



# MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER

## SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y UPGRADING DE GASES DE ORIGEN RENOVABLE GENERADOS MEDIANTE GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA

Autor: Guillermo Jesús Rey Gutiérrez

Director: Raúl Robledo Cabezuela

Madrid

Agosto de 2025



Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título separación, purificación y upgrading de gases de origen renovable generados mediante gasificación supercrítica

en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el

curso académico 2024/25 es de mi autoría, original e inédito y

no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos.

El Proyecto no es plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido

tomada de otros documentos está debidamente referenciada.



Fdo.: Guillermo Jesús Rey Gutiérrez

Fecha: 17./ 08./ 2025

Autorizada la entrega del proyecto

EL DIRECTOR DEL PROYECTO

Fdo.: Raúl Robledo Cabezuela

Fecha: ...../ ...../ .....





# MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER

## SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y UPGRADING DE GASES DE ORIGEN RENOVABLE GENERADOS MEDIANTE GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA

Autor: Guillermo Jesús Rey Gutiérrez

Director: Raúl Robledo Cabezuela

Madrid

Agosto de 2025



# **Agradecimientos**

Quiero agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado a llegar hasta aquí en mis estudios y que me han permitido desarrollar este Trabajo de Fin de Máster, desde la misma universidad hasta aquellos que me han apoyado en este trabajo.



# **SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y UPGRADING DE GASES DE ORIGEN RENOVABLE GENERADOS MEDIANTE GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA**

**Autor: Rey Gutiérrez, Guillermo Jesús.**

Director: Robledo Cabezuela, Raúl.

Entidad Colaboradora: CADE Soluciones Ingeniería, S.L.

## **RESUMEN DEL PROYECTO**

El objetivo de este trabajo es seleccionar un proceso para obtener biometano a partir de gas de síntesis, producido mediante gasificación supercrítica, con la pureza necesaria para su suministro a la red de gas natural en España. La metodología utilizada para el estudio es una simulación en CHEMCAD para determinar las condiciones de operación adecuadas para purificar el gas de síntesis a partir de tres escenarios diferentes de temperatura y composición inicial de la corriente producida por SCWG. Las tecnologías seleccionadas utilizadas en la simulación corresponden a la destilación flash como proceso de separación líquido-gas, la absorción mediante aminas como proceso de separación de gases y la metanación como proceso de upgrading. Se concluyó que, en las condiciones de funcionamiento utilizadas en la simulación, es posible obtener las condiciones para la inyección de gas en la red de gas natural española.

**Palabras clave:** Gasificación supercrítica, Biometano, Upgrading, Biosyngas, Metanación, Simulación, CHEMCAD.

### **1. Introducción**

La producción de energía se encuentra en un proceso de transformación profunda que busca adaptarse a las necesidades energéticas en constante crecimiento. Esta transformación es impulsada por la investigación de tecnologías de producción de energía que tengan un impacto positivo o neutro sobre el medioambiente.

Entre las múltiples alternativas de generación de energías renovables, se decide apostar en este trabajo por la biomasa, materia orgánica, con el fin de obtener un producto energético versátil. El gas satisface este objetivo, debido a que puede provenir de biomasa y es capaz de ser almacenado, quemado para generación de electricidad o empleado como fuente de calor, industrial o residencial.

### **2. Definición del proyecto**

Para poder conseguir el objetivo de producir un gas por medio de la gasificación supercrítica se ha procedido a investigar a fondo sobre la misma tecnología debido a su estado actual de investigación a nivel mundial.

Este trabajo se compone de dos partes fundamentales, una investigación y una simulación, la cual verifica la selección tecnológica fruto de la investigación. Para poder alcanzar el objetivo de este trabajo se establecen los siguientes hitos de investigación:

- *Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de líquido-gas.*

Al ser el proceso de gasificación supercrítica empleado en materia que posee como mínimo un 60% de masa húmeda, se realiza una investigación sobre separación de líquido-gas de la corriente de agua que contiene el syngas.

- *Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de gases.*

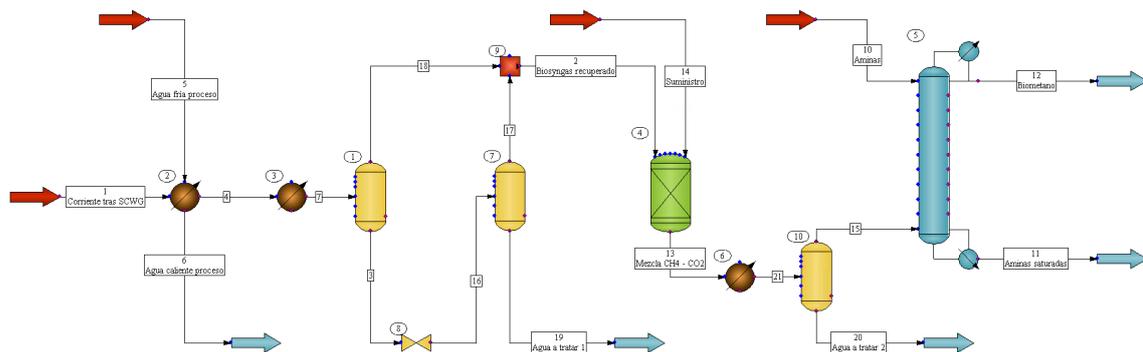
Una vez estudiados procesos de separación el exceso de líquido de la mezcla de gases se procede al estudio de tecnologías de separación de los gases de proceso, debido a que el gas que presenta mayor interés en este trabajo es el metano.

- *Evaluación de métodos de purificación y upgrading de gas para alcanzar requisitos de pureza de inyección en red de gas natural en España.*

Este último hito de estudio aparece dado que los procesos de separación de gases no tienen por qué obtener un gas con la calidad deseada, debido a esto se estudian procesos particulares y más intensivos para mejora, o upgrading, del gas.

### **3. Descripción del modelo desarrollado**

La definición anterior del proyecto culmina en una selección tecnológica, que permite plantear y estudiar, en un proceso de tres etapas, la capacidad de obtenerse biometano apto para la inyección en red. Para poder evaluar si la selección tecnológica anterior fue adecuada, se procede a la simulación de las operaciones seleccionadas en CHEMCAD. Esta simulación sigue el siguiente esquema de proceso, elaborado de forma propia en base a las tecnologías seleccionadas en CHEMCAD.



*Ilustración 1 – Esquema de elaboración propia en CHEMCAD del proceso de obtención de biometano*

Para este proceso se seleccionó para la separación líquido-gas, una destilación flash en dos etapas, la primera ópera a 250 bar y la segunda a 1 bar. Para la separación de gases se empleó absorción a 30 bar con uso de aminas. Como proceso de upgrading se decidió aumentar la cantidad de metano producido por un proceso de metanación a 30 bar y 400°C seguido de otra destilación flash, también a 30 bar.

Adicionalmente se incluyeron otros equipos como intercambiadores de calor, válvulas, mezcladores y corrientes de suministro adicionales que permiten simular en condiciones óptimas el proceso.

#### 4. Resultados

Tras simular varias corrientes de distintas composiciones, se obtuvieron como valores de eficiencias medias los siguientes resultados:

- 95% en el uso de destilación flash en dos etapas para separar el syngas producto de la gasificación supercrítica de la corriente de agua que lo contenía.
- 72% en el uso de un reactor de metanación para reducir la cantidad de dióxido de carbono y enriquecer de metano la mezcla de gases.
- 99% en el uso de una segunda operación de destilación flash para reducir la cantidad de agua formada en la metanación.
- 10% en el uso de absorción, empleando una solución de aminas, para la separación final del dióxido de carbono de la corriente de metano para alcanzar calidad de inyección en red.

#### 5. Conclusiones

Con los resultados de las simulaciones se evaluó en distintos escenarios si se alcanzaba la calidad de inyección en red del metano, en concreto se evaluó, al ser un metano de origen biológico, condiciones de biometano establecidas en el Boletín Oficial del Estado

(BOE), en lo que respecta a los % molares de las impurezas presentes (hidrogeno y dióxido de carbono), en el índice de Wobbe, la densidad relativa y en el poder calorífico superior.

Las simulaciones se realizaron de tal forma que se evaluó entre las últimas etapas la capacidad de inyección de red, alcanzándose en dos de tres escenarios las condiciones de inyección de red sin uso de absorción. Mientras que empleando el proceso de absorción como etapa final se alcanzaron en todos los escenarios planteados de simulación.

Se puede concluir respecto al uso de aminas en el proceso de absorción que puede ser necesario para producir biometano en la calidad deseada. Debido a estos análisis y resultados, se concluye que el proceso de selección de tecnologías la cual llevo al uso de destilación flash y de metanación en sus condiciones de simulación son aptas para el tratamiento de gas producto de gasificación supercrítica. Mientras que la necesidad de uso de una etapa de absorción para separación de gases puede ser evitada en función de la composición final del gas tras la metanación.

# SEPARATION, PURIFICATION, AND UPGRADING OF GASES FROM RENEWABLE SOURCES GENERATED BY SUPERCRITICAL WATER GASIFICATION

**Author: Rey Gutiérrez, Guillermo Jesús.**

Supervisor: Robledo Cabezuela, Raúl.

Collaborating Entity: CADE Soluciones Ingeniería, S.L.

## ABSTRACT

The objective of this study is to select a process for obtaining biomethane from syngas, produced by supercritical water gasification (SCWG), with the necessary purity to be supplied to the natural gas network in Spain. The methodology used in this study is a simulation in CHEMCAD to determine the proper operation conditions to purify the syngas from three different scenarios of temperature and initial composition of the stream produced by SCWG. The selected technologies used in the simulation correspond to flash distillation as the liquid-gas separation process, absorption using amines as the gas separation process and methanation as the upgrading process. It was concluded that under the operating conditions used in the simulation, it is possible to obtain the conditions for injection of gas into the Spanish natural gas network.

**Keywords:** Supercritical Water Gasification, SCWG, Biomethane, Upgrading, Bio-Syngas, Methanization, Simulation, CHEMCAD.

## 1. Introduction

Energy production is undergoing a profound transformation to adapt to ever-growing energy needs. This transformation is driven by research into energy production technologies that have a positive or neutral impact on the environment.

Among the many alternatives for generating renewable energy, this study focuses on the use of biomass, organic matter, to obtain a versatile energy product. Gas meets this objective because it can be stored, burned to generate electricity, or used as a source of heat for industrial or residential purposes.

## 2. Project definition

To achieve the objective of producing gas through supercritical gasification, in-depth research has been conducted on this technology due to its current state of research worldwide.

This work consists of two fundamental parts: research and simulation, which verifies a technological selection resulting from the research. In order to meet the main objective of this work, the following sub-objectives are established:

- *Evaluation and study of different liquid-gas separation technologies.*

As the supercritical gasification process is used on material with a minimum of 60% wet mass, research is carried out on liquid-gas separation of all the excess water from the gas mixture.

- *Evaluation and study of different gas separation technologies.*

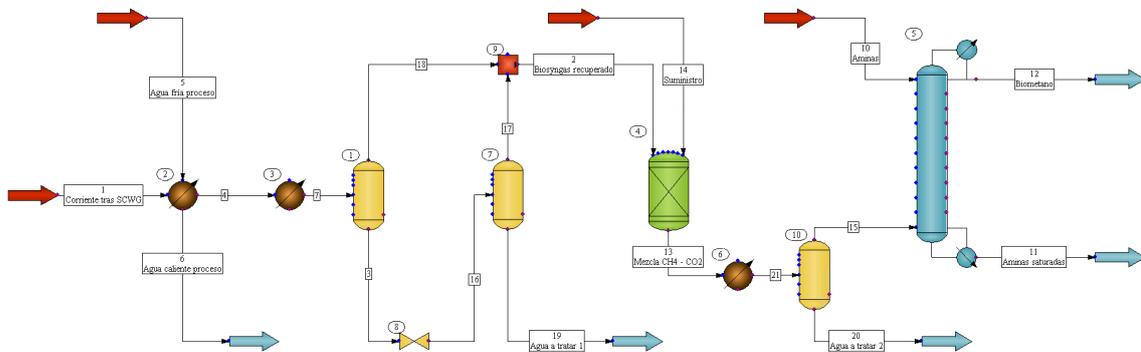
Once the separation processes have been studied, the excess liquid from the gas mixture is used to study process gas separation technologies, since the gas of greatest interest in this work is methane.

- *Evaluation of gas purification and upgrading methods to meet the purity requirements for injection into the natural gas network in Spain.*

This last research has been carried out because gas separation processes do not necessarily produce gas of the desired quality. For this reason, specific, more intensive processes are being studied to improve, or upgrade, gas.

### 3. Description of the model developed

The above definition of the project culminates in a selection of technologies that allow us to propose and study, in a three-stage process, whether it is possible to obtain biomethane suitable for injection into the network, this biomethane coming from a supercritical gasification process. In order to evaluate whether the above technology selection was appropriate, the selected processes are simulated in CHEMCAD. This simulation follows the process diagram below.



*Ilustración 2 - Diagram of the process for obtaining biomethane in CHEMCAD based on technological selection*

For this process, flash distillation operating at 250 bar was selected for liquid-gas separation, absorption at 30 bar was used for gas separation, and as an upgrading process, it was decided to increase the amount of methane produced by a methanation process at 30 bar and 400°C. Additionally, other equipment such as heat exchangers, valves, and additional supply streams was included to simulate the process under optimal conditions.

### 4. Results

After simulating several streams of different compositions, the following average efficiencies were obtained:

- 95% using two-stage flash distillation to separate the syngas produced by supercritical gasification from the water stream containing it.
- 72% using a methanation reactor to reduce the amount of carbon dioxide and enrich the gas mixture with methane.
- 99% using a second stage of flash distillation to reduce the amount of water formed in the methanation.
- 10% using absorption, employing an amine solution, for the final separation of carbon dioxide from the methane stream to achieve grid injection quality.

## **5. Conclusions**

The results of the simulations were used to evaluate whether the quality of methane injection into the network was achieved in different scenarios. Specifically, as it was methane of biological origin, the biomethane conditions established in the Spanish Official Bulletin, BOE (Boletín Oficial del Estado), were evaluated in terms of the molar percentages of impurities present (hydrogen and carbon dioxide), the Wobbe index, relative density, and higher calorific value.

The simulations were carried out in such a way that the grid injection capacity was evaluated in the final stages, with grid injection conditions being achieved in two of the three scenarios without the use of absorption. However, when the absorption process was used as the final stage, grid injection conditions were achieved in all of the simulation scenarios.

It can be concluded that the use of amines in the absorption process may be necessary to produce biomethane of the desired quality. Based on these analyses and results, it is concluded that the technology selection process, which led to the use of flash distillation and methanation in the simulation conditions, is suitable for the treatment of gas produced by supercritical gasification. Meanwhile, the need to use an absorption stage for gas separation can be avoided depending on the final composition of the gas after methanation.

## *Índice de la memoria*

<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>7</b>
1.1 Enfoque y estructura trabajo .....	10
1.2 Objetivos .....	11
1.3 Motivación para el desarrollo de este trabajo .....	12
1.4 Alineación con los Objetivos de Desarrollo Sostenibles (ODS).....	13
<b>Capítulo 2. Descripción de las tecnologías .....</b>	<b>16</b>
2.1 Tecnologías actuales de generación de gas de origen biológico.....	16
2.1.1 Ruta biológica de producción de gas .....	17
2.1.2 Ruta termoquímica de producción de gas.....	19
2.2 Gasificación supercrítica .....	21
2.3 Ventajas de la gasificación supercrítica .....	27
2.4 Tipos de gasificación supercrítica .....	27
2.4.1 Gasificación supercrítica catalítica .....	28
2.4.2 Gasificación supercrítica a alta temperatura .....	29
2.5 Condiciones de operación de la gasificación supercrítica.....	30
2.5.1 Efectos de la temperatura .....	30
2.5.2 Efectos de la presión .....	31
2.5.3 Efecto del tiempo de residencia .....	32
2.5.4 Efectos de la concentración de la materia a gasificar.....	33
2.6 Técnicas de separación líquido-gas empleadas en corrientes supercríticas .....	35
2.7 Instalación planta piloto CADE .....	36
2.7.1 Módulos de operación.....	36
<b>Capítulo 3. Estado de las tecnologías .....</b>	<b>39</b>
3.1 Técnicas de separación líquido-gas.....	39
3.1.1 Separación líquido-gas por destilación .....	40
3.1.2 Separación líquido-gas por desorción .....	42
3.1.3 Separación líquido-gas por membranas .....	44
3.1.4 Comparativa de tecnologías de separación líquido-gas.....	46
3.2 Técnicas de separación de gases .....	47
3.2.1 Separación de gases por absorción .....	47

3.2.2 Separación de gases por adsorción .....	50
3.2.3 Separación de gases por membranas.....	51
3.2.4 Comparativa de tecnologías de separación de gases .....	51
3.3 Técnicas de upgrading.....	52
3.3.1 Destilado criogénico .....	53
3.3.2 Metanación para producción de metano .....	54
3.3.3 Comparativa de tecnologías de upgrading.....	56
<b>Capítulo 4. Estudio de obtención de biometano .....</b>	<b>57</b>
4.1 Estudio de simulación de tecnologías de separación de biosyngas.....	57
4.1.1 Programa de simulación CHEMCAD 8.....	58
4.1.2 Modelo termodinámico empleado en simulación.....	58
4.1.3 Diagrama de flujo empleado en simulación .....	59
4.1.4 Condiciones de simulación.....	61
<b>Capítulo 5. Valoración Económica.....</b>	<b>68</b>
5.1 Indicadores económicos y ecuaciones empleadas.....	68
5.2 Valores empleados en estimación .....	69
<b>Capítulo 6. Análisis de resultados .....</b>	<b>72</b>
6.1 Resultados y análisis de simulación en CHEMCAD .....	72
6.1.1 Resultados y análisis de simulación comparativo entre etapas finales .....	76
6.2 Análisis del biometano resultante tras simulación .....	78
6.3 Análisis valoración económica una instalación de producción de biometano a nivel industrial .....	81
<b>Capítulo 7. Conclusiones y trabajos futuros.....</b>	<b>83</b>
<b>Capítulo 8. Bibliografía.....</b>	<b>87</b>

## Índice de figuras

Figura 1. Variación de disponibilidad de energía solar en el mundo [1].....	7
Figura 2: Cobertura de la demanda de energía eléctrica 2024. Red Eléctrica Española [2] .	8
Figura 3: Infraestructuras de gas natural en España 2015-2016. Enagás [4].	10
Figura 4: Posibles usos de gas obtenido de SCWG [14] .....	22
Figura 5: Diagrama simplificado de gasificación supercrítica [14] .....	23
Figura 6. Configuración simplificada de instalación del proyecto VERENA [17].....	24
Figura 7: Efectos de variación de temperatura de reacción a 400°C, 500°C y 600°C en producción de gases en gasificación supercrítica [20] .....	31
Figura 8: Variación de producción y composición del syngas en función del tiempo de residencia en el reactor [27].....	33
Figura 9: Variación de concentración de materia seca y su efecto en la formación de los gases de proceso [28] .....	34
Figura 10: Diagrama de separación de fases líquida y gas en destilación flash [39] .....	41
Figura 11: Diagrama ternario ( $CH_4 - H_2O - CO_2$ ) a presión constante con variación de temperatura (573,15 a 298,15°K) [44].....	42
Figura 12: Torre de separación de agua por desorción, usando como agente separador aire [47].....	43
Figura 13: Diagrama constructivo de un contactor de membranas [52].....	44
Figura 14: Torre de absorción con uso de agua como absorbente para limpieza de gases [56] .....	48
Figura 15: Efectos de la variación de presión y temperatura en metanación [70].....	55
Figura 16: Diagrama de proceso de elaboración propia en CHEMCAD para obtención de biometano .....	60

## *Índice de tablas*

Tabla 1: Composición teórica de especies químicas del gas de síntesis del proceso de gasificación supercrítica [14].....	28
Tabla 2: Resumen de eficiencia de separación líquido-gas de tecnologías estudiadas .....	46
Tabla 3: concentraciones a simular de corriente tras reacción .....	63
Tabla 4: Composición másica de mezcla de aminas empleada en proceso de absorción ...	66
Tabla 5: Valores tomados para la valoración económica .....	70
Tabla 6: Eficiencias de primeros procesos simulados en CHEMCAD .....	73
Tabla 7: Composición del caudal tras proceso de gasificación supercrítica .....	73
Tabla 8: Resultados de composición del caudal de biosyngas tras simulación de destilación flash a 25°C.....	74
Tabla 9: Resultados de composición másica de biosyngas tras simulación de destilación flash a 25°C .....	74
Tabla 10: Resultados de composición del caudal de biosyngas tras simulación del proceso de metanación.....	75
Tabla 11: Resultados de composición del caudal de tras proceso de destilación flash 2 a 20°C .....	77
Tabla 12: Resultados de composición del caudal de tras proceso de destilación flash 2 a 5°C .....	77
Tabla 13: Resultados de composición del caudal de biometano tras simulación de absorción .....	78
Tabla 14: Propiedades del biogás para inyección de biometano en red de gas natural en España [78].....	79
Tabla 15: Propiedades del biometano tras simulaciones del proceso de destilación flash 2 a 20°C .....	80
Tabla 16: Propiedades del biometano tras simulaciones del proceso de absorción .....	80
Tabla 17: Resultados de estudio de viabilidad económica tras 25 años mínimos de producción .....	81

## *Nomenclatura y acrónimos*

AMP – Aminometilpropanol.

BOE – Boletín Oficial del Estado.

CADE - CADE Soluciones de Ingeniería, S.L.

$CH_4$  – Metano.

$CO$  – Monóxido de Carbono.

$CO_2$  – Dióxido de Carbono.

EDAR – Estación Depuradora de Aguas Residuales

$H_2$  – Hidrógeno.

$H_2O$  – Agua.

INV – Inversión inicial del proyecto.

KIT – Karlsruhe Institute of Technology.

LCOG – Levelized Cost of Gas, en castellano: Coste normalizado del gas

$N$  – Duración de operación de instalación industrial.

$N_2$  – Nitrógeno.

ODS – Objetivos de Desarrollo Sostenible.

$OM_0$  – Valor del coste de operación y de mantenimiento.

ONU – Organización de las Naciones Unidas.

$O_2$  – Oxígeno.

PR – Periodo de retorno.

SCWG – Supercritical Water Gasification, en castellano: Gasificación en Agua Supercrítica o Gasificación Supercrítica.

Syngas – Gas de síntesis.

VAN – Valor Actual Neto.

VERENA – Versuchsanlage zur Erzeugung von Energie aus Nachwachsenden Rohstoffen, en castellano: Instalación experimental para el aprovechamiento energético de materia agrícola.

$V_0$  – Valor actual del producto.

## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

La producción de energía se encuentra en un proceso de transformación profunda que busca mitigar y adaptarse a los efectos del cambio climático a nivel mundial. Esta transformación es impulsada por la investigación de tecnologías de producción de energía que tengan un impacto positivo o neutro sobre el medioambiente, y que permita satisfacer las necesidades energéticas existentes de parte de las diversas actividades de la población.

Dentro de las alternativas tecnológicas que tienen el impacto neutro o positivo sobre el medioambiente destacan las energías renovables, aquellas energías cuyo origen se considera inagotable a los efectos prácticos y cuyo impacto negativo sobre el medioambiente es bajo. Entre las alternativas tecnológicas que existen para generación de energía renovables existen múltiples soluciones, cada una basada en distintos recursos o como se expone en la Figura 1 respecto a la energía solar, con distinta disponibilidad natural a nivel mundial.

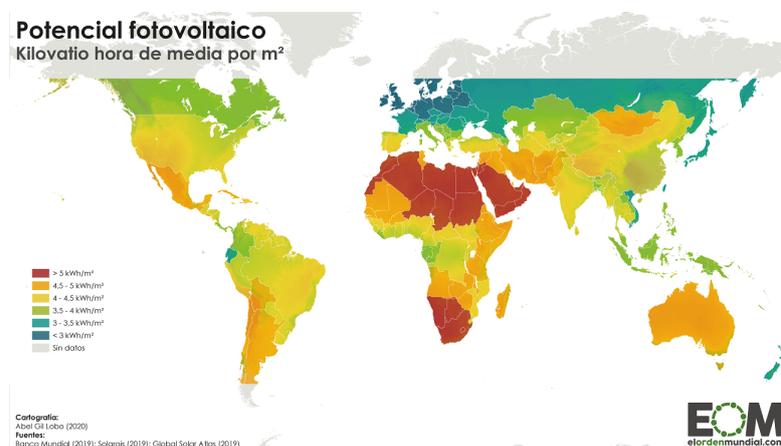


Figura 1. Variación de disponibilidad de energía solar en el mundo [1]

Algunas de las fuentes de energía renovables más comunes y con mayor grado de desarrollo, que forman parte de la combinación energética de múltiples naciones, incluyen:

- Energía hidráulica: la conversión de energía potencial del agua, aprovechando una diferencia de alturas, en energía eléctrica mediante el uso de una turbina.

- Energía eólica: la conversión de energía cinética del viento en energía eléctrica mediante el uso de un aerogenerador, con eficiencia limitada por la ley de Betz.
- Energía solar fotovoltaica: la conversión directa de la radiación incidente sobre un panel fotovoltaico en energía eléctrica.

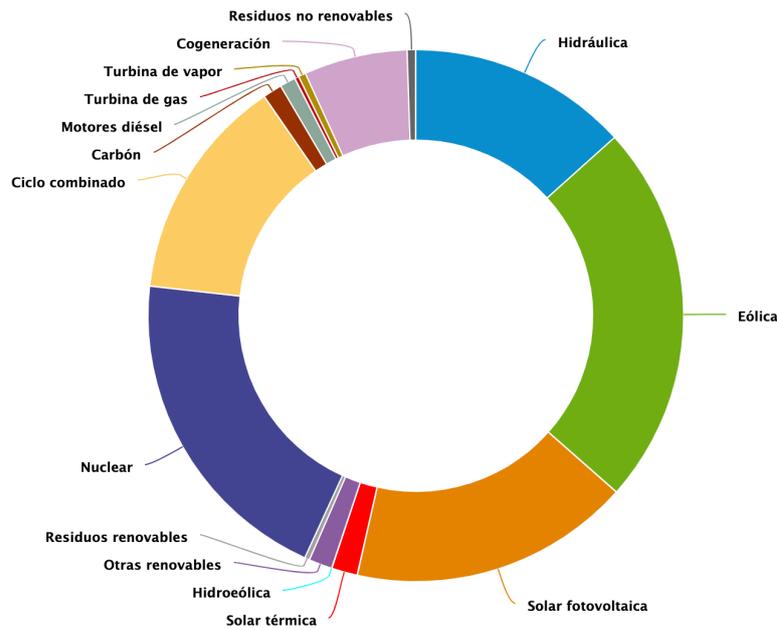


Figura 2: Cobertura de la demanda de energía eléctrica 2024. Red Eléctrica Española [2]

En concreto en España en el año 2024 un 53.2% de la energía utilizada para satisfacer la demanda provenía de estas tres tecnologías (con un 13.3% proveniente de hidráulica, 23.2% de eólica y un 17% de solar fotovoltaica); como se muestra en la Figura 2 extraída del informe de evolución de la demanda de 2024 de Red Eléctrica Española [2].

Un elemento en común que poseen las tecnologías renovables citadas anteriormente es la conversión de recurso renovable (viento y radiación solar) en energía eléctrica, las cuales requieren de procesos adicionales de conversión en caso de desear su almacenamiento. Además, estas tecnologías renovables se enfocan exclusivamente en la producción de energía eléctrica, limitando su utilidad en otras aplicaciones para la población o para las industrias como es el caso de energía térmica. Como también se puede apreciar en la Figura 2, la demanda eléctrica de energías basadas en fuentes térmicas o que incluyan combustión para la liberación de energía abarca un 23.2% [2], se consideran incluidas en

este porcentaje la cogeneración, el uso de turbinas de gas, así como también de turbinas de vapor.

No todas las necesidades energéticas se pueden cubrir con el uso de electricidad, la energía térmica, aunque para la población se manifieste en forma de calefacción o uso residencial, es un elemento imprescindible para la realización de actividades industriales como por ejemplo las actividades siderúrgicas a altas temperaturas o actividades que requieran de temperaturas constantes de procesos, como las actividades agroalimentarias entre 100 – 200°C. Una de las principales fuentes de energía térmica a nivel mundial es el gas, el cual tras someterse a combustión libera su energía almacenada en forma de calor cuando es requerido en centrales de ciclo combinado, en turbinas de gas o en calderas particulares para ofrecer calefacción a la población; además de ser capaz de almacenarse fácilmente.

El gas natural como recurso en España en 2024 fue suministrado principalmente por Argelia en un 38.6%, Rusia en un 21.3%, Estados Unidos 16.8% y Nigeria 7.2%, en forma de gas natural licuado (GNL) [3], el cual requiere de extensos procesos de almacenamiento para su transporte marítimo. En sí el gas natural ha disminuido su demanda total en un 4.2% en España en el año 2024, esto se debe a la cobertura de la demanda eléctrica de parte de otras fuentes de energía, mientras que en el ámbito industrial ha experimentado un aumento en su demanda de un 3.2% [3]. Adicionalmente la cantidad de gas natural licuado proveniente de importación se han visto alterada por la producción a nivel nacional de biogás, siendo el mismo un gas producido con materia orgánica que, por lo general, ha perdido previamente su valor y posee orígenes renovables, que por cambios legislativos recientes se ha permitido su uso comercial.

Debido a la demanda que existe de recursos térmicos o combustibles que se pueden apreciar en la Figura 2, así como en el aumento de su demanda en actividades industriales como recalca la Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia (CNMC) [3], podemos ver que existe todavía un mercado potencial para el uso de gas en España.

En este contexto, la distribución eficiente del gas natural y biogás producido en el territorio nacional requiere de una infraestructura adecuada. En España, el sistema de transporte de gas se basa en una red de gasoductos en continua ampliación, que integra estaciones de compresión junto con conexiones internacionales. Esta infraestructura permite la interconexión de todas las comunidades autónomas del territorio peninsular, así como parte de las Islas Baleares [4]. La Figura 3 muestra un mapa de la red nacional de transporte de gas en España actualizado en 2016 [4].



Figura 3: Infraestructuras de gas natural en España 2015-2016. Enagás [4].

Dado que existe una red en España consolidada de transporte de gas y que este recurso ofrece una alta versatilidad energética, este trabajo propone estudiar la viabilidad de inyectar biometano en dicha red. Además, los recientes cambios legislativos en torno a la producción del biogás refuerzan el interés de esta línea de investigación, junto con las diversas tecnologías en estudio y desarrollo para su producción.

## 1.1 ENFOQUE Y ESTRUCTURA TRABAJO

Este Trabajo de Fin de Máster (TFM) se realiza durante el periodo de prácticas de marzo a agosto de 2025, en la empresa de ingeniería y consultoría CADE Soluciones de Ingeniería, S.L. (en adelante CADE), la cual trabaja en la investigación y desarrollo de la

tecnología de gasificación supercrítica en España como una vía innovadora para la producción de biosyngas de origen renovable a partir de residuos orgánicos y su valorización. Se exponen las siguientes descripciones de los capítulos restantes de este trabajo de fin de máster:

Capítulo 2, descripción de tecnologías de producción de biogás, descripción y estudio del proceso de gasificación supercrítica con el objetivo final de generación de biosyngas.

Capítulo 3, descripción del estado de las tecnologías de separación líquido-gas, descripción del estado de las tecnologías de separación y purificación del gas; análisis de eficiencia de tecnologías de ambos procesos con el objetivo de obtención de biometano.

Capítulo 4, estudio del biogás producido por el proceso de gasificación supercrítica, mediante simulación de las tecnologías seleccionadas de tratamiento del biosyngas.

Capítulo 5, valoración económica del valor de producción de biogás como base del valor del biometano.

Capítulo 6, análisis de resultados de la simulación empleada para validar la selección tecnológica de tratamiento de biosyngas producto de gasificación supercrítica. Evaluación de condiciones de inyección en red de gas natural en España. Revisión de resultados de valoración económica.

Capítulo 7, conclusiones y trabajos futuros tras la realización del estudio de obtención de biometano tras el proceso de separación, purificación y upgrading.

## **1.2 OBJETIVOS**

La finalidad de este trabajo fin de máster es:

*“Estudiar el proceso de separación, purificación y upgrading de gases de origen renovable, generados a partir del proceso de gasificación supercrítica, para obtener biogás de calidad suficiente para la inyección en red de gas natural en España”*

Este trabajo se compone de dos partes fundamentales, una investigación y una simulación, la cual verifica la selección tecnológica fruto de la investigación. Para poder alcanzar el objetivo de este trabajo se establecen los siguientes hitos de investigación:

- *Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de líquido-gas.*

Al ser el proceso de gasificación supercrítica empleado en materia que posee como mínimo un 60% de masa húmeda, se realiza una investigación sobre separación líquido-gas de la corriente de agua que contiene el syngas.

- *Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de gases.*

Una vez estudiados procesos de separación el exceso de líquido de la mezcla de gases se procede al estudio de tecnologías de separación de los gases de proceso, debido a que el gas que presenta mayor interés en este trabajo es el metano.

- *Evaluación de métodos de purificación y upgrading de gas para alcanzar requisitos de pureza de inyección en red de gas natural en España.*

Este último hito de estudio aparece dado que los procesos de separación de gases no tienen por qué obtener un gas con la calidad deseada, debido a esto se estudian procesos particulares y más intensivos para mejora, o upgrading, del gas.

### ***1.3 MOTIVACIÓN PARA EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO***

La realización de este trabajo cuenta con múltiples motivaciones para el desarrollo y estudio de la gasificación supercrítica como forma de valorización de residuos orgánicos con un alto contenido en humedad (entre el 60 - 90% de agua en masa), con motivaciones compartidas por distintos actores, como CADE y la comunidad científica. Desde puntos de vista económicos, científicos y ambientales, en concreto se plantean las siguientes motivaciones:

- Desarrollo de tecnologías que combatan los efectos negativos del cambio climático por el uso continuo de energía proveniente de recursos fósiles.
- Impulsar una economía e industria más circular de tal forma que la materia prima de una industria como lo es la generación de energía sea el residuo generado de otra industria. Para la gasificación supercrítica la materia prima serían residuos de múltiples fuentes biológicas, y el producto principal obtenido es biogás.
- Ofrecer la valorización de residuos con alto nivel de humedad (más de un 60% de agua en masa), sin un coste energético alto, mediante el uso de un tratamiento adecuado.
- Oportunidad estratégica para España y Europa en el ámbito de generación de energía a nivel industrial de forma sostenible, considerando su escasa implementación tanto en Europa como en el resto del mundo por ser una tecnología aún en fase de investigación y desarrollo.
- España posee la posibilidad de diversificar las fuentes de biogás que se encuentran actualmente en su territorio y reducir su dependencia en importaciones de gas tanto de países de la Unión Europea como de países fuera de la misma.
- CADE tiene la motivación de obtener avances en la operación y técnica de gasificación supercrítica de este proyecto, que refuercen su posición tecnológica e investigadora. Adicionalmente se investiga la posibilidad de entrada al mercado de venta de recursos energéticos derivados de materia orgánica.

## ***1.4 ALINEACIÓN CON LOS OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLES (ODS)***

La Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI) de la Universidad Pontificia de Comillas, tiene como objetivo que todos los TFM deban estar alineados con los ODS., los cuales son una serie de objetivos interconectados que buscan fomentar la economía global junto con mitigar los efectos adversos del calentamiento global [5]. Dicho esto, en particular este trabajo se alinea con los siguientes seis objetivos de la Organización de Naciones Unidas (ONU) de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible:

- Objetivo de Desarrollo Sostenible 6, Agua limpia y saneamiento [5]: En este objetivo se busca de garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos, en este marco entra el proceso de gasificación supercrítica puesto que aparte de los productos principales que se obtienen (hidrógeno, dióxido de carbono y del metano), se obtiene también como producto un agua reutilizable con calidad industrial. Esta agua es la que se encuentra inherente en la composición de la biomasa o residuo a valorizar.
- Objetivo de desarrollo sostenible 7, Energía asequible y no contaminante [5]: en este objetivo al depender de una fuente de energía renovable, como la materia orgánica que puede estar derivada de cualquier tipo de actividad agrícola, generación de biogás con residuo de digestato o por incluso desechos urbanos orgánicos en casi todo el mundo, no estamos dañando el medioambiente introduciendo sustancias de forma excesiva y dañina en él, como pueden hacerlo las energías fósiles, por lo que se genera energía en forma de metano que puede ser inyectado en red de gas local o quemado para producir calor o electricidad, así como hidrógeno que se considera una forma de almacenamiento de la misma.
- Objetivo de desarrollo sostenible 8, Trabajo decente, y crecimiento económico [5]: en cuanto a este objetivo nos enfocamos en el desarrollo e innovación de tecnologías, que, sin degradar al medio ambiente, puedan mejorar a la economía, como lo es en este caso en el sector energético y en generación de empleos.
- Objetivo de desarrollo sostenible 9, Industria, innovación e infraestructura [5]: siguiendo con el hincapié de que fomentamos la innovación, sostenibilidad y la resiliencia en la construcción, este objetivo se alinea con la idea de desarrollo de la industrialización inclusiva y sostenible además de enriquecer y mejorar la tecnología industrial.
- Objetivo de desarrollo sostenible 12, Producción y consumo responsable [5]: Al producir energía por medios sostenibles, la cual va a ser suministrada a ciudades y comunidades, estamos contribuyendo de forma directa y en línea con este objetivo.
- Objetivo de desarrollo sostenible 13, Acción por el clima [5]: Al adoptarse la tecnología basada en el reciclaje de residuo (ya sean urbanos, industriales, agrícolas,

o incluso digestato proveniente de digestión anaerobia o residuos orgánicos de hogares) por medio de mecanismos no contaminantes, de forma continua dado que estamos sentando las bases de una economía neutra en emisiones, y estamos creando una acción positiva por el medio ambiente.

## **Capítulo 2. DESCRIPCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS**

Existen diversas tecnologías de producción de gas. Por ello, en el presente capítulo se expone el estado actual de las principales tecnologías utilizadas a nivel industrial para producción de gas partiendo de biomasa, junto con una descripción exhaustiva sobre la gasificación supercrítica.

### ***2.1 TECNOLOGÍAS ACTUALES DE GENERACIÓN DE GAS DE ORIGEN BIOLÓGICO***

Tal como se indicó previamente en la Introducción, el biogás es un recurso energético renovable que puede almacenarse y transportarse a través de infraestructuras preexistentes, con múltiples alternativas tecnológicas para su generación. Podemos dar como definición de biogás la siguiente:

*El biogás es un recurso energético que se obtiene a partir de la conversión de biomasa en gases y cuya composición mayoritaria es el metano ( $CH_4$ ), el cual, tras procesos de upgrading, es químicamente indistinguible del metano empleado en redes de gas natural. Tras su conversión en biogás, la biomasa adquiere un valor añadido, ya que en su estado original carece de valor energético o comercial.*

Como se incluye en esta definición, el biogás proviene de biomasa, materia orgánica que recientemente se encontraba con vida [6]. La biomasa puede provenir de diversas fuentes, ya sea de actividades urbanas en forma de fango de depuradora o de residuos, como también de residuos agrícolas, forestales e incluso de procesos industriales [6-8]. Existen dos rutas que permiten la valorización de biomasa en función del tipo de proceso empleado: la ruta biológica y la ruta termoquímica.

Independientemente de la ruta seguida, el gas producido contiene principalmente metano ( $CH_4$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ), aunque su composición puede variar según el

proceso seguido o en función de la composición inicial de la biomasa. Entre las impurezas que pueden formar parte de la mezcla de gas producido, está el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), el monóxido de carbono ( $CO$ ) en la conversión por la ruta termoquímica, e incluso vapor de agua ( $H_2O$ ) en cualquiera de las rutas seguidas.

Cuando la mezcla gaseosa resultante de un proceso de producción de gas contiene además de  $CH_4$  y  $CO_2$ , concentraciones altas de hidrógeno ( $H_2$ ) y un residuo de  $CO$ , se denomina gas de síntesis (syngas). Al igual que el gas puede conocerse como biosyngas en caso de provenir de un origen biológico. El syngas puede emplearse como vector energético en procesos industriales para la obtención de combustibles líquidos o productos químicos. En caso de desear la inyección del syngas en redes de gas natural, este requiere de procesos de upgrading que permitan alcanzar las concentraciones de gases estipuladas.

Por lo general, además de la composición con altas cantidades de otros gases diferentes al  $CH_4$ , se hace la distinción de emplear el termino syngas o biosyngas cuando este se produce por medio de procesos termoquímicos, mientras que por lo general el biogás es el producto de procesos biológicos.

A continuación, se definen las rutas de producción de gas junto con sus principales procesos asociados.

### ***2.1.1 RUTA BIOLÓGICA DE PRODUCCIÓN DE GAS***

La ruta biológica, agrupa los procesos que emplean microorganismos capaces de descomponer la biomasa en  $CH_4$  y  $CO_2$ . Dado que el proceso involucra organismos vivos, deben de mantenerse condiciones de operación que aseguren su supervivencia durante la producción de biogás. Entre los procesos que forman parte de esta ruta de producción de biogás se incluyen los procesos fermentativos, en concreto la digestión anaerobia que se describe a continuación.

### ***2.1.1.1 Digestión anaerobia***

La digestión anaerobia es el proceso de producción de biogás, mediante el uso de microorganismos capaces de digerir la biomasa en ausencia de oxígeno ( $O_2$ ). El proceso se divide en cuatro etapas consecutivas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En cada etapa actúan distintas bacterias con la finalidad de producir el sustrato de la siguiente etapa a partir del sustrato anterior [9].

La hidrólisis es la etapa más lenta y fundamental del proceso, mediante enzimas, la biomasa se convierte en compuestos monoméricos más sencillos [9]. En la segunda etapa, acidogénesis, intervienen bacterias que convierten los compuestos monoméricos producidos en la hidrólisis en alcoholes y  $CO_2$  [9]. En la siguiente etapa, acetogénesis, se genera ácido acético,  $CO_2$  e  $H_2$  a partir de los alcoholes formados en la etapa anterior [9]. Finalmente, en la etapa de metanogénesis, el ácido acético es degradado por las bacterias finales y se producen  $CH_4$  y  $CO_2$ , junto con un residuo de  $H_2O$  en forma de vapor y ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) [9].

Este proceso completo genera dos tipos de productos, un producto gaseoso y un producto acuoso. El producto gaseoso contiene entre un 50% y 75% de  $CH_4$  y en el caso del  $CO_2$  entre un 25% y 45% [9]. Mientras que el producto acuoso generado es rico en nutrientes, nitrógeno, fósforo y potasio [9]. La eficiencia global depende del equilibrio entre etapas, el tipo de biomasa empleada y las condiciones de operación.

En el estado actual de la digestión anaerobia, se considera una tecnología relativamente madura debido a su extenso uso en distintas estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) [10]. Algunos ejemplos de estaciones depuradoras que se encuentran en España, en concreto en la Comunidad de Madrid gestionadas por el Canal Isabel II, en las cuales se emplea este proceso serían la EDAR de Sur (EDAR más grande de España), EDAR de Valdebebas, EDAR La China, EDAR Las Rejas y la EDAR Torrejón de Ardoz, entre muchas otras [10].

Adicionalmente, entre los campos de estudio de la digestión anaerobia se encuentran estudios de codigestión en los que se busca complementar las propiedades de distintos sustratos y favorecer la metanación final de la biomasa.

### **2.1.2 RUTA TERMOQUÍMICA DE PRODUCCIÓN DE GAS**

La ruta termoquímica agrupa procesos de producción de gas donde se emplea energía térmica para descomponer las moléculas orgánicas, en procesos más rápidos que los biológicos. Al igual que los procesos biológicos también se produce  $CH_4$  y  $CO_2$ , pero la mezcla gaseosa principal producida en ellos es el syngas. Adicional a los productos gaseosos producidos, se generan productos sólidos debidos a la presencia de compuestos no combustibles o inertes. Entre los procesos que forman parte de esta ruta de producción de biogás se incluyen la pirólisis y la gasificación.

#### **2.1.2.1 Pirólisis**

La pirólisis es el proceso termoquímico de valorización de biomasa en ausencia de  $O_2$ , o en su defecto con un suministro limitado de  $O_2$  contenido en la propia biomasa, a alta temperatura, por lo general entre 300 y 800°C [11, 12]. El proceso se divide en etapas consecutivas, siendo en este caso las etapas de precalentamiento, descomposición y enfriamiento [11].

En la primera etapa, precalentamiento, la biomasa es calentada hasta alcanzar la temperatura de reacción, a medida que aumenta la temperatura, comienza la conversión de biomasa en compuestos orgánicos volátiles [11]. En la siguiente etapa, descomposición, los productos orgánicos volátiles generados se separan en diferentes fracciones dependiendo de su estado químico, así como de sus propiedades [11]. Finalmente, en la etapa de enfriamiento, los productos de la etapa de descomposición son enfriados para su procesamiento y recuperación [11].

En este proceso, tal como se indica en la etapa de descomposición, se producen diferentes productos en distintos estados, entre los productos gaseosos se encuentran el  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  y compuestos volátiles procedentes de la conversión de la biomasa o existentes

previamente en la biomasa [12]. Este gas es de composición similar al gas de síntesis producido por gasificación, con la diferencia de poseer mayor cantidad de alquitranes y ceras debido a la operación del proceso a menor temperatura [12].

En cuanto a los residuos líquidos, estos se componen de hidrocarburos con cadenas largas como alquitranes, aceites, fenoles o ceras debido a su condensación a temperatura ambiente [12]. Por último, los residuos sólidos del proceso son aquellos componentes de la biomasa inicial que no se ven afectados por el proceso, como en el caso de componentes metálicos, o que poseen un alto contenido molecular de carbón (como el char) lo que los hace inertes al proceso [12].

### **2.1.2.2 Gasificación**

La gasificación es el proceso termoquímico de conversión de biomasa por oxidación parcial de la materia. Esta oxidación parcial es producto de emplear cantidades inferiores de  $O_2$  de las requeridas para oxidación completa acorde a la formulación estequiométrica [12]. Por lo general, la temperatura de operación de la gasificación es mayor de  $750^\circ\text{C}$  [12].

Existen diversos tipos de gasificación dependiendo del tipo de medio aportador de  $O_2$ , como puede ser el aire,  $O_2$  puro e incluso vapor de agua [12]. También se puede definir el tipo de gasificación por el medio transmisor de calor empleado en el proceso, como en el caso de la gasificación por plasma, que como indica su nombre el aporte de calor proviene del plasma producido tras hacer pasar gases inertes a través de electrodos, alcanzando temperaturas entre  $5\ 000$  y  $15\ 000^\circ\text{C}$  [12].

Los productos que se obtienen de este proceso pueden ser gaseosos o sólidos. En el caso de los productos gaseosos se obtiene una mezcla rica en  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  [12]. Adicionalmente se puede encontrar nitrógeno ( $N_2$ ) en la mezcla gaseosa en caso de emplearse aire en el proceso [12]. Los productos sólidos del proceso son aquellos componentes de la biomasa inicial que no se ven afectados por el proceso, generalmente cuentan con parte del carbono que no se ha logrado gasificar, y presentan características similares a las escorias producidas en hornos para incineración [12].

También se puede diferenciar otro tipo de gasificación, separada de la gasificación clásica y de la gasificación por uso de plasma, como es el caso de la gasificación supercrítica, la cual emplea agua en condiciones supercríticas para romper los enlaces moleculares de biomasa [13, 14]. Por lo general este tipo de gasificación es para biomasa con alto contenido de humedad para poder producir syngas [13, 14]. La operación se realiza por encima de las condiciones supercríticas del agua, a temperaturas superiores a 374°C y con presión superior a 221 bar [13, 14].

## **2.2 GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA**

Para la producción de biosyngas el proceso de estudio seleccionado para este trabajo de fin de máster es la gasificación supercrítica, también conocida como gasificación hidrotermal (SCWG, por sus siglas en inglés: Supercritical Water Gasification), la cual se define como:

*Proceso termoquímico para la valorización de residuos orgánicos por medio del uso de agua en condiciones supercríticas, la cual permite romper los enlaces moleculares complejos de las distintas cadenas de hidrocarburos presentes en biomasa, produciendo gas de síntesis formado principalmente por hidrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono.*

Como se puede ver en esta breve definición del proceso de gasificación supercrítica se reciclan compuestos, materiales y residuos que han perdido valor para producir recursos con valor y un origen sostenible. Entre los distintos residuos que pueden ser tratados por gasificación supercrítica para producción de gases se pueden emplear residuos inorgánicos como plásticos o derivados del petróleo. Como se observa en la Figura 4, se puede emplear el proceso en la valorización de residuos orgánicos, biomasa, la cual a su vez puede provenir de diversos orígenes como fango de depuradora, residuos agrícolas, residuos ganaderos e incluso digestato procedente de digestión anaerobia con bajo contenido en carbono [14].

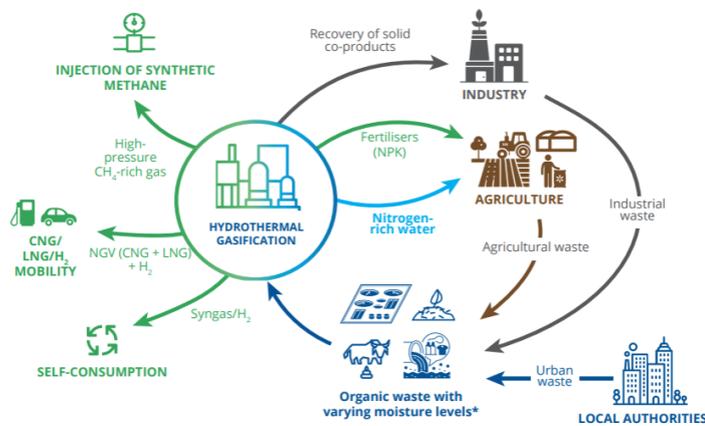


Figura 4: Posibles usos de gas obtenido de SCWG [14]

La gasificación supercrítica preferiblemente es empleada para valorización de biomásas con altos niveles de humedad, esto permite emplear el agua ya contenida en la biomasa y poder llevarla a condiciones supercríticas, temperaturas superiores a  $374^{\circ}\text{C}$  y más de 221 bar [13, 14]. Estas condiciones de operación permiten romper los enlaces moleculares de las cadenas de hidrocarburos presentes en la biomasa a gasificar, ya sea orgánica o inorgánica, produciendo un gas de composiciones químicas más simples [13, 14], que como se había enunciado anteriormente se conoce como syngas. Este syngas tras procesos de separación, purificación y upgrading puede obtener la pureza necesaria para ser inyectado en redes de gas natural en forma de biometano.

El proceso de gasificación supercrítica se puede simplificar en el esquema expuesto en la Figura 5. En este esquema se puede ver que el proceso de conversión de biomasa sigue las siguientes etapas: pretratamiento de la biomasa, aumento de presión de la corriente a gasificar, calentamiento, extracción de sales inorgánicas, reacción y tratamiento de gases producidos.

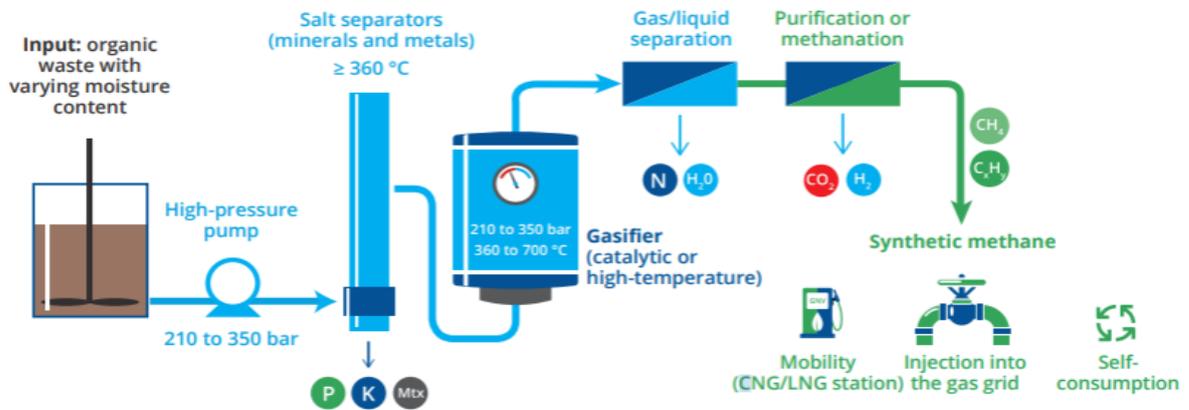


Figura 5: Diagrama simplificado de gasificación supercrítica [14]

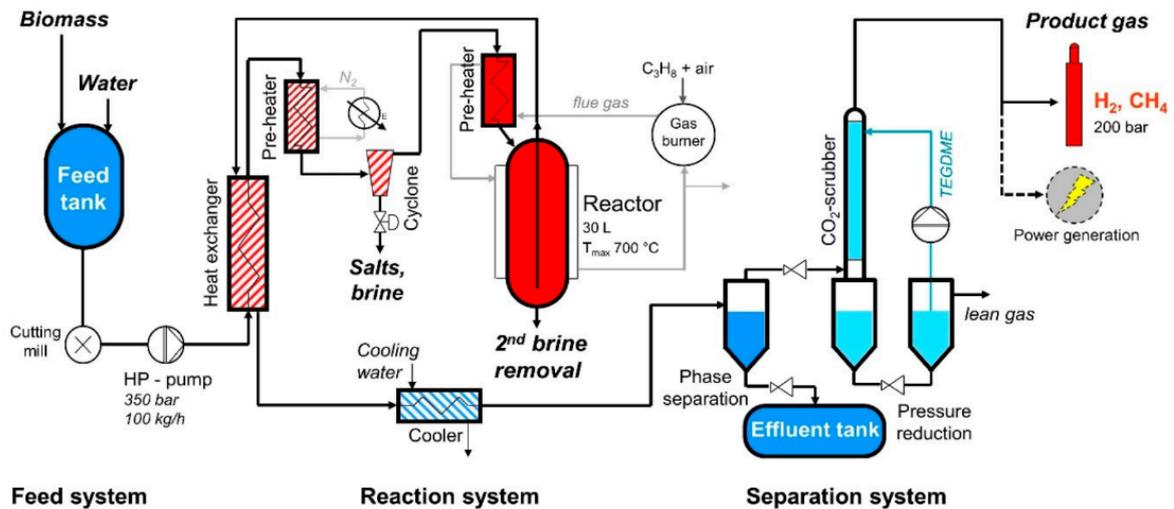
En general los procesos de tratamiento supercrítico de materia con base de agua se llevan estudiando desde principios del siglo XX [15], pero la mayoría de la investigación en gasificación supercrítica se ha llevado a cabo en el siglo XXI [14].

Entre los principales países de estudio de la gasificación supercrítica se encuentra, España, Alemania, Países Bajos, Estados Unidos, Suiza y Francia [14]. En Suiza la investigación es liderada por el Paul Scherrer Institute (PSI), mientras que en Francia por el Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) [14].

Entre los distintos estudios de gasificación supercrítica modernos se destaca el proyecto VERENA (Acrónimo en alemán: *Versuchsanlage zur Erzeugung von Energie aus Nachwachsenden Rohstoffen*, traducido al castellano como *Instalación experimental para el aprovechamiento energético de materia agrícola*).

En 2004 el proyecto VERENA sentó las bases del conocimiento sobre la operación de tecnología de gasificación supercrítica tras su investigación a escala de planta piloto en sus más de 10 años de operación experimental, siendo el primer proyecto de gasificación supercrítica en Europa [14]. VERENA en concreto fue la instalación de estudio científico experimental del Instituto Alemán de Tecnología Karlsruhe (KIT) [16, 17]. Durante el desarrollo del proyecto, se ha logrado alcanzar mejoras de rendimientos de producción de biosyngas.

Entre las condiciones de operación de poseía la planta piloto VERENA, se contaba con capacidad de alcanzar presiones de hasta 350 bar y temperaturas de 700°C, con caudales de materia máximos de tratamiento de 100 kg/h (aunque con una operación normal de 50 kg/h), del cual posee un máximo de 20% de materia seca total, y un tiempo medio de permanencia en el reactor de 5 minutos [17]. A continuación, en la Figura 6, se muestra un esquema del proceso de gasificación supercrítica implementado en la instalación experimental del proyecto VERENA.



*Figura 6. Configuración simplificada de instalación del proyecto VERENA [17]*

Como se puede observar en la Figura 6, la instalación del proyecto VENERA está compuesta por tres sistemas principales:

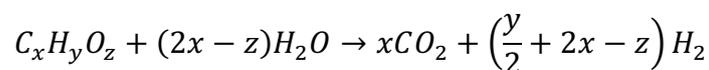
- Sistema de alimentación (feed system): esta parte de la instalación se encarga de tratar la materia previo a su entrada al sistema de reacción, se compone de: tanques, macerador, un molino coloidal y bombas de alta presión [17-19]. En este sistema se ajusta el nivel de agua de forma que se permita el bombeo de la materia orgánica en el sistema [17-19]. Dado que este proceso es en base a agua, debe ser posible el bombeo de la materia para poder efectuarse el proceso de gasificación, por lo que en caso de tamaños de materia de gran tamaño se debe de realizar el molido de la

biomasa para permitir su transporte, como se indica en múltiples estudios [14, 18, 20, 21].

- Sistema de reacción (reaction system): este conjunto de componentes se encarga de llevar a condiciones supercríticas el agua y generar los gases del proceso en el reactor. Esta etapa se encuentra compuesta por tres intercambiadores de calor (uno de ellos recuperador de calor y dos de ellos como precalentadores de materia), un equipo separador de sales y el propio reactor del proceso [17-19].
- Sistema de separación (separation system): en esta última sección de la planta piloto, el gas producido en el proceso es separado y almacenado en contenedores de alta presión [17-19]. Previamente a su almacenamiento la corriente de salida del reactor es enfriada para poder permitir la separación de los gases del agua de proceso, este enfriamiento se hace con el recuperador de calor del sistema de reacción y con un enfriamiento por agua [17-19]. Adicionalmente se incluye una torre húmeda (scrubber) que permite la separación del  $CO_2$  de los gases más combustibles [17-19]. El gas en exceso es expandido para mayor tratamiento o es quemado en antorcha [17, 18]. Una vez almacenado el gas este se encuentra en condiciones de venta o de inyección a red.

Dentro del reactor, las principales reacciones que tienen lugar son:

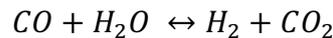
- Reacción de reformado de vapor [20, 22]:



Esta fórmula expresa la reacción endotérmica que tienen moléculas orgánicas contenidas en la biomasa que entra al proceso, utilizando el agua supercrítica como medio reactivo. Esta reacción se favorece frente a las otras reacciones cuando se encuentra a mayor temperatura [20]. El carbono contenido en la materia se oxida mientras que el  $H_2$  de la materia orgánica se libera junto con el  $H_2$  proveniente del agua como gas. Se produce en una primera etapa en  $H_2$  y en  $CO_2$  utilizando como medio reactivo el agua. Existen otras formas de expresar la reacción de reformado de vapor producida, como se pueden ver en el trabajo

de A.B.A. Ibrahim sobre gasificación de fango de agua de depuradora o en el trabajo de Hary Demey tratando licor negro [23, 24], en base a moléculas orgánicas genéricas como es el caso de la presentada en la fórmula.

- Reacción water-gas shift [20, 22-24]:



En esta reacción parte del  $CO$ , formado durante la ruptura de enlaces moleculares de la reacción principal de reformado de vapor, reacciona con agua supercrítica para poder alcanzar una oxidación completa formando como producto  $CO_2$  e  $H_2$  en estado gas.

- Reacciones de metanación:

La reacción final que se tiene en el reactor es la metanación, proceso final en el que se produce  $CH_4$  mediante la reacción del  $H_2$  en fase gas generado en las reacciones anteriores junto con parte del  $CO$  y del  $CO_2$  producidos en el reactor.

- Reacción de metanación del  $CO$  [20, 22-24]:



- Reacción de metanación del  $CO_2$  [22-24]:



Como se puede observar tras analizar las fórmulas de las reacciones principales, en el reactor se producen  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2$ . Los gases producidos en estas reacciones se encuentran contenidos en la corriente agua supercrítica que abandona el reactor a alta temperatura y presión de la cual serán separados los gases en futuras etapas del proceso.

### **2.3 VENTAJAS DE LA GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA**

El proceso de gasificación supercrítica para valorización de biomasa no genera directamente biometano, como se ha dicho anteriormente se genera syngas. Este biosyngas tiene como ventaja el poder emplearse para producción de biocombustibles, el poder ser purificado en biometano para uso redes de gas natural, en la obtención de otros productos químicos o directamente en aplicaciones industriales térmicas.

Otra de las ventajas del proceso, como se podía apreciar en la Figura 4, es la recuperación de las sales inorgánicas con inherente presencia en la materia a gasificar, entre posibles elementos de valor añadido a recuperar como el fósforo, nitrógeno y el potasio [14]. Estos elementos precipitan en el reactor del proceso y se pueden separar de la corriente de rechazo líquido del proceso. La separación de las sales genera productos de un valor añadido que pueden emplearse en la producción de fertilizantes o ser valorizados como productos en el mercado.

Finalmente, una ventaja que tiene el utilizar la gasificación supercrítica frente a otros procesos térmicos de valorización de biomasa como pueden ser procesos de pirólisis o de combustión es la ausencia de la necesidad de secado de la materia orgánica. Debido a que el proceso de gasificación supercrítica se basa en utilizar como medio reactivo el agua contenida en la biomasa, no se gasta energía en eliminarla. N. Boukis en sus trabajos del proyecto VERENA junto con otros autores observan esta particular ventaja de la gasificación supercrítica en procesos con biomasa húmeda [17-20, 25], que en casos de que llegase a ser insuficiente la cantidad de agua, se puede añadir más agua al proceso.

### **2.4 TIPOS DE GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA**

El proceso de gasificación supercrítica para producción de biosyngas, se puede clasificar en dos categorías principales, ambas con necesidades de calor diferentes para poder llevar a cabo las reacciones químicas deseadas y con concentraciones distintas de los gases

del proceso producidos, tal como se puede apreciar en la Tabla 1. Estas categorías son la gasificación supercrítica catalítica y la gasificación supercrítica a alta temperatura.

Tipo de gasificación	Composición de $H_2$ (% volumen)	Composición de $CH_4$ (% volumen)	Composición de $CO_2$ (% volumen)
<b>Gasificación supercrítica catalítica</b> <b>(360-600°C)</b>	10%	70%	20%
<b>Gasificación supercrítica a alta temperatura</b> <b>(550-700°C)</b>	50%	40%	10%

*Tabla 1: Composición teórica de especies químicas del gas de síntesis del proceso de gasificación supercrítica [14]*

A continuación, se las dos categorías de gasificación supercrítica, catalítica y alta temperatura, junto con sus condiciones particulares de operación y su estado actual de estudio.

#### **2.4.1 GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA CATALÍTICA**

El proceso de gasificación supercrítica catalítica es aquel donde se trabaja con un catalizador, existiendo correlaciones entre los tipos de catalizadores y los gases producidos [17], pudiendo ser este de rutilo ( $TiO_2$ ), rutenio ( $Ru$ ), Níquel-Raney ( $Ni-Al$ ), paladio ( $Pd$ ), platino ( $Pt$ ), rodio ( $Rh$ ) [14, 23]. Este tipo de gasificación supercrítica opera en un rango de temperaturas de 360° a 600° C, donde se genera en función de la biomasa una composición de gas en volumen de aproximadamente 70% de  $CH_4$ , de 5% a 10% de  $H_2$  y un residuo de gases de otros hidrocarburos [14].

En bibliografía científica se indica que en cuanto a lo que se refiere a producción de  $H_2$  los catalizadores que sean de  $Pd$  son aquellos con mayor rendimiento, seguidos en orden

por *Ru*, *Pt*, *Rh* y en menor medida *Ni* [23], mientras que otros catalizadores como aquellos derivados del *Ni-Al*, pueden evitar la formación de compuestos intermedios como fenoles o ácidos fórmicos que en consecuencia tienden a generar más  $CH_4$  [23].

Este tipo de gasificación supercrítica suele tener ciertos inconvenientes con la materia a tratar en el reactor dado que se tienen que incluir unidades adicionales que se encarguen de eliminar sales susceptibles de envenenar al catalizador. Como ejemplo debido a problemas con compuestos derivados del azufre que puedan inhibir o degradar la actividad del catalizador empleado, haciendo que la reacción no sea efectiva o que se necesite añadir más catalizador [14, 16, 17, 26].

Estos equipos se suelen instalar antes del reactor y de la adición del catalizador para proteger al catalizador y permitir una apropiada producción de gas, además de permitir la recirculación del catalizador, otra de las técnicas eficaces de retención de azufre puede ser utilizar una trampa de óxido de zinc [14, 16]. El catalizador se añade al proceso de tal forma que se recircule en el reactor una vez que se separe la corriente de rechazo líquida separada del gas formado.

#### **2.4.2 GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA A ALTA TEMPERATURA**

El proceso de gasificación supercrítica a alta temperatura es aquella gasificación donde se trabaja en ausencia de un catalizador, donde la reacción principalmente se da por alta temperatura en el rango de 550° a 700° C, y donde se genera en función de la biomasa, se genera un gas de aproximadamente en volumen de 30% a 40% de  $CH_4$ , de 25% a 50% de  $H_2$  y un residuo de gases de otros hidrocarburos de hasta 12% [14].

Al igual que la gasificación supercrítica catalítica, este tipo de gasificación posee también inconvenientes, principalmente la necesidad de un alto consumo energético para poder llevar el agua a las condiciones de operación necesarias de las reacciones químicas del reactor. En la literatura se propone que para poder satisfacer la operación del proceso de gasificación supercrítica se puede suministrar la energía necesaria de otras fuentes como pueden ser la energía solar o la energía eólica [24, 25, 27].

## ***2.5 CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA GASIFICACIÓN SUPERCRÍTICA***

La variación de las condiciones operativas en los procesos de gasificación supercrítica influye directamente en el grado de conversión de la biomasa y en la composición del biosyngas generado. Entre los parámetros considerados clave para el análisis del rendimiento del proceso se encuentran la temperatura, la presión, el tiempo de residencia en el reactor y la concentración de la materia orgánica.

Es importante señalar que, en la práctica, los resultados del proceso suelen estar afectados simultáneamente por múltiples variables, principalmente por la temperatura del proceso y la biomasa empleada. No obstante, las tendencias presentadas a continuación corresponden a observaciones en estudios experimentales que analizan el efecto individual o combinado de una o dos variables específicas sobre diferentes tipos de biomasa.

### ***2.5.1 EFECTOS DE LA TEMPERATURA***

La temperatura constituye uno de los parámetros más importantes del proceso ya que permite llevar el agua del proceso a condiciones supercríticas, comprendidas en el rango de 374 °C a 700 °C.

En términos generales, el incremento de la temperatura favorece la conversión de la materia orgánica en gases [20, 23]. Esta tendencia se explica por el predominio de reacciones endotérmicas características de la gasificación supercrítica, impulsadas por la elevada reactividad del agua en estado supercrítico, en comparación con las reacciones de equilibrio o exotérmicas [20].

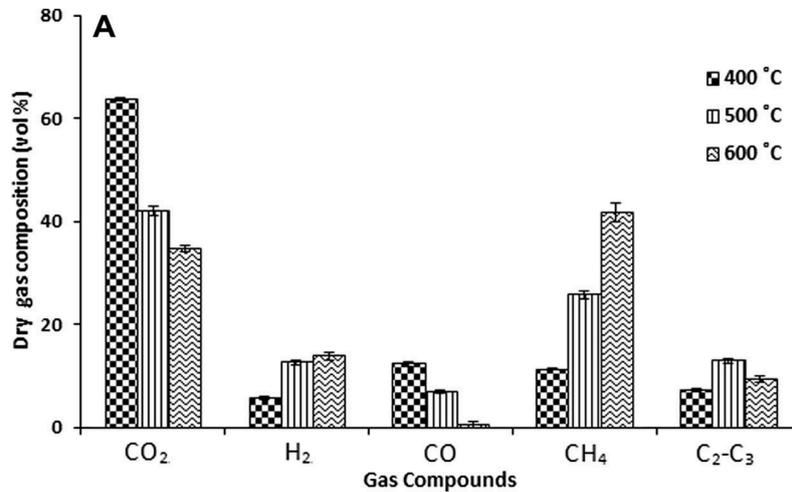


Figura 7: Efectos de variación de temperatura de reacción a 400°C, 500°C y 600°C en producción de gases en gasificación supercrítica [20]

A continuación, se describen las tendencias observadas en relación con los principales gases generados como función de la temperatura:

- Un aumento de la temperatura favorece la conversión de materia orgánica en gas [20, 23].
- Un aumento de la temperatura favorece la producción de  $H_2$  [20, 23, 28], tal como se puede apreciar en la Figura 1.
- Como se puede observar en la Figura 1, también se favorece la formación de  $CH_4$  con el aumento de la temperatura de reacción [29], por lo general en menor proporción que la formación de  $H_2$  como indican algunos estudios [20, 30].
- La producción de  $CO_2$  y  $CO$  es mayor a baja temperatura, debido al predominio de reacciones de descarboxilación a menor reactividad del agua [20], tal como se aprecia en la Figura 1.

### 2.5.2 EFECTOS DE LA PRESIÓN

La presión constituye el segundo parámetro de control a estudiar, además de ser uno de los parámetros más importantes del proceso de gasificación, ya que, al igual que la temperatura, permite llevar el agua a condiciones supercríticas. La mayor parte de los estudios indican que el efecto de la variación de presión en el proceso cuando se opera a alta

temperatura [18], no es significativo. Según otras fuentes la variación de presión solo influye sobre los gases producidos tras altas variaciones de gran magnitud de presión [31].

El efecto de la presión genera una disminución en cuanto a las reacciones de radicales libres fomentando las reacciones iónicas, puesto que se genera un efecto de jaula por parte de los solventes alrededor de los solutos y el agua se comporta como un ácido por la acumulación de iones de  $H_3O^+$  y  $OH^-$  [24]. Se han observado las siguientes tendencias en los principales gases obtenidos tras una variación de presión:

- Un aumento de la presión a temperatura constante puede llevar al aumento de la fracción molar del  $H_2$  [24].
- La producción de  $CH_4$  y el  $CO$  decrece tras aumentar la presión [24]. Aunque en el caso del  $CO$ , se ha visto que se puede llegar a aumentar su selectividad frente a otras especies [24].

En conclusión, por la falta de evidencia significativa que posee la variación de presión en cuanto a la producción de gases en muchos estudios se omite su variación y se mantiene la presión constante en condiciones supercríticas, por encima de 221 bar [24].

### ***2.5.3 EFECTO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA***

El tiempo de residencia de la biomasa en el reactor también es un factor clave en la gasificación supercrítica, en varios estudios se observa que un aumento del tiempo de residencia suele tener como consecuencia un aumento en el rendimiento global de gasificación de la biomasa [18, 20, 27]. No obstante, como se puede apreciar en la Figura 8, el porcentaje de gasificación total de la biomasa alcanza un valor límite determinado por la temperatura de la reacción, el cual puede estar asociado a la diversidad de compuestos orgánicos presentes en la materia prima utilizada para el estudio, como se concluye en estudios sobre ensilaje de maíz [18].

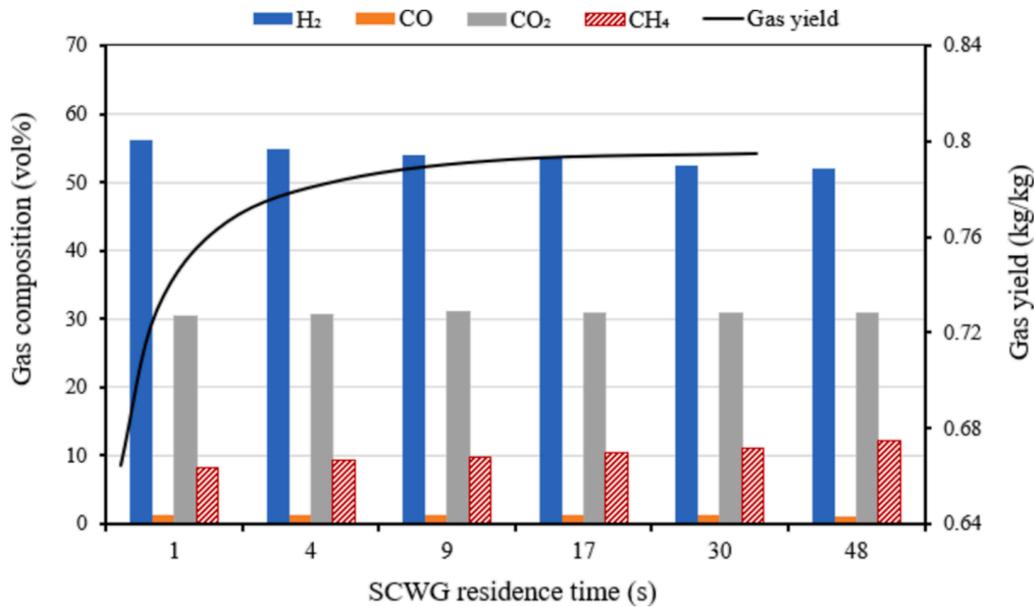


Figura 8: Variación de producción y composición del syngas en función del tiempo de residencia en el reactor [27]

Se reportan en concreto las siguientes tendencias respecto a los gases principales obtenidos tras una variación del tiempo de residencia en el reactor:

- Tal como se puede apreciar en la Figura 8, formación de  $CH_4$  se ve favorecida tras aumentar el tiempo de residencia en el reactor [20, 25, 27, 30].
- La formación de  $H_2$  se ve beneficiada, pero no tanto como puede ser la formación de  $CH_4$  [20, 25, 27, 30]. Como se puede también apreciar en la Figura 8, la concentración de  $H_2$ , no aumenta, esto se debe al aumento en formación de  $CH_4$ .
- La formación de gases derivados del carbono que se consideran intermedios (etileno, etano, propileno o propano) se ve reducida [20].
- Se reduce la formación de  $CO$  y  $CO_2$  debido a la generación de hidrogeno debidas a las reacciones de metanación y desplazamiento del gas de agua [20, 25].

#### 2.5.4 EFECTOS DE LA CONCENTRACIÓN DE LA MATERIA A GASIFICAR

La concentración de la biomasa a gasificar representa el último parámetro operativo que vamos a estudiar en este capítulo, esta determina la eficiencia de la conversión de la

materia orgánica en gas. Como se indicó anteriormente, este proceso de gasificación supercrítica es para materias orgánicas que tengan un alto contenido en agua, superior al 60%.

Aunque nos estamos concentrando en este apartado sobre la cantidad de materia seca en comparación con el agua de la materia a gasificar cabe destacar que existen algunos escenarios donde algunos compuestos pueden inhibir la formación de gases. Por ejemplo, en un estudio de gasificación supercrítica de lignina y ácido fórmico, la presencia de  $CO_2$  y  $CO$  del ácido fórmico redujo la formación de gases de proceso y además de reducir la eficiencia de gasificación de la lignina [32].

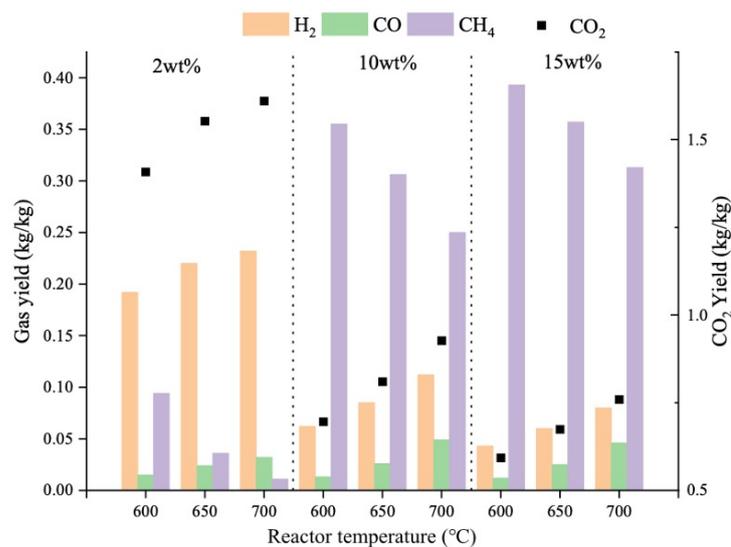


Figura 9: Variación de concentración de materia seca y su efecto en la formación de los gases de proceso [28]

Como se pueden observar en la Figura 9, tras un estudio de simulación [28], las tendencias con respecto a la variación de la concentración de la materia a gasificar de los gases del proceso son las siguientes:

- La formación de  $CH_4$  se ve favorecida cuando aumenta la concentración de materia orgánica [28].

- La formación de hidrogeno se ve favorecida a menor concentración de materia seca [28].
- La formación de  $CO_2$  posee una variación similar al del hidrogeno [28].
- La formación de  $CO$  tiene una tendencia similar en todos los casos de estudio, aumenta con la temperatura, pero es independiente a la concentración de materia orgánica seca [28].

Adicionalmente existen reportes que demuestran un menor porcentaje de gasificación conforme al uso de mayor cantidad de materia orgánica (más de 20% en peso), esto se ve en una eficiencia máxima reportada de 80% [17]. Se reporta que en casos donde se tiene exceso de materia orgánica se tiende a formar compuestos no deseados como alquitrán o carbonilla [17].

## ***2.6 TÉCNICAS DE SEPARACIÓN LÍQUIDO-GAS EMPLEADAS EN CORRIENTES SUPERCRÍTICAS***

En diversos estudios del proyecto VERENA se indica que, para lograr la separación de los gases de proceso contenidos en la corriente líquida tras la gasificación supercrítica, esta corriente es enfriada con el fin de reducir la solubilidad de los gases y facilitar su liberación de la fase acuosa [16-20, 33]. No obstante, más allá de mencionar el enfriamiento de la corriente a la salida del reactor y almacenamiento de los gases liberados en exceso, muchos estudios no especifican la tecnología empleada para la separación líquido-gas [16-20, 33].

La solubilidad de cualquier gas en una corriente líquida sigue la ley de Henry. Según Henry, la solubilidad de estos depende de la presión parcial y de la constante de Henry, la cual a su vez es dependiente de la temperatura a la que se encuentra la mezcla líquido-gas [34, 35]. Se puede apreciar a continuación la ecuación de la ley de Henry y del cálculo en función de temperatura de la constante de Henry [35]:

$$C = k_H * P$$

$$k_H(T) = k_H^{\circ} * \exp\left(\frac{d(\ln(k_H))}{d(T^{-1})} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15 K}\right)\right)$$

Siendo en estas dos ecuaciones, la  $C$  concentración del gas disuelto,  $k_H$  la constante de Henry para el gas,  $P$  la presión parcial del gas,  $k_H^{\circ}$  la constante de Henry a temperatura de referencia (25°C) y la  $T$  la temperatura.

De la ecuación de Henry, se puede concluir que, al disminuir la temperatura, se reduce la solubilidad de los gases en una corriente de agua, haciendo efectiva su separación. Debido a la capacidad posterior de almacenamiento de los gases a alta presión [34], esto da una explicación a la metodología seguida en varios proyectos, en concreto en VERENA, de disminuir la temperatura a la corriente de salida para almacenar los gases extraídos en contenedores de alta presión [16-19, 25, 34]. No obstante, no se conoce cual es la eficiencia de esta metodología, por la cual se tendrá que estudiar más adelante técnicas de separación del syngas de la corriente acuosa.

## ***2.7 INSTALACIÓN PLANTA PILOTO CADE***

El proceso de gasificación supercrítica planteado por CADE compuesto de múltiples módulos especializados, tal como se podía observar en la Figura 5 correspondiente al proyecto VERENA. En concreto, el proceso de gasificación supercrítica propuesto consta de seis etapas, desde el tratamiento previo de la biomasa a la entrada al reactor, hasta un módulo de separación y almacenamiento de gases.

### ***2.7.1 MÓDULOS DE OPERACIÓN***

#### ***2.7.1.1 Módulo de presurización***

Este módulo está constituido por las bombas de presurización de circuito encargadas de bombear agua y biomasa bombeable a la presión de operación, 250 bar. Se cuenta con respectivos caudalímetros e indicadores y transmisores de presión para mantener controlado el caudal y la presión de operación durante los ensayos realizados.

### ***2.7.1.2 Módulo de recuperación de calor***

Módulo constituido por intercambiadores de calor cuyo objetivo es recuperar y reutilizar el calor generado durante el proceso de gasificación, mejorando la eficiencia energética de la planta. El diseño de estos intercambiadores pone en contacto la corriente de biosyngas generada en el reactor, cuya temperatura se encuentra entre los 450-550°C, con el agua que circula por el circuito, precalentándola hasta una temperatura aproximada de entre 350-390°C. Esto permite reducir la potencia eléctrica en el módulo de calentamiento posterior.

### ***2.7.1.3 Módulo de calentamiento de agua***

Este módulo tiene el objetivo de calentar el agua que circula por el circuito hasta las condiciones de operación, en torno a los 500 - 550 °C. Como fuente energética se utiliza energía eléctrica. Se cuenta con distintos termopares con el objetivo de mantener controladas las temperaturas de operación por debajo de límites establecidos. La potencia de calentamiento suministrada se controla mediante un lazo de control sobre la temperatura de salida del fluido.

### ***2.7.1.4 Módulo de separación y recuperación de sales***

Se trata del equipo encargado de separar y recuperar las sales inorgánicas antes de llegar a la zona de reacción. Este módulo de separación de sales está provisto de termopares y mediopares de presión que permite mantener el control sobre las variables de operación

### ***2.7.1.5 Módulo de reacción***

El módulo de reacción está constituido por el reactor, donde se lleva a cabo la reacción de gasificación supercrítica bajo condiciones de alta presión (250 bar) y alta temperatura (500 – 550 °C). El diseño de este equipo permite integrar catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos en el proceso de gasificación. Adicionalmente, el reactor cuenta con un sistema de calentamiento externo que permite mantener las condiciones de operación. Para el correcto control de la reacción este módulo está provisto de termopares y

medidores de presión que permiten monitorizar y mantener el control de las variables de operación.

#### ***2.7.1.6 Módulo de enfriamiento y separación gases***

Este módulo está constituido por un air-cooler y diferentes depósitos de separación y de gases cuyo objetivo es maximizar la separación de los compuestos de interés ( $H_2$  y  $CH_4$ ) de la corriente de biosyngas generada en la reacción de gasificación supercrítica.

El diseño del air-cooler se basa en un banco de tubos por los cuales se hace circular el biosyngas generado. Este se enfría por acción del aire impulsado por un ventilador hasta temperaturas en torno a los 100 °C. De esta manera, se opera posteriormente a unas temperaturas que permiten una separación óptima de los compuestos de interés.

Respecto al módulo de separación de gases, este está compuesto por dos separadores cuyo diseño se basa en la presión de operación de cada uno de ellos: separador de alta presión (250 bar) y baja presión (30 bar).

## Capítulo 3. ESTADO DE LAS TECNOLOGÍAS

Una vez producido biosyngas mediante gasificación supercrítica, para poder introducirlo en redes de gas natural se tienen que seguir una serie de pasos que aseguren su pureza. En concreto. Se requiere la separación de los gases de la corriente líquida que los contiene, seguida de la separación de los gases indeseados para la obtención final de biometano.

Independiente de la solución planteada por CADE, los subobjetivos de este trabajo son: “Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de líquido-gas”, “Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de gases” y “Evaluación de métodos de purificación y upgrading de gas para alcanzar requisitos de pureza de inyección en red de gas natural en España”. En base a estos subobjetivos, se estudian a continuación distintas tecnologías empleadas en ambos procesos de separación para la obtención final del biometano.

Debido a la baja concentración de  $CO$  expuesta en las definiciones de los tipos de gasificación supercrítica, para los procesos de separación expuestos a continuación se omite del estudio, y se concentra el estudio en la purificación del gas en las especies químicas predominantes,  $CO_2$  y  $H_2$  respecto del  $CH_4$ .

Las tecnologías estudiadas para la separación de gases y para la separación líquido-gas fueron seleccionadas debido a la realización de un estudio bibliográfico sobre las tecnologías más empleadas en la industria.

### 3.1 TÉCNICAS DE SEPARACIÓN LÍQUIDO-GAS

Una vez producido el biosyngas, el producto generado suele contener una cantidad significativa de agua como impureza. Teóricamente, esta puede representar más de un 60% en masa tras su paso por el reactor en condiciones supercríticas. Debido a que los gases se

encuentran disueltos en esta corriente líquida, se investigan a continuación tecnologías empleadas en la industria para extracción de gases de corrientes líquidas. El objetivo principal se alcanza al identificar su eficiencia, así como las ventajas y limitaciones de su aplicación dentro del proceso de valorización por gasificación supercrítica.

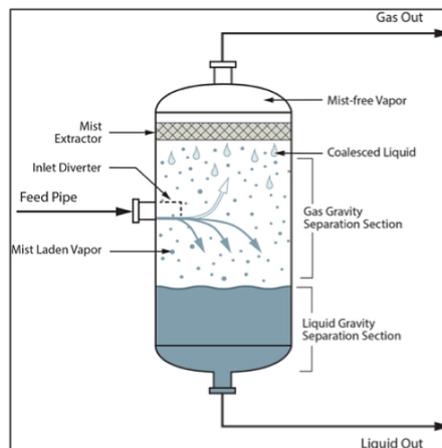
Las tecnologías seleccionadas para el estudio de separación líquido-gas son la destilación, la desorción y la separación por uso de membranas.

### ***3.1.1 SEPARACIÓN LÍQUIDO-GAS POR DESTILACIÓN***

La destilación es una operación unitaria ampliamente utilizada en la industria química para la separación de mezclas líquidas en función de la diferencia de volatilidad entre sus componentes. El proceso se basa en la vaporización y condensación de la mezcla que permite obtener fracciones enriquecidas distintas, vapor o líquida, de sus componentes originales. El termino de destilación es muy amplio abarca múltiples tipos de destilaciones empleadas en la industria química incluyendo la destilación simple, la destilación fraccionada (o también conocida como rectificación), o la destilación flash [36].

En concreto el proceso de destilación más apropiado para la separación de fases líquido-gas es la destilación flash. Esta se considera una de las operaciones unitarias más sencillas y ampliamente implementadas en la industria química para separación de mezclas [37, 38].

Esta consiste en alimentar de forma continua una mezcla en equilibrio termodinámico a un tanque, el cual por medio de variación de presión y/o temperatura de forma instantánea separa en dos fases: una fase de vapor y una fase líquida [39-41]. La fase de vapor es rica en los componentes más volátiles de la mezcla original mientras que los componentes más estables permanecen en la fase líquida [39, 40].



*Figura 10: Diagrama de separación de fases líquida y gas en destilación flash [39]*

En la Figura 10 se muestra un esquema simplificado de la destilación flash, donde la fase de vapor abandona el tanque por la parte superior, mientras que la fase líquida lo abandona por gravedad a través de la parte inferior, manteniéndose constante de líquido en el interior.

Esta separación puede llevarse a cabo en forma de una única etapa, denominada destilación flash simple, o en múltiples etapas consecutivas, conocida como destilación flash multietapa [41]. Cada etapa de la destilación flash multietapa introduce una reducción de la presión de la corriente tratada [42, 43]. La aplicación de múltiples destilaciones consecutivas permite aumentar la concentración final del compuesto deseado a diferencia de realizarse la separación en una única etapa [43], ya sea en la fase vapor o en la fase líquida.

Para poder controlar las condiciones de separación de las corrientes vapor y líquida de la destilación flash es importante conocer el comportamiento de equilibrio de fases de los compuestos en la mezcla.

Como se puede ver en la Figura 11, existen dos regiones de fases, la fase monofásica de vapor y la fase bifásica de vapor y líquido. A alta temperatura se propicia la formación de una única fase de vapor, la cual dificulta la separación del agua en fase líquida [44]. A medida que se disminuye la temperatura el área de formación bifásica se fomenta, permitiendo la separación en dos fases [44].

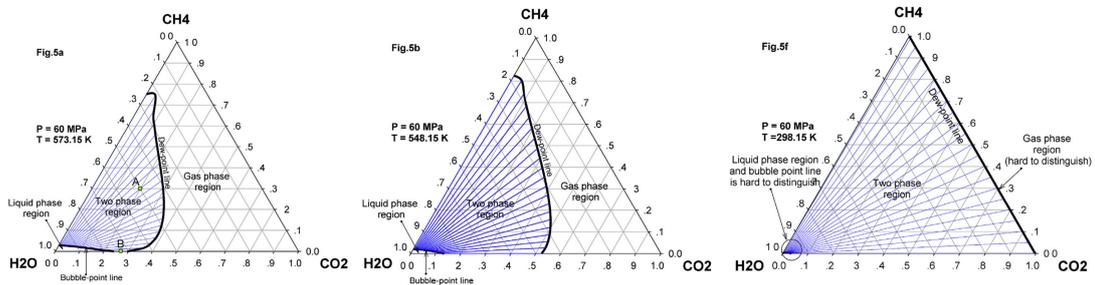


Figura 11: Diagrama ternario ( $CH_4 - H_2O - CO_2$ ) a presión constante con variación de temperatura (573,15 a 298,15°K) [44]

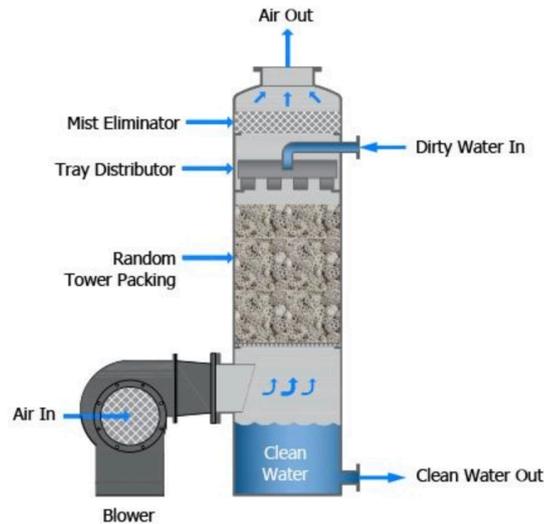
Entre las tecnologías actuales de destilación flash, existen patentes que demuestran la eficiencia de separación de  $CO_2$  de una corriente en base a agua con una eficiencia por encima del 99% en la purificación tanto del agua como del  $CO_2$  [45]. En el caso  $CH_4$  se asume que al tener menor solubilidad en el agua que el  $CO_2$ , aproximadamente de 26 veces menor [46], se pueden alcanzar iguales eficiencias de separación del mismo con respecto a la fase líquida rica en agua.

### 3.1.2 SEPARACIÓN LÍQUIDO-GAS POR DESORCIÓN

La desorción, también llamada stripping, es una operación unitaria basada en la transferencia de materia, en el que una mezcla líquida entra en contacto con un gas para permitir la transferencia selectiva de ciertos compuestos desde el líquido hacia el gas [36, 47]. Se considera como el proceso contrario a la absorción, debido a que el proceso de absorción es la purificación de una corriente gaseosa, mientras que en la desorción es la extracción de gases de una corriente líquida [36, 47]. En sus condiciones de operación, la desorción puede operar en condiciones de alta temperatura y a presión atmosféricas [36].

El proceso emplea como principal equipo una columna de destilación, la cual puede estar configurada en diversas formas para poder llevar a cabo el proceso de separación de los gases contenidos en la corriente líquida [47]. Entre las configuraciones disponibles para el contacto entre el fluido y el gas de separación se encuentran las columnas de lecho empacado, las columnas de aspersion y las columnas de platos [47]. Un ejemplo de estas torres o columnas de separación se puede ver a continuación en la Figura 12, donde al igual

que en la destilación flash, el líquido abandona la torre por la parte inferior y el gas la abandona por la parte superior.



*Figura 12: Torre de separación de agua por desorción, usando como agente separador aire [47]*

Entre las principales ventajas del uso de columnas de separación por desorción, usando como agente separador aire, es la capacidad de eliminación de hasta un 99% de los compuestos orgánicos volátiles, de una corriente mezcla en base de agua [47, 48]. Mientras que exclusivamente para el  $CH_4$  se reportan eficiencias de solo 30% en cuanto al uso del aire en la recuperación por transferencia de materia por uso de burbujas [49].

Al igual que estudios de  $CH_4$  se han encontrado eficiencias variadas de separación de  $CO_2$  desde 37,2% en columnas de desorción de un 1 m [50], hasta eficiencias de 89% en estudios usando columnas de 1,7 m [51]. En ambos estudios se emplea aire como agente separador, lo que muestra que la variación de diseño (altura) permite la mejora de separación de los gases disueltos en agua.

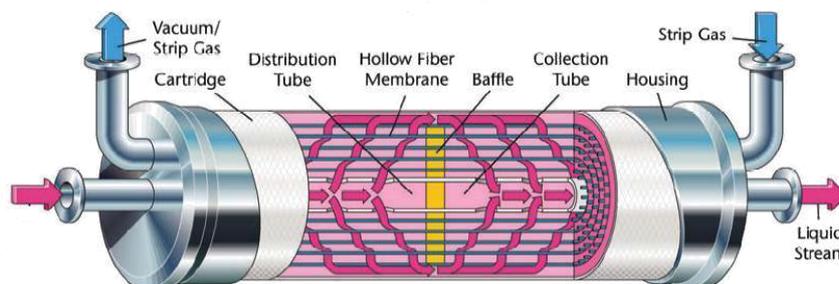
Aunque esta técnica de separación pueda llegar a alcanzar altas eficiencias, se requiere del uso de un agente separador, lo cual puede implicar un aumento del coste en caso de ser un gas distinto del aire, como el nitrógeno. Otra desventaja asociada a esta tecnología es el coste energético de impulsión de la corriente que va a extraer el gas disuelto en el agua.

### **3.1.3 SEPARACIÓN LÍQUIDO-GAS POR MEMBRANAS**

La separación por uso de membranas es relativamente moderna comparada con las tecnologías de destilación flash o de desorción descritas anteriormente [36]. Podemos definir la separación por uso de membranas como el medio de separación por uso de una barrera física semipermeable que permite la separación selectiva de distintos compuestos [36]. Las membranas empleadas en la separación pueden ser microporosas o no porosas, y estar fabricadas a partir de fibras naturales, polímeros sintéticos, cerámicos, metálicos o incluso de películas líquidas [36].

La tecnología de membranas se puede diferenciar como se enunciaba anteriormente en membranas microporosas y membranas no porosas. Para la separación por membranas microporosas la separación es afectada por diferentes velocidades de difusión de los poros. En el caso de la separación por membranas no porosas la separación además de estar afectada por la velocidad de difusión también es afectada por la solubilidad del compuesto a través de la misma membrana [36].

Las membranas pueden emplearse para separaciones líquido-líquido, gas-gas o líquido-gas [36]. En este apartado exclusivamente nos vamos a referir a resultados de investigación de separación líquido-gas, más adelante se volverá a hacer referencia al uso de membranas para la separación gas.



*Figura 13: Diagrama constructivo de un contactor de membranas [52]*

La Figura 13, muestra un contactor de membranas de fibra hueca en el que la corriente líquida fluye alrededor de las membranas, mientras que internamente por las

membranas se transporta un gas de arrastre o se mantienen condiciones de vacío. Este diseño permite el contacto entre fases para facilitar la transferencia de gases disueltos desde la fase líquida.

Diversos estudios han demostrado el potencial de los contactores de membrana para recuperar el  $CH_4$  disuelto en corrientes acuosas. Estos dispositivos emplean una membrana hidrofóbica que separa la corriente líquida de una zona de baja presión o vacío o de un gas de arrastre. De este modo cómo se genera un gradiente de presión parcial que permite la transferencia de los gases y disueltos desde el líquido hacia el lado gaseoso facilitando así su separación sin necesidad de introducir una fase gaseosa externa [52].

En una simulación paramétrica se logra una eficiencia de extracción del 92% utilizando un único módulo de membrana no porosa operando con gas de arrastre para tratar soluciones de agua con  $CH_4$  disuelto [53]. Por su parte, en estudios experimentales con efluentes de reactores anaerobios se alcanza una eficiencia máxima de recuperación del 92,6% con el uso de una membrana no porosa en condiciones de vacío [54]. Ambos estudios afirman de alcanzar estos porcentajes a baja velocidad del fluido [53, 54], en concreto uno de ellos trabaja a 0,0004 m/s para la corriente líquida [54].

Por separado del estudio del  $CH_4$  en corrientes acuosas, no se encontraron casi estudios que estudiaran de la separación del  $CO_2$  del agua.

Debido a que parte de la eficiencia de separación por uso de membranas radica en la variación de las condiciones de presión entre las membranas y el fluido en contacto se considera como un punto muy favorable su uso para gases procedentes de gasificación supercrítica. Se considera esto debido a las condiciones de alta presión y temperatura en las que la corriente que abandona el reactor tras producirse la gasificación, lo que podría evitar el uso de equipos de aumento de presión para poder llevar el fluido las condiciones de trabajo de las membranas.

### 3.1.4 COMPARATIVA DE TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN LÍQUIDO-GAS

Tras describir las distintas tecnologías de separación líquido-gas, y evaluando sus ventajas, limitaciones y la posible necesidad de incorporar equipos auxiliares o múltiples unidades, se concluye que la opción más adecuada para tratar la corriente procedente del proceso de gasificación supercrítica es la destilación flash.

Esta tecnología como se aprecia en la Tabla 2, permite alcanzar una eficiencia de separación de gases del proceso de hasta un 99% respecto de la fase líquida, la cual es la mayor eficiencia de las tecnologías estudiadas. Además, esta eficiencia se alcanza sin la necesidad de añadir componentes adicionales o trabajar con velocidades extremadamente bajas.

Tecnología	Eficiencia de separación de $CH_4$	Eficiencia de separación de $CO_2$	Necesidad de materias primas adicionales
<b>Destilación</b>	99%	99%	No
<b>Desorción</b>	99%	89%	Si
<b>Membranas</b>	92%	-	Depende de configuración

*Tabla 2: Resumen de eficiencia de separación líquido-gas de tecnologías estudiadas*

En cambio, las otras opciones presentan restricciones operativas las membranas, aunque sean eficientes, requieren de velocidades muy bajas para poder alcanzar eficiencias elevadas. Mientras que la desorción depende del uso de gases auxiliares, como aire o nitrógeno, lo que puede incrementar el coste energético o logístico del sistema.

## **3.2 TÉCNICAS DE SEPARACIÓN DE GASES**

Una vez obtenida la corriente de biosyngas tras de la separación líquido-gas, es necesario llevar a cabo su purificación mediante procesos de separación de gases. Entre los gases a separar de la corriente de syngas del proceso de gasificación supercrítica se consideran en esta sección el biometano, hidrogeno y el dióxido de carbono.

Este apartado corresponde con el siguiente objetivo: “*Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de gases*”. Al igual que en el estudio de separación líquido-gas, se analizan a continuación las tecnologías seleccionadas con el fin de determinar su eficiencia, ventajas, limitaciones y viabilidad de integración en el proceso global de valorización. Las tecnologías seleccionadas para el estudio de separación de gases son la absorción, la adsorción y la separación por uso de membranas.

### **3.2.1 SEPARACIÓN DE GASES POR ABSORCIÓN**

La absorción, también conocido como scrubbing, es un proceso aplicado a gran escala en la industria química [55]. La absorción se basa en el contacto entre una mezcla gaseosa con un líquido para poder disolver de forma selectiva uno o más componentes mediante la transferencia de masa del gas al líquido. Los componentes transferidos al líquido se denominan solutos o absorbato, mientras que el líquido que entra en contacto contra la mezcla gaseosa se le puede conocer como absorbente o disolvente [36].

Como se señaló en la sección de desorción, los procesos de absorción son opuestos a la desorción, debido al uso de un líquido que busca de purificar una corriente gaseosa. El contacto entre las corrientes gaseosa y líquida se realiza mediante tanques o columnas, también conocidas como torres húmedas o scrubbers. Entre los absorbentes más comunes empleados en la separación de  $CO_2/CH_4$ , se encuentra el agua y las aminas [55].

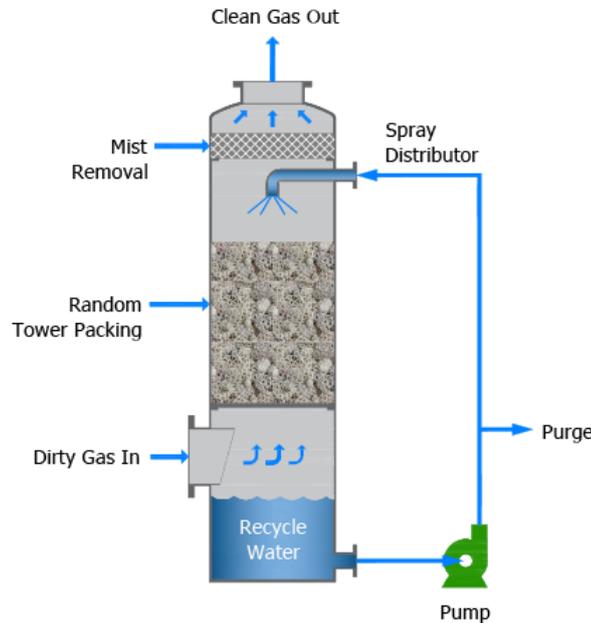


Figura 14: Torre de absorción con uso de agua como absorbente para limpieza de gases [56]

En la Figura 14 se representa la interacción del líquido y de los gases, donde el gas, que de forma natural busca salir por la parte superior de la columna, entra en contacto continuo con el absorbente, el cual baja por acción de la gravedad dentro de la torre [56].

Una de sus ventajas con respecto a otras tecnologías de separación de gases es que es considerada como una de las tecnologías más maduras implementadas a escala industrial para la purificación de gases [36]. De hecho, la separación de gases por uso de absorción se considera una de las operaciones más implementadas en el contexto de separación y purificación de  $CH_4$  respecto del  $CO_2$  [55]. El uso de absorción domina el 65% del mercado de purificación de biometano europeo en el año 2018, de tal forma que el 40% del mercado europeo emplea agua como agente absorbente y el 25% emplean métodos químicos (aminas) [55].

Esta técnica de separación de gases fue implementada en los estudios experimentales del proyecto VERENA para la separación del  $CO_2$  tras el proceso de separación líquido-gas [17-19]. En el proyecto VERENA se emplearon como absorbentes corrientes de agua fría, agua a temperatura ambiente y corrientes de éter dimetílico de tetraetilenglicol (TEGDME)

[17-19]. Ambos absorbentes entraron en contacto con el syngas en condiciones de alta presión [17-19]. En uno de los estudios del proyecto VERENA se indica que la reducción de concentración en volumen de  $CO_2$  paso de ser 32% hasta alcanzar un 1% de la composición total del gas [17], equivaliendo a una eficiencia de un 96,8%.

Adicionalmente a los agentes de separación empleados en el proyecto VERENA, se investigó la posibilidad de utilizar aminas como agente separador del  $CO_2$  y del  $CH_4$ . Cabe destacar que el uso de aminas en la purificación del  $CH_4$ , es un proceso costoso en términos de energía, puesto que las aminas requieren de tratamientos adicionales para su regeneración. Se plantea en varias fuentes emplear parte del biosyngas recuperado en la regeneración [57, 58].

Se encontraron estudios que afirman porcentajes eficiencia en la reducción de dióxido de carbono de hasta un 95%. Uno de ellos empleo una combinación de aminas: 40% metildietanolamina (MDEA), 3% dietanolamina (DEA), 7% dietilendiamina (PZ) junto con aditivos lograron reducir en más de 99.5% el  $CO_2$  contenido en una corriente gaseosa [57]. Siendo la corriente de este estudio una corriente de 62% de  $CH_4$  y 37% de  $CO_2$  [57].

Otro estudio, en este caso de simulación de aminas, empleó una corriente similar a la experimental anterior, en este caso 60% de  $CH_4$  y 40% de  $CO_2$  con variación de temperatura en la de operación durante la simulación [58]. En esta simulación la amina empleada fue aminometilpropanol (AMP). En estas simulaciones de separación del  $CO_2$  en la corriente de biogás estudiada alcanzó un 97% de eficiencia en el proceso [58]. En este mismo estudio se indica que el trabajar a 20°C y con recirculación de la corriente gaseosa que abandona la torre permiten aumentar la eficiencia global del proceso de separación [58].

Como desventaja de esta tecnología de separación de gases, existe la posibilidad de perder  $CH_4$  de la corriente de gases que se desea de purificar. Algunos estudios reportan pérdidas tan altas como 10% de  $CH_4$  de la corriente que entra en la torre húmeda [46]. Debido a esto se busca de integrar con otras tecnologías que permitan una recuperación de este gas perdido, como el uso de un separador flash tras la separación de gases, reduciendo las pérdidas

del  $CH_4$  al 0,7% [59]. Otros estudios como los de uso de aminas apuntan a una pérdida de tan solo 1% de  $CH_4$  [57].

### **3.2.2 SEPARACIÓN DE GASES POR ADSORCIÓN**

La adsorción, al igual que la absorción es un proceso de separación por transferencia de masa selectiva, que permite retener por medio de interacciones físicas impurezas o compuestos no deseados en un medio sólido [36].

A diferencia de la absorción, donde el compuesto penetra el volumen del absorbente, en la adsorción la retención de materia solo ocurre en la superficie del material sólido empleado en la separación [36]. Estas interacciones físicas son reversibles, por lo que se permite reutilizar el adsorbente tras regeneraciones periódicas, ya que su eficiencia se reduce al ir saturando su superficie de impurezas [36].

Al ser un proceso altamente selectivo se tienen que revisar cuáles superficies adsorbentes son compatibles con la retención del dióxido de carbono, en concreto se encuentra que las superficies de carbón activo, zeolitas y redes metal-orgánicas (MOF) son las más apropiadas para su retención y para la purificación del biosyngas [60-63].

En cuanto al uso de carbón activo, presenta las ventajas de poder capturar eficientemente  $CO_2$  a presión ambiente y de no requerir mayor energía para su regeneración como en el caso de otros adsorbentes [60]. En concreto se están llevando a cabo estudios de producción de carbón activo con materia orgánica como es el caso del hueso de oliva o cascara de semillas de mago [60, 64]. Aunque la eficiencia de separación de  $CO_2$  del  $CH_4$  es baja debido a una baja selectividad en el caso del uso de hueso de oliva [60]. Otros estudios en cambio aportan resultados de mayores selectividades como es el caso de carbón activo producido a partir de cascara de semillas de mango que aportan selectividades excepcionales de 10,2 veces la retención de  $CO_2$  sobre el  $CH_4$  [60, 64].

Estudiando otros adsorbentes que permitan la adsorción selectiva del  $CO_2$ , se encuentra que las zeolitas cuentan con selectividades más altas que las estudiadas en carbón activo, variando desde 2 a 26 veces su capacidad de captura de  $CO_2$  respecto del  $CH_4$  en el

caso de usar zeolita 13X a 4 bar [62], hasta selectividades de 61 a 1 bar en el caso de la zeolita KX [61].

### **3.2.3 SEPARACIÓN DE GASES POR MEMBRANAS**

Tal como se vio en el apartado anterior de tecnologías de separación líquido-gas, se pueden emplear membranas para la separación de sustancias que se encuentran en una misma fase, ya sea fases puramente líquidas o gaseosas [36]. Como se ha definido previamente el uso de membranas en 3.1.3 Separación líquido-gas por membranas, no se va a volver a redefinir el proceso en este apartado.

Existen múltiples estudios enfocados a la separación de  $CO_2$  y  $CH_4$  en fase gaseosa mediante el uso de membranas. Una de las tecnologías más prometedoras son las membranas microporosas de fibra hueca, implementadas en sistemas modulares, las cuales han logrado una pureza superior al 99% de  $CH_4$  en corrientes de gas [65].

Se han encontrado estudios, en los cuales para separar gases por medio de membranas se emplean corrientes absorbentes, entre los cuales se comparan soluciones de hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) frente a agua desionizada [65].

Cabe destacar que la mayoría de las membranas son orgánicas y presentan su mejor separación a bajas temperaturas como pueden ser de 20 °C [65, 66]. Como alternativa al uso de membranas orgánicas se pueden emplear membranas de matriz mixtas (MMM) que combinan materiales orgánicos con componentes inorgánicos, permitiendo trabajar a temperaturas más altas como por ejemplo 400 °C [66].

### **3.2.4 COMPARATIVA DE TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN DE GASES**

Tras describir las distintas tecnologías de separación de gases y evaluar sus ventajas, limitaciones y la posible necesidad de incorporar equipos auxiliares o múltiples unidades, se concluye que la opción más adecuada para tratar la corriente procedente del proceso de gasificación supercrítica es la absorción. En concreto la absorción empleando aminas como absorbente.

Esta tecnología permite alcanzar una eficiencia de separación de  $CO_2$  superior al 95%. Aunque no sea la mayor eficiencia de las tecnologías estudiadas anteriormente, cuenta con su uso en instalaciones supercríticas experimentales, adicionalmente de dominar la mayor parte de instalaciones de tratamiento de biometano, lo cual hace que se considere una tecnología fiable.

En cambio, las otras opciones presentan restricciones operativas:

Las membranas, no se pueden regenerar, por lo que en el momento que las mismas sedan se tendrían que reemplazar. Adicionalmente en caso de fallo se requiere de una unidad adicional.

La adsorción solo puede retener las impurezas de los gases en su superficie, la cual al igual que la absorción permite ser regenerada con facilidad. Pero su superficie se satura a mayor velocidad lo cual requiere de regeneraciones frecuentes.

### **3.3 TÉCNICAS DE UPGRADING**

Este apartado corresponde con el siguiente objetivo: *“Evaluación de métodos de purificación y upgrading de gas para alcanzar requisitos de pureza de inyección en red de gas natural en España”*. Se debe de tener en cuenta que parte de las tecnologías anteriores de separación también cumplen con este objetivo, por lo que a continuación se presentan soluciones tecnológicas nuevas.

Es importante destacar que el  $CO_2$  no es un gas combustible, ya que se encuentra en un estado de oxidación completa. Por tanto, no posee poder calorífico alguno y, además, puede dañar por corrosión redes de transporte de gas [63]. Como tecnologías seleccionadas para el estudio particular de upgrading se toman en cuenta la eliminación de  $CO_2$  por medio de destilado criogénico o su conversión en  $CH_4$  por medio de metanación.

### **3.3.1 DESTILADO CRIOGÉNICO**

El destilado criogénico es el proceso que permite la reducción de impurezas de corrientes de  $CH_4$ , en concreto para los efectos de este apartado la reducción del  $CO_2$ . Este proceso de upgrading consiste en el cambio de fase de las impurezas de la mezcla gaseosa, pasando a fase líquida. Este proceso de tratamiento criogénico forma parte de varios procesos también en condiciones criogénicas de procesos de mejora de biogás que incluyen el proceso anti-sublimación, zona de congelación controlada y tecnologías criogénicas híbridas [67].

Por lo general se definen condiciones criogénicas temperaturas debajo de  $-153^{\circ}C$ , pero en los estudios evaluados de operación se consideran condiciones criogénicas por lo general son por debajo de  $-50^{\circ}C$  a alta presión, lo que permite condensar los componentes que se desean separar del biometano [67]. El destilado criogénico puede producir biometano en estado líquido lo cual es una ventaja en términos de transporte de biogás en caso de no encontrarse la producción cerca de un punto de inyección, además de contar con altos niveles de pureza y bajas pérdidas del  $CH_4$ .

Esta tecnología se considera como una de las menos implementadas en el campo de mejora del biogás, con su uso en instalaciones piloto [55, 67]. Se considera el destilado criogénico como una alternativa muy prometedora para la mejora del biogás debido a sus bajos porcentajes de pérdidas de  $CH_4$ , reportándose pérdidas de hasta menos del 1%, en comparación de otros procesos como la absorción [55].

En un estudio de destilado criogénico del  $CO_2$  se reportaron eficiencias de purificación del 97.12% molar del  $CH_4$  y una corriente de 99.92% de pureza del  $CO_2$ , lo que implica que las pérdidas del  $CH_4$  fueron mínimas. En este estudio se emplearon cuatro etapas consecutivas de compresión y enfriamiento de la mezcla gaseosa antes de pasar por un último proceso de enfriamiento, seguido de dos etapas consecutivas de destilación flash. Además, este estudio partía de considerar que previamente se habían eliminado todas las otras impurezas que podían estar presentes en el gas, como el  $H_2S$  o  $H_2O$  [55].

Uno de los principales problemas operacionales que presenta el destilado criogénico es la obstrucción de tuberías por formación de hielo seco,  $CO_2$  en estado sólido, por lo que muchos estudios buscan de evitar la formación del hielo seco aumentando la complejidad y equipos involucrados en el proceso [55]. Otra desventaja que presenta el proceso de destilado criogénico radica en su consumo energético para poder reducir la temperatura y aumentar la presión de la mezcla gaseosa para permitir la condensación del  $CO_2$  [67].

### **3.3.2 METANACIÓN PARA PRODUCCIÓN DE METANO**

Debido a que el  $CO_2$  no aporta ningún valor energético, en los apartados anteriores de separación de gases y en el proceso de destilado criogénico se han analizado diversas tecnologías enfocadas a su separación para otros usos, con el objetivo de obtener biometano apto para la inyección en redes de gas natural. Sin embargo, en este apartado se estudia la posibilidad de convertirlo en  $CH_4$ , mediante metanación, con el fin de mejorar la concentración y pureza del biometano sin perder carbono que puede todavía adquirir valor.

La metanación es un proceso que permite convertir gran parte de las impurezas que componen el syngas en  $CH_4$ , lo cual permite aumentar la cantidad final de  $CH_4$  del proceso global, mejorando su calidad y propiedades de uso. Debido a que no se emplea directamente como un proceso de separación de  $CO_2$  o de  $H_2$ , siendo ambos gases son necesarios para el proceso, se clasifica en este como de estudio de upgrading. La metanación forma parte del proceso global de gasificación supercrítica en condiciones de alta presión y temperatura dentro del reactor, tal como se había anunciado en el apartado 2.2 Gasificación supercrítica, dónde podíamos ver que su ecuación química era la siguiente:



Pero las condiciones de esta reacción en esta etapa son diferentes, puesto que se parte de un suministro finito de exceso de  $CO_2$  e  $H_2$ , en condiciones de operación menos energéticas por no encontrarse en condiciones supercríticas o con presencia de agua.

Esta reacción exotérmica de equilibrio termodinámico, también conocida como la reacción de Sabatier, se favorece a menores temperaturas, pero todavía la conversión total de  $CO_2$  en  $CH_4$  tiene grandes limitaciones debido a limitaciones cinéticas, por lo que existe un aumento en el interés de estudiar posibles catalizadores que mejoren su eficiencia global [68]. En cuanto a los catalizadores, estos demuestran tener selectividad en cuanto a cuáles componentes favorecer en la formación, debido a que se trata de una ecuación de equilibrio existen aquellos con capacidad de fomentar la formación de  $H_2$ . Entre los catalizadores empleados en la metanación se encuentran paladio ( $Pd$ ), platino ( $Pt$ ), iridio ( $Ir$ ), níquel ( $Ni$ ), rodio ( $Rh$ ), cobalto ( $Co$ ), hierro ( $Fe$ ) y rutenio ( $Ru$ ). Estos catalizadores tienen una selectividad por la formación de  $CH_4$  aunque esto depende del estudio consultado [69]. Cabe destacar que algunos de estos catalizadores también son empleados en el proceso de gasificación supercrítica catalítica.

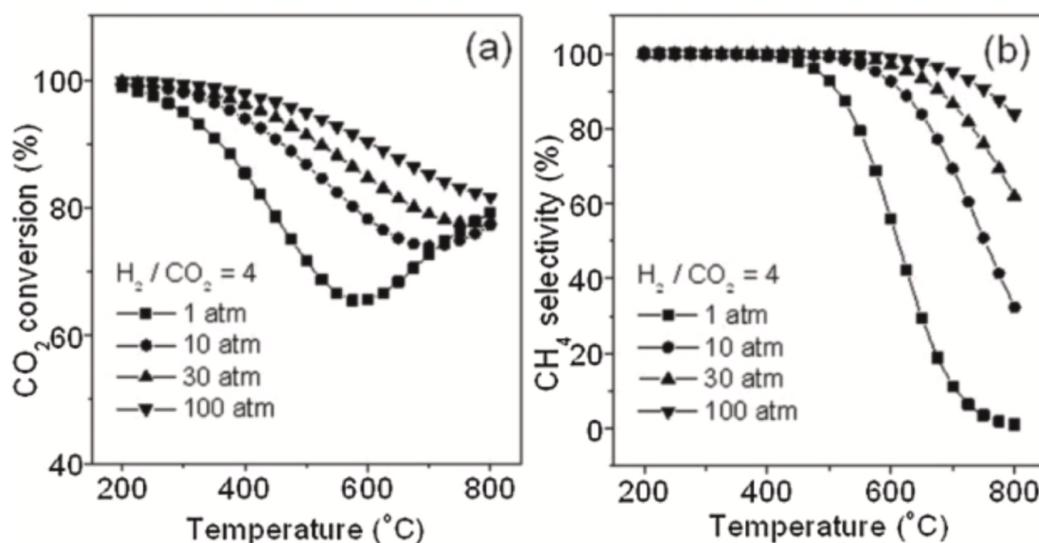


Figura 15: Efectos de la variación de presión y temperatura en metanación [70]

Adicionalmente a los requerimientos energéticos por ser una reacción exotérmica, se ha encontrado también que se ve favorecida la selectividad del  $CO_2$  en la formación de  $CH_4$ , variándose la presión entre 1 y 100 atm se puede observar en la Figura 15. Aunque esta variación de presión puede ser muy costosa por lo que se busca de mejorar la eficiencia del proceso para operar en un rango ideal de 8 a 16 bar [70]. Adicionalmente se puede ver

también en la Figura 15 que, a temperaturas relativamente bajas de las estudiadas, entre 200 y 400°C, se tienen la mayor eficiencia de conversión del  $CO_2$  en  $CH_4$ .

Actualmente se concibe que la eficiencia teórica máxima que se puede alcanzar la conversión de  $CO_2$  y  $H_2$ , es de 78%, esto en base a los poderes caloríficos inferiores del  $CH_4$  y  $H_2$  [71]. En términos experimentales, la metanación ha mostrado alcanzar conversiones del  $CO_2$  superiores al 90% en condiciones controladas, con temperaturas entre 300-400°C entre 1 y 8 bar, con tendencia selectiva de formación de  $CH_4$  de un 90% [70].

### **3.3.3 COMPARATIVA DE TECNOLOGÍAS DE UPGRADING**

Tras describir ambas alternativas tecnologías de upgrading de biosyngas para la obtención del biometano y evaluar sus ventajas, limitaciones, se concluye que la opción más adecuada para tratar la corriente procedente del proceso de gasificación que permita alcanzar las condiciones necesarias de inyección en red de gas es la metanación.

Esta tecnología permite alcanzar una eficiencia producción de  $CH_4$  del 78%. Adicionalmente, la metanación requiere de pequeñas aportaciones que complementen el syngas para permitir aumentar la cantidad global de biometano, lo cual mejora las propiedades de este, tal y como su poder calorífico.

Aunque el proceso trae consigo la formación de agua como subproducto, esta se puede ser extraída de la corriente por medio de otros procesos más sencillos, como la destilación flash tal como se ha visto en apartados anteriores.

En cambio, el destilado criogénico, trae consigo el llevar a condiciones criogénicas, lo cual supone un mayor consumo energético. Cabe destacar que al poseer ya alta presión tras el proceso de gasificación supercrítica el consumo energético se basaría en la reducción de temperatura.

## **Capítulo 4. ESTUDIO DE OBTENCIÓN DE BIOMETANO**

Una vez analizadas y seleccionadas las tecnologías que permiten la separación de biosyngas de la corriente líquida tras su paso por el reactor, así como la separación del biometano respecto del resto de gases producidos, resulta necesario validar la selección tecnológica.

Para poder validar la selección se llevan a cabo en dos pasos la evaluación del proceso de obtención de biometano. El primer paso es evaluar la eficiencia de separación de las tecnologías seleccionadas en el capítulo anterior, mediante simulaciones. El segundo paso es analizar las propiedades del gas resultante tras dichas simulaciones, con el objetivo de verificar si cumple con los requisitos establecidos para su inyección en la red de gas natural en España.

Este capítulo está centrado en la realización de una simulación cuyos resultados permitan realizar ambas evaluaciones, la cuales se analizarán en el capítulo de análisis de resultados.

### ***4.1 ESTUDIO DE SIMULACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN DE BIOSYNGAS***

La simulación tiene el objetivo de validar la eficiencia de la separación de las tecnologías estudiadas y seleccionadas en el capítulo anterior.

En el caso de la separación líquido-gas la separación por uso de destilación flash y en el caso de la obtención final de biometano la separación de los otros gases del proceso por medio de un proceso de absorción. Como proceso de upgrading del biosyngas se añade la metanación entre las etapas destilación flash y absorción, esto permite consumir parte del hidrogeno previo al proceso de separación final de gases. Tomando en cuenta los módulos propuestos por CADE, se incluye un intercambiador de calor que permite recuperar parte

del calor de la corriente original del proceso, así como también permite alcanzar condiciones óptimas para la separación líquido-gas.

Para poder realizar este análisis se emplea el software de simulación CHEMCAD, el cual permite la simulación individual o conjunta de procesos junto con la obtención de la composición final del biometano.

#### ***4.1.1 PROGRAMA DE SIMULACIÓN CHEMCAD 8***

CHEMCAD 8 es un software de simulación de procesos químicos, desarrollado por la empresa Chemstations, Inc. Este software es ampliamente utilizado en la industria y la ingeniería química. Esta herramienta permite modelar simular y optimizar una gran variedad de procesos químicos, tanto en estado estacionario como dinámico.

Su librería de procesos está basada en operaciones unitarias maduras en la industria química, como la destilación, absorción, extracción, intercambio de calor, etc. Adicionalmente dispone de una extensa base de datos termodinámica y cinética, con miles de compuestos y propiedades fisicoquímicas integradas para simulación, que permiten simular reacciones químicas como la metanación.

Para la realización de las simulaciones expuestas a continuación se hizo uso de una licencia académica por parte de la Universidad Pontificia de Comillas, en su última versión disponible.

#### ***4.1.2 MODELO TERMODINÁMICO EMPLEADO EN SIMULACIÓN***

Antes de definir las condiciones de trabajo a seguir, para poder simular en CHEMCAD se debe seleccionar cuál es el modelo termodinámico que queremos utilizar, esto afecta los coeficientes de reparto en condiciones de equilibrio empleados en cada proceso unitario.

Entre los múltiples modelos que dispone CHEMCAD, el programa recomienda el uso de un modelo termodinámico de presión de vapor ideal, en base a la ley de Raoult, debido a la presencia de vapor en el sistema. Sin embargo, esta opción resulta inadecuada para la

simulación de todas las etapas de separación y purificación del biometano producido tras el proceso de gasificación supercrítica, solo tiene sentido emplearla en condiciones de evaluación de la etapa flash de forma individual [72].

Por los distintos gases involucrados en el proceso, junto con las condiciones de alta presión y temperatura nos encontramos con cuatro posibles modelos termodinámicos de pueden ser empleados SRK, BWRS y P-R [72].

El primer modelo, Soave-Redlich-Kwon (SRK), permite representar el equilibrio líquido-gas [72], manteniendo una buena base de cálculo para los otros procesos a simular de gases. El segundo Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS), por su capacidad de cálculo en condiciones supercríticas además de ser empleado para procesos de simulación de gas natural y  $CO_2$  [72, 73]. El tercer y último modelo disponible Peng-Robinson (P-R), se contempla debido a las presiones de operación de todo el proceso por encima de 10 bar y por su capacidad de modelado de interacciones entre hidrocarburos [72].

Al final se emplea el modelo BWRS, debido a las condiciones iniciales supercríticas del agua y del dióxido de carbono presentes en la mezcla a tratar, y su capacidad de simular fielmente el proceso [73].

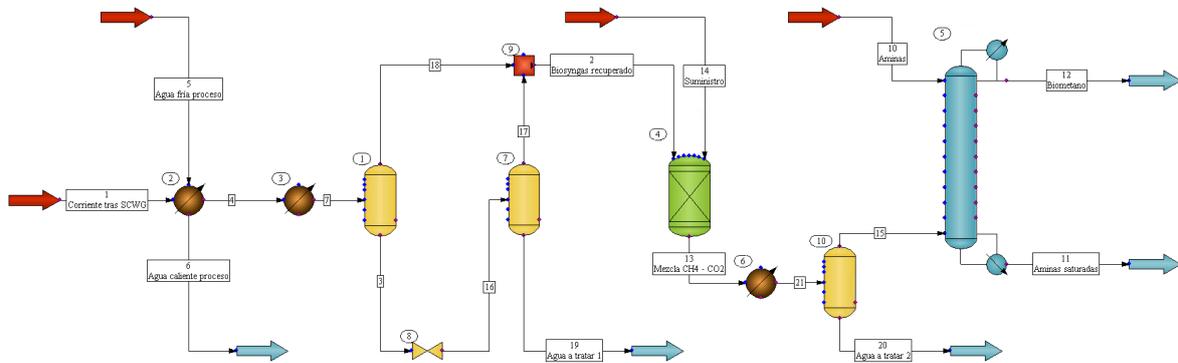
#### **4.1.3 DIAGRAMA DE FLUJO EMPLEADO EN SIMULACIÓN**

Para poder realizar la simulación en CHEMCAD, es necesario introducir todos los elementos en el programa de simulación en un diagrama, el cual debe de incluir todas las conexiones entre los mismos. Los equipos empleados para el proceso junto con las corrientes mismas de materia se pueden apreciar en pueden apreciar a continuación en la Figura 16.

En este diagrama de proceso de simulación en CHEMCAD, se pueden identificar los siguientes elementos:

- Flujos de entrada de materia del proceso marcadas como flechas rojas. En estos flujos se encuentran la corriente acuosa en condiciones supercríticas, las corrientes de agua de del proceso y entradas de materia de procesos (suministro y aminas).

- Flujos de salida de materia del proceso marcado como flechas azules. Estos elementos marcan los resultados de la simulación, desde el agua del proceso que ha adquirido calor, hasta la corriente final de biometano obtenido, así como también corrientes de agua tras etapas de destilación y aminas saturadas.
- Unidades de destilación flash marcadas como tanques amarillos.
- Intercambiadores de calor marcados como esferas marrones. Siendo estos los elementos anteriores a las destilaciones flash.
- Válvula de reducción de presión, entre equipos, marcada como lazo de color amarillo.
- Mezclador de corrientes, marcado como recuadro rojo, en el cual se mezclan las fases vapor obtenidas de las destilaciones flash.
- Unidad de metanación marcada como reactor verde. Tercer equipo que permite el tratamiento de gases.
- Torre de absorción marcada como torre de proceso químico azul. Último equipo del proceso, tras el cual los gases abandonan el diagrama de la simulación.



*Figura 16: Diagrama de proceso de elaboración propia en CHEMCAD para obtención de biometano*

A continuación, se detalla el proceso seguido para la simulación y cada una de las hipótesis empleadas.

#### **4.1.4 CONDICIONES DE SIMULACIÓN**

Para la simulación se empleó el diagrama de proceso expuesto en la Figura 16, como se puede apreciar, están presentes las entradas de materia del proceso como las corrientes de agua de refrigeración, entrada de la corriente supercrítica rica en gases del proceso junto con su recorrido por los equipos de intercambio de calor, destilación flash, metanación y absorción.

A continuación, se detallan las hipótesis empleadas en las simulaciones, desde las consideraciones de la corriente supercrítica inicial hasta la descripción de cada una de las etapas del proceso de obtención de biometano en calidad de inyección de red de gas natural, en el proceso expuesto en la Figura 16.

##### **4.1.4.1 Escenarios de simulación**

Para el estudio de simulación, se decide trabajar con tres escenarios distintos, el primero un escenario teórico tras un proceso de gasificación supercrítica catalítica. El segundo un escenario, también teórico, tras un proceso de gasificación supercrítica a alta temperatura. El tercer y último escenario, una simulación con una composición de corriente construida con datos experimentales tras gasificación supercrítica. Las tres corrientes seleccionadas para las simulaciones se alternan en la corriente de alimentación “*1 Corriente tras SCWG*”, la cual se encuentra en la Figura 16.

La selección de estas tres condiciones distintas permite analizar ambos procesos de gasificación supercrítica de forma teórica junto con el análisis de condiciones reales de operación, evaluando la viabilidad general del proceso y de experimento. Para seleccionar las composiciones de las corrientes tras los procesos de gasificación catalítica y de alta temperatura, se empleó la información vista en Tipos de gasificación supercrítica para la composición másica del gas. En cuanto a las condiciones que poseen las corrientes se seleccionó una temperatura media de las condiciones de operación teóricas, junto con un 80% de materia húmeda (agua) tras el proceso de gasificación.

En el caso de los datos experimentales, la única hipótesis tomada en cuenta para la simulación fue la temperatura de salida del reactor, la cual se toma como la media de la temperatura de operación del mismo.

Entre las condiciones seleccionadas de operación como lo son la presión, se considera a la salida del reactor en condiciones supercríticas una presión de 250 bar para los tres escenarios de simulación, y un caudal de 25 kg/h en un régimen estacionario.

En la Tabla 3, se exponen las composiciones de las corrientes en condiciones supercríticas tras su salida del reactor, con el fin de simular la eficiencia de separación, purificación y upgrading del biometano producido. Como se puede apreciar en la tabla, los compuestos principales a considerar en el proceso son agua, en forma inicial de corriente supercrítica junto con los gases del proceso disueltos,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2$ . Como se puede observar en la Tabla 3, se muestra la composición en % másico total.

	<b>Composición de <math>H_2O</math>  (% másico)</b>	<b>Composición de <math>H_2</math>  (% másico)</b>	<b>Composición de <math>CH_4</math>  (% másico)</b>	<b>Composición de <math>CO_2</math>  (% másico)</b>
<b>Gasificación supercrítica catalítica (480°C)</b>	80%	0,21%	10,63%	9,16%
<b>Gasificación supercrítica a alta temperatura (625°C)</b>	80%	1,78%	10,39%	7,83%
<b>Gasificación supercrítica experimental (525°C)</b>	67%	0,38%	3,4%	29,22%

*Tabla 3: concentraciones a simular de corriente tras reacción*

#### **4.1.4.2 Proceso de intercambio de calor**

Para las corrientes de aguas que atraviesan el módulo de recuperación de calor antes del proceso de separación líquido-gas, se empleó una corriente con el mismo caudal de agua que poseen las corrientes supercríticas debido a que es el agua del proceso. En concreto los caudales son de 20 kg/h en el caso de las corrientes teóricas y 16,75 kg/h en el caso de la corriente experimental. Tal como se especificaba en el Módulo de recuperación de calor, por este equipo pasa corriente supercrítica con calor residual y la corriente de agua del proceso a calentar previo proceso de gasificación.

Se considera que la corriente de agua previa al proceso de gasificación supercrítica se encuentra a 25°C y a 250 bar puesto que ha pasado por el Módulo de presurización, y tras su paso este intercambiador se calienta hasta 370°C, la cual es la temperatura media del módulo.

El intercambio de calor que se produce en el recuperador de calor no es suficiente para permitir de forma efectiva separar la corriente de agua de los gases del proceso, dado que se seguían teniendo temperaturas en torno a los 300°C para las mezclas. Debido a esto se introdujo un segundo intercambiador de calor. Este intercambiador fuerza en la simulación a que reduzca la temperatura de la corriente a 25°C para poder separar de forma efectiva el agua y los gases en el proceso de destilación flash.

Estos equipos se encuentran designados en la simulación “2” en el caso del módulo de recuperación de calor, y como “3” en el caso del intercambiador adicional de calor, como se pueden apreciar en la Figura 16.

#### **4.1.4.3 Proceso de destilación flash 1**

Tras el paso por intercambiadores de calor, la corriente pasa por un proceso de destilación flash, en el cual se separa el agua del resto de gases, permitiendo recuperar parte del biosyngas producido.

Las condiciones de operación del flash vienen definidas previamente por los por las corrientes que llegan al mismo. Debido a la alta presión y gran pérdida del biosyngas, se incluyó en la simulación dos etapas de destilación flash a presiones distintas. En ambas etapas se busca de lograr separar la fase líquida de la fase gas, por lo que se escoge la operación a 25°C, puesto que a menores temperaturas el proceso de separación líquido-gas es más eficiente [44].

La primera etapa de la destilación opera en condiciones de 250 bar. Al realizarse esta separación, la corriente de la fase vapor contiene mayormente  $CH_4$ , pero en una cantidad inferior a la mitad de la disponible en la mezcla de biosyngas.

La corriente en fase líquida, rica en agua y en los componentes del biosyngas, es despresurizada hasta la condición de 1 bar para permitir una mayor eficiencia en la separación de los gases.

Ambas fases de vapor ricas en el biosyngas se encuentran en un equipo de mezcla el cual opera a 30 bar. Esta presión se debe a dos razones, la primera es debido a la presión de operación de la segunda unidad propuesta por CADE para la separación de gases, la cual opera a 30 bar. Y la segunda razón es debido a que se considera una presión muy alta para el proceso de upgrading en la unidad de metanación.

Estas unidades de destilación flash se encuentran designados en la simulación “1” y “7” como se puede apreciar en la Figura 16. La válvula reductora de presión se denota como “8”.

La corriente de agua que abandona el proceso se designa como “19 Agua a tratar 1”, y la corriente rica en los componentes gaseosos de la mezcla original se designa “2 Biosyngas recuperado”.

#### **4.1.4.4 Proceso de metanación**

Una vez que se recupera el gas del proceso este se dirige hacia el reactor de metanación. El reactor de metanación recibe dos corrientes, se incluye una corriente de suministro que permite consumir parte del  $CO_2$  del biosyngas y casi todo el  $H_2$ .

Debido a la función de producción de  $CH_4$  en este reactor, la corriente suministro añade  $CO_2$  y  $H_2$  en cantidades que permitan la formación de  $CH_4$  sin añadir mayores impurezas en el proceso. Para conocer la cantidad de  $CO_2$  o  $H_2$  a añadir en esta etapa se estudia la corriente de salida del proceso de destilación flash y se programa estequiométricamente la cantidad necesaria de gas a suministrar. En el caso de la corriente teórica catalítica y de la corriente experimental, la corriente de suministro se compone de  $H_2$ , mientras que en el escenario de simulación de la corriente a alta temperatura se suministra  $CO_2$ .

En todos los escenarios de simulación se estableció que la reacción se basa en el  $CO_2$  y que el rendimiento de esta es de un 78%, esto en base a su máximo teórico de producción de  $CH_4$ . No se consideró en la etapa de metanación la formación de otros compuestos derivados del carbono en esta simulación.

Esto equipo se encuentra designado en la simulación “4” como se puede apreciar en la Figura 16. Este equipo cuenta con dos entradas y una única salida. La primera entrada corresponde a la corriente rica en biosyngas del proceso simulado “2 Biosyngas recuperado”, mientras que la segunda entrada, es la corriente de suministro “14 Suministro”. La salida inferior corresponde al gas rico en biometano tras la salida del proceso, “13 Mezcla  $CO_2 - CH_4$ ”.

Se decide limitar la presión de entrada al equipo a 30 bar, para coincidir con el segundo equipo propuesto por CADE para la separación de gases. Adicionalmente se decide operar a una temperatura de 400°C para la reacción, a modo de simular el uso de un catalizador en el reactor, para evitar aumentos descontrolados de temperatura.

#### **4.1.4.5 Proceso de destilación flash 2**

Debido al aumento de temperatura de 400°C y a la formación de agua en la etapa anterior del proceso de mejora del biosyngas, se añade una etapa adicional de enfriamiento y destilación flash que permita recuperar nuevamente la mezcla de gases a tratar.

Al igual que en el proceso de destilación flash 1 se decide mantener la presión de operación de llegada, 30 bar, mientras que se vuelve a enfriar la mezcla de gases.

El gas que abandona esta etapa se envía al proceso de absorción por uso de aminas.

#### **4.1.4.6 Proceso de Absorción**

Para el diseño del equipo de absorción, se basa el mismo en uno de los estudios de separación  $CO_2/CH_4$ , en concreto el estudio de simulación [Biogas upgrading through CO2 removal by chemical absorption in an amine organic solution: Physical and technical assessment, simulation and experimental validation [58]. En este estudio la composición del absorbente fue la siguiente: 3 moles de AMP por cada litro de la mezcla solvente, donde la mezcla solvente se compone en partes iguales de n-propanol y etilenglicol [58]. En este estudio la cantidad total de mezcla de aminas empleada fue de 4 l de mezcla para un caudal de gas de 0,355 kg/h, además de disponer en su instalación de recirculación [58]. Se puede ver en la Tabla 4 la composición másica de la mezcla de aminas simulada.

Compuesto	Masa (kg)	% en masa
Etilenglicol	2,232	45,72%
n-propanol	1,580	32,37%
AMP	1,070	21,91%

*Tabla 4: Composición másica de mezcla de aminas empleada en proceso de absorción*

Debido a la constante interacción entre la corriente gaseosa y la corriente rica en aminas, se decide mantener un caudal de 4 L/h de la mezcla original. Adicionalmente las

aminas se han hecho circular por una torre, debido a que no se podía simular la recirculación, se considera que las aminas que entran en la torre regresan de haber sido expuestas a un proceso de regeneración.

De forma experimental en las simulaciones se observó que al aumentar la presión de la corriente de aminas se mejoraba la absorción del  $CO_2$ , pero tal como se enunciaba anteriormente el uso de aminas trae consigo también una pérdida del  $CH_4$ . Se selecciona como presión de aminas 30 bar, permitiendo que las mismas no produzcan grandes pérdidas del biometano, así como también permitir extraer la mayor cantidad de  $CO_2$ . Otra razón por la que se emplea esta presión es debido a que la corriente de biosyngas procedente de la etapa anterior de metanación ya posee esta misma presión.

La temperatura de las aminas que entran a la torre es de 25 °C por ser la mejor temperatura del estudio experimental.

Este equipo se encuentra designado en la simulación “5” como se puede apreciar en la Figura 16. Este equipo cuenta con dos entradas y dos salidas. La primera entrada corresponde a la corriente rica en  $CH_4$  que entra al equipo por la parte inferior, designada tras el proceso anterior “15”, mientras que la segunda entrada corresponde a la mezcla con aminas que entra en el equipo por la parte superior “10 Aminas”. La primera salida corresponde a la corriente superior que abandona el equipo tras el proceso de simulación “12 Biometano”, mientras que la segunda salida corresponde a la mezcla rica en aminas que requiere de recirculación o de regeneración “11 Aminas Saturadas”.

## Capítulo 5. VALORACIÓN ECONÓMICA

Una vez verificado como se ha hecho en el capítulo anterior las condiciones de inyección del gas en red de gas natural, así como también el poder validar la selección de tecnologías por medio de simulaciones, finalmente nos encontramos con la necesidad de ver si el proyecto es rentable económicamente.

En concreto en este capítulo se calculará el valor que tiene un biometano producido tras el proceso de gasificación supercrítica y la viabilidad de un proyecto en estado industrial de producción de biometano. El análisis de resultados del estudio de viabilidad económica se analiza en el capítulo de análisis de resultados.

### 5.1 INDICADORES ECONÓMICOS Y ECUACIONES EMPLEADAS

Debido a que el presente estudio de viabilidad económica no forma parte de una estructura financiera corporativa definida, sino como parte de este trabajo de fin de máster se ha optado por excluir de esta valoración económica la Tasa Interna de Retorno (*TIR*). En cambio, se busca de poder determinar la viabilidad económica de una instalación de tipo industrial de producción de biometano empleando valores absolutos como el Valor Actual Neto (*VAN*), el Periodo de Retorno (*PR*) y el Coste Nivelado (*LC*, del inglés Levelized Cost).

El primer parámetro a determinar en este estudio es el *PR*, el cual nos indica el tiempo mínimo que debe durar el proyecto para poder producir beneficios tras la inversión inicial y el coste de operación y mantenimiento de la instalación. Para su cálculo se emplea la siguiente ecuación simplificada, asumiendo que las tasas de proyección y de descuento son iguales:

$$PR = \frac{INV}{V_0 - F_0 - OM_0}$$

El siguiente parámetro que se determina es el Coste Normalizado de Generación de Gas (*LCOG*, del inglés Levelized Costo of Gas), el cual permite comparar el coste del biometano producido por gasificación supercrítica con el precio de biometano procedente de otros procesos. Para su cálculo se emplean las siguientes ecuaciones considerando que las tasas de proyección y de descuento son nulas:

$$LCOG = \frac{INV}{N} + F_0 + OM_0$$

El último parámetro de estudio que queda por determinar es el *VAN*, un parámetro relativamente fácil de comprender puesto que determina si el proyecto genera valor a lo largo del tiempo. Para determinar el *VAN* del proyecto se emplea la siguiente ecuación simplificada, asumiendo que las tasas de proyección y de descuento son iguales:

$$VAN = V_0 * N - F_0 * N - OM_0 * N - INV$$

Donde en todas las fórmulas el  $V_0$  representa el valor actual del producto, el  $F_0$  representa el coste de combustible empleado en la producción, el  $OM_0$  indica el coste de operación y de mantenimiento; la  $N$  representa el periodo de producción en años de la instalación industrial y por último el  $INV$  representa el valor de la inversión inicial del proyecto (compra de terrenos, compra de equipos de producción de biosyngas y procesos de separación y upgrading).

## **5.2 VALORES EMPLEADOS EN ESTIMACIÓN**

Para poder realizar los cálculos con las ecuaciones previamente indicadas, es necesario determinar cuáles son los valores empleados en cada una de las ecuaciones. A continuación, en la Tabla 5 se muestran cuáles son los valores empleados, seguida de una explicación de la hipótesis tomada para la obtención valor empleado.

Variable de cálculo	Valor tomado o hipótesis del valor
<i>INV</i>	12.000.000 €
$V_0$	1.466.534,52 €
<i>OPEX</i>	1.013.527,20 €
<i>N</i>	20 a 50 años

*Tabla 5: Valores tomados para la valoración económica*

Para la valoración económica se consideró que la planta al llegarse a tratar en condiciones de operación industriales tenga un caudal de  $483 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , el cual es un caudal medio de plantas de biogás en Europa en 2025 [74]. Para la *INV*, se emplea un coste de capital inicial de la planta de 12.000.000 €, siendo este dato procedente de un estimado de inversión de plantas con capacidad de 4 mcm/año el cual se aproxima  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  [75], parecidos al caudal promedio empleado de  $483 \text{ Nm}^3/\text{h}$  bajo una premisa de operación normal de 8000 horas al año.

Para el  $V_0$  se consideró una operación de 8000 horas al año como en el caso anterior, y un precio medio de mercado de venta de gas establecido por el BOE:

*“El precio estimado del gas natural en el Punto Virtual de Balance para el tercer trimestre del año 2025 se establece en 36,992 €/MWhPCS” [76].*

Aunque sea un precio de venta de gas para generación eléctrica, se considera que una vez inyectado en la red de gas natural el biometano se vuelve indistinguible de metano presente en la red de gas natural. Si consideramos ese coste y un escenario pobre con el mínimo poder calorífico que se expone en el BOE  $10,26 \text{ kWh/Nm}^3$  hace que quede un precio de venta de  $0,38 \text{ €/Nm}^3$ , el cual queda como una venta total anual de 1.466.534,52 €.

Para los costes de combustible y de operación y mantenimiento,  $F_0$  y  $OM_0$ , se consideró juntarlos en un solo termino global de mantenimiento de una central de producción de gas. esto se hizo para poder simplificar la realización de estos cálculos considerándolos como *OPEX* (Operational EXpenditure, en castellano, coste de operación).

$$OPEX = OM_0 + F_0$$

Debido a esto se empleó como el *OPEX* de un proyecto producción de biogás medio es  $0,26 \text{ €/Nm}^3$  [77]. Volviendo a considerar una operación de 8000 horas al año obtenemos en total un coste de operación de planta anual de 1.013.527,20 €.

En cuanto al tiempo de operación de la planta de biometano en escala industrial coma se desee evaluar 6 horizontes temporales. Si bien un proyecto puede estar inicialmente planificado para no duración concreta es habitual que su explotación se extienda más allá de lo previsto, como puede ser el caso de obtener ampliación de capacidad de la instalación o una mejora en su rentabilidad operativa. Aunque lo habitual sea que en las plantas su vida útil sea de entre 20 a 30 años.

## **Capítulo 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

En este capítulo concretamente nos vamos a centrar en la evaluación de la eficiencia de las tecnologías seleccionadas las cuales fueron simuladas en CHEMCAD, junto con la composición final del biometano a inyectar en red de gas y el análisis de viabilidad económica de ejecución de una planta de producción de biometano.

### ***6.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE SIMULACIÓN EN CHEMCAD***

Una vez finalizada la definición de la simulación, y proceder a la ejecución de la misma se logran obtener los siguientes resultados por cada una de las etapas que alteran la composición de la corriente inicial de estudio. Debido al objetivo de conseguir reducir la cantidad de impurezas del biosyngas, se exponen a continuación los resultados de cada etapa de separación y upgrading del biosyngas hasta conseguir biometano de alta pureza.

Durante el proceso de simulación de las corrientes supercríticas, se observó la particularidad que tras abandonar el proceso de destilación flash posterior al proceso de metanación (proceso de destilación flash 2), que el biometano ya cumplía con las condiciones de inyección en red de gas natural en algunos escenarios. Debido a esto, en los resultados se divide al final en dos análisis, uno de ellos manteniendo el proceso de absorción y el otro sin él.

Para comenzar con el análisis de resultados, nos enfocamos en la Tabla 6, la cual posee las eficiencias de los procesos simulados en CHEMCAD. Cuando se haga referencia a esta tabla, se explica cuál es el concepto de eficiencia de cada proceso, ya sea la producción de un gas o la reducción de impurezas.

	<b>Corriente SCWG Catalítica</b>	<b>Corriente SCWG a alta temperatura</b>	<b>Corriente SCWG experimental</b>
<b>Destilación flash 1</b>	94,87%	95,14%	95,03%
<b>Metanación</b>	78,00%	60,45%	78,00%

Tabla 6: Eficiencias de primeros procesos simulados en CHEMCAD

Cómo se puede apreciar en la Tabla 6, las eficiencias de separación por uso de los dos equipos de destilación flash para reducción del contenido de agua tienen una media de 95%. Esto tiene sentido puesto que en estas condiciones de operación de temperatura permiten el estado bifásico de la mezcla a la entrada del equipo, además de ser el  $CH_4$  y el  $H_2$  insolubles en el agua lo cual permite una buena separación. Cabe destacar que de los tres gases que componen el biosyngas el que más se reduce en esta etapa para las tres simulaciones es el  $CO_2$ , lo cual tiene sentido puesto que es el más soluble en agua como se puede apreciar comparando los caudales expuestos entre la Tabla 7 y la Tabla 8.

	<b>Corriente SCWG Catalítica</b>	<b>Corriente SCWG a alta temperatura</b>	<b>Corriente SCWG experimental</b>
<b><math>H_2</math> (kg/h)</b>	0,052	0,444	0,095
<b><math>CH_4</math> (kg/h)</b>	2,659	2,598	0,849
<b><math>CO_2</math> (kg/h)</b>	2,289	1,957	7,306
<b><math>H_2O</math> (kg/h)</b>	20,000	20,000	16,750

Tabla 7: Composición del caudal tras proceso de gasificación supercrítica

	Corriente SCWG Catalítica	Corriente SCWG a alta temperatura	Corriente SCWG experimental
$H_2$ (kg/h)	0,052	0,445	0,095
$CH_4$ (kg/h)	2,552	2,520	0,820
$CO_2$ (kg/h)	1,991	1,732	6,261
$H_2O$ (kg/h)	1,026	0,971	0,832

Tabla 8: Resultados de composición del caudal de biosyngas tras simulación de destilación flash a 25°C

Para mejor análisis de los resultados se incluye la Tabla 9, donde se expone la composición másica del biosyngas tras la etapa de destilación flash y previa al reactor de metanación.

	Corriente SCWG Catalítica	Corriente SCWG a alta temperatura	Corriente SCWG experimental
$H_2$	1,06%	8,95%	1,16%
$CH_4$	53,58%	52,24%	10,40%
$CO_2$	45,25%	38,75%	88,28%
$H_2O$	0,12%	0,07%	0,16%

Tabla 9: Resultados de composición másica de biosyngas tras simulación de destilación flash a 25°C

En cuanto al proceso de metanación, este se ha evaluado en la Tabla 6 la eficiencia de la etapa como reducción de  $CO_2$  de la mezcla de biosyngas. La eficiencia de reducción de  $CO_2$  para las simulaciones tienen una media de 72,15%, lo cual es aceptable puesto que la reacción tiene un 78% de rendimiento, el hecho de que no se aleje mucho de este porcentaje es prometedor de esta etapa.

Cabe destacar que para los escenarios de la corriente teórica catalítica y de la corriente con datos experimentales si se alcanza este 78% de rendimiento teórico máximo, mientras que para el caso de la corriente teórica de alta temperatura no, esto puede deberse a la diferencia de suministro de gases empleados en esta etapa debido a que la corriente a alta temperatura es la única simulación en la que se procede a suministrar  $CO_2$  en vez de  $H_2$ .

Como se puede apreciar en la Tabla 10 en la etapa de metanación se ha reducido la cantidad de  $H_2$  hasta un 0%. Esto es debido a que se consume en una proporción 4:1 comparado con el  $CO_2$ .

	Corriente SCWG Catalítica	Corriente SCWG a alta temperatura	Corriente SCWG experimental
$H_2$ (kg/h)	0,000	0,000	0,000
$CH_4$ (kg/h)	3,118	3,405	2,601
$CO_2$ (kg/h)	0,438	0,685	1,377
$H_2O$ (kg/h)	2,297	2,959	4,830

Tabla 10: Resultados de composición del caudal de biosyngas tras simulación del proceso de metanación

En cuanto a la cantidad de metano tras esta etapa se puede observar que tiene un aumento de 22% en la simulación de corriente catalítica, de 35% en la simulación de corriente de alta temperatura y de 217% en la simulación de corriente experimental. Estos aumentos tienen sentido puesto que en cada simulación hay un aumento de la cantidad original de  $CO_2$  lo cual aumenta la producción global de biometano en cada escenario.

Es conveniente recordar que la reducción de  $CO_2$  se alcanza con el suministro de gases complementarios para la reacción en los tres escenarios de simulación, permitiendo evitar la necesidad de procesos especializados de reducción de  $H_2$  además de poder mejorar las propiedades del biometano al aumentar la concentración misma del  $CH_4$ . Sin este suministro adicional de gases el  $H_2$  seguiría consumiéndose hasta alcanzar un 0% de la

mezcla debido a la mayor presencia  $CO_2$ , pero no será tan eficiente la etapa, o al menos de la forma que se ha descrito su eficiencia.

### ***6.1.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE SIMULACIÓN COMPARATIVO ENTRE ETAPAS FINALES***

Como se ha comentado anteriormente en la estructura de la realización la etapa posterior a la metanación corresponde el proceso de absorción por aminas, pero debido a la formación de agua tras la etapa anterior se ha incluido un proceso de destilación flash el cual sienta las bases de presión y temperatura mediante las cuales la corriente rica en  $CO_2$  y  $CH_4$  interactúa con las aminas.

Mediante la simulación se encontró que manteniendo la presión de 30 bar y en el proceso de destilación flash 2 operando a  $5^\circ C$  se podía operar sin mayores pérdidas de metano el equipo de absorción por uso de aminas. Pero se ha considerado que esta reducción excesiva de temperatura puede ser costosa, así como probablemente innecesaria. En base a esto se observó que variar entre 20 y  $25^\circ C$  la corriente de salida de la etapa de metanación y se somete a la de destilación flash ya hay escenarios que poseen la pureza de inyección en red de gas necesaria.

Esto se puede apreciar a continuación en la siguientes tres tablas: Tabla 11, Tabla 12 y Tabla 13.

En el caso de la corriente a  $20^\circ C$  de la destilación flash 2, se puede ver en la Tabla 11 junto con los datos de la Tabla 10 una eficiencia media en esta etapa de 99,95% en lo que respecta a reducción de agua. Mientras que se puede apreciar en la corriente enfriada hasta  $5^\circ C$  de la destilación flash 2, con los datos de la Tabla 10 y la Tabla 12 una eficiencia media del 99,98%.

Este leve pero sutil aumento de la eficiencia entre esta misma etapa respecto a la temperatura de operación hace que la corriente con datos experimentales pueda obtener el % molar de  $CO_2$  suficiente para poder ser inyectado su gas en red.

	Corriente SCWG Catalítica	Corriente SCWG a alta temperatura	Corriente SCWG experimental
$H_2$ (kg/h)	0,000	0,000	0,000
$CH_4$ (kg/h)	2,871	3,106	2,176
$CO_2$ (kg/h)	0,145	0,201	0,217
$H_2O$ (kg/h)	0,001	0,002	0,001

Tabla 11: Resultados de composición del caudal de tras proceso de destilación flash 2 a 20°C

	Corriente SCWG Catalítica	Corriente SCWG a alta temperatura	Corriente SCWG experimental
$H_2$ (kg/h)	0,000	0,000	0,000
$CH_4$ (kg/h)	2,831	3,058	2,094
$CO_2$ (kg/h)	0,071	0,097	0,092
$H_2O$ (kg/h)	0,000	0,000	0,000

Tabla 12: Resultados de composición del caudal de tras proceso de destilación flash 2 a 5°C

Continuando con el proceso de uso de aminas para la separación final de gases nos encontramos con los resultados expuestos a continuación en la Tabla 13, en los que se puede apreciar una eficiencia de reducción de la concentración de  $CO_2$  de 10,38% en la simulación de corriente catalítica, de 10,14% en la simulación de corriente de alta temperatura y de 12,3% en la simulación de corriente experimental.

Esta eficiencia tan baja, de media 10,94%, junto con la posibilidad de inyección en red de gas natural tras la etapa de metanación indica que este proceso en particular no es apropiado en estas condiciones para la separación final de gases. Incluso se puede apreciar al comparar la Tabla 12 y la Tabla 13 que se pierde una cantidad importante de  $CH_4$ . Aun

así se considera como acertado a los efectos de la simulación puesto que consigue las condiciones de inyección en red de gas del biometano tratado.

	<b>Corriente SCWG Catalítica</b>	<b>Corriente SCWG a alta temperatura</b>	<b>Corriente SCWG experimental</b>
<b><math>H_2</math></b>	0,000	0,000	0,000
<b><math>CH_4</math></b>	2,529	2,747	1,821
<b><math>CO_2</math></b>	0,063	0,087	0,081
<b><math>H_2O</math></b>	0,000	0,000	0,000

*Tabla 13: Resultados de composición del caudal de biometano tras simulación de absorción*

## **6.2 ANÁLISIS DEL BIOMETANO RESULTANTE TRAS SIMULACIÓN**

Debido al interés de ser suministrado el biometano en red, las cantidades máximas de impurezas junto con las propiedades del biometano están estipuladas en España en el Boletín Oficial del Estado (BOE), en concreto en la disposición 3873 del BOE número 50 de 2025 [78]. En dicha disposición en la sección 2.5.2.2 de especificaciones de biometano se establecen las siguientes composiciones máximas de impurezas y propiedades térmicas para inyección en red. Se consultan las más relevantes para este trabajo en función de los gases simulados en la Tabla 14.

Entre las consideraciones que se ha tenido en este trabajo se encuentra que los únicos gases formados en el proceso de gasificación supercrítica de la materia orgánica son  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2$ . De estos gases se ha considerado insignificante la cantidad de  $CO$  formado al igual que la cantidad de agua presente tras las simulaciones, donde en el caso más desfavorable representa un 0,04% molar de la mezcla simulada.

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo
$CO_2$	% mol	-	2,5%
$H_2$	% mol	-	2%
$CO$	% mol	-	0,1%
$O_2$	% mol	-	0,01%
$H_2O$ (punto de rocío)	°C a 70 bar	-	2
Poder calorífico superior (PCS)	kWh/m <sup>3</sup>	10,26	13,26
Índice de Wobbe	kWh/m <sup>3</sup>	13,403	16,058
Densidad Relativa	-	0,555	0,7

Tabla 14: Propiedades del biogás para inyección de biometano en red de gas natural en España [78]

Las condiciones de esta tabla a menos que se indique lo contrario como el caso del punto de rocío expresadas en las condiciones de referencia, 0 °C, V (0 °C, 1,01325 bar).

De la simulación obtenemos las siguientes tablas de características del biometano producido y tratado por las simulaciones. La Tabla 15, representa los datos obtenidos en el proceso de destilación flash 2 a 20°C, mientras que la Tabla 16 representa las características finales del biometano tras el proceso de absorción por uso de aminas a 25°C y destilación flash 2 a 5°C.

Como se puede apreciar de las propiedades del biometano tras las simulaciones, la única corriente que no posee calidad de inyección de red de gas natural es la corriente con datos experimentales en condiciones de uso de destilación flash 25°C como etapa final, debido a que no alcanza el % molar mínimo establecido en el BOE para el  $CO_2$ .

	Simulación teórica catalítica	Simulación teórica a alta temperatura	Simulación con datos experimentales
<b>CO<sub>2</sub> % mol</b>	1,801	2,310	3,500
<b>H<sub>2</sub> % mol</b>	0,018	0,015	0,043
<b>Poder calorífico superior (kW/m<sup>3</sup>)</b>	10,834	10,778	10,643
<b>Índice de Wobbe kW/m<sup>3</sup></b>	14,338	14,202	13,889
<b>Densidad Relativa</b>	0,571	0,576	0,587

Tabla 15: Propiedades del biometano tras simulaciones del proceso de destilación flash 2 a 20°C

	Simulación teórica catalítica	Simulación teórica a alta temperatura	Simulación con datos experimentales
<b>CO<sub>2</sub> % mol</b>	0,898	1,130	1,580
<b>H<sub>2</sub> % mol</b>	0,019	0,016	0,050
<b>Poder calorífico superior (kW/m<sup>3</sup>)</b>	10,863	10,834	10,781
<b>Índice de Wobbe kW/m<sup>3</sup></b>	14,536	14,470	14,347
<b>Densidad Relativa</b>	0,558	0,561	0,565

Tabla 16: Propiedades del biometano tras simulaciones del proceso de absorción

En lo que respecta a todos las simulaciones con el uso de absorción como proceso final de separación de gases y en las corrientes teóricas las cuales abandonan el proceso tras la destilación flash 2 se consideran que son aptos para la inyección en red.

En cuanto a la simulación con datos experimentales que no ha logrado alcanzar todos los parámetros de estudio necesarios para permitir su inyección en red de gas natural tras la destilación flash 2 y el proceso de metanación, indica que si se ajustara mejor el proceso de metanación o se revisara la temperatura y solubilidad del  $CO_2$  con el agua en la etapa de destilación flash 2 se podría alcanzar un % molar inferior al límite estipulado en el BOE.

### ***6.3 ANÁLISIS VALORACIÓN ECONÓMICA UNA INSTALACIÓN DE PRODUCCIÓN DE BIOMETANO A NIVEL INDUSTRIAL***

Cabe destacar que la valoración económica seguida solamente tiene sentido en caso de ser la tecnología de gasificación supercrítica madurar y tener una capacidad similar de producción a nivel industrial que otras tecnologías como la gasificación o la digestión anaerobia. Como se recalcó en el capítulo anterior la clasificación supercrítica todavía está sujeta a estudio e investigación por lo cual los resultados de este análisis se basan en otras tecnologías de producción de biometano o de biogás con proceso de mejora.

Empleando todos estos valores en el cálculo de los parámetros económicos de convertir el proyecto piloto a una planta de caudal industrial se obtienen los resultados expuestos en la Tabla 17.

	25 años	30 años	35 años	40 años	45 años	50 años
PR (años)	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5
LCOG (€/Nm <sup>3</sup> )	0,77	0,75	0,73	0,72	0,71	0,70
VAN (€)	-674.816,93	1.590.219,69	3.855.256,30	6.120.292,92	8.385.329,53	10.650.366,14

*Tabla 17: Resultados de estudio de viabilidad económica tras 25 años mínimos de producción*

Cómo se pueden apreciar los proyectos de generación de biogás a escala industrial tienen un periodo de retorno mínimo de 26,5 años, lo cual para proyectos que duran entre 20 y 30 años se considera como apropiado a los efectos de este trabajo de fin de máster.

Sin embargo, se puede apreciar que el valor medio del biogás que se produce,  $\overline{LCOG} = 0,73 \text{ €/Nm}^3$ , es superior al valor de venta estipulado por el BOE en un escenario de bajo poder calorífico superior ( $0,38 \text{ €/Nm}^3$ ), lo cual en caso de cambiar normativas o en caso de reducir coste de operación y mantenimiento en la producción se obtendría mayor rentabilidad al aumentar su valor actual neto (VAN).

## Capítulo 7. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Tal como se ha podido apreciar en el análisis de resultados entre las simulaciones en condiciones teóricas y respecto a los datos experimentales, la selección de tecnologías empleadas para el proceso de separación, purificación y upgrading de gases de origen renovable generados mediante gasificación supercrítica ha sido aceptable, por lo que se considera que se han cumplido los objetivos establecidos al comienzo de este trabajo. Revisando cada subobjetivo como conclusión de este trabajo tenemos:

- *Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de líquido-gas.*

Se considera alcanzado este objetivo, puesto que se ha investigado diferentes tecnologías de separación líquido-gas empleadas en la industria química. La verificación de este objetivo se obtiene tras seleccionar con criterio una tecnología y verificar su validez por medio de simulaciones.

- *Evaluación y estudio de distintas tecnologías de separación de gases.*

Al igual que el objetivo anterior, se considera alcanzado este objetivo, por los mismos criterios, investigación académica e industrial, selección con criterio una tecnología y verificar su validez en el proceso de separación del syngas por medio de simulaciones.

- *Evaluación de métodos de purificación y upgrading de gas para alcanzar requisitos de pureza de inyección en red de gas natural en España.*

Este objetivo es menos fácil de encontrar en el trabajo de forma tan directa, debido a que parte de las tecnologías de separación de gases cumplen también con este objetivo. Pero aun así como se han estudiado por separado el proceso criogénico y de metanación, además de efectuarse simulaciones en las que se alcanzan los requisitos de pureza necesarios, se considera como que también se ha alcanzado.

Adentrándonos en las simulaciones, se aclara que el uso de una única válvula reductora de presión para pasar de 250 bar a 1 bar no posee mucho sentido e incluso pueda llevar a situaciones peligrosas o de fallo de equipos, instalaciones. Esto se hizo con el fin de simplificar la simulación y no incluir una serie de válvulas o etapas sucesivas de despresurización.

Se considera que, al emplear 2 etapas adicionales de enfriamiento, independientemente de la recuperación de calor para el agua del proceso, que el calor cedido puede emplearse en otros procesos.

En base a los resultados de simulación se puede concluir que ya con el uso de la etapa de separación líquido-gas (destilación flash), la etapa de upgrading (metanación) y una segunda etapa de destilación flash, en las condiciones correctas sería suficiente para poder obtener biometano en calidad de inyección de red de gas natural en España. A esta se fundamenta también en la eficiencia media de uso de aminas de 10,95% adicionalmente con la pérdida de biometano producto del uso de aminas.

Las aminas empleadas se seleccionaron en base a su eficiencia teórica de estudio, pero la cantidad tan baja de  $CO_2$  presente en la mezcla gaseosa final y las condiciones de operación de esta etapa son distintas del estudio del cual se obtuvieron. No se niega su potencial de uso industrial, puesto que el uso de aminas domina el 25% del mercado europeo como agente separador de gases [55]. Probablemente las mismas tendrían más eficiencia en caso de tener la mezcla mayor cantidad de  $CO_2$  en caso de no disponerse de una unidad de metanación que reduzca drásticamente la cantidad de  $CO_2$ . Como un estudio futuro se considera oportuno evaluar de forma comparativa el usar la unidad de metanación y la unidad de absorción de aminas como etapas finales del proceso tras la primera destilación flash.

Cabe destacar que en caso de ser el proceso de separación, purificación y upgrading de gases ineficiente o de que no se alcanzaran las características de inyección de red el biosyngas todavía podría haber sido empleado como un autoconsumo o en un escenario de una pureza del biometano superior al 65% como posible uso en tratamientos térmicos como

en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), debido a que las mismas tienen requisitos más bajos de la pureza del gas, o en este caso del syngas a emplear.

Adicionalmente se ha podido observar que los mayores porcentajes de eficiencias, tal como se han definido según lo que se buscaba en cada etapa de la simulación, han sido los de las etapas de destilación flash y de metanación. En el caso de la destilación flash no hay mucha sorpresa debido a que es un proceso muy simple.

En cuanto a la valoración económica se vio que solamente serían rentables la producción a nivel industrial de biometano tras gasificación supercrítica en base a datos económicos actuales si un proyecto de generación de biometano tuviese una duración mínima de 26,5 años, lo cual se considera razonable debido a que proyectos de plantas industriales deben de tener una larga vida útil, entre 20 y 30 años como mínimo. Se pudo también apreciar que podría ser más rentable la producción de biometano en el caso de que los propios costes de operación y mantenimiento se reduzcan o en caso de aumentar el valor de venta del mercado del biometano, debido a que el valor medio del *LCOG* casi duplica al valor actual de venta en el mercado.

Tal como se comentó en la viabilidad económica, la rentabilidad de un proyecto de generación de biosyngas procedente de la gasificación supercrítica solo tendría sentido en el caso de que la tecnología madurara lo suficiente como para poder competir con la digestión anaerobia, la pirólisis y procesos clásicos de gasificación, así como también si lograra alcanzar los mismos costes de inversión y eficiencias.

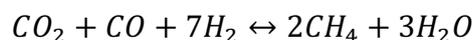
En cuanto a posibles trabajos futuros, debido a que en el proceso de absorción por aminas de este trabajo solo se ha empleado una corriente de una única composición, se podría investigar de uso de aminas para upgrading de biometano empleando un estudio comparativo de múltiples aminas o incluso incorporando como casos base el uso de agua o del éter dimetílico de tetraetilenglicol (TEGDME).

Debido a los objetivos planteados de este trabajo de centrarse en la posibilidad de generación de biometano para inyección a red de gas se ha pasado por alto la posibilidad de

uso del biosyngas para otros fines. En concreto el  $CO_2$ , se han extraído de la corriente gaseosa al final para permitir su inyección en red, mientras que el  $H_2$  se ha reutilizado internamente para aumentar la cantidad global de  $CH_4$ . Como posibles trabajos futuros derivados de este estudio se podría apostar por el uso del biosyngas producido en el proceso de gasificación supercrítica y evaluar su conversión a distintos combustibles líquidos mediante el proceso de Fischer-Tropsch o mediante hidrogenación para producción de metanol.

Y en el caso particular del  $H_2$ , se podrían estudiar alternativas para producción de energía. Evidentemente la gasificación supercrítica comparado con procesos de producción pura de hidrógeno, como la electrólisis, no se puede comparar, pero lo que sí puede es complementarse en cuanto a cuanta energía en forma de gas total produce.

Entre los gases estudiados del biosyngas, no se estudiaron procesos de reducción del  $CO$ . El  $CO$  al igual que el  $CO_2$ , se podría haber empleado en la etapa propuesta de metanación, bajo la siguiente reacción propuesta conjunta:



O se podría buscar una etapa de captura individual del  $CO$  y para el  $CO_2$ , y tener dos procesos de metanación independientes, aunque esto podría aumentar la necesidad de suministrar  $H_2$ .

Debido a estos análisis y resultados, se concluye que el proceso de selección de tecnologías la cual llevo al uso de destilación flash y de metanación en sus condiciones de simulación son aptas para el tratamiento de gas producto de gasificación supercrítica, consiguiendo alcanzar el objetivo planteado en este trabajo:

*“Estudiar el proceso de separación, purificación y upgrading de gases de origen renovable, generados a partir del proceso de gasificación supercrítica, para obtener calidad del biogás para la inyección en red de gas natural en España.”*

## Capítulo 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Gil, "El mapa del potencial de la energía solar por país," *El Orden Mundial*, , Abril 13, 2021. Available: <https://elordenmundial.com/mapas-y-graficos/potencial-energia-solar-pais/>.
- [2] Red Eléctrica Española. *DEMANDA 2024: Evolución de la demanda*. Available: <https://www.sistemaelectrico-ree.es/es/informe-del-sistema-electrico/demanda/evolucion-demanda>.
- [3] Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia CNMC, "La demanda de gas en España descendió un 4,2 % durante 2024," /5/20, 2025. Available: <https://www.cnmc.es/prensa/demanda-gas-desciende-2024-20250520>.
- [4] Enagás gestor técnico del sistema and Instituto Geográfico Nacional. *España Infraestructuras-de-gas-natural 2015-2016 mapa*. Available: [https://atlasnacional.ign.es/wane/Archivo:Espana\\_Infraestructuras-de-gas-natural\\_2015-2016\\_mapa\\_14817\\_spa.jpg](https://atlasnacional.ign.es/wane/Archivo:Espana_Infraestructuras-de-gas-natural_2015-2016_mapa_14817_spa.jpg).
- [5] Pacto Mundial Red Española. (21 Agosto). *Agenda 2030 de la ONU: ¿hacia dónde vamos?*. Available: <https://www.pactomundial.org/noticia/agenda-2030-de-la-onu-hacia-donde-vamos/>.
- [6] &. U.S. Department of Energy and Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. *Bioenergy Technologies Office*. Available: <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/bioenergy-technologies-office>.
- [7] European Biogas Association. *Benefits: Sustainable feedstock*. Available: <https://www.europeanbiogas.eu/benefits/#sustainable-feedstock>.
- [8] International Renewable Energy Agency. *Bioenergy & Biofuels*. Available: <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Bioenergy-and-biofuels>.
- [9] EPCM Holdings. *The Basis of Anaerobic Digestion Process*. Available: <https://epcmholdings.com/the-basis-of-anaerobic-digestion-process/>.
- [10] Canal de Isabel II. *Saneamiento*. Available: <https://www.canaldeisabelsegunda.es/saneamiento>.
- [11] Aimplas, "Pirólisis: el método termoquímico para la transformación sostenible de los residuos," /09/18, 2023. Available: <https://www.aimplas.es/blog/pirolisis-el-metodo-termoquimico-para-la-transformacion-sostenible-de-los-residuos/>.

- [12] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico MITECO. *Sistemas de tratamiento*. Available: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento.html>.
- [13] H. Portero González. *Hydrothermal Gasification White Paper*. Available: <https://cadeengineering.com/hydrothermal-gasification-white-paper/>.
- [14] Robert Muhlke, Jean-Baptiste Castaing, Mathieu Morel & Violette Donat, "Hydrothermal gasification white paper," Enero. 2023 Available: <https://www.natrangroupe.com/en/formu-white-paper-gh>.
- [15] F. C. R. Bergius, *Die Anwendung Hoher Drucke Bei Chemischen Vorgängen Und Eine Nachbildung Des Entstehungsprozesses Der Steinkohle, Von Dr. Friedrich Bergius ...* W. Knapp, 1913 Available: <https://books.google.com/books?id=DposygAACAAJ>.
- [16] N. Boukis, E. Hauer, S. Herbig, J. Sauer and F. Vogel, "Catalytic gasification of digestate sludge in supercritical water on the pilot plant scale," *Biomass Conv. Bioref.*, vol. 7, (4), pp. 415, -01-13, 2017. . DOI: 10.1007/s13399-017-0238-x.
- [17] N. Boukis and I. K. Stoll, "Gasification of Biomass in Supercritical Water, Challenges for the Process Design—Lessons Learned from the Operation Experience of the First Dedicated Pilot Plant," *Processes*, vol. 9, (3), -03-03, 2021. . DOI: 10.3390/pr9030455.
- [18] N. Boukis, U. Galla, P. D'jesus and E. Dinjus, "GASIFICATION OF WET BIOMASS IN SUPERCRITICAL WATER. RESULTS OF PILOT PLANT EXPERIMENTS," -10-21, 2005. .
- [19] N. Boukis, U. Galla and E. Dinjus, "BIOMASS GASIFICATION IN SUPERCRITICAL WATER. EXPERIMENTAL PROGRESS ACHIEVED WITH THE VERENA PILOT PLANT," 5-11, 2007. .
- [20] N. Y. Acelas, D. P. López, D. W. F. (. Brilman, S. R. A. Kersten and A. M. J. Kootstra, "Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery," *Bioresource Technology*, vol. 174, pp. 167, -10-08, 2014. . DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.003.
- [21] L. Wang, A. Li, L. Mao, Z. Peng, L. Yi, B. Chen, Y. Chen and L. Guo, "Experimental study on supercritical water gasification of grease trap sludge in a continuous reactor," *Biomass and Bioenergy*, vol. 194, -01-22, 2025. . DOI: 10.1016/j.biombioe.2025.107636.
- [22] I. Sharma, D. Rackemann, J. Ramirez, D. J. Cronin, L. Moghaddam, J. N. Beltramini, J. Te&#39;o, K. Li, C. Shi and W. O.S.Doherty, "Exploring the potential for biomethane production by the hybrid anaerobic digestion and hydrothermal gasification process: A

review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 362, -05-31, 2022. . DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132507.

[23] H. Demey, G. Ratel, B. Lacaze, O. Delattre, G. Haarlemmer and A. Roubaud, "Hydrogen Production by Catalytic Supercritical Water Gasification of Black Liquor-Based Wastewater," *Energies*, vol. 16, (8), -04-10, 2023. . DOI: 10.3390/en16083343.

[24] A. B. A. Ibrahim and H. Akilli, "Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, (21), pp. 10328, -04, 2019. . DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.184.

[25] A. Möbius, N. Boukis and J. Sauer, "Gasification of biomass in supercritical water (SCWG)," .

[26] M. Dreher, B. Johnson, A. A. Peterson, M. Nachtegaal, J. Wambach and F. Vogel, "Catalysis in supercritical water: Pathway of the methanation reaction and sulfur poisoning over a Ru/C catalyst during the reforming of biomolecules," *Journal of Catalysis*, vol. 301, pp. 38, -02-28, 2013. . DOI: 10.1016/j.jcat.2013.01.018.

[27] R. Ochieng and S. Sarker, "Energy and techno-economic analysis of integrated supercritical water gasification of sewage sludge and fast pyrolysis of wood for power, heat, and hydrogen production," *Chemical Engineering Science*, vol. 306, -01-17, 2025. . DOI: 10.1016/j.ces.2025.121236.

[28] Y. Qiu, J. Chen, Y. Wu, S. Rao, L. Zhong, L. Wang, L. Yi, Z. Liu and B. Chen, "Thermodynamic analysis and optimization of supercritical water gasification and oxidation systems for papermaking black liquor," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 109, pp. 486, -02-12, 2025. . DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.111.

[29] A. A. Vadarlis, D. Neukum, J. Dutzi, A. A. Lemonidou, N. Boukis and J. Sauer, "Supercritical water gasification and subsequent steam reforming of the product gas under elevated temperature and pressure," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 111, pp. 567, -02-26, 2025. . DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.197.

[30] Y. K. Leong, W. Chen, D. Lee and J. Chang, "Supercritical water gasification (SCWG) as a potential tool for the valorization of phycoremediation-derived waste algal biomass for biofuel generation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 418, -06-02, 2021. . DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126278.

[31] T. A. Bimestre, T. S. Castro, J. R. C. Rey, V. B. Reis E Silva and J. L. Silveira, "Energy and exergy analysis of a supercritical water gasification system for the simultaneous production of hydrogen, heat, and electricity from sugarcane bagasse," *Next Energy*, vol. 8, -07, 2025. . DOI: 10.1016/j.nxener.2025.100266.

- [32] R. Zhang, S. Zhao, H. Huang, K. Zhao and B. Bai, "High concentrations of CO and CO<sub>2</sub> inhibit lignite gasification in supercritical water," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 218, -11-30, 2024. . DOI: 10.1016/j.supflu.2024.106486.
- [33] A. Zandifar, F. Esmailzadeh and J. Rodríguez-Mirasol, "Hydrogen-rich gas production via supercritical water gasification (SCWG) of oily sludge over waste tire-derived activated carbon impregnated with Ni: Characterization and optimization of activated carbon production," *Environmental Pollution*, vol. 342, -12-03, 2023. . DOI: 10.1016/j.envpol.2023.123078.
- [34] WO2021035052A1, Thomas J. Baudhuin. -08-20). *WO2021035052A1* Available: <https://patents.google.com/patent/WO2021035052A1/en>, 2020.
- [35] J. A. M. Withag, J. R. Smeets, E. A. Bramer and G. Brem, "System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water – A thermodynamic analysis," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 61, pp. 157, -01, 2012. . DOI: 10.1016/j.supflu.2011.10.012.
- [36] J. D. Seader and E. J. Henley, *Separation Process Principles*. (2. ed. ed.) Hoboken, NJ: Wiley, 2006 Available: <http://www3.ub.tu-berlin.de/ihv/001714186.pdf>.
- [37] Anonymous "Applications of Flash Distillation in the Industry," 2019. Available: <https://chemicalengineeringguy.com/the-blog/general/applications-of-flash-distillation-in-the-industry/>.
- [38] Harmya Nekkanti, Anil Kumar Galam and Anil Kumar Vadaga, "A Comprehensive Review of Distillation in the Pharmaceutical Industry," *Journal of Pharma Insights and Research*, vol. 2, (3), pp. 138–145, Jun 8, 2024. Available: [https://www.researchgate.net/publication/382155176\\_A\\_Comprehensive\\_Review\\_of\\_Distillation\\_in\\_the\\_Pharmaceutical\\_Industry\\_Review\\_Article](https://www.researchgate.net/publication/382155176_A_Comprehensive_Review_of_Distillation_in_the_Pharmaceutical_Industry_Review_Article). DOI: 10.69613/0yhx1w60.
- [39] Anonymous (-07-04). *La destilación flash*. Available: <https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2020/07/destilacion-flash.html>.
- [40] J. R. Couper, W. R. Penney, J. R. Fair and S. M. Walas, *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. Gulf Professional Publishing, 2005 Available: <https://books.Google Scholar.es/books?id=xFkLuxL115AC>.
- [41] M. Maria Antony Raj, K. Kalidasa Murugavel, T. Rajaseenivasan and K. Srithar, "A review on flash evaporation desalination," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, (29), pp. 13462, -06, 2016. . DOI: 10.1080/19443994.2015.1070283.
- [42] M. A. Abdelkareem, M. Al Radi, M. Mahmoud, E. T. Sayed, T. Salameh, R. Alqadi, E. A. Kais and A. G. Olabi, "Recent progress in wind energy-powered desalination,"

*Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 47, -11-17, 2023. . DOI:  
10.1016/j.tsep.2023.102286.

[43] M. C. Garg, "Chapter 4 - renewable energy-powered membrane technology: Cost analysis and energy consumption," in *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, A. Basile, A. Cassano and A. Figoli, Eds. Elsevier, 2019, pp. 85–110 Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128135457000040>. DOI: 10.1016/B978-0-12-813545-7.00004-0.

[44] H. Zhao, "Modeling vapor-liquid phase equilibria of methane-water and methane-carbon dioxide-water systems at 274K to 573K and 0.1 to 150 MPa using PRSV equation of state and Wong-Sandler mixing rule," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 447, pp. 12, -05-20, 2017. . DOI: 10.1016/j.fluid.2017.05.015.

[45] Anonymous "US8500868B2," -09, 1978. .

[46] R. Kapoor, P. M. V. Subbarao and V. K. Vijay, "Integration of flash vessel in water scrubbing biogas upgrading system for maximum methane recovery," *Bioresource Technology Reports*, vol. 7, -05-31, 2019. . DOI: 10.1016/j.biteb.2019.100251.

[47] Filson Filtration. (02-11). *Stripping Towers: The ultimate FAQ guide*. Available: <https://www.filsonfilters.com/stripping-towers>.

[48] M. Brussee, H. Holmstrand, M. Süß, A. Davies and O. Gustafsson, "Isolation of Methane from Ambient Water and Preparation for Source-Diagnostic Natural Abundance Radiocarbon Analysis," *Analytical Chemistry (Washington)*, vol. 96, (44), pp. 17631–17639, Nov 5, 2024. Available: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.4c03525>. DOI: 10.1021/acs.analchem.4c03525.

[49] R. M. Glória, T. M. Motta, P. V. O. Silva, P. d. Costa, E. M. F. Brandt, C. L. Souza and C. A. L. Chernicharo, "STRIPPING AND DISSIPATION TECHNIQUES FOR THE REMOVAL OF DISSOLVED GASES FROM ANAEROBIC EFFLUENTS," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, (4), pp. 713–721, Dec 1, 2016. Available: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322016000400713&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322016000400713&lng=en&tlng=en). DOI: 10.1590/0104-6632.20160334s20150291.

[50] S. T. Summerfelt, J. Davidson and T. Waldrop, "Evaluation of full-scale carbon dioxide stripping columns in a coldwater recirculating system," *Aquacult. Eng.*, vol. 28, (3), pp. 155–169, 2003. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144860903000268>. DOI: 10.1016/S0144-8609(03)00026-8.

[51] D. Moran, "Carbon dioxide degassing in fresh and saline water I: Degassing performance of a cascade column," *Aquacultural Engineering*, vol. 43, (1), pp. 29–36, Jul 1, 2010. . DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2010.05.001>.

- [52] Lenntech B.V. *Contactores de membrana*. Available:  
<https://www.lenntech.es/aplicaciones/proceso/caldera/contactores-de-membrana.htm>.
- [53] X. Cao, H. Lee and X. Feng, "Extraction of dissolved methane from aqueous solutions by membranes: Modelling and parametric studies," *Journal of Membrane Science*, vol. 596, -10-23, 2019. . DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117594.
- [54] P. Velasco, V. Jegatheesan and M. Othman, "Recovery of Dissolved Methane From Anaerobic Membrane Bioreactor Using Degassing Membrane Contactors," *Front. Environ. Sci.*, vol. 6, -12-17, 2018. . DOI: 10.3389/fenvs.2018.00151.
- [55] A. M. Yousef, W. M. El-Maghlany, Y. A. Eldrainy and A. Attia, "New approach for biogas purification using cryogenic separation and distillation process for CO<sub>2</sub> capture," *Energy (Oxford)*, vol. 156, pp. 328–351, Aug 1, 2018. .
- [56] Branch Environmental Corp. *SCRUBBING TOWERS*. Available:  
<https://www.branchenv.com/scrubbing-towers/>.
- [57] H. Gong, Z. Chen, H. Yu, W. Wu, W. Wang, H. Pang and M. Du, "Methane recovery in a combined amine absorption and gas steam boiler as a self-provided system for biogas upgrading," *Energy*, vol. 157, pp. 744, -06-02, 2018. . DOI: 10.1016/j.energy.2018.06.004.
- [58] R. Augelletti, S. Galli, P. Gislon, M. Granati, G. Monteleone, M. A. Murmura and M. C. Annesini, "Biogas upgrading through CO<sub>2</sub> removal by chemical absorption in an amine organic solution: Physical and technical assessment, simulation and experimental validation," *Biomass and Bioenergy*, vol. 141, -08-23, 2020. . DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105729.
- [59] R. Kapoor, P. M. V. Subbarao, V. K. Vijay, G. Shah, S. Sahota, D. Singh and M. Verma, "Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system," *Applied Energy*, vol. 208, pp. 1379, -09-14, 2017. . DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.09.017.
- [60] D. Peredo-Mancilla, I. Ghouma, C. Hort, C. M. Ghimbeu, M. Jeguirim and D. Bessieres, "CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Adsorption Behavior of Biomass-Based Activated Carbons," *Energies*, vol. 11, (11), -11-13, 2018. . DOI: 10.3390/en11113136.
- [61] A. M. Najafi, S. Soltanali and H. Ghassabzadeh, "Enhancing the CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> adsorption and kinetic performance on FAU zeolites for CO<sub>2</sub> capture from flue gas by metal incorporation technique," *Chemical Engineering Journal*, vol. 468, -05-25, 2023. . DOI: 10.1016/j.cej.2023.143719.

- [62] F. Gholipour and M. Mofarahi, "Adsorption equilibrium of methane and carbon dioxide on zeolite 13X: Experimental and thermodynamic modeling," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 111, pp. 47, -01-13, 2016. . DOI: 10.1016/j.supflu.2016.01.008.
- [63] X. Yan, F. Bigdeli, M. Abbasi-Azad, S. Wang and A. Morsali, "Selective separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gases by metal-organic framework-based composites," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 520, -08-14, 2024. . DOI: 10.1016/j.ccr.2024.216126.
- [64] K. Munusamy, R. S. Somani and H. C. Bajaj, "Breakthrough adsorption studies of mixed gases on mango (*Mangifera indica*L.) seed shell derived activated carbon extrudes," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, (4), pp. 2750, -05-15, 2015. . DOI: 10.1016/j.jece.2015.05.010.
- [65] D. Hidalgo, S. Sanz-Bedate, J. M. Martín-Marroquín, J. Castro and G. Antolín, "Selective separation of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> using membrane contactors," *Renewable Energy*, vol. 150, pp. 935, -12-16, 2019. . DOI: 10.1016/j.renene.2019.12.073.
- [66] Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu and R. Wang, "Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 12, pp. 84, -12-20, 2012. . DOI: 10.1016/j.ijggc.2012.10.009.
- [67] A. Naquash, M. A. Qyyum, J. Haider, A. Bokhari, H. Lim and M. Lee, "State-of-the-art assessment of cryogenic technologies for biogas upgrading: Energy, economic, and environmental perspectives," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 154, pp. 111826, Feb, 2022. Available: <https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.111826>. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111826.
- [68] C. Faria, C. Rocha, C. Miguel, A. Rodrigues and L. M. Madeira, "Process intensification concepts for CO<sub>2</sub> methanation – A review," *Fuel*, vol. 386, -01-08, 2025. . DOI: 10.1016/j.fuel.2024.134269.
- [69] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran and S. Bajohr, "Review on methanation – From fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166, pp. 276, -10-31, 2015. . DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [70] M. Tommasi, S. N. Degerli, G. Ramis and I. Rossetti, "Advancements in CO<sub>2</sub> methanation: A comprehensive review of catalysis, reactor design and process optimization," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 201, pp. 457, -12-02, 2023. . DOI: 10.1016/j.cherd.2023.11.060.
- [71] J. Gorre, F. Ortloff and C. Van Leeuwen, "Production costs for synthetic methane in 2030 and 2050 of an optimized Power-to-Gas plant with intermediate hydrogen storage," *Applied Energy*, vol. 253, -08-07, 2019. . DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.113594.

[72] P & I Design Ltd Consultancy, Instrumentation & Design and John E. Edwards, "PROCESS MODELLING SELECTION OF THERMODYNAMIC METHODS," 11, 2008. .

[73] Q. Zhao, P. D. Candidate, M. Mecheri, R. Privat and J. Jaubert, "Thermodynamic model investigation for supercritical CO<sub>2</sub> Brayton cycle for coalfired power plant application," .

[74] European Biogas Association. (06/26). *European biomethane capacity hits 7 bcm – stronger policy support needed to sustain momentum*. Available: <https://www.europeanbiogas.eu/european-biomethane-capacity-hits-7-bcm-stronger-policy-support-needed-to-sustain-momentum/>.

[75] The Biomethane Industrial Partnership Task Force 1, "Biomethane incentives and their effectiveness," -02-24, 2024. Available: <https://bip-europe.eu/downloads/?filter%5B%5D=12>.

[76] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (07-09). *Resolución de 3 de julio de 2025, de la Secretaría de Estado de Energía, por la que se actualizan los valores de la retribución a la operación correspondientes al tercer trimestre natural del año 2025 de las instalaciones tipo de generación de energía eléctrica cuyos costes de explotación dependen esencialmente del precio del combustible*. Available: [https://www.boe.es/diario\\_boe/txt.php?id=BOE-A-2025-14202](https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2025-14202).

[77] European Biogas Association. *Publicación de IRENA: Reducción de costes del biogás para impulsar el transporte sostenible*. Available: <https://www.europeanbiogas.eu/irena-publication-biogas-cost-reductions-boost-sustainable-transport/#:~:text=Typically%20the%20price%20of%20producing,industrial%20waste%20Dbased%20biogas%20production..>

[78] Ministerio para la transición ecológica y reto demográfico, "3873 Orden TED/181/2025, de 13 de febrero, por la que se aprueban las Normas de Gestión Técnica del Sistema Gasista de competencia ministerial." -02-27, 2025. Available: <https://www.boe.es/boe/dias/2025/02/27/pdfs/BOE-A-2025-3873.pdf>.