del horno: T^a inicial: 60°C (0 min); T^a final: 230°C (10 min); Detector: FPD; $T^a = 250^{\circ}\text{C}$

En las condiciones descritas, de la inyección del patrón se obtiene el cromatograma, correspondientes a: Sulfuro de hidrógeno $t_r = 3.9$ min; metil mercaptano, $t_r = 9.4$ min; etil mercaptano, $t_r = 14.3$ min; sulfuro de dimetilo, $t_r = 17.1$ min.

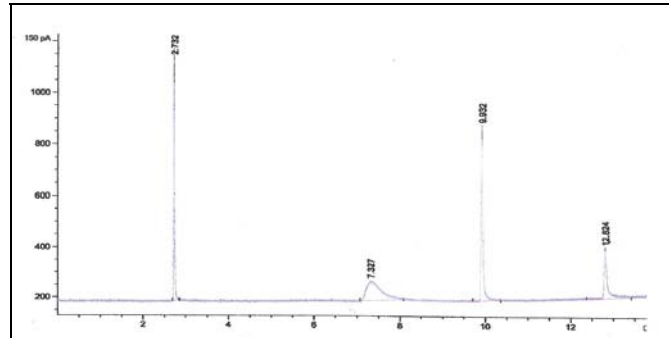


Figura 3. Cromatograma resultante de la inyección del patrón de mercaptanos.

4 Purificación

La purificación del biogás es de crucial importancia para garantizar los mejores rendimientos de los procesos de explotación de biogás y para reducir el impacto de las emisiones gaseosas.

Naturalmente, los tratamientos de purificación afectan a los costes de producción y consecuentemente al precio final de la energía generada.

Los métodos de depuración del biogás pueden clasificarse según diversos criterios: en función de la tecnología utilizada o bien según el contaminante a eliminar.

4.1 Métodos de depuración del biogás según tecnologías

Métodos de adsorción

Estos se basan en la captura selectiva de las impurezas del gas con ayuda de materiales sólidos granulados, los cuales contienen una gran superficie específica. La aplicación de elevadas presiones mejora sustancialmente el resultado final.

Estos sistemas se utilizan principalmente para eliminar el agua, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno presentes como contaminantes en el biogás. El proceso más conocido utiliza un sistema PSA, donde el gas es comprimido a 60-100 psig, antes de ser introducido en el sistema de adsorción Guild. El sistema PSA de adsorción elimina el agua, el dióxido de carbono a valores entre el 1 y el 3 %, y H_2S a valores típicos entorno a 4 ppm, obteniéndose un gas de producto que se encuentra dentro de los límites normalmente exigidos para su distribución en tubería.



Métodos de absorción

Fundamentalmente aplicables al caso del H_2S y el CO_2 . Se basan en la transferencia de masa entre la sustancia gaseosa a depurar y un líquido denominado absorbedor que posee propiedades selectivas de absorción. El solvente habitual es el agua y se utilizan diversos compuestos y sistemas para la depuración.

Uno de los procedimientos empleados para absorber el H_2S y el CO_2 , consiste en la utilización de soluciones de aminas, las cuales tienen el grupo amino (NH_2) que se combina con dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno para dar compuestos de hidrógeno carbonato, amoníaco (RNH_3) HCO_3 y azufre con amoníaco (RNH_3) S , pero tiene la dificultad de ser un método muy costoso.

En la columna tipo ducha (scrubber) se emplean soluciones de carbonato (carbonato de potasio o sodio), en ellas se logra reducir el sulfuro de hidrógeno. (Kirk y Othmer, 1962). Los sistemas tipo scrubbing utilizan adicionalmente el aumento de presión para mejorar la eficiencia del sistema.

También se han empleado las soluciones acuosas alcalinas. Su principal ventaja consiste en que los problemas de corrosión y formación de espuma lo hacen menos costoso. Sin embargo, el agente antiespumante hace que el equipamiento y la operación sean más complicados. Este método presenta un elevado consumo de energía para el bombeo de la solución y de los gases. (Kirk y Othmer, 1962).

Métodos de separación por membrana

Este proceso se basa en la difusión de algunos compuestos que pasan a través de una membrana selectiva. Con el objetivo de facilitar la difusión se emplea un portador. La permeabilidad del gas a través de la membrana es función de la solubilidad y difusividad del gas en el material de la misma. Permite separar diferentes gases en función de la membrana, tales como el CO_2 , H_2S , el H_2 y otros hidrocarburos y gases ligeros.

Diferentes filtros de membranas han sido probados para la separación de sulfuro de hidrógeno y CO_2 del gas. Los equipos y la operación de este método son simples, sin embargo, la eficiencia de la separación por membrana es baja y el costo de la misma elevado, además hay que aplicar elevadas presiones. Sin embargo, es una tecnología en constante crecimiento e innovación por lo que no se puede descartar su uso a medio plazo.



Métodos biológicos

Se llevan a cabo mediante la acción de determinados microorganismos tales como bacterias sulfuoxidantes que llevan el sulfuro a azufre metálico (Fdez – Polanco y otros, 1996). Se conocen muchos microorganismos que habitan en lugares húmedos y que son consumidores de $H_2S(g)$ como fuente nutricional, cubriendo sus alrededores con azufre elemental. Estos tienen preferencia por las aguas residuales y nunca dejan de crecer y multiplicarse mientras las condiciones ambientales lo permitan, pueden vivir tanto en presencia como en ausencia de oxígeno aunque hay ciertos factores que favorecen su crecimiento y desarrollo como son: humedad, presencia de oxígeno, existencia de $H_2S(g)$ y líquido residual como vector (transportador de bacterias).

Todos los estudios demuestran que el efecto biocatalítico en cuestión se debe al consumo de $H_2S(g)$ por parte de dichos microorganismos disminuyendo así su concentración en el biogás.

Un ejemplo de este tipo de procesos es la Tecnología de Percolación (PROFACTOR) que utiliza filtro biotecnológicos que reducen considerablemente o eliminan casi completamente – dependiendo de la composición del biogás a tratar – el H_2S .

Con el biofiltro percolador se alcanza un alto grado de pureza del biogás –niveles de ácido sulfhídrico hasta aprox. 50 ppm. El biofiltro permite al usuario mayor flexibilidad para su utilización en nuevas tecnologías de conversión energética – pilas de combustible, biocombustible para vehículos, inserción de biogás en la red de gas natural, etc.-, además de las ya conocidas como motores de cogeneración y trigeneración.

Entre los productos que pueden emplearse como parte esencial del filtro biológico destaca la utilización de algas (micro o macro).

4.2 Métodos de depuración del biogás según contaminantes

Eliminación de CO_2

La eliminación del CO_2 incrementa el valor calorífico y lleva a una calidad del gas similar a la del gas natural. Lo más importante cuando se aplican estas técnicas de eliminación de CO_2 es minimizar las pérdidas de metano por económicas y ecológicas razones, ya que el CH_4 es un gas de efecto invernadero 21 veces más dañino que el CO_2 .



Hay distintos métodos de eliminación, los más comunes basados en procesos de absorción o adsorción. La separación criogénica puede ser posible, aunque es muy costosa. Las membranas de separación están ganando importancia.

En los procesos de absorción, CO_2 y H_2S son eliminados simultáneamente debido a la diferencia de fuerzas del enlace polar CO_2 y H_2S y del enlace no polar CH_4 . El agua es el solvente más utilizado en el lavado contracorriente de biogás precomprimido (4-7 bar). El diseño del sistema de lavado con agua depende de la solubilidad del CO_2 la cual depende de la presión, temperatura, y ph, al incrementar la presión, la solubilidad aumenta, pero disminuye al aumentar la temperatura.

Tras el lavado a presión, el CO_2 y H_2S se expanden en un tanque flash donde la presión se reduce aumentando la temperatura. El H_2S se emite con el aire, lo cual puede ser un problema de emisiones. Parte del sulfhídrico disuelto en el agua puede provocar problemas de corrosión de tuberías. Es por lo tanto muy recomendable separar el H_2S en fases previas. Extracción con aire o al vacío son raras veces utilizadas debido a que se introduce oxígeno al sistema. Se estima que un 5-10% de CO_2 permanece en el biogás de salida.

La absorción puede completarse si una solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se emplea para eliminar tanto el CO_2 como el H_2S , obteniendo un insoluble de CaCO_3 y CaS .

Disolventes orgánicos como el polieitenglicol (Selexol®, Genosorb®) y alcohol aminas (monoetanol amina, o dietanol amina) pueden ser utilizadas para disolver CO_2 y H_2S , los cuales son más solubles que el CH_4 en estos líquidos, además es posible operar con baja presión. Es posible la regeneración con vapor. Sólo pequeñas cantidades de CH_4 se eliminan. Reducciones del CO_2 hasta niveles del 0.5-1% vol son posibles. Los sistemas de eliminación con disolvente orgánicos son sin embargo más costosos que aquellos que usan agua como disolvente, y requieren vaciado periódico parcial, con vertido y reemplazado de disolventes.

La eliminación de CO_2 por PSA en sólidos como carbón activo o tamices moleculares es posible. Se consigue selectividad con distintos tamaños de malla. La adsorción se realiza generalmente a elevadas temperaturas y presiones. El diseño es sencillo y la operación simple, pero es un proceso costoso con altas caídas de presión y elevados requerimientos térmicos. La desorción se realiza por despresurización o incluso utilizando un vacío suave. El proceso requiere biogás seco, y por tanto la necesidad de eliminar el vapor de agua en un paso previo.

La separación criogénica puede ser utilizada en base al punto de ebullición del CH_4 que es -160°C a 1 atm, mientras que el CO_2 tiene un punto de ebullición de -78°C . El CO_2 puede ser eliminado como líquido enfriando la mezcla del biogás a elevada presión. Hasta ahora, este método costoso sólo ha sido testado en plantas piloto en



Europa y USA. El biogás producido contiene más del 97% CH₄. Los elevados costes de inversión y operación limitan su aplicación actual.

La separación por membranas ha ido ganando interés. Algunos componentes del biogás pueden ser transportados a través de una membrana fina mientras que otros son retenidos. El transporte de cada componente está gobernado por la diferencia en presión parcial sobre la membrana y su elevada dependencia de la permeabilidad del componente en el material de la membrana. Para alta pureza de metano, la permeabilidad debe ser elevada. Las membranas sólidas fabricadas a partir de polímero acetato-celulosa presentan permeabilidades del CO₂ y el H₂S de 20 a 60 veces superior al del CH₄. Sin embargo, se requieren altas presiones (por encima de 25 bar). Además, el flujo de gas a través de la membrana se incrementa proporcionalmente con la diferencia de presión, de esta manera el tamaño de la membrana se reduce, hay un máximo de presión que la membrana puede resistir. Se pueden dar pérdidas de metano debido a que parte del CH₄ atraviesa la membrana hacia la corriente de permeado. Si el permeado puede ser utilizado en la cogeneración (combinado con biogás de entrada), estas pérdidas de metano pueden ser recuperadas.

Otras técnicas están bajo investigación tales como la conversión química, por ejemplo, reacción catalítica de CO₂ y H₂ a CH₄. Este proceso es extremadamente costoso y la necesidad de H₂ hace que el proceso no sea apropiado. El enriquecimiento de CH₄ in situ está en estudio. Los lodos procedentes de la cámara de digestión se ponen en contacto con aire. El dióxido de carbono que está disuelto en el lodo es desorbido. El lodo pobre en CO₂ se introduce de nuevo en la cámara de digestión donde más dióxido de carbono se disuelve de nuevo en el lodo, resultando un gas enriquecido en CH₄. Tests de laboratorio realizados en Suecia demuestran que es posible diseñar un sistema que incremente el contenido en metano al 95% con pérdidas de CH₄ por debajo del 2%.

Eliminación de agua

El biogás al salir del digestor está saturado con vapor de agua. Generalmente es necesario o recomendable el secado. La refrigeración o el diseño de la red de tuberías con pequeños diámetros son métodos utilizados comúnmente para condensar el agua. Para alcanzar elevados puntos de rocío, el gas puede ser comprimido antes del enfriamiento.

La absorción en silica gel o Al₂O₃ se aplica cuando se requieren bajos puntos de rocío. Un método alternativo de secado de biogás puede ser la absorción en glicol o sales higroscópicas, las cuales pueden ser recuperadas a elevadas temperaturas.



Eliminación de H₂S

Un correcto tratamiento de los fangos puede limitar el contenido de H₂S presente en el biogás. La adición de sales férricas al fango produce sulfatos insolubles y reduce el contenido de H₂S libre presente en el biogás a menos de 150 ppm (dependiendo de la cantidad de Fe³⁺ añadida). Un exceso de sales de Fe³⁺ puede sin embargo inhibir la formación de biogás.

El ácido sulfhídrico puede ser absorbido en carbón activo. El carbón activo actúa como catalizador para convertir H₂S en azufre elemental. Es necesaria la impregnación con KI. El uso de carbón activo impregnado con KI es un método común para eliminar H₂S antes del tratamiento PSA.

Los microorganismos pertenecientes a la familia de los *Thiobacillus* pueden ser utilizados para reducir el nivel de sulfhídrico en el biogás, por oxidación principalmente a azufre elemental y a algunos sulfatos. Estas bacterias están comúnmente presentes en digestores, por lo que no tienen que ser inoculados. Además, la mayor parte de ellos son autotróficos, lo cual significa que pueden usar el dióxido de carbono del biogás como fuente de carbono. Es preciso añadir oxígeno al biogás para la desulfurización biológica y el nivel necesario depende de la concentración de ácido sulfhídrico, normalmente entre 2-6%vol aire en biogás. Un método sencillo de desulfurización es añadir oxígeno o aire directamente en el digestato. Con este método, pueden ser reducidos valores por encima del 95% de H₂S, a menos de 50 ppm, teniendo en cuenta que está en función de la temperatura, lugar y cantidad de aire añadido y del tiempo de reacción. Añadir aire a la corriente de biogás requiere de medidas de seguridad y evitar sobredosis de oxígeno en caso de un fallo en las bombas de dosificación.

La desulfuración biológica puede ser llevada a cabo en un biofiltro separado construido con rellenos plásticos en los cuales los microorganismos de desulfuración están suspendidos. Los contenidos en H₂S pueden reducirse de 3000-5000 ppm a 50-100 ppm. El amonio se separa al mismo tiempo.

El H₂S también puede ser reducido con lavado con NaOH formándose Na₂S/NaHS, ambas sales insolubles.

Eliminación de gases traza

Hay que tener en cuenta que el biogás lo forman varios compuestos (H₂S, orgánicos...) con concentraciones en varios rangos de magnitud, por lo que debe considerarse una adsorción competitiva de una variedad de compuestos traza cuando se definen las capacidades de adsorción necesarias para los diversos compuestos. Los sitios activos del adsorbente retendrán vapor de agua y otros contaminantes, disminuyendo así la vida del adsorbente. Además el lecho



adsorbente tiene que ser reemplazado regularmente debido a que algunos compuestos son difícilmente desorbidos del material. Esto incrementa los costes de operación del sistema.

Otros posibles adsorbentes son tamices moleculares y pellets poliméricos. Hay estudios realizados por Schweigkofler y Niessner sobre las capacidades de adsorción del D5. La silica gel puede tener una elevada relación eficiencia-coste incluso ser utilizada de forma simultánea para secar el biogás.

La absorción en disolventes orgánicos no volátiles ha sido investigada con rangos de eliminación de hasta el 60%.

4.3 Resumen de tecnologías

Las siguientes tablas 2 y 3, muestran un resumen de las tecnologías expuestas en los anteriores apartados.

Tabla 2. Clasificación de los métodos de depuración de biogás por tecnologías

Tecnología		Ventajas	Inconvenientes
Enfriamiento	Enfriamiento a 2°C	Es posible utilizarlo en combinación con Carbón Activo, aumentando su vida útil. Bajos costes de mantenimiento.	Baja eficiencia (25-50%) para eliminación de otros contaminantes diferentes del agua
	Enfriamiento a -30%	Eficiencias elevadas (>90%). Es posible utilizarlo en combinación con Carbón Activo, aumentando su vida útil.	Coste de inversión elevado. Coste energético elevado.
Aditivos	Adición de sales férricas	Eficaz para la reducción de niveles muy elevados de ácido sulfhídrico (hasta 150 ppm)	No consigue obtener un nivel bajo y estable de este contaminante, por lo que es necesario complementar este tratamiento con otros que permitan reducir el H ₂ S hasta niveles inferiores



Tecnología		Ventajas	Inconvenientes
Método de adsorción	Carbón Activo	<p>Eliminación de siloxanos con eficiencias del 95%.</p> <p>Eliminación de H₂O.</p> <p>Reducción del H₂S a valores entorno 4 ppm.</p> <p>Disminución del CO₂ a valores entre el 1 y el 3%.</p> <p>Adecuado para el tratamiento de caudales pequeños.</p> <p>Permite la eliminación de los siloxanos hasta niveles de ppbv.</p>	<p>Requiere la regeneración del carbón activo o bien su disposición final.</p> <p>Mejores resultados a altas presiones (PSA).</p> <p>Preferiblemente la humedad relativa del biogás ha de ser menor del 50%.</p> <p>Coste operación elevado.</p> <p>La eficiencia del sistema disminuye a medida que se produce la saturación del material.</p>
	Sílica Gel	<p>Depuración de siloxanos.</p> <p>En bibliografía (Schweigkofler), las experiencias muestran eficiencias de 98%.</p> <p>Eliminación H₂O.</p>	<p>Aplicación experimental.</p> <p>Coste de la sílica gel superior al del carbón activo.</p> <p>Altos contenidos de humedad disminuyen la vida útil del sílica gel.</p>
	Grafito	<p>Elevada eficiencia en la depuración de determinados siloxanos.</p> <p>Elimina además otros componentes del biogás.</p>	<p>No tan bien conocido como el carbón activo.</p> <p>Coste del grafito superior al del sílica gel y al del carbón activo.</p> <p>Altos contenidos de humedad disminuyen la vida útil del grafito.</p> <p>Para ser viable económicamente requeriría regeneración mediante PSA o TSA.</p> <p>La eficiencia del sistema disminuye a medida que se produce la saturación del material.</p>



Tecnología		Ventajas	Inconvenientes
Métodos de absorción	Scrubber (lavado) con soluciones aminas	Absorbe el H ₂ S y el CO ₂ . La más común MEA (Monoetanolamina), permite eficiencias de eliminación de CO ₂ hasta 98%.	Elevados costes operación. Requiere de una gran cantidad de energía en la fase de recuperación del CO ₂ .
	Scrubber (lavado) con soluciones alcalinas	Absorbe el H ₂ S. Se eliminan los problemas de formación de espumas y corrosión. Absorbe el el CO ₂ .	El agente antiespumante hace que el equipamiento y la operación sean más complicados. Este método consume mucha energía para el bombeo de la solución y de los gases.
	Scrubber (lavado) con disolventes orgánicos	Polietilenglicol (Selexol, Genosorb). Reducciones hasta niveles de 0,5-1%.	Costes operación elevados. Vaciado periódico parcial.
Métodos de separación	Separación por membrana	Separación de H ₂ S y CO ₂ del gas. Los equipos y la operación de este método son simples.	Eficiencia de separación baja. Coste operación elevado. Hay que aplicar presiones elevadas.
Métodos biológicos	Método biológico	Eliminación del H ₂ S. Los microorganismos pueden vivir tanto en presencia como en ausencia de oxígeno. La mayor parte de microorganismos son autotróficos, lo cual significa que pueden usar el CO ₂ del biogás como fuente de carbono. Los contenidos en H ₂ S pueden reducirse de 3000-5000 ppm a 50-100 ppm.	Debe ser añadido oxígeno al biogás para la desulfurización biológica. El nivel necesario depende de la concentración de H ₂ SO ₄ , normalmente entre 2-6%vol aire en biogás



Tabla 3. Clasificación de los métodos de depuración de biogás según compuesto a eliminar por tecnologías

	Tecnología	Ventajas	Inconvenientes
Eliminación CO ₂	Separación criogénica	El CO ₂ puede ser eliminado como líquido enfriando la mezcla del biogás a elevada presión. El biogás producido contiene más del 97% de CH ₄ .	Los elevados costes de inversión y operación limitan su aplicación actual. Aplicación experimental.
	Scrubber (lavado) con agua	La solubilidad del CO ₂ en agua depende de la T, y pH.	Recomendable eliminar primero el H ₂ S. Un 5-10% del CO ₂ no se recupera.
	Scrubber (lavado) con disolventes orgánicos	Selexol®, Genosorb®, alcanol aminas. Reducciones hasta niveles de 0,5-1%.	Costes operación más elevados que en el lavado con agua. Vertido y consumo de disolventes. Vaciado periódico parcial.
	Carbón activo	Diseño y operación simple, mediante PSA. Eficiencias elevadas.	Coste operación elevado. Necesidad eliminación previa del agua.
	Separación por membranas	Equipos y operación simples.	Necesidad de altas presiones. Pérdidas de CH ₄ .
Eliminación de agua	Absorción en sílica gel o Al ₂ O ₃	Eliminación de H ₂ O cuando se requieren bajos puntos de rocío	Coste operación elevado
	Absorción en glicol o sales higroscópicas	Las sales pueden ser recuperadas a elevadas temperaturas	Coste operación elevado
	Refrigeración	Método utilizado comúnmente para condensar el agua. Para alcanzar elevados puntos de rocío, el gas puede ser comprimido antes del enfriamiento.	Aumenta la eficiencia cuando baja la temperatura, con lo que el coste energético es mayor.



	Tecnología	Ventajas	Inconvenientes
Eliminación de H ₂ S	Carbón activo	<p>El carbón activo actúa como catalizador para convertir H₂S en azufre elemental.</p> <p>Es necesaria la impregnación con KI.</p> <p>El uso de carbón activo impregnado con KI es un método común para eliminar H₂S antes del tratamiento PSA.</p>	<p>Requiere la regeneración del carbón activo o bien su disposición final.</p> <p>Costes operación elevados.</p> <p>Mejores resultados a altas presiones (PSA).</p> <p>La eficiencia del sistema disminuye a medida que se produce la saturación del material.</p>
	Adición de sales férricas	<p>Operación sencilla.</p> <p>Eliminación hasta <150ppm.</p>	<p>Exceso de Fe⁺³ puede inhibir formación biogás</p>
	Desulfuración biológica	<p>Los microorganismos de la familia <i>Thiobacillus</i>, pueden ser utilizados para reducir el nivel de sulfitos en el biogás por oxidación a azufre elemental y a algunos sulfatos.</p> <p>La mayor parte de microorganismos son autotróficos, lo cual significa que pueden usar el CO₂ del biogás como fuente de carbono.</p> <p>Los contenidos en H₂S pueden reducirse de 3000-5000 ppm a 50-100 ppm.</p>	<p>Debe ser añadido oxígeno al biogás para la desulfuración biológica.</p> <p>El nivel necesario depende de la concentración de H₂SO₄, normalmente entre 2-6%vol aire en biogás.</p>
	Scrubber (lavado) con soluciones aminas	<p>Absorbe también el CO₂.</p>	<p>Elevados costes operación.</p>
	Scrubber (lavado) con soluciones alcalinas	<p>Absorbe el H₂S.</p> <p>Se eliminan los problemas de formación de espumas y corrosión.</p>	<p>El agente antiespumante hace que el equipamiento y la operación sean más complicados.</p> <p>Este método consume mucha energía para el bombeo de la solución y de los gases.</p>
	Scrubber (lavado con NaOH)	<p>Reduce el H₂S, formando las sales insolubles Na₂S/NaHS.</p>	<p>Generación de un residuo a eliminar.</p>



	Tecnología	Ventajas	Inconvenientes
Eliminación gases traza	Carbón Activo	Es el método más utilizado para la eliminación de siloxanos. Puede ser un filtro simple, PSA o TSA. Eficiencias elevadas (>95%).	Requiere la regeneración del carbón activo o bien su disposición final. Costes operación elevados. Mejores resultados a altas presiones (PSA). La eficiencia del sistema disminuye a medida que se produce la saturación del material.
	Adsorción Silica gel	Elevadas eficiencias (>98%).	En proceso investigación. Elevada relación eficiencia-coste.
	Absorción en disolventes orgánicos no volátiles	Ha sido investigada con rangos de eliminación de hasta el 60%.	En proceso de investigación.

Se han encontrado algunos ejemplos recogidos en la literatura de casos tipo para distintos procesos de purificación de biogás. El coste de inversión y operación está basado en datos aportados en el año 2000.

La Tabla 4 muestra distintos procesos de purificación con distintas capacidades.



Tabla 4. Procesos de tratamiento de biogás.

Tecnología	Proceso	Caso tipo	Ubicación	Biogás tratado (m ³ /hora)	Costes de inversión (Millones Euro)*	Costes de operación y mantenimiento (Millones Euro)*
Lavado con disolvente	Depogas	Berlin-Wansee	Alemania	4000	2,56	0,18
	Phytec		Alemania	600	0,31	0,016
	Herbst		Alemania	600	1,45	0,08
Lavado con agua	SMB	Tilburg	Holanda	2000	6,69	1,45
PSA	NSR Biogas	Filborna	Suecia	15	0,21	
	Carbiogas	Neunen	Holanda	1200	3,5	0,63
	Carbiogas	Wijster	Holanda	1200	2,21	
	Oxigeno-azufre	Wijster-Beilen	Holanda	1000	3,21	0,64
	AC Bath		USA	600	0,48	
	Gemini V	Bélgica	Bélgica	1200	0,005	0,081
	Poliamida	Vasse	Holanda	350	0,69	0,24
Sistema múltiple	Lavado agua +PSA	Montebro	Italia	350	0,71	
	GRS (PSA+Mem)	Kiverstone	Reino Unido	1000	0,8-1,6	

*Costes estimados según datos aportados en el año 2000.



4.4 Necesidades de purificación en función del aprovechamiento. Control de la composición.

El biogás es un combustible limpio, con distintas concentraciones de metano según su origen y tratamiento. Igualmente proporciones de CO₂, fracciones de vapor de agua, trazas de H₂S, H₂ y otros contaminantes.

Sin tratamiento alguno, el biogás sólo puede ser usado en su lugar de producción. Es muy importante incrementar el contenido energético del biogás, haciéndolo transportable a largas distancias si es económica y energéticamente posible. Los retos más recientes son la compresión del gas y la introducción en la red de gas. Este enriquecimiento y el posible uso potencial solo pueden ser alcanzados tras eliminar el CO₂ y otros contaminantes. Una composición típica de biogás procedente de lodos de digestión anaerobia o captura de vertedero y de gas natural se muestra en la tabla 5.

El poder calorífico del biogás está determinado por el contenido en metano. El poder calorífico superior es la energía producida cuando 1Nm³ de biogás se quema y el vapor de agua en la combustión se condensa.

El número de metano describe la resistencia del gas cuando se usa en un motor de combustión. El metano tiene por definición un número de metano de 100 y el H₂ un número de metano de 0. El biogás purificado tiene un número de metano por encima de 100.

El biogás contiene varios tipos de compuestos de azufre, fundamentalmente sulfatos, aunque también están presentes trazas de disulfatos y tioles. Son especialmente corrosivos los óxidos de azufre (sulfatos y sulfitos) en presencia de H₂O. El H₂S reacciona con la mayoría de metales.

Los compuestos halogenados deben ser eliminados para evitar problemas en la digestión.

Las concentraciones elevadas de amonio son un problema para los motores de gas y normalmente se pueden aceptar concentraciones de hasta 100 mg/Nm³ NH₃. La combustión, sin embargo, lleva a la formación de NOx.

Todas las plantas de biogás deber estar equipadas con algún tipo de filtro para reducir la cantidad de partículas finas en el biogás. Estos filtros, con un tamaño de malla de 2-5 μm, no sólo eliminan las partículas, sino que también reducen el contenido de gotas de agua y espumas.



Tabla 5. Valores de referencia de biogás

Parámetro	Unidad	Biogás de vertedero	Biogás de digestión	Gas natural (ref. NE)	Gas Natural (ref. Dinamarca)
Poder calorífico inferior	MJ/N m ³	16	23	40	31.6
	kWh/Nm ³	4.4	6.5	11	8.8
	MJ/kg	12.3	20.2	47	38
Densidad	Kg/N m ³	1.3	1.2	0.84	0.8
Número de metano		>130	>135	70	
Metano	%vol	45 (30-65)	63(53-70)	87	81
hidrocarburos	%vol	0	0	12	3.5
hidrógeno	%vol	0-3	0	0	
CO	%vol	0	0	0	0
CO ₂	%vol	40 (15-50)	47 (30-50)	1.2	1
Nitrógeno	%vol	15 (5-40)	0.2	0.3	14
Oxígeno	%vol	1 (0-5)	0	0	0
H ₂ S	Ppm	<100 (0-500)	<1000 (0-104)	1.5 (1-2)	
Amoniaco	Ppm	5	<100	0	
Total Cl ⁻	mg/N m ³	20-200	0-5	0	

El biogás es un excelente combustible para un gran número de aplicaciones y puede en último caso ser utilizado para producción de productos químicos. El biogás puede ser más o menos utilizable en todas las aplicaciones desarrolladas para gas natural.

Hay cuatro usos básicos para la utilización del biogás: producción de calor y corriente de vapor, generación eléctrica/cogeneración, uso como combustible de vehículos, y posible base para productos químicos.

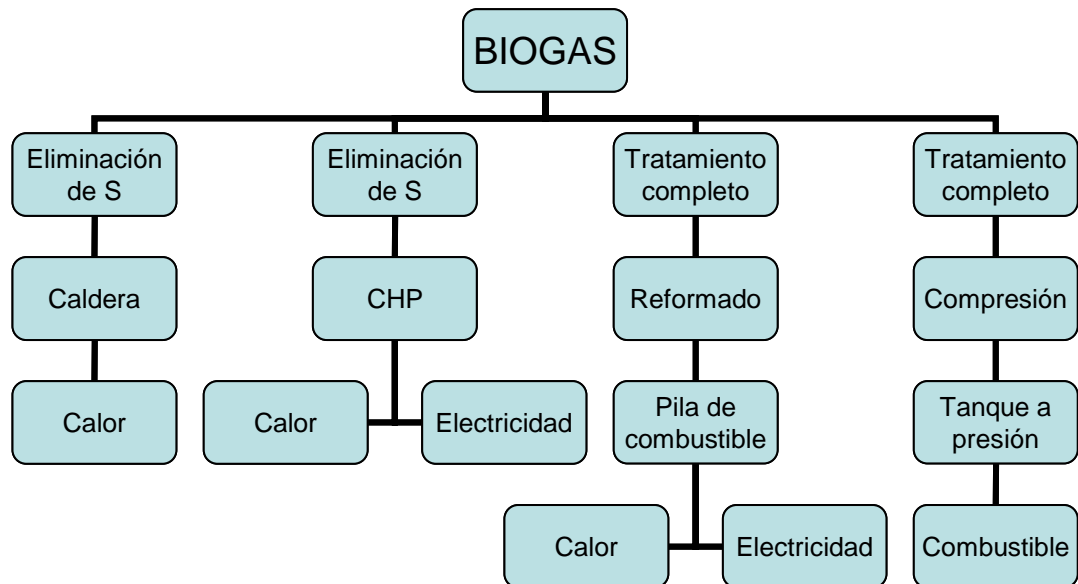


Figura 4. Usos básicos del Biogás

Estas utilizaciones se rigen por marcos normativos nacionales como el sistema de impuestos, ayudas, certificados de energía verde e incrementos en las tarifas para suministradores de electricidad, disponibilidad de redes de calor y gas.

Las posibles aplicaciones vienen detalladas en la Tabla 7.

Tabla 6. Grado de purificación necesario según aplicación final del biogás producido.

Aplicación	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	Trazas
Motor estacionario	<1000 ppm	No	No	Sí (ej. Siloxanos)
Microturbinas	<70.000 ppm	No	Sí	Sí (ej. Siloxanos)
Cogeneración	<1000 ppm	No	Evitar la condensación	Sí (ej. Siloxanos)
Motor vehículos	Sí	Sí	Sí	Sí
Pilas combustibles (SOFC)	<0,1 ppm	No, es diluyente	No	Sí (ej. Siloxanos)
Inyección red de gas	Sí	Sí	Sí	Sí



Las calderas convencionales de gas pueden ser ajustadas para funcionar con biogás, modificando el ratio aire/gas. Se recomienda reducir los valores de H₂S por debajo de 1000 ppm y mantener el punto de rocío a 150°C.

El biogás es el combustible ideal para aplicaciones de cogeneración (CHP). También pueden ser empleadas turbinas de gas (microturbinas, 25-100 kW; turbinas >100 kW) con bajas emisiones y eficiencias comparables a los motores y bajo mantenimiento, aunque la inversión es alta. Las aplicaciones de CHP son principalmente motores de combustión interna, tanto de inyección directa como duales. Los motores duales con biodiesel (>10%) son más económicos y muy utilizados en aplicaciones pequeñas de baja potencia.

Las pilas de combustible se consideran las plantas energéticas a pequeña escala del futuro. Para biogás son especialmente recomendables las aplicaciones de alta temperatura (>800°C) donde el CO₂ no inhibe el proceso electroquímico.

Los vehículos a gas pueden utilizar biogás como combustible, una vez tratado y alcanzada la calidad del gas natural. En 2005 había más de 5 millones de vehículos que funcionan con gas natural en el mundo, con más de 50 empresas fabricantes de alrededor de 250 modelos. El gas se almacena en un tanque a 200-250 bar de presión.

La inyección de biogás en la red de gas natural es posible, y ya hay varios países en la UE que han propuesto estándares para la inyección del biogás purificado, como por ejemplo, Suecia, Suiza, Alemania, y Francia, fijando límites al contenido en azufre, oxígeno, partículas y punto de rocío, entre otros. Los procesos de purificación de biogás deben adecuarse para que el biogás tratado se ajuste a estos estándares de calidad.

5 Costes

Resulta complejo realizar una valoración económica de los costes de purificación de biogás, ya que hay demasiados factores que influyen en los costes finales de la planta. Por una parte, todos los condicionantes de la calidad final del biogás, y por tanto de la composición y concentración de contaminantes, como pueden ser el origen de la biomasa, el tipo de digestión, los parámetros de operación y el diseño de la planta entre otros. Y por otra parte el uso final y los pretratamientos a los que se someta, también influyen en los costes.

La misma aplicación en distintas plantas puede tener costes muy dispares, de ahí que sea necesario evaluar y estudiar la ingeniería de cada planta, antes de la implantación de una tecnología u otra.



A modo orientativo y como aproximación de órdenes de magnitud, se ha elaborado una tabla en la que aparecen desglosados los costes de inversión y los de operación para distintos sistemas de purificación de Biogás. Los costos han sido considerados a partir de ofertas de proveedores reales de tecnología para una planta tipo en Austria y Alemania, donde los mercados están ya más maduros y las fluctuaciones en las ofertas están minimizadas.

Se han incluido costes para una misma tecnología por varios suministradores.

Tabla 7. Costes de limpieza de biogás de distintas tecnologías y varias fuentes.

Tecnología	Costes inversión	Costes operación	Total
Lavado	0,08	0,05	0,13
Lavado	0,10	0,06	0,17
Biofiltro percolador	0,004	0,001	0,005
Pellets óxido hierro	0,01	0,01	0,02
Secado a 4°C	0,002	0,001	0,003
Pellets óxido hierro	0,003	0,03	0,03
PSA	0,08	0,04	0,13

Costes en €/m³

La purificación de biogás con membranas está en fase de desarrollo tecnológico y aún en estudio, no hay experiencias industriales a gran escala por lo que no es posible evaluar sus costes. De la misma manera, el escalado industrial de la criogenia no es posible con la tecnología disponible. Una extrapolación de costes de inversión y de operación de las experiencias llevadas a cabo con estas tecnologías, no son reales y no podrían ser comparables con las actuales del mercado.

6 Conclusiones

- El biogás ha sido analizado identificando los compuestos mayoritarios así como los componentes minoritarios y elementos traza.
- Se han determinado los métodos de toma de muestra y de análisis instrumental, definiendo las condiciones de análisis por cromatografía de



gases. Se han utilizado compuestos patrón para establecer en el cromatograma tipo, los tiempos de retención y hacen los cálculos necesarios para el análisis cuantitativo y cualitativo de las muestras de biogás.

- Se han descrito los métodos de purificación para la eliminación de contaminantes en el biogás. Para cada impureza se han detallado las tecnologías disponibles, las ventajas e inconvenientes, incluyendo una evaluación orientativa de costes de inversión y operación de las tecnologías industriales.
- Los distintos usos del biogás requieren de grados de purificación diferentes. En función de la aplicación del biogás en su valorización energética será necesario alcanzar un grado de purificación determinado y por tanto aplicar la tecnología más apropiada para su uso seleccionado.

7 Bibliografía

1. Leonor Carrillo, Microbiología Agrícola Cap.5
2. J. Rudolph et al., Anal. Chim. Acta, 1996, 236, 197. (b) W. Wardencki, J. Chromatogr. A, 1998, 793, 1. Ver Anexo I.
3. Devai et al., Anal. Lett., 1994, 27, 2403. (b) B. Nguyen et al., J. Atmos. Chem., 1995, 22, 55. (c) Y. Lau, Environ. Monit. Assess., 1989, 13, 69. (d) C. Persson et al., Anal. Chem., 1994, 66, 983.
4. M. Schweigkofler et al., J. Hazard. Mat., 2001, 183. (b) M. Hangmann et al., SÖFW Journal 128, 2002, 3
5. EuObserv'Er. Le baromètre du biogaz. Systèmes solaires. L'Observateur des énergies renouvelables; 2002-2006
6. Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. Environment Agency August 2004. United Kingdom
7. Appels L, Baeyens J., Degréve J., Dervil R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress in Energy and Combustion Science 34 (2008) 755-781
8. C. Tricase, M. Lombardi, State of the art and prospects of Italian biogas production from animal sewage: Technical-economic considerations. Renewable Energy 34 (2009) 477-485
9. Biogas Upgrading and Utilization. IEA Bioenergy. Task 24. Energy from biological conversion of organic waste.