

SELECCIÓN Y DISEÑO DE UN ESQUEMA DE SEPARACIÓN CH₄-CO₂ DE UNA CORRIENTE DE BIOGÁS

RAINIER MALDONADO ¹, BRYAN ACOSTA ², JESÚS OSORIO ², DIOSÁNGELES SOTO ² Y SUSANA ZEPPIERI ¹

¹ Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080, Venezuela. e-mail: zeppieri@usb.ve, rmaldonado@usb.ve

² Coordinación de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar

Recibido: noviembre 2012

Recibido en forma final revisado: noviembre 2013

RESUMEN

El uso de biogás, producto de la descomposición de desechos orgánicos y rico en gas metano, está tomando fuerza dentro de las nuevas alternativas energéticas. Este hidrocarburo puede usarse como combustible o materia prima para la producción de hidrógeno, para lo cual debe tener cierta pureza. Se modelaron las ecuaciones de diseño de dos técnicas de separación con el propósito de llevar la pureza del biogás en metano de 70 a 99% molar. Los procesos estudiados fueron absorción y membranas selectivas. Los resultados indican que para una torre de absorción con agua, las condiciones más favorables son una presión de 400 kPa y temperatura de 25 °C, para obtener una pureza máxima de 90%. El uso de aminas como absorbente permite alcanzar la pureza deseada bajo las mismas condiciones de operación. Para la segunda propuesta se recomienda usar una membrana tipo sílica/sílica-zirconia/ α -alúmina y una corriente de arrastre del lado permeado. El uso de agua como corriente de arrastre (proceso híbrido membrana / absorción) también es efectivo y reduce costos de operación.

Palabras clave: Absorción, Biogás, Diseño y selección de Procesos, Membranas selectivas.

SELECTION AND DESIGN OF A SCHEME OF CH₄-CO₂ SEPARATION OF A BIOGAS STREAM

ABSTRACT

Biogas, a methane rich product from organic wastes decomposition, is taking place as an alternative energy source. This hydrocarbon can be used either as fuel or as hydrogen source, for which it must fulfill purity requirements. The design equations for two separation techniques (absorption and membrane separation) were modeled to increase the methane purity of a biogas stream from 70 to 99% mol. Results indicate that for adsorption with water the most favorable operating condition are: 400kPa of operating pressure at 25 °C, for reaching a maximum methane content of 90% mol. The use of amines as absorbent allows reaching the intended purity. For the second process proposal, a silica/silica-zirconium/ α -alumina membrane is recommended, using a sweep stream at the permeate side. Using water as the sweep stream (hybrid process membrane separation / absorption) is also effective and reduces operating costs.

Keywords: Absorption, Biogas, Process selection and design, Selective membranes.

INTRODUCCIÓN

La comunidad científica actualmente da una gran importancia al estudio de energías alternativas, dados los problemas ambientales y económicos que implica para la sociedad contemporánea el uso de combustibles fósiles. Una propuesta que toma fuerza es el uso de metano, hidrocarburo que se puede obtener del gas natural o de la descomposición de materia orgánica y puede ser utilizado para generar hidrógeno. De la descomposición de materia

orgánica se genera una mezcla de gases denominada biogás, la cual está constituida fundamentalmente por metano y dióxido de carbono y su ventaja radica en que es una fuente renovable. La obtención de metano a partir de desechos orgánicos se basa en un proceso de digestión anaeróbica, en el cual la materia prima se descompone en ausencia de oxígeno gracias a la acción biológica de un conjunto de bacterias para producir un biogás compuesto principalmente de metano (50-70%), dióxido de carbono (20-30%) y en menor proporción de hidrógeno, ácido sulfhídrico y otros

gases. Una vez producido el biogás es necesario purificarlo a fin que sea considerado apto para sustituir los combustibles fósiles, separando los agregados como el dióxido de carbono (Herzog, 1999). He allí la importancia de conocer los diferentes métodos de separación metano/dióxido de carbono y la elección del proceso más viable estudiando la relación de eficiencia/costo considerando que el método que se desea elegir será de aplicación rural y no para un alcance industrial. Los diferentes procesos de separación de la mezcla CH_4/CO_2 incluyen la absorción química, utilizada en muchas plantas a través de compuestos como aminas, la separación por membranas, el fraccionamiento criogénico y la adsorción (Asaeda *et al.* 2001). Análisis económicos indican que el proceso menos costoso para la separación del dióxido de carbono es la adsorción química con aminas, y la separación con membranas las más costosa, ya que este último proceso tiene una menor capacidad de procesamiento por capital de inversión (Robertson, 2007).

Con el fin de disminuir las emisiones de CO_2 al ambiente y/o llevar la corriente de biogás a una etapa de reformación al vapor para producir hidrógeno, es necesario aumentar la pureza del metano, para lo cual se hace indispensable la implementación de un proceso de separación. Se plantea como objetivo fundamental de este trabajo diseñar una estrategia de separación metano - dióxido de carbono proveniente del biogás producido en la descomposición de materia orgánica de origen agrario, la cual opere de forma eficiente, económica y poco compleja para aplicaciones rurales. Se estudia la absorción con reacción química empleando agua y soluciones aminas como solventes, la separación con membranas, y la combinación de ambos procesos.

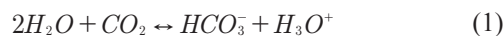
En el presente trabajo se calculan dimensiones de equipos a escala de laboratorio, con el fin de proceder posteriormente a una evaluación experimental.

MARCO REFERENCIAL

Métodos de separación de CH_4/CO_2 . Los diferentes procesos a estudiar incluyen la absorción química, utilizada en muchas plantas a través de compuestos como aminas, la separación por membranas, el fraccionamiento criogénico y la adsorción; de esta forma es posible expandir las ventajas y desventajas del método elegido.

Absorción con agua. Se utiliza porque el dióxido de carbono tiene mayor solubilidad en el agua que el metano, dando una mayor absorción. Suele realizarse a presiones altas ya que la solubilidad del dióxido de carbono es muy baja y proporcional a la presión a la que ocurre la separación.

En el proceso a contracorriente el biogás es presurizado y alimentado por el fondo de la columna en contracorriente con el agua. El biogás sale con una alta pureza en metano. La ventaja de este método es que el solvente utilizado es el agua y es amigable al ambiente. La principal complicación del proceso y que genera costos extras es la presurización. Para estudiar el fenómeno de absorción del CO_2 en agua, es necesario conocer la forma en que interactúa este con el gas. El CO_2 reacciona con el agua según la reacción:



El consumo del CO_2 es de primer orden respecto a su concentración:

$$-r_{CO_2} = k'_{CO_2H_2O} (C_{CO_2} - C_{CO_2,m}) \quad (2)$$

Donde la constante de reacción en función de la temperatura es de la forma (Pinsent *et al.* 1956):

$$\log_{10}(k'_{CO_2H_2O}) = 329,85 - 110,541 \cdot \log_{10}(T) - \frac{17265,4}{T} \quad (3)$$

El equilibrio de este sistema binario se representa mediante la ley de Henry:

$$y \cdot P = h \cdot x \quad (4)$$

Carroll *et al.* (1991) realizaron estudios con el fin de poder determinar o predecir la constante de Henry del sistema CO_2 -agua, en función de la temperatura del sistema, mediante la ecuación:

$$\ln(h[MPa]) = -6,8346 + \frac{1,287 \cdot 10^4}{T} - \frac{3,7668 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{2,997 \cdot 10^8}{T^3} \quad (5)$$

Absorción con reacción química con aminas. La separación se alcanza a través de una reacción ácido-base reversible entre el dióxido de carbono y el agente utilizado, siendo posible la reutilización de este último.

Las desventajas asociadas a este proceso y que aumentan sus costos de operación son: el alto consumo de energía, la corrosión del equipo y la degradación del solvente en presencia de oxígeno. Además, la desorción ocurre a altas temperaturas por lo que una parte del solvente se pierde por evaporación.

Los agentes más utilizados son alcanolaminas como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y

diisopropanolamina (DIPA). Además de las aminas se tienen el carbonato de potasio y el hidróxido de sodio, compuestos de baja volatilidad.

El proceso empleado es semejante al de absorción-desorción con agua. No son requeridas altas presiones para la absorción. Además, como las torres trabajan a diferentes temperaturas, es necesario que el solvente pase por un intercambiador de calor antes de alcanzar la torre de desorción. Se muestra en la Figura 1, un diagrama general para este proceso. La diferencia fundamental de este proceso con la absorción con agua radica en que en este método se produce una reacción entre el CO_2 y el solvente, lo cual hace a su vez el proceso de purificación del último más difícil.

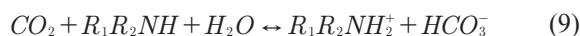
Para estudiar estos procesos es necesario conocer la forma en que interactúa el componente a absorber con el solvente y el gas. En la presencia de aminas, el grupo amino provoca la alcalinidad en las soluciones necesarias para la absorción de gases ácidos. Para una amina secundaria con los grupos funcionales R_1 y R_2 , la reacción que ocurre requiere de dos moles de amina por cada mol de CO_2 . Los productos son la especie catiónica de la amina y el carbamato aniónico (Robertson, 2007):



Esta reacción procede vía un mecanismo no elemental, siendo de primer orden respecto a las concentraciones de CO_2 y amina. El mecanismo involucra un paso lento determinante de la velocidad, en el cual se forma un zwitterión. Una vez formado el zwitterión reacciona rápidamente con una segunda amina para formar el producto iónico, de mayor estabilidad (Glasscock *et al.* 1991):



El agua también puede reaccionar formando el ión bicarbonato.



La reacción global es exotérmica, por lo que es deseable mantener la temperatura tan baja como sea posible para el proceso de absorción. Para regenerar la amina por desorción del CO_2 son necesarias altas temperaturas.

Hay que considerar que se producen otras reacciones secundarias que afectan al proceso, estas son las reacciones

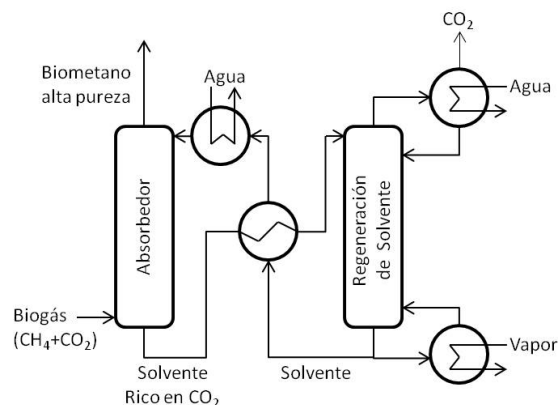


Figura 1. Esquema general de la absorción de CO_2 con aminas (Robertson, 2007)

del CO_2 con la amina para formar compuestos no regenerables.

La reacción del sistema CO_2 -MEA sigue una cinética de segundo orden. La expresión cinética puede escribirse según la siguiente ecuación:

$$-r_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2\text{MEA}}'' C_{\text{DEA}} (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2, \text{eq}}) \quad (10)$$

Blauwhoff *et al.* (1984) realizaron una revisión de los datos experimentales de diversos autores, respaldando los resultados de Hikita *et al.* (1979), quienes correlacionaron la constante cinética en función de la temperatura de la forma:

$$k_{\text{CO}_2\text{MEA}}'' = 10^{(7.99 - \frac{2152}{T})} \quad (11)$$

Para la cinética de la reacción del sistema CO_2 -DEA, Glasscock *et al.* (1991) asume que la amina y el agua son las bases que contribuyen a la neutralización del zwitterión. La expresión cinética correspondiente es:

$$-r_{\text{CO}_2} = (k_{\text{DEA}}''' C_{\text{DEA}} + k_{\text{H}_2\text{O}}''' C_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot C_{\text{DEA}} (C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2, \text{eq}}) \quad (12)$$

Las constantes reportadas resultan de correlacionar data experimental expresada como función de la temperatura (Glasscock *et al.* 1991):

$$k_{\text{H}_2\text{O}}''' = 0,0041 \cdot \exp\left[-5083,04 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)\right] \quad (13)$$

$$k_{\text{DEA}}''' = 0,637 \cdot \exp\left[-3300,45 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15}\right)\right] \quad (14)$$

La velocidad de reacción del CO_2 con el agua y con el ion hidroxilo es muy lenta respecto a su reacción con MEA y DEA. Por lo cual se puede ignorar dicha reacción sin

afectar el cálculo de la velocidad de absorción del CO₂ en las respectivas soluciones acuosas de las aminas.

El equilibrio de los sistemas CO₂-MEA y CO₂-DEA, mediante la ley de Henry, se pueden representa a 298K, mediante las siguientes correlaciones de los datos experimentales reportados por Mason *et al.* (1936):

Solución acuosa MEA 0,5 M:

$$x_{CO_2} = 0,002357(P \cdot y_{CO_2})^{0,1184} \quad (15)$$

Solución acuosa MEA 2 M:

$$x_{CO_2} = 0,001010(P \cdot y_{CO_2})^{0,094} \quad (16)$$

Solución acuosa DEA 0,5 M:

$$x_{CO_2} = 0,001927(P \cdot y_{CO_2})^{0,1393} \quad (17)$$

Solución acuosa DEA 2 M:

$$x_{CO_2} = 0,007967(P \cdot y_{CO_2})^{0,1227} \quad (18)$$

Ecuaciones de diseño de torres de absorción con rellenos.

Los parámetros que se desean conocer al diseñar una torre son la altura y el diámetro (Treybal 1988), (Shulman 1955):

$$Z = N_{log} \cdot H_{log} \quad (19)$$

$$H_{log} = \frac{(1 - y_{Ai})ml}{(1 - y_{A}^*)ml} H_{lg} + \left(\frac{h \cdot G}{L} \right) \cdot \frac{(1 - x_{Ai})ml}{(1 - x_{A}^*)ml} \quad (20)$$

$$H_{lg} = \frac{G'}{k_y a} = \alpha \cdot (G')^\beta (L')^\gamma (Sc)^{0,5} \quad (21)$$

$$H_{ll} = \frac{L'}{k_x a} = \phi \left(\frac{L'}{\mu_1} \right)^\eta \cdot (Sc)^{0,5} \quad (22)$$

$$N_{log} = \int_{y_{A2}}^{y_{A1}} \frac{(1 - y_{A}^*)ml}{(y_{A} - y_{A}^*)(1 - y_{A})} \quad (23)$$

Donde el subíndice ml se refiere a la media logarítmica.

En estado estacionario la cinética de la transferencia del CO₂ desde el gas al líquido absorbente se puede describir mediante las ecuaciones:

$$k_y a \cdot (y_{CO_2} - y_{CO_2i}) = -r_{CO_2} = k_x a \cdot (x_{CO_2i} - x_{CO_2}) \quad (24)$$

Membrana de fibra hueca. La membrana de fibra hueca es

un bulto de fibras con microporos empacada con una alta área superficial y bajos requerimientos de mantenimiento. La eficiencia de la absorción depende de las propiedades de la membrana, principalmente la superficie de contacto y las características de los absorbentes químicos utilizados.

En este método se pueden utilizar absorbentes muy conocidos como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio o carbonato de potasio, siendo el hidróxido de potasio el que tiene la mejor capacidad absorbente debido a su conductividad iónica.

La separación por membranas permite agregar una electrodiálisis con agua para hacer recircular el absorbente y comprimir el dióxido de carbono para su uso. Este proceso consiste en un intercambio de iones en una membrana bipolar que hace migrar los iones en direcciones opuestas de la interface y se elige por sus bajos costos y su eficiencia.

Membranas selectivas. Este tipo de membranas consiste en una capa o película semi-permeable que permite el paso selectivo de diferentes especies a través de ella por influencia sobre el transporte de masa.

La selectividad es un parámetro característico de cada membrana, y depende de propiedades tales como el tamaño, forma y polaridad de la molécula permeante, su adsorción o solubilidad y difusividad en la membrana. En el caso de la mezcla binaria estudiada, el CO₂ es el componente que deberá permear a través de la membrana, componente con menor diámetro molecular y mayor polaridad que el CH₄.

En el proceso, una corriente de entrada es sometida a un cambio de presión parcial de los componentes de la mezcla entre la alimentación y la salida, generando que parte de los mismos logre permear la membrana. Es decir, que en la salida de la separación, habrá una corriente que pudo atravesar la película sólida, denominada permeado, y otro producto, que contiene los componentes que no pudieron pasar la membrana, conocida como retenido. Para facilitar el proceso, se puede agregar una corriente de barrido, que se encarga de diluir el producto permeado, con el fin de incrementar la diferencia de presión parcial, facilitando el proceso. El esquema de separación por membranas se muestra en la Figura 2.

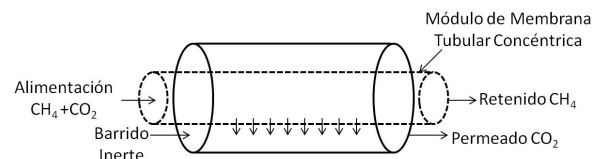


Figura 2. Esquema de separación por membrana

La selectividad para la membrana es un parámetro de interés, ya que determina la preferencia de la membrana por permear alguno de los componentes, y se puede calcular empleando la siguiente ecuación, para una mezcla binaria:

$$S_{A,B} = \frac{Y_{P_A}/Y_{F_A}}{Y_{P_B}/Y_{F_B}} \quad (25)$$

Otro parámetro importante en el proceso es la permeabilidad (P_M), que es la capacidad de la membrana para permitir el paso del flujo de un compuesto.

El factor de separación ideal (PS), se define como la relación de permeabilidades de dos componentes:

$$PS_{A,B} = P_{M,A}/P_{M,B} \quad (26)$$

Ecuaciones de diseño de un separador por membranas.

Al diseñar una membrana se desea conocer el área de transferencia de la misma, para lo cual se debe resolver el siguiente sistema de ecuaciones. A partir de los balances de materia y permeación a través de membranas (Wankat, 2008) se formulan los siguientes sistemas de ecuaciones, introduciendo una corriente de arrastre (barrido) del lado permeado para favorecer la permeación. Se consideran dos fluidos de arrastre: gas inerte y agua absorbente.

Con arrastre gaseoso:

$$F + B = P_G + R \quad (27)$$

$$F \cdot y_{F_A} + B \cdot y_{B_A} = P_G \cdot y_{P_A} + R \cdot y_{R_A} \quad (28)$$

$$N_A = P_{M,A}(y_{F_A} \cdot P_F - y_{P_A} \cdot P_P) \quad (29)$$

$$P_G = \sum N_A \cdot A + B \quad (30)$$

$$y_{P_A} = \frac{N_A}{\sum N_A + B/A} \quad (31)$$

Con arrastre líquido:

$$F + B = P_G + R + P_L \quad (32)$$

$$F \cdot y_{F_A} + B \cdot y_{B_A} = P_G \cdot y_{P_A} + R \cdot y_{R_A} + P_L \cdot x_A \quad (33)$$

$$P_L = B \cdot (1 + x_{CO_2}) - P_G \cdot y_{P_{H_2O}} \quad (34)$$

$$N_A = P_{M,A}(y_{F_A} \cdot P_F - y_{P_A} \cdot P_P) \quad (35)$$

$$P_G = \sum N_A \cdot A + y_{P_{H_2O}} \cdot P_G - P_L \cdot x_{CO_2} \quad (36)$$

$$y_{P_A} = \frac{N_A - x_A \cdot P_L/A}{\sum N_A + y_{P_{H_2O}}/A - x_{CO_2} \cdot P_L/A} \quad (37)$$

$$y_{P_{CO_2}} = m \cdot x_{CO_2} \quad (38)$$

METODOLOGIA DE ESTUDIO

Los métodos seleccionados para este estudio son la separación mediante columnas de absorción usando como solvente agua y aminas y separación con membranas selectivas. El contenido de CH_4 en el biogás que se desea procesar y en el producto deseado, son 70 % y 99 % molar, respectivamente. Se elige un caudal base de estudio, dado por antecedentes (Al-Marzouqi *et al.* 2009), de 6,7E-6 m^3/s . Al momento de diseñar cada esquema de separación se fijan las condiciones operacionales especificadas en la Tabla 1. Se procura siempre que estas condiciones sean convenientes desde el punto de vista económico y que favorezcan el proceso de separación.

Tabla 1. Condiciones operacionales fijadas.

Condiciones de operación fijadas	
Caudal Base de Biogás	6,7E-6 m^3/s
Presión del Biogás	400 kPa
Concentración de CO_2 en Alimentación	30% molar
Concentración de CO_2 en Producto	1% molar
Torres de Absorción	T= 25°C L/L _{min} agua = 1,2 L/L _{min} aminas = 1,5 Inundación: 80%
Membranas	PP=100 kPa Longitud/Diámetro=10

Se realizan los balances de masa con las ecuaciones modelo para cada sistema con la herramienta de cálculo Matlab. A continuación se presentan las ecuaciones empleadas para el dimensionamiento de los equipos de acuerdo a las condiciones operativas del sistema de estudio.

Diseño de torres de absorción con rellenos. El balance de materia en la columna y el equilibrio gas-líquido de la absorción del CO_2 (ecuaciones 5 y 15 a 18) permiten estimar el flujo de solvente necesario. Las cinéticas de transferencia de masa y la altura de la columna se estiman con el sistema de Ecuaciones 19 a 23 para empaques Anillos Rasching 3/8" de cerámica. En la Tabla 2 se presentan los parámetros del relleno. La cinética de la reacción del CO_2 en la fase líquida se estiman según las ecuaciones 2, 10 y 12, para el agua y las soluciones de MEA y DEA, respectivamente. El efecto de la cinética de la reacción en la transferencia se evalúa según la ecuación 24. Las propiedades del fluido gaseoso se determinaron por la ecuación de estado de Peng-Robinson (Peng *et al.* 1976).

La pérdida de presión para el fluido en la columna y el diámetro de la columna se calcula según el diagrama de Eckert (Eckert, 1970) para un flujo gaseoso igual al 80% del flujo de inundación.

Se desarrollan los cálculos del dimensionamiento verificando que la relación altura/diámetro de la columna (Z/D) sea la recomendada por las heurísticas. Se comparan los flujos de solvente requeridos, las dimensiones de la columna y la caída de presión para cada absorbente propuesto.

Tabla 2. Parámetros del relleno usado en las torres (Shulman, 1955)

Característica	Valor
Tipo	Anillos Rashing 3/8
Ø	0,018
η	0,46
A	2,32
Γ	0,47
Cf	255

Diseño de un separador por membranas. Se emplean las Ecuaciones 27 a 31 para el diseño de un módulo de membrana con inyección de gas en el permeado como fluido de arrastre. En el caso de ser agua el fluido de arrastre se utiliza el sistema de Ecuaciones 32 a 38. En la Tabla 3 se presentan las permeabilidades y los factores de separación de las membranas empleadas para la selección y diseño del sistema de separación.

Tabla 3. Permeabilidad y selectividad de membranas cerámicas para el diseño de separación CH₄-CO₂ (Shekhawat *et al.* 2003)

Membrana	P _{M,CO₂} [mol/m ² .s.Pa]	PS _{CO₂}
Silicoaluminofosfato	2,40E-08	19
Tetraetilortosilicato (400)	2,30E-07	325
Silica de fibra hueca	2,00E-08	156
Tetraetilortosilicato M.(600)	3,60E-10	0,7
Feniltrietoxisilano	8,10E-08	6
Silica/silica/α-alumina	7,00E-07	80
Silica/silica-zirconia/α-alumina	9,00E-07	100
Microporosa de vidrio	1,80E-09	1675

Se propone un módulo de membrana circular, con relación longitud/diámetro de 5. El requerimiento de presión para el fluido alimentado a través de la membrana puede evaluarse con la ecuación de Bernoulli, estimando las pérdidas de presión según el factor de Fanning (Perry *et al.* 1992). Cuando se utiliza una corriente de barrido del lado permeado, se emplea la misma ecuación, con un factor de Fanning para flujo anular.

Se calculan las dimensiones de la membrana para las condiciones operacionales fijadas (Tabla 1), evaluando tres casos posibles: permeación sin corriente de barrido, permeación con barrido gaseoso y permeación con barrido líquido.

RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez programadas las ecuaciones necesarias para diseñar los procesos seleccionados, se procede a variar las condiciones de operación de los equipos y/o las especificaciones del producto, con el fin de verificar la factibilidad del proceso y las condiciones más favorables para su operación. Los resultados se presentan a continuación para cada uno de los procesos seleccionados anteriormente. La calidad del producto viene dada por la pureza obtenida del CH₄. Los análisis a continuación se hacen en función de la especie química a separar de la mezcla de biogás, que es el CO₂.

Diseño de torre de absorción con agua. Al incrementarse la cantidad de CO₂ en el producto, dejando el caudal de alimentación constante, el diámetro de columna disminuye constantemente. Esta disminución se debe a que se requiere un menor caudal de agua para absorber menores cantidades de CO₂, lo cual implica un menor área transversal al flujo para evitar la inundación de la columna. La altura de la columna inicialmente disminuye para comenzar a aumentar a partir de y_{CO₂} = 0,08. Los resultados obtenidos se aprecian en la Figura 3. La altura de torre requerida para la transferencia de masa es proporcional al flujo de agua empleado. Por otro lado, al retenerse una menor cantidad de CO₂ se requiere menor altura de columna, ya que a mayores concentraciones de CO₂ en el biogás aumenta la fuerza impulsora de la transferencia.

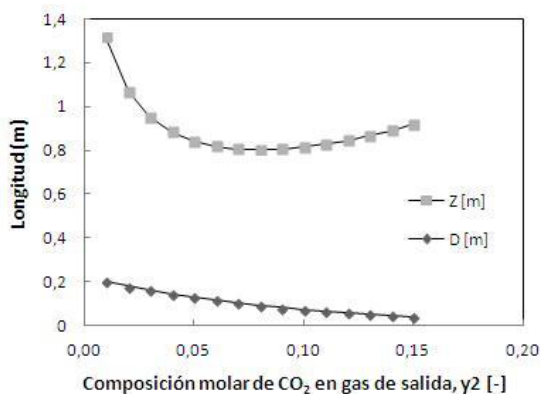


Figura 3. Variación del diámetro y la altura de la torre de absorción con agua a medida que se varía la especificación de pureza del producto. Flujo de gas procesado de $6,7E-6 \text{ m}^3/\text{s}$

Las dimensiones anteriores determinan el valor de la relación Z/D , variable adimensional que representa la esbeltez de la torre. El valor recomendable de Z/D , según las heurísticas de diseño de torres de absorción, debe estar entre 10 y 15 (Turton *et al.* 1998), pues de esta forma se aumenta el área superficial, favoreciendo la transferencia de masa. Para las variaciones anteriores se obtuvieron los valores de Z/D presentes en la Figura 4.

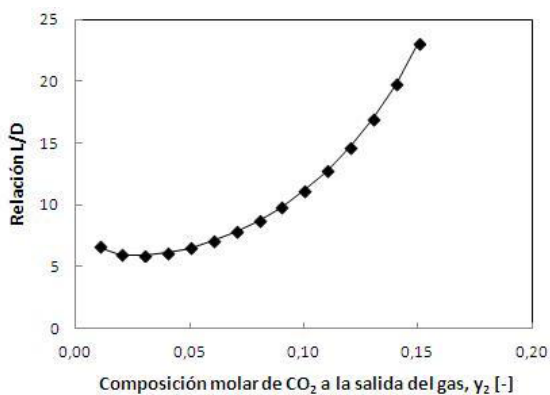


Figura 4. Variación de la relación Z/D de la torre de absorción con agua a medida que se varía la especificación de pureza del producto. Flujo de gas procesado de $6,7E-6 \text{ m}^3/\text{s}$

De los resultados en la Figura 4 se tiene que para una relación Z/D adecuada, en el rango de 10 a 15, la menor concentración de CO_2 que puede obtenerse en el producto es 10% molar, para un caudal de biogás de entrada de $6,7E-6 \text{ m}^3/\text{s}$.

Para cumplir con las condiciones deseadas de 1% molar de CO_2 en el gas producto, debe trabajarse con un caudal de $2,5E-6 \text{ m}^3/\text{s}$, 63% menor al caudal base.

Diseño de torres de absorción con aminas. Se estudian como absorbentes: MEA1 0,5 mol/L, MEA2 2 mol/L, DEA1 0,5 mol/L y DEA2 2 mol/L. Se consideran como condiciones operacionales 400 kPa y 25 °C.

Los resultados se muestran en las Figuras 5, donde se estudia el efecto de la variación de la especificación del producto sobre el parámetro de diseño Z/D de la torre para cada amina.

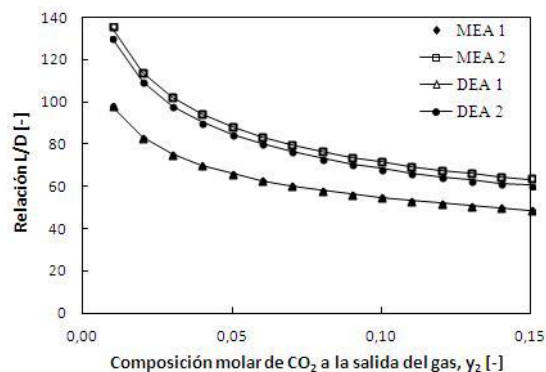


Figura 5. Variación de la relación Z/D de la torre de absorción con aminas para distintas composiciones del producto. Flujo de gas procesado de $6,7E-6 \text{ m}^3/\text{s}$

Para un caudal de $6,7E-6 \text{ m}^3/\text{s}$, las relaciones Z/D superan los valores deseados en más de un 500%. Esto viene dado porque las aminas estudiadas son buenos absorbentes de CO_2 , por lo que se requiere un menor caudal de líquido con respecto a la cantidad de agua necesaria para alcanzar una misma composición de salida en el metano, por lo que el diámetro de la torre diseñada es pequeño.

Se puede observar (Figura 5) que a mayor concentración de aminas se tienen relaciones Z/D de columna de mayor magnitud. Comparando ambas aminas, la DEA necesita menos caudal y por lo tanto una torre más pequeña. Sin embargo, para este caudal no se alcanza un Z/D recomendable. En este sentido el flujo de biogás a procesar debe incrementarse.

En la Figura 6 se tiene la relación Z/D para un caudal de $6,7E-4 \text{ m}^3/\text{s}$, comúnmente usado a nivel de laboratorio. El valor Z/D disminuye a medida que se exige una pureza menor, como en el caso anterior. Sin embargo, ahora la proporción Z/D entre 10 y 15 se alcanza en 1% molar de CO_2 para bajas concentraciones de aminas y en 4% molar de CO_2 para altas concentraciones. Se compararon todas las aminas como absorbentes buscando obtener un Z/D entre 10 y 15. Las comparaciones se realizaron para un caudal de $6,7E-4 \text{ m}^3/\text{s}$. Los resultados se presentan en la Tabla 4. El menor tamaño y menor requerimiento de absorbente para un mismo caudal de alimentación se da con la solución de DEA 2mol/l como solvente.

Los resultados mostrados para la torre de absorción con aminas corresponden a las mismas condiciones de operación de la torre de absorción de agua (presión de 400kPa y una temperatura de 298K). Por la capacidad de absorción de las aminas, es posible trabajar a presión cercana a la atmosférica para obtener el resultado deseado. Para el caso de 125 kPa de alimentación del biogás, usando DEA como solvente, la columna correspondiente tiene las dimensiones: 0,032 m de diámetro y 0,322 de altura.

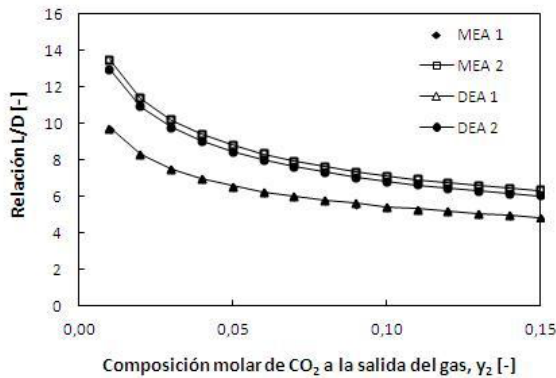


Figura 6. Variación de la relación Z/D de la torre de absorción con aminas para distintas especificaciones de pureza del producto para un flujo de gas de $6,7E-4$ m³/s

Tabla 4. Variables de diseño de las torres para cada solución de amina trabajando con flujos de $6,7E-4$ m³/s de biogás, 1% molar de CO₂ en el gas de salida.

	MEA ₁	MEA ₂	DEA ₁	DEA ₂
L [m ³ /s]	8,99E-5	3,94E-5	8,76E-5	3,79E-5
D [m]	0,08	0,07	0,08	0,07
Z [m]	0,85	0,70	0,84	0,68
Z/D	10,3	10,6	10,2	10,4

Diseño de un proceso de separación por membranas.

En primer lugar se verifican las condiciones del producto permeado que se obtiene para cada membrana disponible, a fin de determinar cuáles serían las opciones más favorables. Siendo el CO₂ el compuesto que permea por tener el menor tamaño molecular.

Los materiales más adecuados para constituir la membrana tubular con la cual llevar a cabo la separación se seleccionan según el área de transferencia requerida y la selectividad de estas hacia la remoción del CO₂, parámetro determinado mediante la ecuación 25 que relaciona las concentraciones de los gases en el permeado con respecto a la entrada. Los valores de la Tabla 5 resultan para un flujo de $6,7E-6$ m³/s del gas de alimentación, para una presión de alimentación de 400 kPa y una relación Longitud/Diámetro de 10 para las dimensiones de la membrana. Se define la correspondencia entre la relación del flujo permeado R y el flujo alimentado F, respecto al área de transferencia A, para elegir la membrana con el mejor desempeño en la separación. Las silica/silica-zirconia/ α -alúmina y silica/silica/ α -alúmina son los materiales cuya permeabilidad al CO₂ y CH₄, implica una menor área de transferencia requerida, y un mayor flujo de producto retenido. Para esta membrana corresponde un módulo tubular de 0,048 m de diámetro y 0,476 m de longitud.

La separación por membrana ofrece adicionalmente la oportunidad de incluir una corriente de barrido, esto es, un flujo de inerte que viene a limpiar la membrana y a diluir los componentes permeados, manteniendo alto el gradiente de concentración y favoreciendo la separación. En la Figura 7 se muestra el efecto de la incorporación de un barrido gaseoso para la membrana Silica/silica-zirconia/ α -alúmina. Se puede observar que el diámetro requerido baja

Tabla 5. Selectividad, área requerida y flujo de retenido para cada membrana.

Membrana	S _{CO₂,CH₄}	Área [m ²]	Relación de Flujos R/F	Relación de Flujos R/F por Área [m ⁻²]
Silicoaluminofosfato	2,16	0,782	0,384	0,49
Tetraetilortosilicato (400)	3,59	0,801	0,513	0,64
Silica de fibra hueca	3,39	4,702	0,502	0,11
Tetraetilortosilicato M.(600)	1,72	1,448	0,305	0,21
Feniltrietoxisilano	1,32	0,126	0,175	1,39
Silica/silica/ α -alúmina	3,10	0,076	0,483	6,37
Silica/silica-zirconia/ α -alúmina	3,21	0,071	0,491	6,91
Microporosa de vidrio	3,78	12,467	0,524	0,04

al aumentar el barrido. Esto se debe a la disminución en la presión parcial de los gases permeados, como el CO₂, lo cual genera un aumento de la fuerza impulsora del proceso y por lo tanto una disminución del área de permeado requerida. Ahora bien, esta mejora en el proceso implica una elevación en los costos, ya que se debe alimentar un fluido continuamente en el separador.

Al comparar los fluidos empleados como barrido, se observa en la Figura 7 que el área requerida baja al aumentar el flujo de arrastre, por la disminución en la presión parcial del gas permeado, lo cual genera un aumento de la fuerza impulsora de la transferencia. El área de membrana requerida es mayor cuando se usa una corriente líquida de arrastre, puesto que el permeado es un producto gaseoso que primero debe absorberse en el líquido para lograr el efecto deseado de la disminución de su presión parcial en la fase gaseosa. También puede observarse en la Figura 7 que a partir de cierto caudal de barrido gaseoso, el área de membrana requerida no varía significativamente, debido a que para ese flujo la presión parcial de los gases permeados desciende considerablemente.

Para el área de membrana requerida sin corriente de barrido, se determinó la presión de alimentación necesaria para llevar a cabo la separación para distintos flujos de barrido. Se presentan los resultados en la Tabla 6 para la membrana de sílica/sílica-zirconia/ α -alúmina. A medida que aumenta el caudal de barrido, se requiere menor presión de alimentación. Para logra la misma disminución de la presión de alimentación, el caudal de gas de barrido es menor cuando se le compara con el caudal de barrido líquido, sin embargo, emplear agua como líquido de arrastre, facilita y economiza la operación.

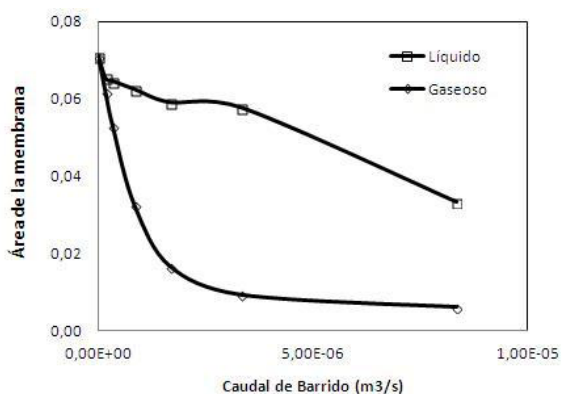


Figura 7. Variación del área de membrana necesaria al variar el flujo de barrido utilizado. Flujo de gas procesado de 6,7E-6 m³/s

Tabla 6. Presión de alimentación necesaria usando corrientes de barrido, para la misma área de membrana sin corriente de barrido. Membrana: Sílica/sílica-zirconia/ α -alúmina.

Presión Alimentación [kPa]	Caudal Barrido [m ³ /s]	
	B. Gaseoso	B. Líquido
400	0	0
300	9,00E-4	6,17E-3
200	2,75E-3	1,03E-2
150	4,58E-3	1,18E-2
125	6,05E-3	1,24E-2

Selección del proceso de remoción de CO₂ de la corriente de biogás. La absorción con solventes y la permeación selectiva con membranas figuran como los procesos más económicos para la remoción del contenido de dióxido de carbono en una corriente de metano. La Tabla 7 muestra una comparación de los procesos analizados en el presente trabajo. Las condiciones de la separación corresponden a las de la Tabla 1. Las dimensiones de los equipos y la caída de presión a través de estos, no son un factor determinante en la selección del proceso, puesto que las dimensiones son similares y las pérdidas de presión por fricción son insignificantes. A las condiciones operacionales propuestas, la absorción con agua no permite lograr la separación. El uso de aminas presenta la desventaja de la necesidad de regenerar las mismas para su reutilización, implicando una columna adicional, así como el incremento de temperatura. La permeación selectiva del CO₂ a través de una membrana permite la purificación buscada, con un costo asociado a la fabricación del módulo tubular. Aunque el costo de inversión es alto, la operación no consume energía. Además este equipo permite flexibilizar la operación introduciendo una corriente de barrido del lado permeado para absorber el CO₂ permeado, con lo cual se puede operar con una presión de biogás cercana a la atmosférica.

CONCLUSIONES

Por el efecto adverso del equilibrio agua-CO₂ no es favorable el uso de la misma como absorbente a 400 kPa y 298 K en columnas con anillos Rasching 3/8". No es posible remover el contenido de CO₂ de 30 a 1 % molar. El uso de aminas MEA y DEA como absorbentes permite lograr la separación a las condiciones planteadas. Para un diseño óptimo de la columna de absorción de usarse un flujo de biogás 100 veces mayor al planteado. La remoción del CO₂ se puede lograr para biogás con presión cercana a la atmosférica (125 kPa).

Tabla 7. Comparación entre los procesos estudiados para la separación del CO₂ de una corriente de biogás

Proceso	Dimensiones del Equipo	Pérdida de Presión / (Pa)	Ventajas	Desventajas
Absorción con agua en columna con empaques	D= 0,07 m L= 0,81 m	1300	Proceso económico	No permite alcanzar una pureza de metano 99% molar
Absorción con amina en columna con empaques	D= 0,07 m L= 0,70 m	700	Permite conducir la separación a presión cerca de la atmosférica.	Requiere regeneración del solvente con un incremento de temperaturas
Permeación con membrana tubular	D= 0,05 m L= 0,48 m	$\Delta P_{\text{biogás}} < 1$	Operación económica	Alto costo de inversión para la fabricación de la membrana.
Permeación con membrana tubular + arrastre gaseoso	D= 0,05 m L= 0,48 m	$\Delta P_{\text{biogás}} < 1$ $\Delta P_{\text{gas arrastre}} < 1$	Operación económica. Permite conducir la separación a presión cerca de la atmosférica	Alto costo de inversión para la fabricación de la membrana.
Permeación con membranas + arrastre con agua	D= 0,05 m L= 0,48 m	$\Delta P_{\text{biogás}} < 1$ $\Delta P_{\text{agua}} < 1$	Operación económica. Permite conducir la separación a presión cerca de la atmosférica	Alto costo de inversión para la fabricación de la membrana.

La mejor membrana encontrada para la separación a las condiciones planteadas es la Silica/silica-zirconia/ α -alúmina. La remoción del CO₂ se puede lograr para biogás con presión cercana a la atmosférica (125 kPa) cuando se emplea una corriente de barrido. La implementación de un esquema de separación basado en membranas presenta como ventaja la no necesidad de regeneración del solvente. El uso de un flujo de agua como corriente de arrastre (proceso híbrido membrana / absorción) es efectivo y reduce la demanda de presión en la operación.

NOMENCLATURA

A: área de la membrana [m²]
 B: flujo de barrido [mol/s]
 C_A: concentración molar de A en fase líquida [mol/l]
 C_{CO₂,eq}: concentración molar de CO₂ en equilibrio con el absorbente [mol/l]
 D: diámetro [m]
 F: flujo de alimentación [mol/s]
 G, L: flujo de gas y líquido alimentados en base libre [mol/m².s]
 G', L': flujo de gas y líquido alimentados por unidad de área [mol/m².s]
 H_{tog}: altura de la unidad de transferencia [m]
 H_{ig}: contribución a la altura de la unidad de transferencia por el flujo de gas [m]
 H_{il}: contribución a la altura de la unidad de transferencia por el flujo de líquido [m]

h: constante de Henry [Pa]
 k_x: coeficiente de transferencia de masa en fase líquida por área interfacial específica [mol/m³.s]
 k_y: coeficiente de transferencia de masa en fase gaseosa por área interfacial específica [mol/m³.s]
 k': constante cinética de reacción de primer orden [s⁻¹]
 k'': constante cinética de reacción de segundo orden [m³/mol.s]
 k''': constante cinética de reacción de tercer orden [m⁶/mol².s]
 N_A: flux del componente A [mol/m².s]
 N_{tot}: número de unidades de transferencia [-]
 P: presión en fase gas [Pa]
 P_G: flujo de permeado gas [mol/s]
 P_F: presión de alimentación [Pa]
 P_L: flujo de permeado líquido [mol/s]
 P_F: presión del permeado [Pa]
 P_{M,A}: permeabilidad de la membrana para el componente A [mol/m².s.Pa]
 PS_{A,B}: Permeabilidad selectiva de A respecto de B [-]
 r: velocidad de reacción [mol/m³.s]
 R: flujo de retenido [mol/s]
 S_{A,B}: Selectividad del componente A respecto de B [-]
 Sc: numero de Schmidt [-]
 T: temperatura [K]
 y_A, x_A: composiciones del componente A en el gas y líquido de operación [-]
 y_A^{*}, x_A^{*}: composiciones del componente A en el gas y líquido en equilibrio [-]

y_{ai} , x_{ai} : composiciones del componente A en el gas y líquido en la interfase [-]
 y_{BA} : fracción molar de A en el barrido [-]
 y_{FA} : fracción molar de A en la alimentación [-]
 y_{PA} : fracción molar de A en el permeado [-]
 y_{RA} : fracción molar de A en el retenido [-]
 Z : altura de la torre [m]
 α , β , γ , \emptyset : parámetros del relleno [-]

REFERENCIAS

- AL-MARZOUQI, M., SAYED, A., MARZOUK, M., MUFTAH, H., ABDULLATIF, N. (2009). CO₂ Removal from CO₂-CH₄ gas mixture using different solvents and hollow fiber membranes. *Ind. Eng. Chem. Res* 48 (7); pp. 3600-3605.
- ASAEDA, M. & YAMASAKI, S. (2001). Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes. *Sep. Purif. Tech.* 25 (1-3), pp. 151-159.
- BLAUWHOFF, P., VERSTEEG, G. & VAN SWAAIJ, W. (1984). A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* 39, pp. 207-225.
- CARROLL, J., SLUPSKY, J., MATHER, A. (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *J. Phys. Chem Ref. Data* 20(6); pp. 1201-1209.
- ECKERT, J. S. (1970). Selecting the proper distillation column packing. *Chem. Eng. Progress* 66 (3); pp. 39-44.
- GLASSCOCK, D., CRITCHFIELD, J., ROCHELLE, G. (1991) CO₂ absorption/desorption in mixtures of methyl-diethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine. *Chem. Eng Sci* 46; pp. 2829-2845
- HERZOG, H. (1999) Scaling up carbon dioxide capture and storage: From megatons to gigatons. *Energ Econ.* 33(4); pp. 597-604
- HIKITA, H., ASAI, S., KATSU, Y., IKUNO, S. (1979). Absorption of carbon dioxide into aqueous monoethanolamine solutions. *AIChE J.* 25; pp. 793-800.
- MASON & DODGE . (1936). Equilibrium absorption of carbon dioxide by solutions of the ethanolamines. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 32; pp. 27-48.
- PENG, D. Y. & ROBINSON, D. B. (1976). A new Two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 1; p. 59.
- PERRY, R., GREEN, D., MALONEY, J. (1992). *Manual del Ingeniero Químico. Tomo II. Mecánica de Fluidos y Partículas.* Sexta Edición. México: Mc Graw Hill.
- PINSENT, B., PEARSON, L., ROUGHTON, F. (1956). The kinetics of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Faraday Soc.* 52; p. 1512-1520.
- ROBERTSON, E. (2007). *Analysis of CO₂ separation from flue gas, pipeline transportation, and sequestration in Coal.* Estados Unidos de América: Idaho National Laboratory. 29
- SHEKHAWAT, D., LUEBKE, D., PENNLIN, H. (2003). A review of carbon dioxide selective membranes. *National Energy Technology Laboratory.* Estados Unidos de América: National Energy Technology Laboratory. 13-72.
- SHULMAN, H. L. & ULLRICH C.F. (1955). WELLS N. Performance of packed columns. I. Total, static, and operating holdups. *A.I.Ch.E. Journal.* 1, pp. 247-258
- TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W.B., SHAELWITZ, J.A. (1998) *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.* Estados Unidos de América: Prentice Hall PTR. 232 - 258
- TREYBAL, R. (1988). *Operaciones de Transferencia de Masa.* Segunda Edición. México: Mc Graw Hill. 306-369
- WANKAT, P. (2008). *Separation Process Engineering.* Tercera Edición Estados Unidos de América: Pearson Education, Inc. 723-796