

Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química



TESIS

**Purificación de biogás con tecnologías
de producción limpias**

Autora: Ing. Betzabet Morero

Director: Dr. Enrique A. Campanella

Co-Director: Mg. Eduardo Groppelli

Miembros del Jurado

Dr. Rodolfo J. Brandi

Dr. Martín Cismondi Duarte

Dr. Oscar A. Iribarren

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del
Grado Académico de Doctora en Tecnologías Químicas

Unidad de Investigación: Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

Santa Fe, Argentina

2014

Resumen

En la presente tesis se analiza la purificación de biogás con el fin de poder elegir un proceso adecuado para su aplicación en Argentina, teniendo en cuenta la diversidad de fuentes, el uso que se le dará y la escala de operación. Para el análisis se utiliza la simulación de procesos. El estudio incluye experimentos de equilibrio de fases entre el biogás y los diferentes solventes analizados, el desarrollo de un modelo estadístico de las simulaciones basado en el diseño de experimentos para estudiar los parámetros de operación de cada proceso, y la utilización del análisis de ciclo de vida para la elección del proceso que minimice los impactos ambientales. El análisis de los métodos de purificación de biogás es sustancial para el diseño conceptual de una planta piloto que permita, a futuro, medir experimentalmente las variables de operación necesarias para su implementación a escala industrial. Por lo que se incluye en la tesis un análisis de las variables significativas para la construcción de la planta piloto.

La tesis se divide en ocho Capítulos. El primer Capítulo contextualiza la problemática de la alta dependencia de los combustibles fósiles y explica la importancia de comenzar a utilizar nuevas formas de generación de energía limpia y segura como el biogás. En el Capítulo 2 se detalla la composición del biogás crudo, diferenciado según la fuente de la que se genere, y además se definen las concentraciones finales a las que se desea llegar según el uso que se le quiera dar. El tercer Capítulo se centra en recopilar los métodos de purificación actualmente disponibles y diferenciarlos según las tecnologías disponibles y según el tipo de contaminante que se quiera remover del gas. El Capítulo 4 describe el equilibrio gas-líquido en los procesos de purificación de biogás diferenciando, en el análisis termodinámico, los sistemas de no electrolitos (solventes físicos) y los sistemas con electrolitos (solventes químicos). En este Capítulo se realiza una búsqueda de datos experimentales de los sistemas analizados y se selecciona un sistema termodinámico para cada uno de los solventes. Finalmente se simulan los procesos y se los compara con la información disponible en la literatura. En el Capítulo 5 se analizan los procesos de purificación de biogás con agua, Dimetil eter de polietilenglycol (DEPG) y Diglicolamina (DGA). Se describen cada uno de los procesos, se justifica la elección del solvente en cada caso y se estudian los

principales parámetros de operación. En el sexto Capítulo se comparan los procesos de purificación para determinar sus impactos ambientales mediante un análisis de ciclo de vida. Y se analizan además los impactos ocasionados durante la generación y el uso final del biogás. En el Capítulo 7 se realiza el análisis para la construcción de una planta a escala piloto de purificación de biogás, que permita la obtención de parámetros de operación a escala industrial. En el último Capítulo se detallan las Conclusiones obtenidas y los trabajos futuros necesarios para complementar los desarrollados en la presente tesis.

Contenido

Título	i
Resumen	ii
Tabla de contenidos	iv
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	xii
Agradecimientos	xiv
1 Introducción	1
1.1 Contexto Nacional y mundial de la energía	2
1.2 Importancia de la generación de energía limpia	4
1.3 Objetivos y alcances	6
1.4 Contenido y estructura	7
2 Análisis de la composición del biogás y sus diferentes usos	10
2.1 Composición del biogás	10
2.2 Calidad y uso final del biogás purificado	12
2.3 Características de las impurezas presentes en el biogás	14
3 Revisión de los principales métodos de purificación de biogás	19
3.1 Eliminación de CO ₂	19
3.1.1 Absorción física	19
3.1.2 Absorción química	22
3.1.3 Adsorción en una superficie sólida	23
3.1.4 Separación por membrana	25
3.1.5 Separación criogénica	26
3.1.6 Métodos de conversión química	27
3.2 Eliminación de H ₂ S	27
3.2.1 Procesos de absorción	27
3.2.2 Adsorción en una superficie sólida	29
3.2.3 Separación por membranas	30
3.2.4 Procesos de oxidación seca	30

3.2.5	Procesos de separación biológicos	31
3.3	Eliminación de especies orgánicas halogenadas	32
3.4	Eliminación de siloxanos	33
3.5	Resumen de las principales características de las tecnologías de purificación de biogás	34
4	Equilibrio gas-líquido en el proceso de purificación de biogás	39
4.1	Análisis Termodinámico: Sistemas con no electrolitos	39
4.1.1	La ley de Henry	40
4.1.2	Efecto de la presión en la solubilidad de un gas	41
4.1.3	Efecto de la temperatura en la solubilidad de un gas	44
4.2	Equilibrio gas-líquido con agua	46
4.2.1	Información experimental de sistemas acuosos	46
4.2.2	Descripción del modelo termodinámico para sistemas acuosos	46
4.2.3	Cálculo del equilibrio y comparación con datos de la literatura	52
4.3	Equilibrio gas-líquido con solventes físicos	52
4.3.1	Información experimental de sistemas con solventes físicos	52
4.3.2	Descripción del modelo termodinámico para sistemas con solventes físicos	56
4.3.3	Cálculo del equilibrio y comparación con datos experimentales	58
4.4	Análisis de sistemas con electrolitos	58
4.4.1	Coefficiente de actividad de un soluto y Coeficiente osmótico del solvente	59
4.4.2	Electroneutralidad	60
4.4.3	Propiedades de exceso	61
4.4.4	Ley límite de Debye-Hückel (1)	62
4.4.5	El modelo de Pitzer (1)	65
4.5	Equilibrio gas-líquido con aminas	67
4.5.1	Información experimental de sistemas con aminas	71
4.5.2	Descripción del modelo termodinámico de sistemas con aminas	72
4.5.3	Cálculo del equilibrio y comparación de los datos experimentales	74
5	Análisis de los Procesos de Valoración de biogás	87
5.1	Solvente Agua	88
5.1.1	Selección del modelo termodinámico utilizado en la simulación	88
5.1.2	Descripción del proceso con agua	89
5.1.3	Análisis de los principales parámetros de operación	91
5.1.4	Análisis de la simulación	95
5.2	Solvente físico: DEPG	97
5.2.1	Consideraciones generales de los diferentes solventes físicos	97
5.2.2	Selección del solvente físico	99
5.2.3	Descripción del proceso con DEPG	100
5.2.4	Análisis de los principales parámetros de operación	102
5.2.5	Análisis de la simulación	106
5.3	Solvente químico: aminas	107
5.3.1	Consideraciones generales de los diferentes tipos de aminas	107
5.3.2	Selección del solvente químico	111
5.3.3	Descripción del proceso con DGA	117
5.3.4	Análisis de los principales parámetros de operación	118
5.3.5	Análisis de la simulación	123

5.4	Comparación de los procesos de valoración de biogás	127
6	Análisis de Ciclo de Vida	135
6.1	Introducción al Análisis de Ciclo de Vida	135
6.1.1	Definición de los objetivos y alcances	136
6.1.2	Análisis del inventario	137
6.1.3	Evaluación del impacto ambiental	138
6.1.4	Interpretación de los resultados	141
6.2	Análisis de Ciclo de Vida de los procesos con biogás	142
6.2.1	Diferentes estudios de ACV en procesos con biogás	142
6.2.2	Comparación de los métodos de valoración de biogás	143
6.2.3	Comparación de los métodos de generación de biogás	152
6.2.4	Comparación del uso final del biogás	157
6.2.5	Alternativas de reutilización del CO ₂	165
7	Planta piloto de purificación de biogás	172
7.1	Biofiltro percolador para la remoción del H ₂ S	174
7.1.1	Antecedente	174
7.1.2	Columna de biofiltración	175
7.1.3	Funcionamiento del biofiltro	177
7.1.4	Principales variables de operación	178
7.1.5	Procedimiento de los experimentos de biofiltración	179
7.2	Proceso de absorción-desorción para la remoción de CO ₂	181
7.2.1	Columna de absorción	181
7.2.2	Tanque Flash	182
7.2.3	Equipamientos auxiliares	183
7.2.4	Procedimiento de los experimentos de absorción-desorción	184
8	Conclusiones y trabajos futuros	190
A	Metodología de superficie de respuesta (RSM)	194
A.1	Análisis de los resultados	196
A.1.1	Proceso de valoración con agua como solvente	197
A.1.2	Proceso de valoración con DEPG como solvente	203
A.1.3	Proceso de valoración con DGA como solvente	215
B	Resultados del Análisis de Ciclo de Vida	228

Lista de Figuras

1.1	Demanda de energía primaria (2006-2030). Fuente: elaboración propia en base a datos suministrados por la IEA (1)	2
1.2	Oferta interna de energía primaria en Argentina (2010)	3
1.3	a) Consumo nacional de gas distribuido por redes (1996-2010), en MTEP; b) Reservas probadas Nacional de Gas Natural (1996-2011), en MMm3	4
4.1	Comparación de datos experimentales y calculados de la solubilidad de CH ₄ en agua a diferentes temperaturas y presiones	53
4.2	Comparación de datos experimentales y calculados de la solubilidad de H ₂ S en agua a diferentes temperaturas y presiones	53
4.3	Comparación de datos experimentales y calculados de la solubilidad de CO ₂ en agua a diferentes temperaturas y presiones	54
4.4	Comparación de datos experimentales y calculados del contenido de agua en la fase gaseosa a diferentes temperaturas y presiones. Sistema CH ₄ -H ₂ O	54
4.5	Comparación de datos experimentales y calculados del contenido de agua en la fase gaseosa a diferentes temperaturas y presiones. Sistema H ₂ S-H ₂ O	55
4.6	Comparación de datos experimentales y calculados del contenido de agua en la fase gaseosa a diferentes temperaturas y presiones. Sistema CO ₂ -H ₂ O	55
4.7	Equilibrio líquido-vapor y reacciones químicas del sistema CO ₂ -H ₂ S-H ₂ O-MDEA	70
4.8	Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (65) del CO ₂ en una solución acuosa de 2mol/kg de MDEA	75
4.9	Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (65) del CO ₂ en una solución acuosa de 4mol/kg de MDEA	75
4.10	Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (65) del H ₂ S en una solución acuosa de 2mol/kg de MDEA	76
4.11	Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (73) del CH ₄ en una solución acuosa de 3kmol/m ³ de MEA	76
4.12	Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (91) del H ₂ S en el sistema CO ₂ -H ₂ S-H ₂ O-MDEA, a 298 K	77

4.13	Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (91) del CO ₂ en el sistema CO ₂ -H ₂ S-H ₂ O-MDEA, a 298 K	77
5.1	Esquema de la planta piloto simulada	88
5.2	Esquema del sistema convencional de absorción-desorción utilizando agua como solvente	90
5.3	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ utilizando agua como solvente, a diferentes temperaturas (manteniendo la presión y el caudal constantes)	92
5.4	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ utilizando agua como solvente, a diferentes presiones (manteniendo la temperatura y el caudal constantes)	93
5.5	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ utilizando agua como solvente, a diferentes caudales (manteniendo la temperatura y la presión constantes)	93
5.6	Requerimiento de energía eléctrica y tarea de enfriamiento utilizando agua como solvente, a diferentes temperaturas (manteniendo la presión y el caudal constantes)	94
5.7	Requerimiento de energía eléctrica y tarea de enfriamiento utilizando agua como solvente, a diferentes presiones (manteniendo la temperatura y el caudal constantes)	94
5.8	Requerimiento de energía eléctrica y tarea de enfriamiento utilizando agua como solvente, a diferentes caudales (manteniendo la temperatura y la presión constantes)	95
5.9	Esquema del sistema convencional de absorción-desorción utilizando DEPG como solvente	101
5.10	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ utilizando DEPG como solvente, a diferentes temperaturas (manteniendo la presión y el caudal constantes)	103
5.11	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ utilizando DEPG como solvente, a diferentes presiones (manteniendo la temperatura y el caudal constantes)	104
5.12	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ utilizando DEPG como solvente, a diferentes caudales (manteniendo la temperatura y la presión constantes)	104
5.13	Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento utilizando DEPG como solvente, a diferentes temperaturas (manteniendo la presión y el caudal constantes)	105
5.14	Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento utilizando DEPG como solvente, a diferentes presiones (manteniendo la temperatura y el caudal constantes)	105
5.15	Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento utilizando DEPG como solvente, a diferentes caudales (manteniendo la temperatura y la presión constantes)	106
5.16	Fórmulas estructurales de diferentes aminas utilizadas en el tratamiento de gas	108
5.17	Concentración de CO ₂ en el gas purificado a diferentes temperaturas para cuatro tipos de aminas	113
5.18	Concentración de CO ₂ en el gas purificado a diferentes temperaturas para distintos tipos de aminas o mezclas de aminas	113
5.19	Variación de la concentración de CH ₄ en el biogás purificado a diferentes temperaturas para distintos tipos de aminas o mezclas de aminas	114
5.20	Variación de la concentración de H ₂ O en el biogás purificado a diferentes temperaturas para distintos tipos de aminas o mezclas de aminas	114
5.21	Concentración de CH ₄ en el biogás purificado para las diferentes aminas o mezclas de ellas en las condiciones seleccionadas	116
5.22	Consumo de energía total (eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento) del proceso de valoración de biogás con las distintas aminas	117
5.23	Esquema del sistema convencional de absorción-desorción con aminas	118
5.24	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ a diferentes temperaturas (manteniendo constante los demás parámetros)	121

5.25	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ a diferentes presiones (manteniendo constante los demás parámetros)	122
5.26	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ a diferentes caudales (manteniendo constante los demás parámetros)	122
5.27	Eficiencia en la recuperación de CH ₄ y en la captura de CO ₂ a diferentes tasas de vapor (manteniendo constante los demás parámetros)	123
5.28	Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento a diferentes temperaturas (manteniendo constante los demás parámetros)	124
5.29	Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento a diferentes presiones (manteniendo constante los demás parámetros)	124
5.30	Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento a diferentes caudales (manteniendo constante los demás parámetros)	125
5.31	Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento a diferentes tasas de vapor (manteniendo constante los demás parámetros)	125
6.1	Límites del sistema del proceso de valoración con agua	145
6.2	Límites del sistema del proceso de valoración con DEPG	145
6.3	Límites del sistema del proceso de valoración con DGA	146
6.4	Comparación de los impactos de las tecnologías de valoración de biogás	149
6.5	Análisis de sensibilidad al reducir las pérdidas de CH ₄ al 1% en el proceso de valoración con agua	150
6.6	Análisis de sensibilidad al aumentar las pérdidas de CH ₄ al 10% en el proceso de valoración con agua	150
6.7	Contribución al cambio climático del proceso de valoración con agua (a) Pérdidas de CH ₄ del 1%, (b) Pérdidas de CH ₄ del 6% y (c) Pérdidas de CH ₄ del 10%	151
6.8	Contribución a la oxidación fotoquímica del proceso de valoración con agua (a) Pérdidas de CH ₄ del 1%, (b) Pérdidas de CH ₄ del 6% y (c) Pérdidas de CH ₄ del 10%	152
6.9	Límites del sistema de los procesos de generación de biogás a partir de diferentes fuentes	154
6.10	Comparación de los procesos de generación de biogás a partir de RSU (Opción 1 y 2)	156
6.11	Comparación de los procesos de generación de biogás a partir de efluentes líquidos (Cervecería y Agroindustria, Opción 1 y 2)	156
6.12	Comparación de los impactos de los procesos de generación de biogás	157
6.13	Límites del sistema del uso final del biogás	161
6.14	Comparación de los impactos generados al producir 1 kW de energía eléctrica	163
6.15	Comparación de los impactos generados al producir 1 m ³ gas para ser inyectado a la red	164
6.16	Comparación de los impactos causados al usar energía eléctrica generada con biogás	165
7.1	Esquema de la planta piloto de purificación de biogás	173
7.2	Columna de biofiltración	176
7.3	Esquema de intergración experimentos-simulación	184
A.1	Gráfico Normal de los residuos para las respuestas R1 (Energía eléctrica), R2 (Tarea de enfriamiento), R3 (CH ₄ Recuperado) y R4 (CO ₂ Capturado) en el proceso de valoración con agua	199
A.2	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con agua en el consumo de energía eléctrica (a) e interacción entre los factores A y B (b)	200
A.3	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con agua en el consumo de tarea de enfriamiento (a) e interacción entre los factores AB (b)	201

A.4	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con agua en la recuperación de CH ₄ (a) e interacción entre los factores BC (b)	201
A.5	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con agua en la captura de CO ₂	202
A.6	Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el proceso de valoración con agua	204
A.7	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con agua (Concentración de CO ₂ : 40%, T: 12 °C)	204
A.8	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con agua (Concentración de CO ₂ : 40%, (a) T: 5 °C y (b) T: 40 °C)	205
A.9	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con agua (Concentración de CO ₂ : 40%, (a) P: 15 bar y (b) P: 40 bar)	205
A.10	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con agua (Concentración de CO ₂ : 40%, (a) Q: 35 m ³ /h y (b) Q: 75 m ³ /h)	205
A.11	Gráfico Normal de los residuos para las respuestas R1 (Energía eléctrica), R2 (Tarea de enfriamiento), R3 (CH ₄ Recuperado), R4 (CO ₂ Capturado) y R5 (Energía térmica) en el proceso de valoración con DEPG	208
A.12	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en el consumo de energía eléctrica (a) e interacción entre los factores A y B (b)	209
A.13	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en el consumo de tarea de enfriamiento (a) e interacción entre los factores AB (b)	209
A.14	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en el requerimiento de energía térmica (a) e interacción entre los factores A y B (b)	210
A.15	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en la recuperación de CH ₄ (a) e interacción entre los factores BD (b)	210
A.16	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en la captura de CO ₂ (a) e interacción entre los factores AD (b) y BD (c)	211
A.17	Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el proceso de valoración con DEPG	212
A.18	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DEPG (Concentración de CO ₂ : 40%, T: 5 °C)	213
A.19	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DEPG (Concentración de CO ₂ : 40%, (a) T: 5 °C y (b) T: 40 °C)	213
A.20	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DEPG (Concentración de CO ₂ : 40%, (a) P: 6 bar y (b) P: 30 bar)	214
A.21	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DEPG (Concentración de CO ₂ : 40%, (a) Q: 34 m ³ /h y (b) Q: 60 m ³ /h)	214
A.22	Gráfico Normal de los residuos para las respuestas R1 (Energía eléctrica), R2 (Tarea de enfriamiento), R3 (CH ₄ Recuperado), R4 (CO ₂ Capturado) y R5 (Energía Térmica) del proceso de valoración con DGA	218
A.23	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en el consumo de energía eléctrica (a) e interacción entre los factores BE (b), BF (c) y EF (d)	221
A.24	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en el consumo de tarea de enfriamiento (a) e interacción entre los factores BE (b), BF (c) y EF (d)	222
A.25	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en la recuperación de CH ₄ (a) e interacción entre los factores AB (b)	222

A.26	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en la captura de CO ₂ (a) e interacción entre los factores BD (b) y BE (c)	223
A.27	Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en el consumo de energía térmica	223
A.28	Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el proceso de valoración con DGA	224
A.29	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DGA (Concentración de CO ₂ : 40%, T: 60 F, Tasa de vapor: 0,7 lb/gal, Presión regenerador: 15 psia)	225
A.30	Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DGA. Concentración de CO ₂ : 40%, (a) Variación de T: 150 F, (b) Variación de Presión de absorción: 140 psia, (c) Variación de Presión regenerador: 60 psia, (d) Variación de Tasa de vapor: 1,5 lb/gal. Manteniendo en cada caso los demás factores en su valor óptimo. . . .	226

Lista de Tablas

2.1	Composición de biogás derivado de diferentes fuente	11
2.2	Límite máximo de contaminantes para su aplicación en celdas de combustible (14) . . .	13
2.3	Especificaciones de calidad de Gas Natural	14
2.4	Especificaciones de calidad del Gas Natural Comprimido (GNC)	15
3.1	Características de las tecnologías disponibles para purificar biogás	35
4.1	Datos experimentales de solubilidad del sistema $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$	47
4.2	Datos experimentales de solubilidad del sistema $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$	48
4.3	Datos experimentales de solubilidad del sistema $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	48
4.4	Propiedades de los solventes físicos	56
4.5	Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos y metano en solventes físicos . .	57
4.6	Comparación entre datos experimentales (58, 61) y valores calculados en ProMax de la solubilidad de gases en solventes físicos (a 1 atm y a la temperatura especificada en Vol std./Vol)	58
4.7	Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones de alcanolaminas primarias	71
4.8	Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones de alcanolaminas secundarias	72
4.9	Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones de alcanolaminas terciarias	72
4.10	Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones de mezcla de alcanolaminas	73
5.1	Comparación de los modelos termodinámicos con datos experimentales obtenidos de la literatura (2)	89
5.2	Resultados obtenidos de la optimización del proceso de valoración con agua	97
5.3	Resultados obtenidos de la optimización del proceso de valoración con DEPG	107
5.4	Características principales de las unidades de absorción-desorción con las diferentes aminas	115
5.5	Concentración final del biogás purificado para las diferentes aminas o mezclas de aminas	115

5.6	Capacidad real de las diferentes soluciones de aminos medidas a partir de la molaridad	116
5.7	Valores de la constante de acides (pKa) de las diferentes soluciones de aminos a 298K	116
5.8	Resultados obtenidos de la optimización del proceso de valoración con DGA	127
5.9	Comparación de los procesos de valoración utilizando los parámetros de operación óptimos	128
5.10	Comparación de los procesos de valoración utilizando los parámetros de operación seleccionados para cumplir con las especificaciones de calidad de gas natural y las restricciones técnicas	130
6.1	Lista de inventario de las entradas y emisiones de los procesos de valoración de biogás	147
6.2	Resultados obtenidos de la generación anual de biogás utilizando diferentes fuentes	155
6.3	Comparación entre las especificaciones de calidad de Gas Natural y el biogás tratado	158
6.4	Comparación entre las especificaciones de calidad del GNC y el biogás tratado	160
6.5	Resultados obtenidos del procesos de obtención de biometano para inyectar a la red, almacenar como GNC y para la cogeneración de energía	162
7.1	Composición de la solución de nutrientes ATCC 1255 modificada	178
7.2	Condiciones de operación utilizadas en las experiencias y rangos máximos de variación	185
A.1	Factores analizados en los diferentes procesos de valoración de biogás	197
A.2	Matriz de diseño del proceso de valoración de biogás con agua	198
A.3	Resumen de los coeficientes de correlación de las respuestas consideradas en el proceso de valoración con agua	198
A.4	Coefficientes de la ecuación final en términos de los factores codificados para cada respuesta del proceso de valoración con agua	200
A.5	Respuestas obtenidas del proceso de valoración con agua utilizando RSM y ProMax	206
A.6	Matriz de diseño del proceso de valoración de biogás con DEPG	206
A.7	Resumen de los coeficientes de correlación de las respuestas consideradas en el proceso de valoración con DEPG	207
A.8	Coefficientes de la ecuación final en términos de los factores codificados para cada respuesta del proceso de valoración con DEPG	208
A.9	Respuestas obtenidas del proceso de valoración con DEPG utilizando RSM y ProMax	212
A.10	Matriz de diseño del proceso de valoración de biogás con DGA	215
A.11	Resumen de los coeficientes de correlación de las respuestas consideradas en el proceso de valoración con DGA	217
A.12	Coefficientes de la ecuación final en términos de los factores codificados para cada respuesta del proceso de valoración con DGA	219
A.13	Respuestas obtenidas del proceso de valoración con DGA utilizando RSM y ProMax	225
B.1	Impactos ocasionados por los procesos de valoración de biogás. Datos usados en la Figura 6.4	228
B.2	Impactos ocasionados por los procesos de generación de biogás. Datos usados en las Figuras 6.10, 6.11 y 6.12	229
B.3	Impactos causados por los procesos de generación de energía eléctrica. Datos usados en la Figura 6.14	230
B.4	Impactos generados por el uso final del biogás (para uso doméstico) y del gas natural convencional. Datos usados en la Figura 6.15	232
B.5	Impactos ocasionados por el uso final del biogás (para uso doméstico) usando parte del biogás para producir energía eléctrica. Datos usados en la Figura 6.16	233

Agradecimientos

A mi Director, Dr. Enrique A. Campanella, y a mi Co-Director, Mg. Eduardo Groppelli, por su orientación y planificación del trabajo de investigación, por brindarme sus conocimientos y experiencias y, principalmente, por su calidez humana.

A los miembros del Jurado, Dr. Rodolfo J. Brandi, Dr. Oscar A. Iribarren y Dr. Martín Cismondi Duarte, por su interés y disposición para participar en la evaluación de la presente Tesis.

A mi mamá, mi papá, mis hermanxs y sobrinxs, por estar siempre presentes en mi vida y por su acompañamiento incondicional.

A Enzo, por elegir compartir el camino juntos y por ser un sostén fundamental en esta recta final.

A mis compañeros de oficina ("la 43") por el acompañamiento a lo largo de estos años, con charlas, experiencias y momentos compartidos.

A todo el grupo de Ingar por los almuerzos de cada día que hicieron de cada comida una reunión de amigxs.

A todxs mis amigxs por su apoyo, compañía y por formar parte de mi vida.

CAPÍTULO 1

Introducción

Cada vez son más frecuentes los problemas relacionados a la escasez energética, tanto a nivel nacional como mundial. La actual dependencia de los combustibles fósiles como fuente primaria para la generación de energía determina la insustentabilidad de la matriz energética. La demanda creciente de petróleo y de gas natural, relacionados con los altos niveles de consumo de la sociedad, son un serio problema al que se enfrenta la humanidad.

Por eso, resulta primordial comenzar a estudiar nuevas fuentes de generación de energía que sean renovables. Esto significa que se puedan utilizar otras formas no convencionales a partir de fuentes naturales inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen o porque son capaces de regenerarse naturalmente. El concepto de sustentabilidad energética requiere tener en cuenta la prevención y reversión de los impactos ambientales locales y globales resultantes del actual sistema de producción y consumo de energía. Pero no sólo considerando los impactos globales como el cambio climático, sino también analizando los impactos que implican las explotaciones hidrocarburíferas sobre las poblaciones locales, el ambiente y la diversidad biológica.

En este Capítulo se realiza un breve resumen de la problemática energética actual, se discute la importancia de diversificar la matriz energética incluyendo nuevas fuentes renovables y amigables con el ambiente y se analizan las proyecciones sobre la disponibilidad de petróleo y gas natural. Finalmente se plantean los objetivos, el alcance y el contenido de la presente tesis.

1.1 Contexto Nacional y mundial de la energía

El consumo mundial de energía es una variable que se encuentra en constante aumento. En la Figura 1.1 se puede observar como se incrementará la demanda mundial de energía en los próximos años, lo cual torna evidente la alta dependencia de los combustibles fósiles. En 2006, al total de 60% que suman entre petróleo y gas, se agrega un 21% de carbón, lo que arroja una cifra de 81% de utilización de combustibles no renovables. Es interesante descubrir que no existen variaciones significativas en cuanto al tipo de combustibles que la sociedad demandará en los próximos 20 años. Pero si existen variaciones en cuanto a la cantidad que demandará. En el Escenario propuesto por la Agencia Internacional de Energía (IEA) (1) la demanda mundial de energía primaria crece un 1,6% por año en promedio en el período 2006-2030, es decir, de 11.730 MTEP a 17.010 MTEP, lo que equivale a un aumento del 45%. Este escenario representa los efectos de las políticas y medidas gubernamentales que fueron promulgadas o adoptadas hasta mediados de 2008. Según la IEA, existirá un crecimiento económico continuado hasta el 2015 del 3% por año. Esto requiere un crecimiento de consumo de petróleo del 1,3% por año, y para los períodos siguientes, prevén un crecimiento del 0,8% por año.

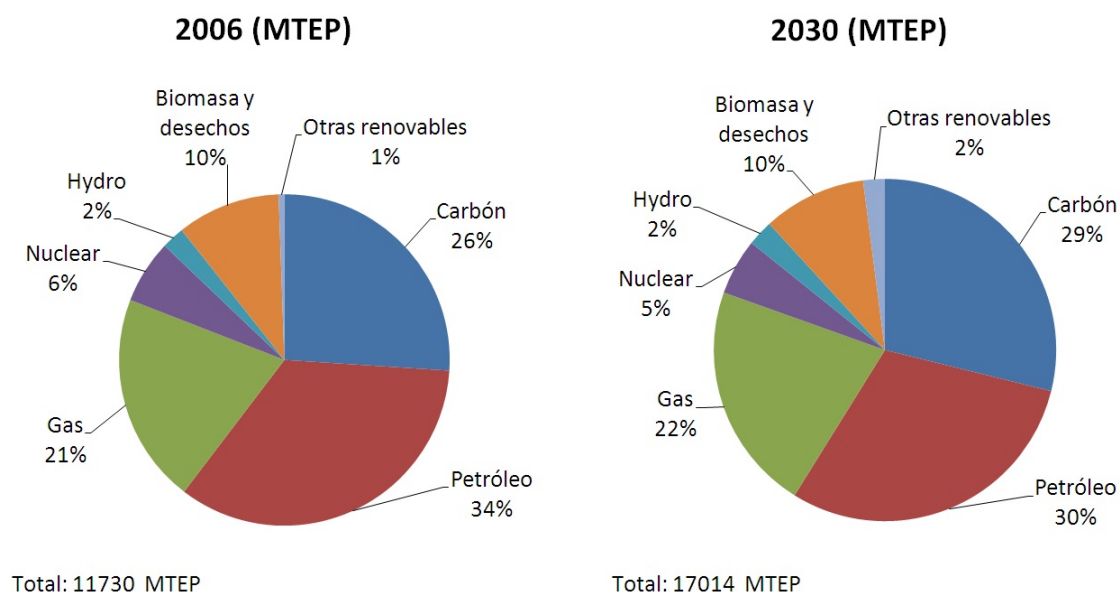


Figura 1.1: Demanda de energía primaria (2006-2030). Fuente: elaboración propia en base a datos suministrados por la IEA (1)

En Argentina la dependencia de los combustibles fósiles es similar a lo que ocurre mundialmente. En la Figura 1.2 se puede apreciar cómo se distribuye la oferta interna de energía primaria donde se muestra que petróleo, carbón y gas natural suman más del 85% de la oferta interna del país (2).

Si se analiza únicamente el consumo relacionado al gas natural, se observa que tiene una tendencia

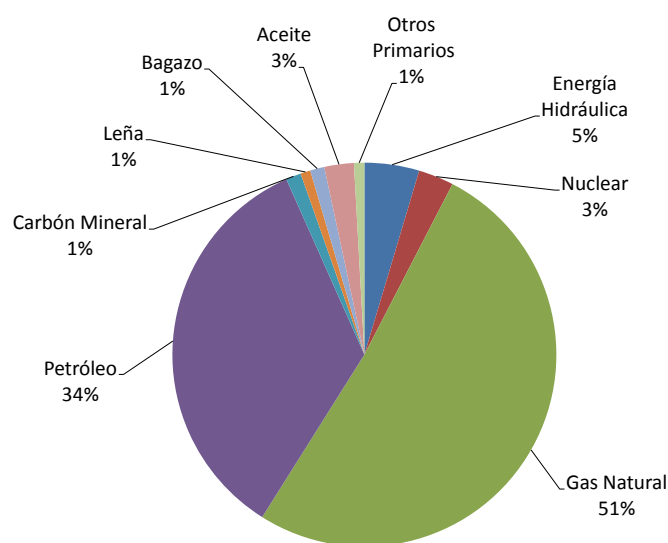


Figura 1.2: Oferta interna de energía primaria en Argentina (2010)

creciente en los últimos años (1996-2010), tal como se observa en la Figura 1.3. Por otra parte, las reservas probadas a nivel Nacional, que se muestran también en esta Figura, han disminuido ampliamente en el mismo período de tiempo (1996-2011) (3). Esta situación resulta preocupante al notar, en la Figura 1.2, que la oferta interna de energía de la Argentina depende en un 51% del gas natural, es decir, depende de un recurso que ya empezó a agotarse hace unos años atrás. De continuar con la tendencia de consumo y reservas será inevitable importar cada vez más gas natural alejando la posibilidad de autoabastecimiento energético.

En relación a ese preocupante contexto, en la Argentina se han formulado hace pocos años dos legislaciones relacionadas a la promoción de las energías renovables. Por un lado la Ley 26.093 denominada "Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles" (4) y por otro lado la ley 26.190/2006 llamada "Régimen de fomento Nacional para el uso de fuentes renovables de energía destinada a la producción de energía eléctrica" (5). La primera de estas leyes (Ley 26.093/2006), cuya duración es de 15 años, tiene como objetivo la promoción de los biocombustibles (ya sea biodiesel, bioetanol o biogás). En cuanto al caso particular del biogás establece que se utilizará en sistemas, líneas de transporte y distribución de acuerdo a lo que establezca la autoridad de aplicación. El Decreto Reglamentario 109/2007 de la ley 26.093 brinda el marco principal para el desarrollo de la producción y uso sustentable de biocombustibles. En relación al biogás, en particular, establece que la Autoridad de Aplicación definirá las condiciones bajo las cuales podrá utilizarse el biogás puro y, cuando así lo considere oportuno, las condiciones en las cuales podrá integrarse a una red de gas natural.

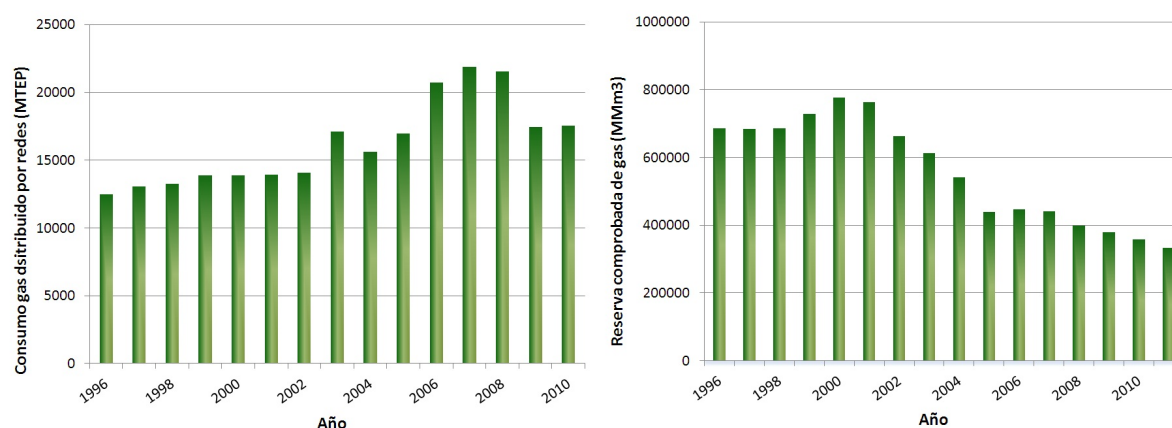


Figura 1.3: a) Consumo nacional de gas distribuido por redes (1996-2010), en MTEP; b) Reservas probadas Nacional de Gas Natural (1996-2011), en MMm3

La segunda legislación (Ley 26.190/2006) declara de interés nacional la generación de energía eléctrica en base a fuentes renovables con destino a la prestación del servicio público, la investigación para el desarrollo tecnológico y la fabricación de equipos. La ley establece una meta a alcanzar del 8% en la participación de las fuentes de energía renovable en el consumo eléctrico nacional en un plazo de 10 años. El Decreto Reglamentario 562/2009 fue sancionado tres años después y complementa dicha ley. Este amplio marco legal, en relación al fomento de las energías renovables, demuestra el interés que ha comenzado a existir en la Argentina en la diversificación de la matriz energética local.

1.2 Importancia de la generación de energía limpia

En el informe WEO 2008 (1) realizado por la IEA, se analizan las proyecciones de las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía, basada en las proyecciones de la demanda de energía de origen fósil. Según este informe, la quema de carbón, petróleo y gas serán las principales fuentes de emisiones de CO₂ en las próximas décadas. En 2005, las emisiones globales de gases de efecto invernadero ascendieron a 44,2 Gt de CO₂ equivalente. Los principales gases que contribuyen al calentamiento global son el CO₂, CH₄ y N₂O los cuales representan casi el 99% de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero, en términos de CO₂-equivalente. El CO₂ es el gas dominante, representa alrededor del 81% de CO₂-equivalente de las emisiones globales de gases de efecto invernadero. El metano es el segundo mayor contribuyente, con la mayoría de las emisiones procedentes de fugas durante la extracción y la distribución de gas natural y de la agricultura. El metano generado a partir de la generación de energía y de los desechos residuales genera aproximadamente el 6% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero; y un porcentaje similar se genera en el sector agrícola. En el escenario planteado por la IEA, se prevé que las emisiones totales aumenten un 35% en el 2030, pasando de 44,2 Gt de CO₂-equivalente

en 2005 a 59,6 Gt de CO₂-equivalente en 2030.

Proyecciones

Existen diferentes estudios que analizan las proyecciones del petróleo y gas natural. Estos estudios tienen como objetivo determinar cuánto tiempo más estarán disponibles los combustibles fósiles e investigar en que momento se alcanzará el "pico del petróleo". Este pico señala el momento a partir del cual la producción mundial de petróleo alcanza un tope y comienza entonces su declive irreversible. En el escenario propuesto por la IEA (1), para futuras producciones de petróleo, los yacimientos están divididos en seis fracciones diferentes:

- Petróleo crudo: yacimientos que se están produciendo actualmente
- Petróleo crudo: yacimientos aún por desarrollar
- Petróleo crudo: yacimientos aún por descubrirse
- Petróleo crudo: adicional EOR (sigla en inglés que significa recuperación mejorada de petróleo)
- Petróleo no convencional
- Gas natural líquido

Este informe afirma que: En el escenario propuesto, la producción mundial de petróleo se eleva (sin incluir las ganancias de procesamiento) en un 26%, pasando de 82,3 mb/d en 2007 a 103,8 mb/d en 2030. La disminución en la producción de petróleo crudo en los yacimientos existentes (los que ya están en producción en 2007) es compensada por la producción de los yacimientos en fase de desarrollo o en espera y, sobre todo en la última década del período de análisis, por los yacimientos que aún no se han encontrado. A nivel mundial, la producción de petróleo crudo convencional solo aumentó de 70,2 mb/d hasta 75,2 mb/d durante el período. La proporción de gas natural líquido y la recuperación mejorada de petróleo (EOR), predominantemente de la inyección de CO₂, se eleva considerablemente en la producción total de petróleo, del 13% en 2007 al 25% en 2030. La contribución de petróleo no convencional también se eleva considerablemente, del 2% en 2007 al 8,5% en 2030, con un aumento notable en la década actual. La producción acumulada de petróleo convencional (crudo y gas natural líquido), que se situó en 1,1 billones de barriles en 2007, se prevé que ascenderá a más de 1,8 billones de barriles en 2030. La participación de los recursos recuperables podría aumentar desde algo menos de un tercio (que existe actualmente) a cerca de la mitad para el año 2030. Aunque cualquier aumento de los recursos, debidos por ejemplo a los adelantos en la tecnología, se traduciría en un menor incremento de ellos.

Sin embargo, el estudio realizado por Aleklett, et al (6) cuestiona ampliamente los resultados a los que arriba la IEA y considera como pesimista ese estudio. Luego de un extenso análisis concluye que: "La oferta mundial de petróleo, incluyendo las ganancias de la transformación, se reportó que fue de 84.3 Mb/d en el 2007, aumentando un 10% en comparación con la producción en 2000. En el mismo período, el mundo fue testigo de un gran aumento en el crecimiento del PBI y este aumento se relacionó con el aumento en el uso del petróleo, de acuerdo con la IEA. Al mirar hacia el futuro, la IEA mantiene esta relación entre el futuro aumento en el PBI y el aumento en la producción de petróleo. Sobre esta base, una posible conclusión puede ser que cualquier disminución en la producción futura de petróleo produciría una disminución similar en el PBI, ya que el petróleo, a pesar de la disponibilidad de otras fuentes de energía, ya no podría ayudar a conducir el futuro crecimiento del PBI". Para los autores de este trabajo, un futuro escenario de referencia (más realista, según ellos, que el planteado por la IEA) es un escenario con un ondulante y suave descenso con un nivel de producción de petróleo de aproximadamente 75 Mb/d para el 2030. Es decir que si bien las reservas tienden a disminuir, lo harán a una velocidad menor que el informe realizado por la IEA.

Este análisis finaliza con la siguiente afirmación: "En todas nuestras proyecciones, la producción futura de petróleo para el año 2030 es menor a los niveles actuales. El mundo parece haber pasado el pico de producción mundial de petróleo y haber entrado en la fase de descenso. Si este es el caso, entonces ya se ha alcanzado El Pico de la Era del Petróleo". Es decir que independientemente del momento exacto en que ocurra la extinción de los combustibles fósiles, lo cierto es que esto tarde o temprano ocurrirá. Por lo tanto, una vez alcanzado el pico la producción comienza a decaer de modo irreversible. A partir de ese momento, la preocupación no será sólo cuánto va a durar el resto de las reservas, sino también que la extracción será cada vez más costosa, los precios más altos y la disponibilidad cada vez menor. Por lo tanto, resulta inevitable comenzar a estudiar nuevas formas de generación de energía que no dependan de los combustibles fósiles y que sean amigables con el ambiente, para que finalmente comencemos a utilizar energías que no generen impactos tan graves en el medio ambiente y en la sociedad.

1.3 Objetivos y alcances

En el contexto descrito anteriormente la producción y consumo de biogás se presenta con un gran futuro. El biogás es un combustible que se produce a partir de la degradación anaeróbica de residuos orgánicos proveniente de diferentes fuentes: desechos domésticos, industriales, agrícolas, aguas cloacales, o de biomasa cultivada ad hoc. La diversidad de fuentes lleva a que la composición del biogás se ubique en el siguiente rango: 40-75% CH₄, 25-55% CO₂, 0-1% H₂S, 0-3% N₂, agua hasta saturación y mas de 20 compuestos en cantidades menores. Los compuestos diferentes al metano resultan perjudiciales para los equipos que utilizan biogás, causando problemas de corrosión, o simplemente disminuyendo la

eficiencia del equipo, ya que el metano es el compuesto con propiedades combustibles más importante. Además, dependiendo de la procedencia algunos de los compuestos presentes en el biogás son nocivos para la salud de las personas. Para una mejor utilización del biogás es por lo tanto conveniente purificarlo separando el metano de los otros compuestos. Las ventajas de utilizar biogás purificado como combustible son varias. Por un lado se solucionan los problemas relacionados con la contaminación de los diferentes tipos de desperdicios biológicos, y se contribuye a disminuir el calentamiento global al reducir el consumo de hidrocarburos y aprovechar el metano eliminado por los desperdicios. Por otro lado, la purificación del metano permite la captura del CO_2 .

El objetivo de la presente tesis es analizar la purificación de biogás con el fin de poder elegir un proceso adecuado de purificación para su aplicación en Argentina, teniendo en cuenta la diversidad de fuentes, el uso que se le dará y la escala de operación. Para el análisis se utiliza la simulación de procesos. El estudio incluye experimentos de equilibrio de fases entre el biogás y los diferentes solventes analizados, el desarrollo de un modelo estadístico de las simulaciones basado en el diseño de experimentos para estudiar los parámetros de operación de cada proceso, y la utilización del análisis de ciclo de vida para la elección del proceso que minimice los impactos socioambiental. El análisis de los métodos de purificación de biogás son necesarios para el diseño conceptual de una planta piloto que permita, a futuro, medir experimentalmente las variables de operación necesarias para su implementación a escala industrial. Por lo que se incluye en la tesis un diseño para la planta piloto.

1.4 Contenido y estructura

La presente tesis se divide en ocho Capítulos. El primer Capítulo contextualiza la problemática de la alta dependencia de los combustibles fósiles y explica la importancia de comenzar a utilizar nuevas formas de generación de energía limpia y segura como el biogás. Además define los objetivos y alcances propuestos de la tesis. En el Capítulo 2 se detalla la composición del biogás crudo, diferenciado según la fuente de la que se genere, y además se definen las concentraciones finales a las que se desea llegar según el uso que se le quiera dar. El tercer Capítulo se centra en recopilar los métodos de purificación actualmente disponibles y diferenciarlos según las tecnologías disponibles y según el tipo de contaminante que se quiera remover del gas. El Capítulo 4 describe el equilibrio gas-líquido en los procesos de purificación con biogás y en el análisis termodinámicos se diferencian los sistemas de no electrolitos (solventes físicos) y los sistemas con electrolitos (solventes químicos). En este Capítulo se realiza una búsqueda de datos experimentales de los diferentes sistemas analizados y se selecciona un sistema termodinámicos para cada uno de los solventes. Finalmente se simulan los procesos y se los compara con la información disponible en la literatura. En el Capítulo 5 se analizan los procesos de purificación de biogás con agua, DEPG y aminas. Se describen cada uno de los procesos, se justifica la elección

del solvente en cada caso y se estudian los principales parámetros de operación. En el sexto Capítulo se comparan los procesos de purificación seleccionados para determinar los impactos socioambientales mediante un análisis de ciclo de vida. Y en el Capítulo 7 se realizan los cálculos necesarios para el diseño a escala piloto de una planta de purificación de biogás, necesaria para la obtención de parámetros de operación a escala industrial. En el último capítulo se detallan las Conclusiones obtenidas de la tesis y los trabajos futuros necesarios para continuar avanzando en el tema.

Bibliografía

- [1] International Energy Agency. World energy outlook 2008. <http://www.iea.org/>, 2008.
- [2] Secretaría de Energía de la Nación Argentina. Balance energético nacional 2010. <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3366>, 2010.
- [3] Secretaría de Energía de la Nación Argentina. Reservas de gas y petróleo. <http://energia3.mecon.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3312>, 2011.
- [4] Ley Nacional Argentina. Ley 26.093/2006: Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles. <http://www.infojus.gov.ar/>, 2006.
- [5] Ley Nacional Argentina. Ley 26.190/2006: Régimen de fomento nacional para el uso de fuentes renovables de energía destinada a la producción de energía eléctrica. <http://www.infojus.gov.ar/>, 2006.
- [6] Jakobsson K. Lardelli M. Snowden S. Söderbergh B. Aleklett K., Höök M. The peak of the oil age: Analyzing the world oil production reference scenario in world energy outlook 2008. *Energy Policy*, 8:1398–1414, 2010.

Análisis de la composición del biogás y sus diferentes usos

El biogás es un combustible que puede ser obtenido a partir de diferentes fuentes orgánicas. Dependiendo de su origen la composición varía considerablemente. Para poder elegir un método de purificación adecuado, es necesario conocer en detalle esta composición. Además, es importante conocer el uso final que se le dará para definir los niveles de remoción de impurezas que se desea alcanzar. En este Capítulo se realiza un relevamiento de datos de la literatura de diferentes fuentes de biogás (analizando su composición) y usos finales.

2.1 Composición del biogás

A partir de un relevamiento de datos, obtenidos de la literatura, se confeccionó la Tabla 2.1 en la que se puede observar como varía la composición según la fuente y además el rango en el que puede variar dentro de una misma fuente. Asimismo se observa que la composición del biogás para el caso particular de rellenos sanitarios es muy diversa ya que dependerá de la ciudad en la que se realice la biodigestión, de la cantidad de habitantes, de los niveles de vida y consumo de la población y principalmente del procesamiento de los residuos, es decir, si existe separación de los mismos y que fracción es la que se utiliza para producir biogás (orgánica, húmeda, total). Por eso es necesario realizar un equipo de purificación que sea flexible a los cambios en las concentraciones de los diferentes casos observados.

Tabla 2.1: Composición de biogás derivado de diferentes fuente

Biogás	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O	H ₂ (%)	H ₂ S	NH ₃	
Desechos agrícolas	50 - 80	30 - 50	saturación	0 - 2	100 - 7000ppm	trazas	
Lodos cloacales	50 - 80	20 - 50	saturación	0 - 5	0 - 1%	trazas	
Aguas cloacales	61 - 65	36 - 38			b.d.		
Aguas cloacales	57,8	38,6			62,9ppm		
Aguas cloacales	62,6	37,4			n.a.		
Aguas cloacales	58	33,9			24,1ppm		
Desechos industriales	50 - 70	30 - 50	saturación	0 - 2	0 - 8%	trazas	
Rellenos sanitarios	45 - 65	34 - 55	saturación	0 - 1	5 - 100ppm	trazas	
Rellenos sanitarios	41,2 - 60 (53,4)	30,9 - 46,1 (40,7)			4,0 - 99ppmv (30ppmv)		
Rellenos sanitarios	47 - 57	37 - 41			36 - 115ppm		
Rellenos sanitarios	59,4 - 67,9	29,9 - 38,6			15,1 - 427,5ppm		
Rellenos sanitarios	37 - 62	24 - 29			n.a.		
Rellenos sanitarios	55,6	37,14			n.a.		
Rellenos sanitarios	44	40,1			250ppm		
Tambos	55 - 58	37 - 38			32 - 169ppm		
Propiedades del compuesto	combustible	ácido, asfixiante	corrosivo	combustible	corrosivo, olor, tóxico	corrosivo	
Biogás	CO(%)	N (%)	O (%)	Benzeno (mg m ⁻³)	Tolueno (mg m ⁻³)	Impurezas	Ref .
Desechos agrícolas	0 - 1	0 - 1	0 - 1			trazas	(1) ¹
Lodos cloacales	0 - 1	0 - 3	0 - 1			trazas	(1) ¹
Aguas cloacales		<2	<1	0,1 - 0,3	2,8 - 11,8		(2)
Aguas cloacales		3,7	0	n.a.	n.a.		(3) ²
Aguas cloacales		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		(4) ²
Aguas cloacales		8,1	0	n.a.	n.a.		(5) ²
Desechos industriales	0 - 1	0 - 1	0 - 1			trazas	(1) ¹
Rellenos sanitarios	trazas	0 - 20	0 - 5			5ppm	(1) ¹
Rellenos sanitarios		0,2 - 22,6 (4,5)	0,01 - 5,2 (0,35)			72 - 2000 ppmv (181ppmv)	(6) ³
Rellenos sanitarios		< 1 - 17	<1	0,6 - 2,3	1,7 - 5,1		(2)
Rellenos sanitarios		n.a.	n.a.	21,7 - 35,6	83,3 - 171,6		(7) ²
Rellenos sanitarios		n.a.	<1	< 0,1 - 7	10 - 287		(8) ²
Rellenos sanitarios		n.a.	0,99	3	55,7		(9) ²
Rellenos sanitarios		13,2	2,6	n.a.	65,9		(10) ²
Tambos		< 1 - 2	<1	0,7 - 1,3	0,2 - 0,7		(2)
Propiedades del compuesto	tóxico	inerte	corrosivo			corrosivos, olores	(1) ¹

¹Referencia obtenida de (11) ²Referencia obtenida de (2) ³Referencia obtenida de (12)

2.2 Calidad y uso final del biogás purificado

Cuando se analizan los métodos actualmente disponibles para purificar el biogás uno de los principales aspectos a tener en cuenta a la hora de elegir el proceso adecuado son los niveles de purificación que se desea alcanzar, que dependerán del uso final que se le dará al mismo. La valoración más sencilla es la de utilizar el biogás directamente como energía térmica, ya que no es necesario purificarlo para poder utilizarlo con ese fin. Sin embargo, esto presenta una serie de limitaciones. Una de ellas es la necesidad de que exista un consumidor importante de energía térmica en los alrededores inmediatos a la fuente de biogás. Si el biogás se genera en alguna industria que pueda utilizar esa energía térmica, deja de ser un problema. Pero en el caso de los rellenos sanitarios, éstos normalmente se ubican en los alrededores de las ciudades donde no existen usuarios para ese gas y tampoco piensan instalarse allí.

Para la valoración eléctrica del biogás se utilizan motores generadores que funcionan a gas, los cuales se adaptan perfectamente al biogás con concentración de metano superiores al 55% y con la limpieza previa de los compuestos corrosivos. Un ejemplo de generación eléctrica a partir de biogás es el relleno de Châtel-St.-Denis en Suiza donde se utiliza un motogenerador alimentado con biogás con una concentración de 35% de metano (13). Sin embargo, solo un 33% de la energía total se puede transformar en energía eléctrica ya que una gran parte de la misma se pierde en forma de calor. Aunque existe la posibilidad de valorizar parte de este calor para uso térmico.

La cogeneración se define con frecuencia como la producción secuencial de calor y potencia (eléctrica o mecánica) o la recuperación de energía de bajo nivel para la producción de energía. Esta secuencia de producción permite un ahorro de combustible de la energía en relación con las instalaciones de producción de energía por separado debido a que tanto los requisitos de calor y electricidad se satisfacen de una sola fuente de combustible común. El calor que de otra manera se perdería en el proceso de producción de energía se recupera y se aprovecha para proporcionar los requisitos de calor del proceso (que de otro modo tendría que ser generado con otra fuente de combustible), proporcionando así un ahorro energético significativo. En los últimos años se volvió muy atractiva la cogeneración debido al aumento de los precios del gas y del petróleo junto con el deseo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

En el caso particular del biogás la energía aportada al motor por la mezcla metano-aire se transforma en energía mecánica y luego a eléctrica, en un porcentaje de alrededor del 40%. La energía restante se disipa hacia el agua de refrigeración y los gases de escape mayoritariamente, la cual puede recuperarse en un porcentaje significativo; dando lugar precisamente a la co-generación de energía eléctrica y térmica. Finalmente siempre algún porcentaje se pierde en lubricación, radiación, etc. La energía contenida en los gases de escape (que se encuentran a 500°C aproximadamente) se puede utilizar para generar vapor con la instalación de una caldera de recuperación de calor. Pudiéndose llegar también a recuperar, en

Tabla 2.2: Límite máximo de contaminantes para su aplicación en celdas de combustible (14)

Contaminantes	Requisitos de la planta de energía de celdas de combustible
Azufre (H ₂ S)	<4 ppmv
Halogeos (F, Cl, Br)	<4 ppmv
NMOCs	<0.5% oleofinas
O ₂	<4%
NH ₃	<0.5%
	<1 ppmv
N ₂	<3.5%
H ₂ O	Eliminar humedad y condensados
Bacterias/sólidos	Eliminar todos los sólidos/bacterias

otra etapa de intercambio adicional, el calor latente del vapor de agua que se genera por la combustión, aumentándose más aún el porcentaje de recuperación.

Según información proporcionada por la Empresa Provincial de la Energía de la Provincia de Santa Fe (EPE) los requerimientos técnicos asociados a la conexión de grupos generadores a la red de esta provincia se encuentran establecidos en un Procedimiento denominado PRO 103-101, en cuyo Anexo 1 se fijan los requisitos técnicos de vinculación de grupos generadores de clientes de media tensión (13,2 kV y 33 kV). En ese procedimiento se establece la prohibición de la conexión en paralelo de grupos generadores de clientes de baja tensión (220 - 380 V). Sin embargo, la generación de energía eléctrica con biogás, se podría encuadrar en los casos de clientes de media tensión si la producción de biogás es grande, como en el caso de un relleno sanitario, donde se permitirían las conexiones en paralelo bajo ciertas condiciones de operatividad. Dado que habitualmente los rellenos sanitarios están alejados de las urbanizaciones, pueden existir redes próximas a ellos que pueden utilizarse como punto de interconexión, todo ello dependiendo de la potencia (kV) del grupo y las características de la red existente.

En la Tabla 2.2 se listan los límites máximos permitidos de las impurezas presentes en el biogás para su utilización en una celda de combustible utilizada para la generación de energía eléctrica. La información fue obtenida de (14) en cuyo trabajo se mencionan además diferentes pretratamientos que sufre el biogás proveniente de aguas residuales antes de su utilización en una celda de combustible. En ese trabajo la energía generada se inyecta a la red de distribución eléctrica.

Otro uso que se le puede dar al biogás es la inyección a la red de gas natural o la conversión en gas natural comprimido (GNC) para su utilización en vehículos. En la Tabla 2.3, se detallan los niveles de calidad de gas natural requeridos según el Ente Nacional Regulador del Gas de Argentina (15). Estas especificaciones serán de cumplimiento tanto para los Productores, Transportistas, Distribuidores u otro

Tabla 2.3: Especificaciones de calidad de Gas Natural

Contenidos máximos de:	
Dióxido de Carbono (CO ₂)	2 % molar (*)
Agua (H ₂ O)	65 mg / m ³
Total de Inertes (N ₂ +CO ₂)	4 % molar (**)
Sulfuro de Hidrógeno (SH ₂)	3 mg/m ³
Azufre entero	15 mg/m ³
Hidrocarburos condensables (HC)	-4°C @ 5.500 kPa Abs.
Oxígeno (O ₂)	0,2 % molar
Partículas sólidas y líquidas	Ver Anexo I pto. 10 (Res.259/08 (15))
Poder Calórico superior	Mín. 8.850 kcal/m ³ . - Máx. 10.200 kcal/m ³
Temperatura	50 °C
Otras consideraciones	Libre de arenas, polvos, gomas; aceites, glicoles y otras impurezas indeseables
<p>Notas: Condiciones de referencia: 15°C y 101.325 kPa abs.</p> <p>(*) Este valor límite podrá ser superado con acuerdo del Transportista, no pudiendo ser en ningún caso superior a 2,5 % molar.</p> <p>(**) Este valor límite podrá ser superado con acuerdo del Transportista, no pudiendo ser en ningún caso superior a 4,5 % molar.</p>	

actor que se incorpore en la industria del gas para garantizar la calidad del producto entregado a los consumidores. El índice de Wobbe para todos los casos varía entre el límite mínimo de 11.300 kcal/m³ y máximo de 12.470 kcal/m³. El índice de Wobbe es la relación entre el poder calorífico (inferior o superior) de un gas por unidad de volumen y la raíz cuadrada de su densidad relativa con respecto al aire, bajo las mismas condiciones de referencia. Este índice se controla para asegurar la combustión satisfactoria del gas en el quemador. Si no se cumple esta especificación, la cantidad de aire que se mezcla con el gas será incorrecta.

Para el caso particular del GNC, los porcentajes pueden ser muy variables para cada componente, pero en el caso de los gases inertes (CO₂+N₂), agua y azufre libre (gas ya olorizado) se mantienen dentro de los límites máximos. En la Tabla 2.4 se muestran dos composiciones puntuales consideradas bastante disímiles (15).

2.3 Características de las impurezas presentes en el biogás

La capacidad calorífica del biogás es determinada por el porcentaje de metano presente. El metano es el único constituyente significativo que es convertido en energía eléctrica/mecánica a partir de un proceso de combustión. Por otra parte, algunos compuestos aromáticos (benceno) e hidrocarburos clorados (cloroetano), que pueden estar presentes en el biogás proveniente de rellenos sanitarios, pueden causar

Tabla 2.4: Especificaciones de calidad del Gas Natural Comprimido (GNC)

Elemento	Composición 1	Composición 2
Metano (CH ₄)	95%	86%
Etano (C ₂ H ₆)	0,05%	5,2%
Propano, butano y superiores	0,50%	7,4%
N ₂	2,70%	0,7%
CO ₂	1,80%	0,5%
P.c.s	8950 Kcal/m ³	9750 Kcal/m ³
Peso específico (aire=1)	0,572	0,650
Indice de Wobbe (sin corregir)	11900	12110
Contenido máximo de agua = 113 mg/m ³		
Contenido máximo de azufre libre = 50 mg/m ³		
Contenido máximo de inertes = (CO ₂ + N ₂) ≤ 4,5%		

daños en la salud, otros son muy olorosos (terpenos, esteroides y tioles) y algunos pueden dañar la planta de utilización de gas (organohalogenados, compuestos de azufre y siloxanos). Por consiguiente, la purificación del biogás es importante tanto desde el punto de vista de la salud como del medio ambiente e impacta en el funcionamiento y la eficiencia del equipo que usa el biogás.

El biogás contiene varios compuestos con azufre, tales como los sulfuros y los tioles. Los compuestos con azufre son corrosivos en presencia de agua o de humedad del biodigestor o relleno sanitario. El H₂S en los rellenos sanitarios se produce cuando se reduce azufre bajo condiciones aeróbicas a partir de ciertos microorganismos reductores y resulta uno de los gases más problemáticos ya que es tóxico, corrosivo y con mal olor. El peligro para la salud depende tanto de la duración de la exposición como de la concentración. Este gas es irritante para los pulmones y en bajas concentraciones irrita los ojos y el tracto respiratorio (10-20 ppm) según un informe realizado por la Organización Mundial de la Salud (16). La exposición a mayores concentraciones puede producir la pérdida del sentido olfativo (150-200 ppm), edema pulmonar con riesgo de muerte (320-530 ppm) y hasta un colapso inmediato con parálisis de la respiración (1000-2000 ppm). La combustión del H₂S produce SO₂, gas muy tóxico, corrosivo y formador de las lluvias ácidas.

Los compuestos organohalogenados contienen cloro, bromo y fluor (tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo y trifluorometano). Estos compuestos se rompen durante el proceso de combustión y pueden formar los gases ácidos HCl y HF en presencia de humedad. Estos pueden generar corrosión tanto en el equipo como en las cañerías por las que circulan el biogás. La combustión de compuestos halogenados en presencia de hidrocarburos dentro de los rellenos sanitarios puede llevar a formación de dioxinas y furanos (17).

Los compuestos trazas más comunes en el biogás proveniente de rellenos sanitarios son los compuestos clorados y aromáticos gaseosos producidos en grandes cantidades por las industrias químicas.

Una excepción es el cloroetano y ciertos di-clorados que pueden ser producidos in situ dentro del relleno. Si estas impurezas no son eliminadas del biogás, pueden provocar corrosión, incrustaciones y otros problemas en el equipo que usa el biogás y también podrían generar problemas medioambientales si se descargan a la atmósfera (12).

Los siloxanos son siliconas volátiles unidas por radicales orgánicos. Se producen en los rellenos sanitarios y en la digestión de lodos cloacales debido a los diferentes tipos de productos que los contienen (champú, detergentes, cosméticos, etc.) (Persson, 2006). Los siloxanos son compuestos orgánicos semi-volátiles, y aunque no sean agresivos en término de emisiones, se puede convertir en un depósito sólido de silicio inorgánico dentro del equipo. Estos depósitos reducen considerablemente la vida del equipo, puesto que el aparato necesita ser desmantelado, y los sólidos deben ser raspados manualmente. A juzgar por el uso creciente de estos compuestos en productos comerciales y de consumo, los problemas con siloxanos volátiles en los equipos de biogás probablemente aumentarán (17).

La presencia de partículas en el biogás puede generar daños y desgaste en el equipo. Por esto, todas las plantas deben estar equipadas con algún tipo de filtro y/o ciclón para reducir las partículas presentes. Los filtros tienen la ventaja de eliminar no solo las partículas sino también reducir el contenido de gotitas de agua o aceite. El biogás al salir del digester está saturado con vapor de agua por lo que la cantidad absoluta de agua dependerá de la temperatura a la que se encuentre el biogás. La presencia de agua en las tuberías disminuye el espacio disponible para el caudal de circulación, lo que implica un aumento de las pérdidas de presión. Además, la naturaleza inestable de las dos fases (líquida y gas) puede generar ciertas oscilaciones que impidan lograr un proceso estable y controlado. La presencia de agua contaminada también puede llevar a la formación de sedimentos en las paredes de la cañería lo cual aumenta la rugosidad y por lo tanto la pérdida de presión (17). La remoción de agua puede ser realizada por diferentes métodos y en varias etapas, dependiendo del proceso. El agua condensada generalmente se elimina del biogás antes de que se lleve a cabo cualquier proceso de compresión del gas. En general, en los procesos de lavado no es necesaria una etapa de secado, mientras que en los procesos de adsorción es necesario que el gas esté seco. Los métodos más comunes para el secado del gas son la refrigeración y la adsorción (18).

El CO₂ es el principal componente que es necesario remover del biogás ya que se encuentra en mayores proporciones por lo que su remoción incrementa el poder calorífico del biogás convirtiéndolo en un equivalente al gas natural. Sin embargo, es importante tener en cuenta, cuando se aplican las distintas tecnologías de valoración, que las pérdidas de metano deben ser minimizadas no solo para aprovechar sus propiedades combustibles, sino para evitar que contribuya al calentamiento global. Por lo tanto, si se desea valorizar el biogás para su aprovechamiento como combustible, es necesario centrarse en la remoción del CO₂ como principal componente.

Bibliografía

- [1] A. Wheatley. Anaerobic digestion: A waste treatment technology. *Elsevier Science Publishers Ltd*, 1990.
- [2] Veijanen A. Rintala J. Rasi, S. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32(8):1375–1380, 2007.
- [3] Preston J.L. Spiegel, R.J. Technical assessment of fuel cell operation on anaerobic digester gas at the yonkers, ny, wastewater treatment plant. *Waste Management*, 23(8):709–717, 2003.
- [4] Krishnakumar B. Charati S.G. Amato W.S. Friedman A.A. Fuess D.J. Stern, S.A. Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant. *Journal of Membrane Science*, 151(1):63–74, 1998.
- [5] Preston J.L. Spiegel, R.J. Test results for fuel cell operation on anaerobic digester gas. *Waste Management*, 19(1):283–288, 1999.
- [6] R. Epps. Processing of landfill gas for commercial applications. *paper presented at ECO WORLD 92*, 1992.
- [7] Park J.-W. Park K. Song H.-C. Shin, H.-C. Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. *Environmental Pollution*, 119(2):227–236, 2002.
- [8] Braithwaite A. Hills-C.C. Allen, M.R. Trace organic compounds in landfill gas at seven u.k. waste disposal sites. *Environmental Science and Technology*, 31(4):1054–1061, 1997.

- [9] Anderson E.P. Walker-B.L. Burrows D.B. Eklund, B. Characterization of landfill gas composition at the fresh kills municipal solid-waste landfill. *Environmental Science and Technology*, 32(15):2233–2237, 1998.
- [10] Bentounes N. Joan-A.M. Makhoul S. Jaffrin, A. Landfill biogas for heating greenhouses and providing carbon dioxide supplement for plant growth. *Biosystems Engineering*, 86(1):113–123, 2003.
- [11] L. Carrillo. *Energía de biomasa. S.S. Jujuy*, 2004.
- [12] Nielsen R. B. Kohl, A. L. *Gas Purification*. 5th edition, 1997.
- [13] F. Schmidt. Valoración del biogas en un relleno sanitario. *CSD Ingenieros Consultores, CH. de Maillefer 36, CH-1052 Le Mont-sur-Lausanne, Suiza*, <http://www.csd.ch>, 1999.
- [14] Thorneloe S.A Trocciola J.C Preston J.L Spiegel, R.J. Fuel cell operation on anaerobic digester gas: conceptual design and assessment. *Journal of Power Sources*, 86(1):389–399, 2000.
- [15] Ente Nacional Regulador del Gas (ENARGAS). Resolución enargas n° 259/08. <http://www.enargas.gov.ar>, 2008.
- [16] Regional Office for Europe World Health Organization (WHO). Guidelines for air quality. *WHO Regional Publications, European Series 91. Second Edition*, 2000.
- [17] Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. *Draft for Consultation, Environment Agency*, 2002.
- [18] Polman E. Hagen, M. Adding gas from biomass to the gas grid. *Swedish Gas Centre, Report SGC 118*, 2001.

Revisión de los principales métodos de purificación de biogás

Actualmente existe una gran variedad de procesos que están siendo utilizados para la eliminación de ciertas impurezas (CO_2 , H_2S , entre otras) presentes en el gas natural. Los mecanismos implicados en lograr la separación selectiva pueden incluir la absorción física o química, la adsorción sobre una superficie sólida, la separación por membrana, la separación criogénica o biológica y la conversión química. A continuación se presenta una breve descripción de estas tecnologías que se utilizan también en la remoción de las impurezas presentes en el biogás. La clasificación se realiza en función del contaminante a eliminar.

3.1 Eliminación de CO_2

3.1.1 Absorción física

Limpieza con agua

Los métodos de absorción fisicoquímicos se utilizan normalmente en la purificación de biogás ya que son métodos poco complejos, requieren poca infraestructura y son costo/efectivo. Un método fácil y económico utiliza agua presurizada como adsorbente en contra corriente. La base del proceso de limpieza con agua es aumentar la presión de limpieza del biogás crudo con el agua presurizada. Esto remueve una significativa proporción de los contaminantes ácidos del gas incluyendo el dióxido de carbono que puede ser liberado del agua de lavado en una torre de arrastre con vapor o aire. El agua regenerada resultante puede ser recirculada y utilizada muchas veces. La principal desventaja de la limpieza del

agua es la gran potencia consumida asociada con el bombeo y el manejo de los flujos de recirculación. Sin tales flujos, el producto producido no tendría una concentración adecuadamente baja de dióxido de carbono. Este proceso también remueve sulfuro de hidrógeno. Este es quizás el método más simple de limpieza de biogás.

Existen varios ejemplos de utilización de agua presurizada en una torre de absorción-desorción para la limpieza del biogás. Por ejemplo, Bhattacharya et al. (1) desarrolló un sistema de limpieza con agua que proporciona metano con una alta pureza, pero depende de ciertos factores como las dimensiones de la torre de purificación, de la presión del gas, de la composición del biogás crudo, de la tasa de flujo de agua y de la pureza del agua usada. Por otra parte, Vijay (2) desarrolló un sistema de limpieza tipo lecho empacado usando materiales disponibles localmente que remueven más del 30-40% de CO₂ comparado con la limpieza sin un lecho empacado. Khapre (1) diseñó un limpiador del tipo contra-corriente continuo con un caudal de gas de 1.8 m³/h a 0,48 bar de presión y un caudal de agua de 0,465 m³/h. Esto reduce el CO₂ desde un 30% a la entrada a un 2% a la salida por volumen. Dubey (1) probó tres limpiadores de agua con diámetros de 150 mm (altura: 1.5 m), 100 mm (altura: 10 m) y 75 mm (altura: 10 m) para absorber el CO₂ presente (37-41%) en el biogás. Encontró que la absorción de CO₂ esta influenciada por los caudales de gas y agua para los diferentes diámetros de los limpiadores. El Pant University of Agriculture and Technology de India ha desarrollado una torre de purificación de 6 metros de alto, empacada con esferas de plástico de 2,5 metros de altura y con un diámetro de 25 mm. El biogás crudo se comprimió a 5,88 bar de presión y el caudal fue de 2 m³/h. De esta forma se removió un máximo de 87.6% del CO₂ presente en el biogás crudo.

Además Rasi et. al. (3) estudiaron los procesos de absorción vigentes a escala piloto, para valorar el biogás proveniente de un relleno sanitario para producir combustible de vehículos, mediante un proceso de absorción-desorción y con agua como absorbente. La proporción altura-diámetro de la columna de absorción usada fue 3:1 en lugar de la proporción convencionalmente usada 20:1, y usaron una presión más alta con una proporción de caudal de agua menor. Estudiaron los efectos de la presión (10-30 bar) y las proporciones de flujo del gas. En este trabajo se obtuvo un biogás purificado con cerca del 90 % de metano. El dióxido del carbono contenido varió entre 3,2% y 4,8%. La fracción remanente del producto del gas fue nitrógeno (de 6% a 7%), mientras el ácido sulfhídrico disminuyo por debajo del límite de detección para todos los casos analizados. El contenido de metano de los gases de escape aumentó con el aumento de la presión. En conclusión, el proceso mejorado a escala piloto fue capaz de producir biogás con alto contenido energético (< 90% de metano), al parecer adecuado como combustible para vehículos. Ese esquema puede perfeccionarse con un rediseño de la torre de absorción logrando incluso la remoción de siloxanos y compuestos halogenados (4).

Otro proceso que usa agua fue desarrollado por Central Plants Inc. y llamado Proceso Binax (5). El

gas producido contiene más del 98% de metano y menos del 2% de dióxido de carbono. El tamaño de la planta varía entre 300 m³/h y 1770 m³/h. Una variación en el agua de limpieza que puede ofrecer mejores costos operacionales para la limpieza del gas es la limpieza con una solución acuosa de carbonato de potasio (proceso es llamado "hot carbonate"). Este proceso ha estado existido durante muchos años y se desarrolló originalmente para el tratamiento de gas natural. Este proceso es adecuado para el tratamiento de gases con moderada concentración de dióxido de carbono y baja concentración de sulfuro de hidrógeno. Normalmente la solución de carbonato es relativamente estable aunque puede ser neutralizada por la presencia de dióxido de sulfuro y degradada por la presencia de monóxido de carbono. La eficiencia global del proceso no es alta aunque puede mejorar el rendimiento agregando una solución con aditivos llamados promotores (generalmente aminas que mejora selectivamente las velocidades de absorción).

El biogás del relleno sanitario de Sonzay (Tours, France) (6) ha sido tratado usando agua de limpieza desde 1994, con el objetivo de mejorar el gas para uso como combustible de vehículos. El gas del relleno se comprime inicialmente a 14 bars, el agua es enfriada y luego pasa a través de un limpiador húmedo en contra-corriente de agua condensada. Esto absorbe físicamente la mayoría del H₂S y CO₂. El agua es regenerada usando aire ambiente y la corriente de descarga es limpiada usando un biofiltro. El gas limpio se pasa a través de una columna de adsorción dual (operación y regeneración) para secar el gas, previo a la compresión secundaria. Este proceso produce gas natural comprimido (GNC) con entre 86 y 97% (V/V) de CH₄, con menos de 0.5% v/v de oxígeno y menos del 5 ppm v/v de H₂S. Se estima que se pueden producir 2 litros de GNC por tonelada de basura por un período de 15 años.

En Linköping (Suecia) (7), por ejemplo, existe una planta de purificación de biogás con agua como absorbente para su uso en vehículos. Esta planta digiere alrededor de 45.000 t/año de desechos de mataderos y de comida. La planta de valoración de biogás, que se instaló en 1997, tiene una capacidad de 500 m³/h y una segunda planta de valoración con agua, que se instaló en 2002, tiene la capacidad de tratar 14000 m³/h. En Lille (Francia) existe otro ejemplo de valoración de biogás con agua como absorbente, donde se utiliza el biogás generado a partir de la digestión de desechos municipales orgánicos. La planta consiste en dos torres de absorción con agua cada una con una capacidad de 600 m³/h, logrando una producción anual de 4 millones de m³. Este biogás es aprovechado para alimentar más de 100 ómnibus de la localidad (8).

Limpieza con solventes físicos

En los procesos de absorción físicos se utiliza un compuesto no reactivo que absorba físicamente los compuestos indeseados del biogás. El absorbente es luego regenerado con calor o con despresurización. El solvente más utilizado en estos procesos es el Dimetil eter de polietilenglycol (DEPG), comercialmente conocido como Genosorb 1753 (proceso Selexol) o Coastal Chemical AGR. Este solvente puede

remover no solo CO_2 sino que también remueve H_2S y la humedad del gas. Un equipo de biogás ubicado en Laholm (Suecia) produce 2,4 millones de m^3 de metano a partir de la codigestión de más de 70.000 tn de desechos anuales (excremento de animales, desechos de mataderos, desechos industriales, etc.). El biogás crudo que se genera en este equipo es tratado en una planta con una capacidad de $500 \text{ m}^3/\text{h}$ mediante el proceso Selexol. El gas tratado en esta planta es posteriormente inyectado a la red. Otro caso similar en Texas (Estados Unidos) produce $5300 \text{ m}^3/\text{h}$ de biogás purificado a partir del biogás generado en el relleno sanitario. El biogás valorado tiene la capacidad de abastecer a más de 15.000 hogares en el área de Houston. Por otra parte Epps (9) describe una experiencia comercial con el proceso Selexol aplicado a un relleno sanitario. Este trabajo demuestra que el DEPG puede remover diversas clases de impurezas presentes en el biogás como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, mercaptanos, etc. y obtener un producto con una alta eficiencia energética.

3.1.2 Absorción química

La absorción química implica la formación de enlaces químicos reversibles entre el soluto y el solvente. La regeneración del solvente comprende la ruptura de esos enlaces y la correspondiente entrada, relativamente alta, de energía. Los solventes químicos generalmente emplean soluciones acuosas de aminas (mono, di o tri etanolamina) o soluciones acuosas de sales alcalinas (hidróxido de sodio, potasio y calcio). Savery et al. (1) sugirió que pueden usarse tres agentes (NaOH , KOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en la purificación química del biogás. La absorción de CO_2 en soluciones alcalinas es ayudada por agitación. La turbulencia en el líquido ayuda a la difusión de la molécula en el cuerpo del líquido y extiende el tiempo de contacto entre el líquido y el gas. Otro factor que gobierna la velocidad de absorción es la concentración en la solución. La velocidad de absorción es más rápida con NaOH a normalidades de 2.5-3.0. Las soluciones de hidróxido de sodio y potasio (NaOH y KOH) forman sales estables tales como carbonato de sodio (Na_2CO_3) y sulfuro de sodio (Na_2S). Sin embargo, esta no es una buena opción cuando el biogás opera con altas concentraciones de H_2S o CO_2 .

Biswas et al. (1) informó que por burbujear biogás en una solución acuosa 10% de monoetanolamina (MEA), el contenido de CO_2 del biogás se redujo desde 40 a 0.5-1.0% en volumen. La solución MEA puede ser completamente regenerada por hervir durante 5 minutos y de esta forma se puede usar nuevamente. Las alcanolaminas tales como mono, di y metil etanolamina (MEA, DEA y MDEA) y diisopropanolamine (DIPA) son muy usadas en procesos industriales a gran escala que operan con gas (como en el tratamiento de gas natural). Allí se usan varios solventes solubles en agua o alcanolaminas para absorber selectivamente H_2S y CO_2 . El gas bajo altas presiones es purificado por contacto con la solución de DEA en una columna absorbente. La solución DEA se libera del absorbente a bajas presiones y luego es regenerada por contacto con vapor en una columna de regeneración, donde el solvente se

eleva por sobre su punto de ebullición (110°C). Al enfriar a 40°C la solución de DEA es recirculada a la columna absorbente (normalmente más de 50 veces por hora) aunque el H₂S es alimentado a una unidad de recuperación de azufre para remover el 99.9% del azufre. Un sistema de limpieza húmedo desarrollado por Q2 Technologies (6) usa un material patentado basado en aminas llamado Enviro-Scrub®. La literatura de la compañía manifiesta que los compuestos de limpieza usados, basados en aminas, tiene una ventaja sobre los compuestos de limpieza comunes (tales como MEA, DEA, MDEA y NaOH) debido a las sales formadas al liberar H₂S por calentamiento o acidificación. Otra planta de valoración de biogás que utiliza aminas como absorbente está ubicada en Gothenburg (Suecia) y trata aproximadamente 1600 m³ de biogás por hora a partir de una planta de aguas cloacales local. El biogás valorado es inyectado a la red de gas natural y vendido a una red de estaciones de servicio para vehículos locales (8).

Tippayawong y Thanompongchart (10) han investigado la eliminación del CO₂ y el H₂S con soluciones acuosas de sales y aminas en una columna empacada, a escala piloto. Aunque son necesarios resultados experimentales adicionales para proporcionar la base para el diseño de sistemas, para poder ser aplicado a mayor escala. Otra investigación, a escala piloto, fue desarrollada por Lombardi et al (11) quienes estudiaron la viabilidad de eliminar CO₂ del biogás producido en un relleno sanitario, utilizando una columna de absorción con una solución acuosa de hidróxido de potasio. Sin embargo, continúan investigando la posibilidad de introducir un paso de regeneración de la solución de absorción, con el objetivo de reducir los costos de funcionamiento, utilizando los residuos del proceso de regeneración, que contiene calcio, de manera de lograr un costo bajo o cero.

3.1.3 Adsorción en una superficie sólida

Los procesos de adsorción involucran la transferencia de soluto en la corriente de gas a una superficie de un material sólido, que se concentra principalmente como resultado de las fuerzas físicas de Van der Waals. Los adsorbentes comerciales son generalmente sólidos granulares con grandes áreas superficiales por unidad de volumen. A partir de una buena elección del absorbente, el proceso puede remover CO₂, H₂S, humedad y otras impurezas selectivamente o simultáneamente desde el biogás. La purificación del biogás se puede llevar a cabo usando alguna forma de silicio, alúmina, carbón activado o silicatos, que son también conocidos como tamices moleculares. La adsorción normalmente se lleva a cabo a alta temperatura y presión. Tiene una buena capacidad para remover la humedad, tiene un diseño simple y es fácil de operar. Pero es un proceso costoso, con altas caídas de presión y altos requerimientos de calor. Schomaker et al. (1) reportó que el CO₂ puede ser removido del biogás a partir de adsorción por balance de presión que consiste en al menos tres lechos de carbón activado. Uno de los lechos es alimentado con biogás bajo presión (6 bar) y el CO₂ es adsorbido. Cuando hay saturación de CO₂ en

el lecho de adsorción el proceso se cambia al segundo lecho. El lecho saturado es despresurizado a la presión ambiente. La eficiencia de este proceso es superior al 98%.

Los procesos de balance de presión (6) cuentan con la adsorción selectiva de dióxido de carbono en la superficie de un adsorbente sólido poroso. La adsorción tiene lugar a elevadas presiones y la separación se da cuando la presión en el adsorbente es aliviada, este proceso se conoce con el nombre de Adsorción de balance de presión (Pressure swing adsorption, PSA). Hay dos tipos de adsorbentes básicos que se han usado en la limpieza del biogás, el tamiz molecular y los lechos de carbón activado. El tamiz molecular es esencialmente un lecho empacado de material granular que tiene especiales propiedades de adsorción que varía dependiendo del tipo de gas. Los materiales granulares que puede ser usado son típicamente minerales de aluminosilicatos llamados zeolitas. Este material se caracteriza por una gran estructura con numerosos canales descubiertos que pueden adsorber efectivamente el dióxido de carbono.

Los lechos de carbón activado son generados químicamente en un ambiente de altas temperaturas de vapor para producir una extensa red de poros impregnados. Estos poros proporcionan los sitios para la adsorción física de H₂S (además de agua, CO₂ y compuestos halogenados). Estos son más usados para pulir gases después de otro tratamiento ya que los altos costos de reemplazo/regeneración y la disposición del carbón gastado hacen que tales esquemas sean muy caros para la valoración del biogás. En los lechos de carbón activado el biogás es adsorbido a alta presión, luego es despresurizado y tanto el metano como el dióxido de carbono son desorbidos a diferentes velocidades lo que permite hacer una separación.

Existen algunos ejemplos concretos de plantas de purificación de biogás que utilizan esta tecnología (8). Por ejemplo en Pliening (Alemania) existe una planta de digestión anaeróbica que procesa maíz y otros cultivos para generar 930 m³/h de biogás. Este biogás es valorado posteriormente utilizando el método PSA con un tamiz molecular de carbón como adsorbente (Carbo Tech AC GmbH) que logra una concentración de CH₄ del 96% para su posterior inyección a la red de gas natural. En Austria existe un proyecto similar, pero el biogás es producido a partir de excremento de cerdos y pollos. En este caso se tratan aproximadamente 10 m³/h de biogás crudo utilizando nuevamente PSA con un tamiz molecular de carbono como adsorbente. Este proceso logra un caudal final de biogás de 6 m³/h con una concentración de CH₄ superior al 97%. Los contaminantes sulfurosos no deseados se eliminan en una etapa preliminar usando un filtro de carbón activado. Por otro parte, Suecia es una de las naciones más avanzadas en el desarrollo de plantas de biogás y de las 32 plantas con las que cuenta actualmente, 7 se basan en la tecnología PSA para la purificación del biogás.

3.1.4 Separación por membrana

La base de este proceso es la permeabilidad selectiva de los gases a través de membranas poliméricas (6). Los polímetros de separación generalmente comprenden un número muy grande de fibras huecas colocadas en un recipiente a presión. El transporte de cada componente se debe a la diferencia de presión parcial sobre la membrana y depende ampliamente de la permeabilidad del componente en el material de la membrana. Cuando el biogás se coloca dentro del recipiente el dióxido de carbono pasa mientras que el metano es retenido. Esto da lugar a un gas rico en metano y con una alta presión en el exterior de las fibras y a un gas enriquecido con dióxido de carbono a baja presión en el interior de las fibras. Una sola unidad de separación no puede proporcionar una buena remoción de CO_2 y el gas de salida (dióxido de carbono enriquecido) puede contener cerca de 12% v/v de metano, mientras que el biogás purificado contiene alrededor de 88% v/v de metano. Sin embargo, los procesos de separación multietapas pueden lograr 98% v/v de CH_4 aunque la presión necesaria para esta operación puede ser tan alta como 40 bar.

Wellinger y Lindberg (1) describieron dos sistemas básicos de purificación de gas con membranas: una separación de gas de alta presión con las fases del gas a ambos lados de la membrana y una separación con absorción líquida de gas a baja presión donde un líquido absorbe la molécula difundida a través de la membrana. Las membranas de separación del gas a alta presión pueden durar hasta 3 años que es comparable con el tiempo de vida de membranas usadas para la purificación de gas natural, que dura generalmente de 2 a 5 años. Por otra parte, Rautenbach et al. (1) diseñó una planta piloto para remover CO_2 del biogás usando técnicas de separación por membranas. Informó que membranas de monsanto y celulosa-acetato son más permeables al CO_2 , O_2 y H_2S que el CH_4 . La mejor separación ocurre a 25 °C de temperatura y a 5.50 bar de presión. El flujo de gas sobre la membrana aumenta proporcionalmente con la diferencia de presión parcial. Así, a mayor diferencia de presión, menor es el área de membrana requerida. Sin embargo, debe ser tenida en cuenta la presión máxima que la membrana puede resistir.

Hao et. al. (12) realizaron un trabajo en el que analizaban la selectividad de membranas para la remoción de CO_2 y H_2S de bajas concentraciones de gas natural, argumentando que se podría reducir a algunos rangos de concentración el CO_2 y el H_2S por utilizar concurrentemente dos tipos diferentes de membranas, una con una alta selectividad de CO_2/CH_4 y la otra con una alta selectividad de $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$. Los polímeros considerados en este estudio fueron 6FDA-HAB polyimide para la remoción de CO_2 y PEUU (polyether urethane urea) para la remoción de H_2S . Se requirió que la concentración de CO_2 y de H_2S en el gas natural de baja calidad se redujera a $\% < 2$ mol% CO_2 y $\% < 4$ ppm H_2S . Dicho gas fue simulado en este estudio a partir de una mezcla de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ conteniendo 40 mol% CO_2 and 10 mol% H_2S . Veintisiete procesos de configuración de membranas (PCs) fueron examinados por simulaciones computacionales y optimizados para determinar la configuración más económica. En la Parte 1 de este estudio se consideraron solo PCs sin corrientes de reciclo. En la Parte 2, el estudio se extendió

a dos y tres etapas de PCs con varias opciones de reciclo. Se encontró el PCs óptimo desde el punto de vista económico para dos etapas de membranas conectadas en serie con y sin corriente de reciclo y para una etapa simple sin reciclo, que dependen de la composición de alimentación y de las condiciones de operación seleccionadas. Las dos etapas PCs óptimas con corrientes de reciclo pueden utilizar las membranas selectivas H_2S/CH_4 en la primer etapa y luego la COLa eficiencia de separación de carbonato de potasio (K_2CO_3) promovida por piperazina (PZ) como medio de absorción ha sido probado en la unidad de absorción./ CH_4 o la H_2S/CH_4 , o ambas, en la segunda etapa. No se encontraron PCs de membranas de tres etapas por ser económicamente competitivo bajo las condiciones asumidas en este estudio.

Por otra parte, Beggel et. al. (13) probaron un sistema de purificación de gas empleando contactores de membrana con membranas densas tanto en la absorción como en la unidad de desorción, para verificar la eficiencia de separación de CO_2 . En esta experiencia se testeó la eficiencia de separación de carbonato de potasio (K_2CO_3) promovida por piperazina (PZ) como medio de absorción. La eficiencia de separación obtenida fue de 99,1% . Cuando el caudal líquido es bajo la absorción de CO_2 se ve limitada por la transferencia de masa. Además, se demostró que la transferencia de masa en la fase líquida es la etapa limitante para la desorción. Por otra parte, la aplicación de vacío no incrementa la desorción bajo las condiciones de proceso realizadas. Una aplicación de este tipo de membranas con biogás de unfotofermentador (mezcla de H_2/CO_2) mostró buenos resultados de separación. Se alcanzaron niveles de separación del 99% y una calidad del gas limpio de 0,01% en volumen de CO_2 en un periodo representativo de 13 días.

Harasimowicz et. al (14) mostró que el uso de membranas capilares con poliamidas podía lograr el enriquecimiento de CH_4 de concentraciones de 55-85% hasta 91 a 94,4%. Además demostró que la membrana era resistente a pequeñas concentraciones de gases ácidos y aseguró la reducción de H_2S y de vapor de agua. Las membranas de poliamidas puede ser aplicada para el enriquecimiento de metano en el biogás producido a partir de la fermentación, o también para otras aplicaciones que apuntan a la separación CH_4/CO_2 (gas de basural, gas natural). Para concentraciones típicas de CH_4 una unidad de etapa simple es suficiente para lograr un enriquecimiento del 94%, por lo que no se requieren sistemas de multietapas. Para concentraciones menores de CH_4 (<60%) el gas estándar se puede producir solo con etapas de enriquecimiento adicional. La alta permeabilidad de las membranas de poliamidas con H_2O y H_2S lo hace útil para el procesamiento de biogás sin un pretratamiento especial, debido a las comunes impurezas de gas producidas en los procesos de fermentación de biomasa.

3.1.5 Separación criogénica

El método criogénico de separación implica la separación de la mezcla de gas por condensaciones fraccionadas y destilaciones a bajas temperaturas (6). El proceso tiene la ventaja de que permite la re-

cuperación del componente puro en forma líquida. En este proceso el biogás crudo es comprimido a aproximadamente 80 bar. La compresión se realiza en múltiples etapas con enfriamiento. El gas comprimido se seca para evitar que se congele durante el proceso de enfriado. El biogás es enfriado por refrigeradores y un intercambiador de calor condensa el CO_2 que es removido en un separador. El CO_2 es además procesado para recuperar el metano disuelto, que es reciclado a la entrada del gas. A partir de este proceso se obtiene más de 97% de metano. Los procesos criogénicos involucran el enfriamiento y la licuefacción del gas para producir la separación y purificación. Hay dos aproximaciones para la limpieza del gas usando etapas criogénicas: licuefacción de metano o licuefacción de dióxido de carbono. En el caso de la limpieza del biogás, la técnica es más apropiada si se aplica a la licuefacción del metano a partir de una corriente pretratada de la cual se ha removido el dióxido de carbono. El objetivo básico es remover el nitrógeno que cuando está presente pasa directamente a otras técnicas de limpieza. Generalmente se emplean varias etapas de intercambio de calor en contra-corriente para enfriar la corriente de gas, antes del tratamiento, en una torre de rectificación de condensación parcial. La corriente de desecho contiene una mezcla de nitrógeno, principalmente, y una pequeña cantidad de metano residual que se elimina a la atmósfera. La principal desventaja de este método es que es muy costoso y los requerimientos utilitarios son también altos.

3.1.6 Métodos de conversión química

Este método se utiliza cuando se quiere obtener una alta purificación en el gas producido. Esto reduce la concentración de gas indeseable a niveles trazas. Normalmente el método de conversión química se utiliza luego de una buena remoción que se logró con otros métodos. Uno de dichos procesos de conversión es el metanización, en que el CO_2 y el H_2 son convertidos catalíticamente en metano y agua. El proceso de conversión química es muy caro y no se garantiza en muchas aplicaciones de biogás. Debido a la alta naturaleza exotérmica de las reacciones, la remoción del calor del equipo es la principal preocupación en el diseño del proceso. La gran cantidad de hidrógeno puro requerido también hace que este proceso sea generalmente inadecuado.

3.2 Eliminación de H_2S

3.2.1 Procesos de absorción

Este proceso se usa para el tratamiento de gases que contienen relativamente bajas concentraciones de H_2S . Este puede ser un proceso de absorción físico o un proceso de absorción químico. En los procesos de absorción físicos el H_2S puede ser absorbido por solventes, tales como el agua. Sin embargo, el consumo de agua es muy alto para la absorción de pequeñas cantidades de H_2S . Si se agregan al agua

ciertos químicos, como el NaOH, se mejora el proceso de absorción. Sin embargo, en este proceso se forman sulfuro de sodio o hidrosulfuro de sodio, que no se regeneran y producen problemas de disposición.

La absorción química del H₂S puede tener lugar con soluciones de sales de hierro tales como cloruro de hierro. Este método es muy efectivo en reducir altos niveles de H₂S. El proceso se basa en la formación de precipitados insolubles. El FeCl₃ puede ser agregado directamente al digestor y en digestores anaeróbicos pequeños este proceso es muy conveniente. Todos los otros procesos de remoción de H₂S son convenientes y económicamente viables para digestores de gran escala. Utilizando este método la remoción final del H₂S es de aproximadamente 10 ppm (1).

Un proceso químico líquido usado para remover H₂S de numerosas corrientes de gas es el proceso Stretford (6). Este proceso emplea una solución de lavado cáustico (conteniendo carbonato de sodio y vanadio pentavalente) para producir sulfuro elemental. Una catálisis de anthraquinone disulfonic acid (ADA) combinado con una inyección de aire se usa para regenerar el vanadio tetravalente y separar el sulfuro. Con este proceso se logra una eficiencia de remoción de H₂S del 99.99%.

El uso de hidróxido de sodio para la eliminación de H₂S de corrientes de gas es rentable sólo cuando se trata de cantidades muy pequeñas de H₂S y algunos medios están disponible para disponer de la solución de sulfuro resultante, ya que en estos procesos no es posible regenerar el solvente. Se pueden utilizar tanto soluciones de sodio o hidróxido de potasio (NaOH o KOH) los cuales cuando reaccionan con el H₂S forman sales estables (Na₂CO₃ o Na₂S). Sin embargo, esto no es una buena opción para las operaciones de biogás proveniente de rellenos sanitarios, ya que tienen altas concentraciones de H₂S y CO₂ (15).

Panza y Belgiorno (16) estudiaron la eliminación de H₂S en una escala de laboratorio mediante el lavado en una torre empacada. Se adoptaron concentraciones de H₂S de entrada de 1000-100-10ppm. La soda cáustica se utilizó (solución 2N de NaOH) con el fin de modificar el pH del lavado líquido en el rango de 9 a 12,5. Los resultados mostraron que los mejores porcentajes de reducción de H₂S se produjeron para un pH de 11,5 en la solución de lavado, a pesar de un sobreconsumo de NaOH debido a la absorción de CO₂. Por otra parte, los análisis durante el funcionamiento continuo del sistema y para una concentración de olor característico de H₂S de 10 ppm, que mostró que una considerable reducción se logró con una altura de lecho empacado de 70 cm. Además, se obtuvo una alta eficiencia después de 1 hora de trabajo con un consumo de NaOH igual a 3 ml/m³ de aire contaminado.

3.2.2 Adsorción en una superficie sólida

Óxido de hierro

La adsorción química se puede llevar a cabo utilizando pellets de óxido de hierro como adsorbente. El biogás pasa a través del óxido de hierro para remover el H_2S , el cual al reaccionar con éste forma sulfuro de hierro. Cuando los pellets se cubren completamente con sulfuro son regenerados. Este es un método simple aunque en la regeneración se libera mucho calor. Además, el método es sensible a biogás con altos contenidos de agua. Este tratamiento fue muy usado en el gas de coquería donde además se ha utilizado como material adsorbente las astillas de madera impregnadas con óxido férrico. Este tratamiento tiene una eficiencia de limpieza superior al 99.98% (6). La utilización temprana de estos esquemas hicieron que el uso de rellenos de óxido de hierro reduzcan la concentración de sulfuro de hidrógeno. Los lechos de adsorción agotados pueden ser reactivados con una inyección de aire que convierte el sulfuro de hierro formado a óxido de hierro y sulfuro elemental, proporcionando un lapso de vida de 5 años para cada unidad.

Otro sistema comercialmente llamado GAS RAP® (6) tiene la capacidad de limpiar el H_2S dentro de la entrada del gas suministrado a niveles inferiores de entre 25 y 50 ppm para un gas de basural con concentraciones típicas en el gas suministrado de 100 ppm v/v, y entre 100 y 200 ppm para un gas de basural suministrado con concentraciones superiores de H_2S (mayores a 2000 ppm v/v). Recientemente se han ofrecido alternativas mejoradas de esponjas de hierro, tales como Sulfa Treta®, Sulfur-Rite® y Media-G2®, los cuales son medios de óxido de hierro patentados(17).

El H_2S también puede ser adsorbido en carbón activado. El azufre contenido en el carbón puede ser reemplazado por otro limpio o bien puede ser regenerado. Esta es una reacción catalítica donde el carbón actúa como catalizador.

Carbón activado

El carbón activado (CA) no impregnado que se utiliza para la eliminación de H_2S tiene capacidades de carga aproximadamente 0,02 g/g de CA. La marca comercial Darco® H_2S tiene el mismo costo que otras marcas de carbón activado no impregnado pero tiene 4-10 veces mayor capacidad de carga (17).

Debido a su afinidad relativamente baja para remover H_2S , la utilización de CA para la eliminación de H_2S es limitada. Además, Abid et al. (18) mostró que la capacidad de avance y el rendimiento de regeneración dependen del pH medio de la superficie de carbón en relación con el pH en el entorno local del poro. Cuando la superficie es muy ácida, la disociación de H_2S se suprime lo que resulta en una muy pequeña concentración de iones sulfuro de hidrógeno y por lo tanto en la formación de azufre altamente disperso. Cuando la superficie es menos ácida el grado de disociación es superior y la creación

de las especies de azufre elemental poliméricos resistentes a la oxidación adicional es más favorable. Un pequeño aumento en el pH, en el rango ácido, aumenta 15 veces la capacidad de avance sulfuro de hidrógeno acompañados por un tercio de disminución del rendimiento de los óxidos de azufre.

Por otra parte, Seredych y Bandosz (19) mostraron que el rendimiento del CA catalítico en la eliminación de H_2S del biogás depende de la cantidad de agua presente en el sistema. La razón de la menor actividad cuando el biogás contiene agua es que el agua reacciona con carbonatos formadores de CO_2 y contribuye a la formación de ácido sulfuroso, que desactivan los sitios catalíticos básicos, lo que resulta en una disminución de la capacidad del adsorbente.

3.2.3 Separación por membranas

Cosoli et.al. (20) realizaron un trabajo en el cual se utilizó la simulación Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) para estudiar la remoción de H_2S a partir de corrientes de biogás con diferentes zeolitas tales como FAU (Faujasite, NaX and 13 NaY), LTA (zeolite A (Lynde division, Union Carbide)) y MFI (Zeolite Socony Mobil - five). Se realizaron y se compararon simulaciones de adsorción de H_2S puro a bajas presiones, para una mezcla tipo de biogás (CO_2 , CH_4 , y H_2S), para obtener una lista prioritaria en términos de las isothermas de H_2S y de la selectividad de adsorción. Los principales resultados de este trabajo confirmaron que las zeolitas hidrofílicas son más indicadas para la adsorción de H_2S . Los resultados son de remarcado uso práctico si se considera en términos de la selectividad, y se puede confeccionar un ranking considerando la remoción de H_2S con zeolita: el FAU Na aparece como la mejor elección, siendo favorable sobre el NaX, que tiene esencialmente la misma estructura pero diferente proporción Si/Al, resultando un mayor impedimento de poros estérico. Se debe notar que para algunos tipos de zeolita, como LTA o MFI, el H_2S es escasamente adsorbido cuando se consideran mezclas, lo cual afecta la forma de las isothermas de adsorción y probablemente la exactitud de las muestras de Monte Carlo.

3.2.4 Procesos de oxidación seca

Este proceso se usa cuando el contenido de sulfuro del gas es relativamente bajo y se requiere una alta pureza. Este método consiste en introducir aire/hidrógeno dentro del sistema de biogás. De esta forma una pequeña cantidad de oxígeno es introducida en el sistema de biogás usando una bomba de aire. Como resultado, el sulfuro en el biogás es oxidado a azufre y de esta forma disminuye la concentración de H_2S . Este es un proceso simple y de bajo costo, no se necesitan químicos ni equipamientos especiales. Dependiendo de la temperatura, el tiempo de reacción y el lugar donde el aire se agrega, la concentración de H_2S se puede reducir en un 95% a menos de 50 ppm. Sin embargo, se debe tener cuidado en evitar sobredosis de aire, ya que el metano en aire es explosivo en el rango de 6-12%, dependiendo del

contenido de metano (1).

3.2.5 Procesos de separación biológicos

Los procesos químicos para remover H_2S son caros debido a los altos requerimientos químicos y a los costos de energía y de disposición final. Por esta razón los métodos de tratamiento biológico para remover el H_2S del biogás se han investigado como una alternativa a los tratamientos químicos. Estos métodos, utilizan la capacidad metabólica de algunos microorganismos que degradan sustancias contaminantes. El uso de microorganismos en la remoción de sulfuro de hidrógeno presente en el biogás, se basa en la oxidación microbiológica de H_2S a compuestos de azufre de fácil eliminación, como azufre elemental (S^0) o sulfatos (SO_4^{2-}), fijando CO_2 simultáneamente como función estequiométrica de la oxidación del sulfuro. Las bacterias seleccionadas en los procesos para convertir H_2S a S^0 deben tener las siguientes características: capacidad fiable de convertir H_2S a S^0 , mínima entrada de nutrientes, y fácil separación de S^0 de la biomasa (21).

Las bacterias fototróficas y quimiótroficas son microorganismos adecuados para la biooxidación de sulfuro de hidrógeno. Una revisión realizada por Syed (21) mostró que la bacteria fototrófica *Chlorobium limicola* es una bacteria ideal para estos procesos biológicos debido a su capacidad de crecer en condiciones anaeróbicas utilizando sólo sustratos inorgánicos y una fuente de luz y debido a su eficiente producción extracelular de azufre elemental a partir de H_2S . Los reactores fototróficos de película fija son interesantes para la eliminación de H_2S a partir de biogás debido a su capacidad para funcionar durante largos períodos de tiempo sin necesidad de una etapa de separación de la biomasa y debido a su capacidad para operar bajo cargas más altas y variables. Sin embargo, una fuente de luz es una de las principales limitaciones de este proceso. Las bacterias quimiótrofas también pueden ser utilizadas en los reactores de película fija para producir azufre elemental en lugar de sulfato bajo condiciones controladas de oxígeno. Estos biolavadores están ganando aceptación en el tratamiento de gases que contienen sulfuro de hidrógeno a partir de una amplia variedad de fuentes como el biogás, los gases de salida de las plantas de tratamiento de aguas residuales, establos ganaderos, etc.

Los microorganismos descritos anteriormente, necesitan de un soporte donde se puedan llevar a cabo los procesos y vías metabólicas. Para ello, existen sistemas que permiten que los microorganismos seleccionados, que se encuentren inmovilizados o en suspensión, mineralicen los compuestos a tratar (22). Los sistemas más utilizados son biofiltros, biofiltros percoladores y los biolavadores, los cuales se detallarán a continuación.

Biofiltros: Es un biorreactor de tres fases (gas, líquido, sólido) hecho con un lecho filtrante que tiene una alta porosidad, alta capacidad de amortiguación, alta disponibilidad de nutrientes y alta capacidad

de retención de humedad para asegurar que los microorganismos elegidos puede crecer en él (21). El contaminante es transferido desde el gas a esta biopelícula húmeda en donde es transformado eventualmente en CO_2 y H_2O , siendo estos compuestos arrastrados a la salida. Este tratamiento previo permite una saturación rápida de los contaminantes contenidos en el biogás y permite determinar el reemplazo o reciclaje de la fase líquida en el proceso (22).

Biofiltros percoladores: Los filtros percoladores funcionan de una manera similar a los biofiltros, excepto que el lecho empacado es continuamente goteado por una solución acuosa nutritiva. El lecho empacado generalmente es de un material sintético o inerte, como anillos de plástico, espuma de poro abierto, o roca de lava. La solución de goteo contiene nutrientes inorgánicos esenciales tales como nitrógeno, fósforo, y potasio, y por lo general es reciclada. Muchos estudios han investigado la eliminación de H_2S en biofiltros y filtros percoladores mostrando que se degrada rápidamente en ambos casos. Sin embargo, en los biofiltros la acumulación de sulfato de la oxidación del H_2S a menudo causa una disminución del rendimiento en el largo plazo (23).

Biolavadores: La eliminación de H_2S utilizando biolavadores implica un proceso de dos etapas, en primer lugar la absorción de H_2S por un líquido seguido de la oxidación biológica de H_2S en el líquido. En la etapa de absorción, los contaminantes se extraen mediante la absorción con agua en una torre de aspersión o columna. En la segunda etapa, el líquido recircula al reactor biológico en donde se lleva a cabo la oxidación, por microorganismos que pueden encontrarse libres o inmovilizados. Una vez reducida la concentración del contaminante en el líquido, éste es reciclado al absorbedor (22).

3.3 Eliminación de especies orgánicas halogenadas

Actualmente están disponibles varios procesos que son capaces de tratar muchos compuestos halogenados. Estos procesos tienen además un efecto adicional en la limpieza del dióxido de carbono y otros compuestos traza. Como se mostró en las secciones anteriores existen muchos procesos desarrollados que usan solventes orgánicos para tratar el biogás crudo y remover dióxido de carbono, humedad, sulfuro de hidrógeno y otros compuestos trazas (como las especies halogenadas). Todos estos procesos operan con el mismo principio y difieren principalmente uno de otro en el solvente usado. El objetivo básico de estos procesos es tratar el biogás crudo para producir un equivalente al gas natural.

En el Reino Unido se desarrolló una planta piloto que utiliza aceite de hidrocarburo como solvente. Los componentes traza en el biogás fueron parcialmente removidos en una torre en contra corriente por la que fluyó el solvente de aceite. El aceite contaminado fue regenerado en la torre de arrastre al vacío y los contaminantes gaseosos fueron eliminados. Los resultados a escala piloto mostraron exitosas reduc-

ciones en la concentración de compuestos clorados y siloxanos. Sin embargo, no se logró una remoción de mezclas complejas de compuestos halogenados.

Los requisitos básicos que debe tener un solvente para que sea efectivo en la limpieza del biogás crudo son: tener alta afinidad con gases ácidos (en particular dióxido de carbono), bajas fuerzas de enlace en los gases absorbidos, baja afinidad con alcanos (metano), baja presión de vapor a temperatura ambiente y baja viscosidad. Hay muchos solventes que ya han sido utilizados exitosamente en la limpieza del gas y que cumple con estos requisitos, tales como: Selexol, Crisol, Urcarsol-CR (DEA), MEA (Monoetanolamina). Otros métodos ya explicados para la eliminación de CO₂ y H₂S y que también se aplican en especies halogenadas son: separación por membranas, procesos de balance de presión y procesos criogénicos.

3.4 Eliminación de siloxanos

No hay actualmente un método universal para el tratamiento del biogás para eliminar o minimizar los siloxanos. Los tratamientos de carbón activado reportados por fuentes industriales pueden ser costosos si el carbón gastado no puede ser regenerado, puede incurrir en costos de disposición muy caros, y los sitios activos en el carbón retendrán vapor de agua y compuestos halogenados que disminuirán la vida del carbón. En el Reino Unido, Shanks (6) experimentó con un sistema de absorción líquido usando un aceite de hidrocarburo como solvente, que apuntó principalmente a limpiar los orgánicos halogenados. Este sistema también consigue remover en un 60% los siloxanos.

Prabucki et al (6) describe tres métodos para remover orgánicos, manifestando que es capaz de reducir el gas tratado a menos de 1 mg/m³ de siloxanos. A continuación se muestra un resumen de los procedimientos, con la eficiencia de cada método y el rango recomendado para cada aplicación:

- Para los tres módulos de secado del gas se requiere prevenir la condensación del vapor de agua y el bloqueo de los sitios de carbón activado. El primer módulo usa un intercambiador de calor (desde el sistema de enfriamiento de agua dentro del equipo de gas) para calentar el gas entre 35 y 40°C con la prevención de que no se genere humedad dentro de la unidad de adsorción. No se usa ninguna limpieza antes de las unidades de carbón activado, por lo que resulta un alto costo de restitución comparado con los otros procesos.
- El segundo módulo usa un compresor y un intercambiador de calor para primero enfriar y luego calentar el gas antes de las unidades de adsorción. El enfriado produce un condensado acuoso que contiene más del 25% de siloxanos, que también contiene algunos hidrocarburos (oleofinas) aumentando la vida útil del carbón activado. El gas se calienta a 10°C para aprovechar el aumento de la capacidad de carga observada del siloxano en el carbón activado.

- El tercer módulo usa un procedimiento de congelación para inicialmente remover más del 90% de siloxanos dentro del gas de entrada. Esto ahorra considerables costos en el uso del carbón activado, pero se requiere potencia eléctrica adicional para los compresores y un método de descargar el hielo formado. Este es el método más económico para los gases de entrada que tienen una concentración de siloxanos que oscila entre 200 y 1000 mg/m³.

Para cada uno de los tres módulos, se colocan dos unidades de carbón activado en serie (para un dado caudal de diseño y una pérdida de presión) muestreando las válvulas usadas para monitorear la calidad del gas. Tal ordenamiento permite una operación continua del módulo ya que un recipiente puede recargarse cuando el otro esta en operación.

De acuerdo a resultados obtenidos en estudios de laboratorio y experimentales, realizados por Schweigkofler y Niessner (24), en plantas de tratamiento de aguas residuales, el gel de sílice puede ser utilizado con eficacia en el pretratamiento de gas para reducir el contenido de silicio, ya que mostró capacidades de adsorción para siloxanos de más de 100 mg/g. Un requisito previo para su aplicación es el secado preliminar del gas que se puede lograr aplicando un lecho adicional de gel de sílice. Otra técnica más eficiente es la utilización de lechos de gel de sílice trabajando a presión elevada desde una planta de biogás, lo cual logra no solo el secado del gas sino también una eliminación cuantitativa de siloxanos. El material puede ser regenerado fácilmente y de forma rentable. En los casos en que el sulfuro de hidrógeno tiene que ser eliminado a partir del biogás antes de su utilización como combustible para la generación de electricidad (lo cual es necesario especialmente para las plantas de tratamiento de aguas residuales), la aplicación de limonita puede resultar en una reducción significativa del contenido de siloxano. En contraste con esto, no se logra la reducción de siloxanos a partir de la refrigeración del biogás como único tratamiento de gas.

3.5 Resumen de las principales características de las tecnologías de purificación de biogás

En la Tabla 3.1 se resumen la complejidad y los costos de las diferentes tecnologías mencionadas, así como también la eficiencia lograda en cada caso. Los procesos de absorción físicos y químicos son los más simples, además de ser tecnologías maduras en la industria del gas natural. Por otra parte no son procesos costosos y pueden ser aplicados en diferentes escalas logrando altos niveles de remoción de CO₂. Por ese motivo, se los elige como procesos factibles de utilizar en la valoración del biogás. Por otra parte, los procesos biológicos han demostrado ser muy eficientes en la remoción del H₂S, además de ser procesos simples.

Tabla 3.1: Características de las tecnologías disponibles para purificar biogás

Absorción física	Alta eficiencia de purificación >98% v/v CH ₄ . Remueve CO ₂ y H ₂ S (aunque este último puede ser corrosivo para el equipo). Son tal vez los métodos más simples de limpieza de biogás.
Absorción química	Principalmente se utiliza para remover CO ₂ , H ₂ S y vapor de agua. La eficiencia es alta aunque varía en función del compuesto químico utilizado.
Adsorción en una superficie sólida	A partir de una buena elección del adsorbente, el proceso puede remover CO ₂ , H ₂ S, humedad y otras impurezas simultánea o selectivamente, con eficiencia superior al 98%. Desventaja: proceso costoso, con alta caída de presión y requerimiento de calor.
Separación por membrana	Para alta purificación de metano, la permeabilidad debe ser alta. Aunque los procesos de separación multietapas pueden lograr 98% v/v de metano, la presión necesaria es muy alta. Según el tipo de membrana se puede remover CO ₂ y H ₂ S.
Separación criogénica	Este proceso tiene la ventaja de que permite la recuperación de los componentes puros en forma líquida, que puede transportarse fácilmente. Aunque no presenta alta eficiencia en la remoción de CO ₂ . Y es un procesos muy costoso.
Método de conversión química	Reduce la concentración de gas indeseable a niveles trazas. El más conocido es la metanización (convierte CO ₂ + H ₂ en agua y metano), que tiene un alto requerimiento de H ₂ , volviendo el proceso inadecuado.
Procesos de oxidación seca	Solo presenta alta eficiencia en la eliminación de H ₂ S y en algunos casos de vapor de agua. Proceso peligroso, ya que el CH ₄ en aire (> 6-12%) es explosivo.
Separación biológica	Es muy eficiente en la eliminación de H ₂ S, logrando niveles de remoción del 99%. Se solucionan los problemas de disposición final. Se reducen los requerimientos químicos y los costos de energía.

Bibliografía

- [1] S.S. Kapdi, V.K. Vijay, S.K. Rajesh, and R. Prasad. Biogas scrubbing, compression and storage: Perspective and prospectus in indian context. *Renewable Energy*, 30(8):1195–1202, 2005.
- [2] V.K. Vijay, C. Ram, and M.V. Parchuri. Biogas purification and bottling into CNG cylinders: Producing Bio-CNG from biomass for rural automotive applications. *The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE 2006)"*, pages 1–6, 2006.
- [3] S. Rasi, J. Lantelä, A. Veijanen, and J. Rintala. Landfill gas upgrading with countercurrent water wash. *Waste Management*, 28(9):1528–1534, 2008.
- [4] J. Lantelä, S. Rasi, J. Lehtinen, and J. Rintala. Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling. *Applied Energy*, 92:307–314, 2012.
- [5] R.A. Henrich. Advances in biogas to fuel conversion. *Biocycle*, 24(4):28–31, 1983.
- [6] Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. *Draft for Consultation, Environment Agency*, 2002.
- [7] Mathiasson A. Held, J. and A. Nylander. Case study: The biogas plant in linköping; in biogas from manure and waste products-swedish case studies. *Swedish Gas Association*, 2008.
- [8] T. Patterson, S. Esteves, R. Dinsdale, and A. Guwy. An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the uk. *Energy Policy*, 39(3):1806–1816, 2011.

- [9] R. Epps. Processing of landfill gas for commercial applications: The selexol solvent process. *Union Carbide Chemicals and Plastics Technology Corporation (Prepared for presentation at ECO WORLD)*, 1992.
- [10] N. Tippayawong and P. Thanompongchart. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO_2 and H_2S in a packed column reactor. *Energy*, 35(12):4531–4535, 2010.
- [11] Corti A. Carnevale E. Baciocchi R. Lombardi, L. and D. Zingaretti. Carbon dioxide removal and capture for landfill gas up-grading. volume 4, pages 465–472, 2011.
- [12] J. Hao, P.A. Rice, and S.A. Stern. Upgrading low-quality natural gas with H_2S and CO_2 selective polymer membranes. part ii. process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2):108–122, 2008.
- [13] F. Beggel, I.J. Nowik, M. Modigell, M.G. Shalygin, V.V. Teplyakov, and V.B. Zenkevitch. A novel gas purification system for biologically produced gases. *Journal of Cleaner Production*, 18(SUPPL. 1):S43–S50, 2010.
- [14] M. Harasimowicz, P. Orluk, G. Zakrzewska-Trznadel, and A.G. Chmielewski. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3):698–702, 2007.
- [15] Nielsen R. Kohl, A. Gas purification. 5th ed:40–414, 1997.
- [16] D. Panza and V. Belgiorno. Hydrogen sulphide removal from landfill gas. *Process Safety and Environmental Protection*, 88(6):420–424, 2010.
- [17] N. Abatzoglou and S. Boivin. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(1):42–71, 2009.
- [18] F. Adib, A. Bagreev, and T.J. Bandosz. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H_2S removal by activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216(2):360–369, 1999.
- [19] M. Seredych and T.J. Bandosz. Desulfurization of digester gas on catalytic carbonaceous adsorbents: Complexity of interactions between the surface and components of the gaseous mixture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(10):3658–3665, 2006.
- [20] P. Cosoli, M. Ferrone, S. Pricl, and M. Fermeglia. Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption. part i. gcmc molecular simulations. *Chemical Engineering Journal*, 145(1):86–92, 2008.

-
- [21] M. Syed, G. Soreanu, P. Falletta, and M. Béland. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - a review. *Canadian Biosystems Engineering / Le Genie des biosystems au Canada*, 48:2.1–2.14, 2006.
- [22] M.T. Varnero, M. Carú, K. Galleguillos, and P. Achondo. Available technologies for purification of biogas used in power generation [tecnologías disponibles para la purificación de biogás usado en la generación eléctrica]. *Informacion Tecnologica*, 23(2):31–40, 2012.
- [23] H.H.J. Cox and M.A. Deshusses. Co-treatment of h₂s and toluene in a biotrickling filter. *Chemical Engineering Journal*, 87(1):101–110, 2002.
- [24] M. Schweigkofler and R. Niessner. Removal of siloxanes in biogases. *Journal of Hazardous Materials*, 83(3):183–196, 2001.

Equilibrio gas-líquido en el proceso de purificación de biogás

En este Capítulo se presenta la discusión del equilibrio gas-líquido (solubilidad de gases) necesario para el desarrollo del análisis y diseño de los distintos sistemas de absorción-desorción para la purificación de biogás. Se divide a los sistemas en no electrolitos y electrolitos por su diferencia conceptual. Los no electrolitos incluye el agua y los solventes físicos como componentes del sistema. Los electrolitos incluye a las aminas como solventes. Para ambos casos, no electrolitos y electrolitos, se realiza un informe termodinámico, se resume la información experimental disponible en la literatura, se describe el modelo termodinámico elegido para representar el equilibrio gas-líquido y finalmente se comparan los datos con los cálculos del modelo.

4.1 Análisis Termodinámico: Sistemas con no electrolitos

La frase solubilidad de gases generalmente se refiere a la concentración en la fase líquida de ciertos componentes que no pueden existir como líquidos puros a la temperatura (T) y presión (P) del sistema ya sea porque su presión de vapor (P_s) es mucho mayor que P o porque su temperatura crítica (T_c) es mucho menor que T . Normalmente la fracción molar líquida de tales sustancias x_i es baja aunque a altas presiones (50-100 bar) puede ser grande si el resto de los componentes tienen muy altas temperaturas críticas. El análisis termodinámico de los sistemas de interés es el mismo que para todos los problemas de equilibrio de fase (1, 2, 3). Si una fase gaseosa y una fase líquida están en equilibrio, luego para cualquier componente i la fugacidad en ambas fases debe ser la misma:

$$f_i^V(P, T, y) = f_i^L(P, T, x) \quad (4.1)$$

Donde y es el conjunto de las fracciones molares en la fase vapor, y x es el conjunto de las fracciones molares en la fase líquida.

4.1.1 La ley de Henry

La manera más simple de expresar la ecuación 4.1 de una forma más útil es reescribirla de la forma sugerida por la Ley de Raoult. Es decir, despreciando todas las no idealidades en la fase gas, el efecto de la presión en la fase condensada (corrección de Poynting) y cualquier no idealidad debido a las interacciones soluto-solvente. La ecuación puede ser simplificada de la siguiente manera:

$$p_i = x_i \cdot P_i^s \quad (4.2)$$

Donde p_i es la presión parcial del componente i en la fase gas, x_i es la solubilidad (fracción molar) de i en el líquido y P_i^s es la presión de vapor de saturación del líquido i puro (posiblemente hipotético) a la temperatura de la solución. La solubilidad x_i , denominada *solubilidad ideal* del gas, tiene dos defectos importantes, depende del solvente y siempre disminuye con la temperatura.

De los datos experimentales se observó que la solubilidad de un gas en un líquido es, generalmente, proporcional a su presión parcial en la fase gas, siempre que la presión no sea grande. La ecuación que describe esta observación es conocida como la Ley de Henry:

$$p_i = y_i \cdot P = k \cdot x_i \quad (4.3)$$

Donde para un soluto y un solvente dado, k es una constante de proporcionalidad que depende solo de la temperatura. La ecuación 4.3 proporciona excelentes aproximaciones cuando la solubilidad y la presión parcial del soluto son bajas y cuando la temperatura está por debajo de la temperatura crítica del solvente. Una comparación del lado izquierdo de las ecuaciones 4.1 y 4.3 muestran que en la ley de Henry la fase gas se asume ideal y que la fugacidad es reemplazada por la presión parcial. Una comparación del lado derecha de ambas ecuaciones muestra que la fugacidad en la fase líquida se asume proporcional a la fracción molar y que la constante de proporcionalidad es tomada como un factor empírico que depende de la naturaleza del soluto, del solvente y de la temperatura. La importancia termodinámica de esta constante puede ser establecida al comparar la fugacidad líquida dada por la ley de Henry con la obtenida de la manera más convencional usando el concepto de un coeficiente de actividad γ y alguna fugacidad en estado estándar f^0 :

$$\hat{f}_2^L = k \cdot x_2 = H_{2,1} \cdot x_2 = \gamma_2 \cdot x_2 \cdot f_2^0 \quad (4.4)$$

Así,

$$k = H_{2,1} = \gamma_2 \cdot f_2^0 \quad (4.5)$$

A una temperatura y presión dada, la fugacidad en estado estándar es constante y no depende de la fracción molar del soluto en la fase líquida. Dado que k no depende de x_2 , de la ecuación 4.5 podemos notar que el coeficiente de actividad γ_2 también es independiente de x_2 . En el límite, cuando x_2 se aproxima a cero, la Ley de Henry es válida como una relación límite. Además, como indica la ecuación 4.3, la ley de Henry asume que la fugacidad en la fase gas es igual a la presión parcial. Esta suposición no es necesaria y es fácilmente eliminada al incluir el coeficiente de fugacidad en la fase vapor ϕ_i^v . Por lo tanto la ley de Henry para el soluto i es:

$$\hat{f}_i = \phi_i \cdot y_i \cdot P = H_{i,\text{solvente}} \cdot x_i \quad (4.6)$$

La ley de Henry para un sistema binario necesita no asumir la fase de gas ideal, es decir:

$$y_2 \cdot \varphi_2^V \cdot P = x_2 \cdot H_{2,1} \quad (4.7)$$

Los subíndices 2, 1 indican que la constante de Henry es para el soluto 2 en el solvente 1. Luego, la constante de Henry en un solvente simple se define como el límite:

$$H_{2,1} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{y_2 \cdot \varphi_2^V \cdot P}{x_2} \right) \quad (4.8)$$

Donde en el límite $P = P_{vp1}$. Cuando $\varphi_2^v = 1$, y cuando la presión es baja, la constante de Henry es proporcional a la inversa de la solubilidad. $H_{2,1}$ y depende solo de T . Si la presión total no es baja, se necesitan algunas modificaciones en la ecuación 4.8.

4.1.2 Efecto de la presión en la solubilidad de un gas

Como se mencionó anteriormente en la ley de Henry, a temperatura constante, la fugacidad del soluto i es proporcional a la fracción molar x_i . La constante de proporcionalidad $H_{i,\text{solvente}}$ no es función de la composición pero depende de la temperatura y, en menor grado, de la presión. La dependencia de la presión se puede despreciar si la misma no es grande. A altas presiones el efecto no es despreciable y es necesario tener en cuenta de que manera la ley de Henry varía con la presión. Esta dependencia es fácilmente obtenida por usar la ecuación exacta:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i^L}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (4.9)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial de i en la fase líquida. La definición termodinámica de la constante de Henry (a temperatura constante) es:

$$H_{i,solvente} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i^L}{x_i} \quad (4.10)$$

Sustituyendo la ecuación 4.10 en la 4.9:

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i,solvente}}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{v}_i^\infty}{RT} \quad (4.11)$$

donde \bar{v}_i^∞ es el volumen molar parcial del soluto i en la fase líquida a dilución infinita. Integrando la ecuación 4.11 y asumiendo, como antes, que la fugacidad de i a temperatura y presión constante es proporcional a x_i , se obtiene una forma más general de la ley de Henry:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \ln H_{i,solvente}^{(P^r)} + \frac{\int_{P^r}^P \bar{v}_i^\infty dP}{RT} \quad (4.12)$$

donde $H_{i,solvente}^{(P^r)}$ es la constante de Henry evaluada a una presión de referencia arbitraria P^r . Cuando $x_i \rightarrow 0$, la presión total es P_1^s , la presión de vapor de saturación del solvente. Por lo tanto, a menudo es conveniente establecer $P^r = P_1^s$. Si la temperatura de la solución es bastante menor a la temperatura crítica del solvente, es razonable asumir que \bar{v}_i^∞ es independiente de la presión. Asumiendo que el sufijo 1 se refiere al solvente y que el sufijo 2 al soluto, la ecuación 4.12 se convierte en:

$$\ln \frac{\hat{f}_2}{x_2} = \ln H_{2,1}^{(P_1^s)} + \frac{\bar{v}_2^\infty (P - P_1^s)}{RT} \quad (4.13)$$

Esta ecuación es muy útil para representar la solubilidad de gases escasamente solubles a muy altas presiones. Además, estudios en la solubilidad de gases en aminas y en alcoholes muestran una excelente representación de los datos experimentales a altas presiones (Brunner, 1978). La ecuación 4.13 se espera que se mantenga para todos aquellos casos que cumplen las dos suposiciones en que la ecuación se basa. Una de ellas es que el coeficiente de actividad del soluto no varía notablemente en el rango de x_2 considerado, en otras palabras, x_2 debe ser pequeño. La otra suposición es que la solución líquida a dilución infinita debe ser incompresible, siendo más exacta a temperaturas lejanas a la temperatura crítica de la solución.

Los efectos de la presión en el vapor, son tenidos en cuenta por φ_i^v , mientras que en el caso del líquido los efectos de la presión son tenidos en cuenta por el factor de Poynting que contiene el volumen molar parcial:

$$\frac{\int_{P^r}^P \bar{v}_2^\infty dP}{RT} \quad (4.14)$$

Para soluciones diluidas típicas, este valor es cercano al valor de dilución infinita, v_2^∞ . Sin embargo, un efecto de la no idealidad del líquido puede ocurrir debido a un aumento de P a T constante, y por lo tanto de x_2 . Esta no idealidad es tenida en cuenta por un coeficiente de actividad γ_i^* que generalmente es menor a la unidad y en el límite:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2^* = 1 \quad (4.15)$$

A altas presiones:

$$y_2 \cdot \varphi_2^v \cdot P = x_2 \cdot \gamma_2^* \cdot H_{2,1} \cdot \exp \left[\int_{P_{vap1}}^P \frac{v_2^\infty}{RT} dP \right] \quad (4.16)$$

Una forma conveniente de expresar esta última ecuación es:

$$\ln \frac{y_2 \cdot \varphi_2^v \cdot P}{x_2} = \ln H_{2,1} + \ln \gamma_2^* + \frac{v_2^\infty (P - P_{vap1})}{RT} \quad (4.17)$$

Donde se asume que v_2^∞ es independiente de la presión. Para $T_{c2} \ll T \ll T_{c1}$ el último término de la ecuación 4.17 hace que la solubilidad sea menor a la esperada en la ecuación 4.7.

Cuando x_2 aumenta debido a que yP es grande, o porque el sistema es cercano a T_{c1} o debido a los efectos de solvatación como en el caso de CO_2 y el agua, luego el término medio de la ecuación 4.17 puede resultar importante y se puede cancelar parcialmente el último término.

La relación básica para f_i involucra el uso de una ecuación de estado para obtener el coeficiente de fugacidad. En sistemas a bajas presiones, φ_i^v es por lo general asumido como gas ideal con valor unitario, mientras que f_i es aproximadamente la presión parcial (P_i). Para la fase líquida, existen varias divisiones alternativas de las variables:

$$f_i^L = x(i) \cdot \varphi_i^L(T, P, x) \quad (4.18)$$

$$f_i^L = \gamma_i(T, x) \cdot x(i) \cdot f_i^{0L} \cdot \exp \left[\int_{P_i^0}^P \frac{\bar{v}_i(T, P, x)}{RT} \Big|_{T,x} dP \right] \quad (4.19)$$

$$f_i^L = \gamma_i(T, P, x) \cdot x(i) \cdot f_i^{0L} \cdot \exp \left[\int_{P_i^0}^P \frac{v_i^0(T, P)}{RT} \Big|_T dP \right] \quad (4.20)$$

$$f_i^L = \gamma_i(T, P, x) \cdot x(i) \cdot f_i^{0L}(T) \quad (4.21)$$

Donde:

x_i : fracción molar del componente i en la fase líquida.

φ_i^L : coeficiente de fugacidad en la fase líquida a T y P .

P_i^0 : presión de referencia.

γ_i : coeficiente de actividad.

v_i : volumen molar parcial del componente i a la composición dada.

f_i^{0L} : fugacidad de referencia del componente puro en el estado líquido a T y P .

La primera ecuación es usada cuando se utiliza una ecuación de estado simple para cada fase. La segunda ecuación es más adecuada para mezcla de componentes no gaseosos a bajas presiones, donde el término exponencial se asume unitario y la fugacidad de referencia (f_i^{0L}) tiene el valor del componente de vapor puro saturado (f_i^{sat}) a T . Las últimas tres ecuaciones han sido usadas para solubilidad de gases cuando se reemplaza f_i^{0L} por la constante de Henry, $H_{i,solvente}(T)$.

4.1.3 Efecto de la temperatura en la solubilidad de un gas

Generalmente se asume que a medida que aumenta la temperatura la solubilidad de un gas disminuye. Esta afirmación es correcta en ciertos casos, especialmente cuando la temperatura de la solución no es muy elevada. El efecto de la temperatura depende fuertemente de las propiedades particulares del sistema y de la temperatura.

La derivada de la temperatura con respecto a la solubilidad, cuando se calcula a partir de las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz, está directamente relacionada a la entalpía molar parcial o a la entropía molar parcial del soluto gaseoso en la fase líquida. Si se considera solo el caso simple en el que el solvente es no volátil y la solubilidad es pequeña de manera que el coeficiente de actividad del soluto es independiente de la fracción molar, se puede probar que:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial 1/T}\right)_P = -\frac{\Delta \bar{h}_2}{R} \quad (4.22)$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T}\right)_P = -\frac{\Delta \bar{s}_2}{R} \quad (4.23)$$

donde x_2 es la fracción molar del soluto gaseoso a saturación y:

$$\Delta \bar{h}_2 \equiv \bar{h}_2^L - \bar{h}_2^G, \quad \Delta \bar{s}_2 \equiv \bar{s}_2^L - \bar{s}_2^G \quad (4.24)$$

donde \bar{h}_2^G y \bar{s}_2^G son la entalpía y la entropía del gas 2 puro, respectivamente, a la temperatura y presión del sistema.

A partir de la ecuación 4.23 se observa que si el cambio de entropía es positivo, la solubilidad aumenta cuando aumenta la temperatura, de lo contrario, disminuye. Para comprender el significado del cambio de entropía es conveniente dividirla en dos partes:

$$\Delta\bar{s}_2 = (s_2^L - s_2^G) + (\bar{s}_2^L - s_2^L) \quad (4.25)$$

donde s_2^L es la entropía del líquido puro (hipotético) a la temperatura de la solución. La expresión que está a la derecha del primer término de la ecuación 4.25 es la entropía de condensación del gas puro, en general, se espera que este término sea negativo ya que la entropía de un líquido es menor que la de un gas saturado a la misma temperatura. El segundo término es la entropía molar de solución del soluto condensado y asumiendo entropía ideal de mezcla para los dos líquidos, se puede escribir:

$$\bar{s}_2^L - s_2^L = -R \ln x_2 \quad (4.26)$$

Dado que $x_2 < 1$, el segundo término de la ecuación 4.25 es positivo y cuanto menor sea la solubilidad, mayor será este término. Esto muestra que $\Delta\bar{s}_2$ será positivo para aquellos gases que tengan una solubilidad pequeña y negativa para los demás. Por lo tanto, se puede esperar que los gases poco solubles (x_2 pequeño) tendrán coeficientes de temperatura positivos de solubilidad, mientras que aquellos gases realmente solubles (x_2 grande) mostrarán coeficientes de temperatura negativos. Como regla general se podría decir que la solubilidad de los gases aumenta cuanto se incrementa la temperatura siempre que x_2 sea pequeño ($-R \ln x_2$ es grande) y disminuye cuanto se incrementa la temperatura siempre que x_2 sea grande ($-R \ln x_2$ es pequeño). Esto es solo una regla general que puede variar dependiendo de los diferentes gases y los diferentes solventes.

También se puede analizar la influencia de la temperatura en la solubilidad de un gas analizando el cambio de entalpía molar parcial. Es útil dividir ese cambio en dos partes:

$$\Delta\bar{h}_2 = (h_2^L - h_2^G) + (\bar{h}_2^L - h_2^L) \quad (4.27)$$

donde h_2^L es la entalpía del líquido puro (hipotético) a la temperatura de la solución.

El primer término es la entalpía de condensación del soluto puro y dado que la entalpía del líquido es menor a la del gas a la misma temperatura, se espera que este término sea negativo. El segundo término es la entalpía de mezcla para el soluto líquido, en ausencia de solvatación entre el soluto y el solvente, esta cantidad tiende a ser positiva (endotérmica) y por la teoría de las soluciones regulares, cuanto mayor es la diferencia entre la densidad de energía cohesiva del soluto y la del solvente, mayor es la entalpía de

mezcla. Si esta diferencia es muy grande, el segundo término de la ecuación 4.27 es el dominante. Por lo tanto $\Delta\bar{h}_2$ es positivo y la solubilidad aumenta cuando se incrementa la temperatura. Sin embargo, si la diferencia en las densidades de energía cohesiva es pequeña, el primer término de la ecuación 4.27 es el dominante, es decir, $\Delta\bar{h}_2$ es negativo y la solubilidad disminuye cuando se incrementa la temperatura.

Si existen interacciones químicas entre el soluto y el solvente (como por ejemplo el amoníaco y el agua) ambos términos de la ecuación 4.27 son negativos (exotérmicos) y la solubilidad disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura. Por lo tanto, el efecto de la temperatura en la solubilidad es sensible a las fuerzas intermoleculares del sistema soluto-solvente.

Este análisis muestra que no es posible formular una regla general sobre la influencia de la temperatura en la solubilidad de un gas, sino que es necesario analizar cada sistema en particular para poder comprender el efecto de la misma.

4.2 Equilibrio gas-líquido con agua

4.2.1 Información experimental de sistemas acuosos

La determinación experimental de la solubilidad de gases en líquidos ha sido ampliamente estudiada y medida experimentalmente por más de cien años, con distintos grados de precisión. Para poder validar el modelo termodinámico elegido, se realizó una búsqueda bibliográfica para diferentes presiones y temperaturas. Los trabajos encontrados en la literatura de los que se pudieron obtener datos experimentales de solubilidad se resumen en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3. En estas Tablas se detalla, además de las referencias, el rango de temperatura y presión en el que se encuentra la solubilidad de los compuestos analizados (CH_4 , H_2S y CO_2) en agua (x_i) como así también el contenido de agua en la fase gaseosa (y_i).

4.2.2 Descripción del modelo termodinámico para sistemas acuosos

En este trabajo utilizaremos el simulador ProMax[®] (52) para modelar los equilibrios binarios entre el agua y los compuestos de interés presentes en el biogás. En la aproximación seleccionada se utiliza un modelo de actividad para la fase acuosa condensada y una ecuación de estado para la fase vapor. La ecuación de estado de Peng-Robinson se emplea para calcular la fugacidad en la fase vapor. La expresión de PR-EoS para un compuesto puro es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha(T_r)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4.28)$$

Donde:

Tabla 4.1: Datos experimentales de solubilidad del sistema CH₄ - H₂O

x_{CH_4}		y_{H_2O}		Referencia
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	
274.8 - 312.8	1	-	-	(4)
278.2 - 318.2	1	-	-	(5)
-	-	298.15 - 373.15	23.54 - 93.47	(6)
278.15 - 308.15	1	-	-	(7)
278.15 - 298.15	1	-	-	(8)
283.15 - 303.15	1	-	-	(9)
298.15	1	-	-	(10)
273.91 - 302.70	1	-	-	(11)
271 - 303	1	-	-	(12)
275.46 - 328.15	1	-	-	(13)
297.5 - 518.3	18.61 - 64.51	-	-	(14)
277.2 - 573.2	11 - 132	-	-	(15)
274.19 - 285.68	5.67 - 90.82	-	-	(16)
344	200 - 1000	-	-	(17)
313 - 473	3.4 - 93	-	-	(18)
283.2 - 303.2	20 - 400.3	-	-	(19)
275.11 - 313.11	9.7 - 180	-	-	(20)
-	-	282.98 - 313.12	5.1 - 28.46	(21)
-	-	283.08 - 318.12	9.92 - 350.9	(22)
-	-	277.8 - 297.6	4.91 - 43.74	(23)
275.11 - 313.11	9.73 - 179.98	277.8 - 313.12	4.91 - 43.74	(24)

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (0,37464 + 1,5426\omega - 0,2699\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (4.29)$$

Donde:

P: presión

T: temperatura

V: volumen molar

R: constante del gas ideal

a,b: constantes

T_c: temperatura crítica

ω: factor acéntrico de Pitzer

El parámetro de interacción binario de la ecuación de estado de Peng-Robinson esta dado por la siguiente expresión:

Tabla 4.2: Datos experimentales de solubilidad del sistema H₂S - H₂O

x_{H_2S}		y_{H_2O}		Referencia
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	
273.15	1.01	-	-	(25)
310 - 444	5 - 350			(26)
303 - 316	17.24			(27)
273-323	0-1			(28)
313.15	4.7 - 24.9			(29)
313 - 393	10 - 100			(30)
298 - 338	4.97 - 39.62	298 - 318	5.03 - 27.8	(31)
323 - 393	78 - 308			(32)

Tabla 4.3: Datos experimentales de solubilidad del sistema CO₂ - H₂O

x_{CO_2}		y_{H_2O}		Referencia
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	
323 - 373	25 - 709			(33)
285 - 313	25 - 506			(34)
298 - 348	1 - 709			(35)
273 - 313	1			(36)
273 - 323	1			(37)
101 - 120	30 - 700			(38)
450 - 607	15 - 76			(39)
		298 - 373	17 - 51	(40)
373 - 473	2 - 50			(41)
		323 - 353	101 - 253	(42)
353 - 471	2 - 10			(43)
313 - 353	11 - 140	313 - 353	11 - 140	(44)
278 - 288	0 - 30			(45)
313 - 393	0,07 - 92			(46)
328 - 358	100 - 200			(47)
278 - 318	4.65 - 79	278 - 318	4.65 - 79.63	(48)
274 - 321	1.9 - 73			(49)
323,1	20-200			(50)
308 - 328	20 - 160			(51)

$$k_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + \frac{c_{ij}}{T} + d_{ij}T^2 \quad (4.30)$$

Para mezclas, las reglas de mezcla de un fluido de Van der Waals son aplicadas con el parámetro de interacción binario k_{ij} . La expresión de los parámetros a y b se convierten en:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (4.31)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.32)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (4.33)$$

Donde x_i , x_j son las fracciones molares del componente i y j. Para la fase acuosa, se usa la ley de Henry para calcular la solubilidad de los componentes gaseosos en agua. La fugacidad $f_1^L(P,T)$ y $f_i^L(P,T)$ del agua y del compuesto i en la fase líquida, a la presión P y temperatura T están dadas por:

$$f_1^L(P, T, x) = \gamma_1^L \cdot \varphi_1^{sat} \cdot x_1^L \cdot P_1^{sat} \cdot \exp \left[\frac{v_1^{sat}}{RT} (P - P_1^{sat}) \right] \quad (4.34)$$

$$f_i^L(P, T, x) = H_{i,1}^L \cdot x_i^L \cdot \exp \left[\frac{v_i^\infty}{RT} (P - P_1^{sat}) \right] \quad (4.35)$$

Donde i variará en función del compuesto que se quiera analizar, es decir, CO₂, H₂S y CH₄.

En las ecuaciones anteriores, $H_{i,1}^L$ es la constante de Henry del compuesto i en la fase acuosa líquida a la temperatura T, x_1^L y x_i^L son las fracciones molares del agua y del compuesto i en la fase acuosa líquida, P_1^{sat} la presión de vapor del agua a T, φ_1^{sat} el coeficiente de fugacidad de vapor del agua pura saturada, γ_1^L el coeficiente de actividad del agua en la fase acuosa, v_i^∞ el volumen molar parcial del compuesto i a T y dilución infinita y v_1^{sat} el volumen molar del agua líquida pura saturada a T.

Como cada compuesto i está a dilución infinita, se usa la convención asimétrica ($\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 0$) para expresar la ley de Henry en los gases (ecuación 4.35), mientras que para el agua se usa la convención simétrica ($\gamma_1 \rightarrow 1$ cuando $x_1 \rightarrow 1$) (ecuación 4.34). A partir de la ecuación 4.35, se obtiene la fracción molar de i como:

$$x_i^L = \frac{P \cdot y_i \cdot \varphi_i^V}{H_{i,1}^L \cdot \exp \left[\frac{v_i^\infty}{RT} (P - P_1^{sat}) \right]} \quad (4.36)$$

Los coeficientes de fugacidad en la fase vapor son calculados usando la PR-EoS. En este trabajo el volumen del líquido saturado (Ecuación 4.34) es calculado con el método COSTALD (Corresponding

States Liquid Density) (53) que es recomendado para todos los hidrocarburos y los sistemas acuosos. Este método calcula los volúmenes líquidos a partir de la siguiente correlación:

$$V_s = V^* \cdot V^{(0)} \left[1 - \omega_{SRK} V^{(\delta)} \right] \quad (4.37)$$

$$V^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad (4.38)$$

$$0,25 < T_r < 0,95$$

$$V^{(\delta)} = \frac{e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3}{T_r - 1,00001} \quad (4.39)$$

$$0,25 < T_r < 1,0$$

Donde:

a, b, c, d, e, f, g, h: constantes

T_r : temperatura reducida

V^* : parámetro de volumen característico

$V^{(0)}$: función de molécula esférica

$V^{(\delta)}$: función desviación

V_s : volumen de líquido saturado

ω_{SRK} : factor acéntrico de la ecuación de estado Soave

Para los componentes tratados con la ley de Henry, ProMax aplica la corrección por presión con volumen molar parcial a dilución infinita, v_i^∞ (Ecuación 4.35). Para el cálculo de los volúmenes molares parciales a dilución infinita ProMax utiliza el método de Hankinson y Thomson (53) para calcular el volumen de la mezcla y aplica la definición de propiedad molar parcial obteniendo la derivada del volumen con respecto del componente que se esté utilizando, cuando la concentración del componente tiende a cero ($dV/dx_i|_{x_i \rightarrow 0}$).

La constante de la ley de Henry puede ser ajustada directamente a partir de resultados experimentales y se usa la siguiente expresión:

$$\ln H_{i,1}|_{T,Pr} = a_{i,1} + \frac{b_{i,1}}{T} + c_{i,1} \ln T + d_{i,1}T + e_{i,1}T^2 \quad (4.40)$$

Donde i son los compuestos que responden a la ley de Henry y 1 es el agua, que no responde a la ley de Henry. Las unidades de $H_{i,1}$ son Pa/fracción molar. Los cinco parámetros $a_{i,1}$, $b_{i,1}$, $c_{i,1}$, $d_{i,1}$, $e_{i,1}$, fueron obtenidos directamente de la base de datos de ProMax. Este simulador utiliza datos

experimentales publicados en la literatura abierta para el cálculo de los mismos.

El modelo de Wilson (1) es usado para calcular el coeficiente de actividad del agua γ_1^L que aparece en la ecuación 4.34. La energía de exceso molar de Gibbs del modelo de Wilson, para un sistema multicomponentes, puede ser expresado como:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (4.41)$$

donde

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \quad (4.42)$$

El coeficiente de actividad para cualquier componente k está dado por:

$$\ln \gamma_k = - \ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right) + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_j \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}} \quad (4.43)$$

Donde:

g^E : energía de exceso molar de Gibbs

m: número de componentes

R: constante de gas

T: temperatura absoluta

x_i : fracción molar del componente i en la fase líquida

v_i : volumen molar del líquido del componente puro i

λ_{ij} : energía de interacción entre las moléculas i y j

Λ : constante empírica

γ_1^L : coeficiente de actividad del agua

Sufijos i, j, k: componentes

Para una buena aproximación, las diferencias en las energías características son independientes de la temperatura, al menos bajo modestos intervalos de temperatura. Como resultado, la ecuación de Wilson proporciona no solo una expresión del coeficiente de actividad como una función de la composición sino también una estimación de la variación del coeficiente de actividad con la temperatura. Esto puede proporcionar una ventaja práctica en cálculos isobáricos donde la temperatura varía cuando la composición cambia. La ecuación de Wilson proporciona una buena representación de la energía de Gibbs de exceso para una variedad de mezclas miscibles. Y es particularmente útil para soluciones polares o compuestos asociados en solventes no polares. La ecuación de Margules y Van Laar usualmente no son adecuadas

para tales soluciones.

4.2.3 Cálculo del equilibrio y comparación con datos de la literatura

Para implementar el modelo de equilibrio que se describió en la sección anterior, se utilizó el simulador ProMax. En los cálculos se analizó el equilibrio de los sistemas binarios $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y se compararon con los datos disponibles en la literatura (Tablas 4.1, 4.2 y 4.3). Los cálculos se realizaron dentro del rango de interés para la purificación de biogás, que varía entre los 283 – 313 K para diferentes presiones.

Para comparar los datos de solubilidad de cada compuesto en agua, se calculó la desviación estándar media de cada sistema binario y se obtuvo que en el sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ fue de 7,134%, de 2,745% en el sistema $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ y de 28,363% en el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Estos resultados se graficaron en las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3, respectivamente. También se simuló el contenido de agua en CH_4 , H_2S y CO_2 y las desviaciones estándar media resultaron ser de 3,330%, 5,538% y 10,482%, respectivamente. Los gráficos que comparan los datos experimentales con los simulados se observan en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6.

Una vez que se comprobó que el modelo aproximaba de manera correcta los sistemas binarios, se procedió al cálculo del sistema terciario ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) y cuaternario ($\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$). Como existen pocos datos experimentales de estos sistemas se realizaron cálculos para los datos actualmente disponibles en la literatura (54), (55) y no para el rango de interés en la purificación de biogás. La temperatura experimental variaba entre 323-375 K y la presión entre 10-50 MPa.

La descripción del modelo termodinámico en el sistema terciario no fue muy buena, aunque tampoco fue buena la descripción de los datos binarios presentados en el mismo trabajo (54). Esto puede deberse a una mala determinación de los datos experimentales.

La descripción del modelo termodinámico de los datos cuaternarios (55) fue bastante buena. El rango de temperatura en el que se encontraban estos datos variaba entre 310-380 K y la presión entre 4-17 MPa. Al comparar los datos experimentales con los calculados con ProMax de la fracción molar de los diferentes compuestos en la fase líquida, se obtuvo una desviación estándar media del 25% mientras que la desviación para la fracción molar en la fase gaseosa fue de 1,98%. Estos resultados fueron más consistentes con los obtenidos en los sistemas binarios.

4.3 Equilibrio gas-líquido con solventes físicos

4.3.1 Información experimental de sistemas con solventes físicos

Los principales solventes físicos utilizados en la actualidad para la remoción de gases ácidos son: Dimetil eter de polietilenglycol (DEPG), N-Metil-2-Pyrrolidone (NMP), Propilen Carbonato (PC) y

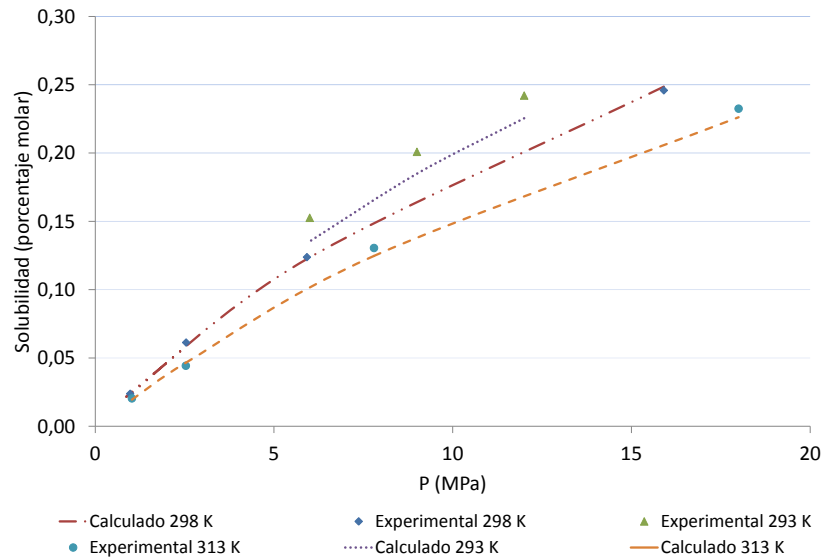


Figura 4.1: Comparación de datos experimentales y calculados de la solubilidad de CH_4 en agua a diferentes temperaturas y presiones

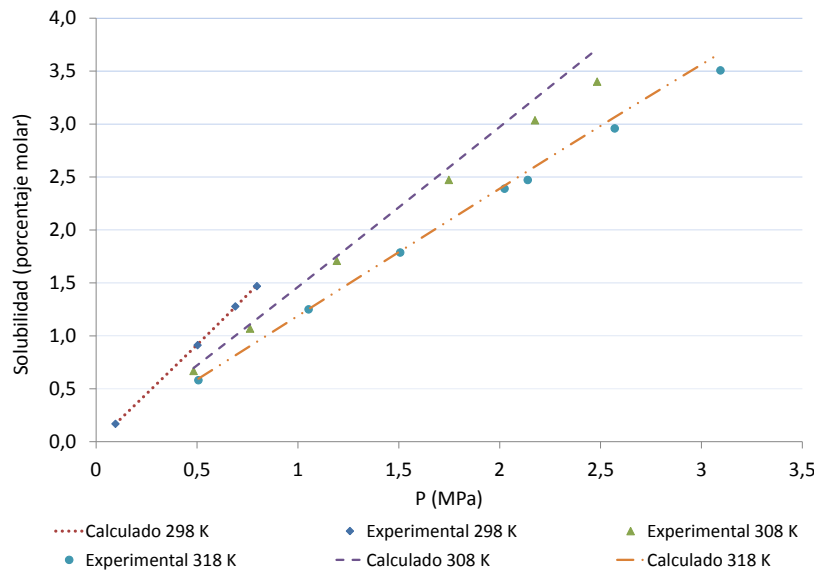


Figura 4.2: Comparación de datos experimentales y calculados de la solubilidad de H_2S en agua a diferentes temperaturas y presiones

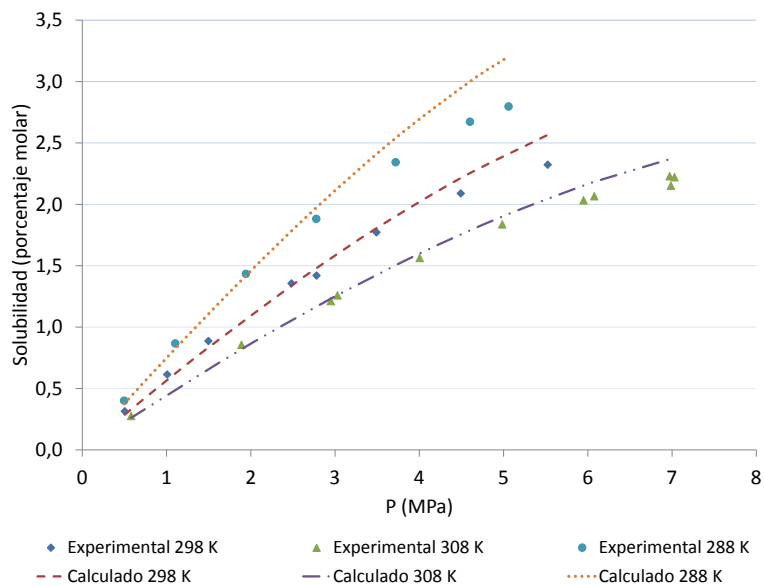


Figura 4.3: Comparación de datos experimentales y calculados de la solubilidad de CO₂ en agua a diferentes temperaturas y presiones

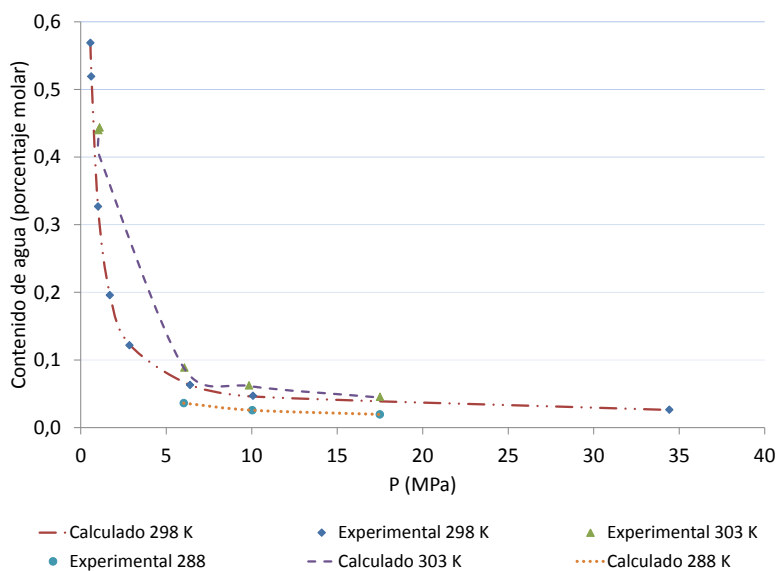


Figura 4.4: Comparación de datos experimentales y calculados del contenido de agua en la fase gaseosa a diferentes temperaturas y presiones. Sistema CH₄-H₂O

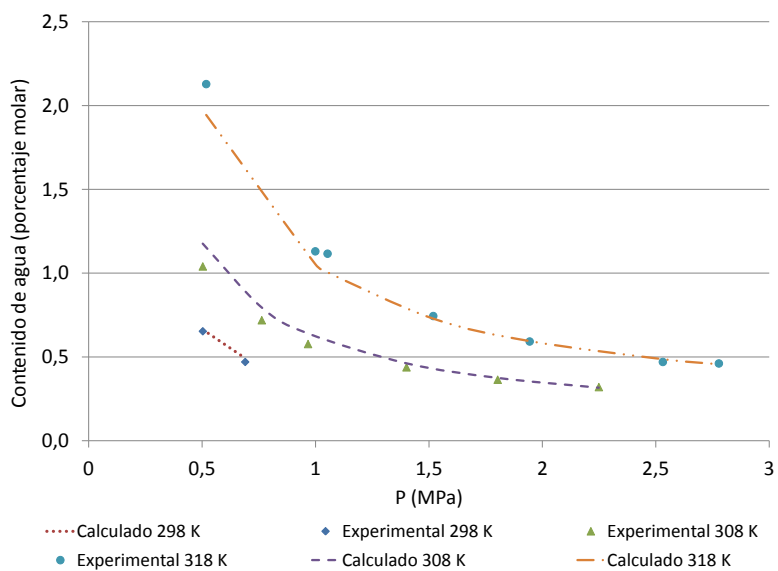


Figura 4.5: Comparación de datos experimentales y calculados del contenido de agua en la fase gaseosa a diferentes temperaturas y presiones. Sistema H₂S-H₂O

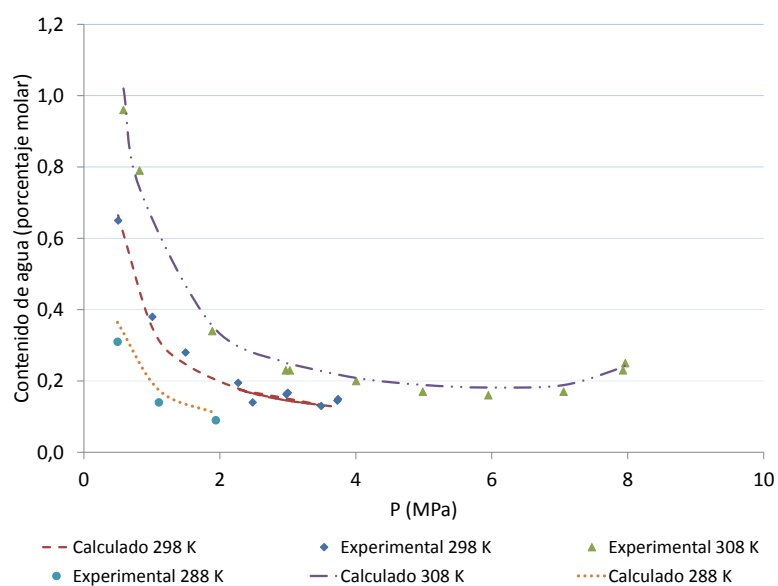


Figura 4.6: Comparación de datos experimentales y calculados del contenido de agua en la fase gaseosa a diferentes temperaturas y presiones. Sistema CO₂-H₂O

Tabla 4.4: Propiedades de los solventes físicos

Propiedades físicas	Solventes físicos			
	DEPG	NMP	PC	Metanol
Presión de vapor (atm, 25°C)	$9,61 \cdot 10^{-7}$	$5,26 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	0,16
Viscosidad (cp, 25°C)	5,8	1,65	3,0	0,6
Peso molecular	280	99	102	32
Máxima temperatura de operación (°C)	175	-	65	-
Densidad (kg/m ³ , 25°C)	1030	1027	1195	785
Punto de ebullición (°C)	240	202	240	65
Punto de congelamiento (°C)	-28	-24	-48	-92
Solubilidad del agua (25°C)	∞	∞	94 g/l	∞
Solubilidad del solvente en agua (25°C)	∞	∞	236 g/l	∞

Metanol. En la Tabla 4.4 se comparan sus propiedades físicas.

En la Tabla 4.5 se resumen datos de solubilidad de los gases en estos solventes. En dicha Tabla se puede observar que el H₂S y el CO₂ son mucho más solubles en los solventes orgánicos que el CH₄.

4.3.2 Descripción del modelo termodinámico para sistemas con solventes físicos

Las ecuaciones de estado seleccionadas para evaluar en ProMax el comportamiento de los diferentes gases en los solventes físicos, fueron las ecuaciones SKR (Soave-Redlich-Kwong) y SRK-Polar. Las mismas se basan en la ecuación original de Redlich-Kwong con ciertas modificaciones propuestas por Soave (63). La diferencia principal entre el modelo SRK-Polar y la ecuación SRK se encuentra en las reglas de mezcla utilizadas. El modelo SRK usa reglas de mezcla de tipo Van der Waals, mientras que el modelo SRK-Polar usa reglas de mezcla tipo Huron-Vidal (64) más adecuadas para mezclas que contienen sustancias polares, como los sistemas que contienen metanol y NMP.

La ecuación de estado SRK puede modelar hidrocarburos livianos y pesados, incluyendo sistemas que forman una fase líquida acuosa separada o hidratos. Los sistemas que contienen glycol, agua, PC, DEPG y aceites pueden ser modelados usando esta ecuación, la cual se expresa como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha(T_r)}{V(V + b)} \quad (4.44)$$

donde

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (4.45)$$

Tabla 4.5: Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos y metano en solventes físicos

T (K)	P (atm)	Solvente	Unidades	Compuesto			Ref.
				CO ₂	H ₂ S	CH ₄	
298	1	DEPG	% mol	3,56	29,6		(56) ¹
299,8	1	DEPG	Vol/Vol	3,61	20,67	0,43	(57) ¹
277,6	1	DEPG	Vol/Vol	4,15	25,85	0,37	(57) ¹
273	1	PC	Bunsen coef.	3,22	10,6	0,13	(58)
293	1	NMP	Vol/Vol	3,95	48,8	0,28	(59) ¹
308	1	NMP	Vol/Vol	3	25		(60) ¹
263		Metanol	Vol/Vol	8	41		(60) ¹
243		Metanol	Vol/Vol	25	92		(60) ¹
298	1	DEPG	Vol/Vol	3,63	32,4	0,24	(58)
298	1	NMP	Vol/Vol	3,57	36,4	0,26	(58)
298	1	PC	Vol/Vol	3,41	11,2	0,13	(58)
248	2	Metanol	Vol/Vol	13,46	147	0,686	(61)

¹Referencia obtenida de (62).

$$T_r = \frac{T}{T_c} \leq 1 \quad (4.46)$$

Donde:

a, b: constantes

P: presión

R: constante de gas

T: temperatura absoluta

T_c: temperatura crítica

T_r: temperatura reducida

V: volumen molar

ω: factor acéntrico de Pitzer

Para temperaturas que se encuentran por encima del punto crítico ProMax utiliza una función exponencial para describir correctamente el compartimiento en esa región. Esta función y la Ecuación 4.45 son continuas en el punto crítico así como en la primera y segunda derivada.

El volumen del líquido saturado es calculado con el método COSTALD (Corresponding States Liquid Density) que es recomendado para todos los hidrocarburos y los sistemas acuosos. Este método es el mismo que se utilizó para el cálculo de solubilidad en agua y ya fue descrito en el apartado anterior.

4.3.3 Cálculo del equilibrio y comparación con datos experimentales

En la literatura son muy escasos los valores de solubilidad de los gases presentes en el biogás, en solventes físicos (58, 61). Por lo tanto, no fueron muchos los datos que se pudieron comparar, aunque los que sí pudieron compararse mostraron muy buenos resultados. Los mismos se detallan en la Tabla 4.6. En la misma se incluyen, además de los compuestos presentes en el biogás, otros gases que pueden o no estar presentes, dependiendo del origen del biogás. Los mismos se incluyeron para demostrar la robustez del modelo seleccionado. La solubilidad se encuentra expresada en *Volumen de gas estándar/Volumen de solvente*. Al observar los valores de desviación para cada solvente, se puede notar que la menor desviación se obtuvo para el caso del DEPG y la mayor para el solvente PC. Aunque en todos los casos el cálculo de solubilidad usando ProMax es bueno.

Tabla 4.6: Comparación entre datos experimentales (58, 61) y valores calculados en ProMax de la solubilidad de gases en solventes físicos (a 1 atm y a la temperatura especificada en Vol std./Vol)

Comp.	DEPG a 25°C			NMP a 25°C			PC a 25°C			Metanol a -25°C		
	Exp.	SRK	AD (%)	Exp.	SRK(P)	AD (%)	Exp.	SRK	AD (%)	Exp.	SRK(P)	AD (%)
CO ₂	3,63	4,11	13,22	3,57	3,33	6,72	3,41	3,36	1,47	13,46	13,53	0,52
CO	0,1	0,085	15,00	0,075	0,06	20,00	0,072	0,072	0,00	0,269	0,292	8,55
CH ₄	0,24	0,247	2,92	0,26	0,236	9,23	0,13	0,187	43,85	0,686	0,799	16,47
COS	8,46	8,96	5,91	9,73	10,2	4,83	6,41	6,74	5,15	52,75	61,68	16,93
H ₂ S	32,4	33,1	2,16	36,4	30,5	16,21	11,2	13,4	19,64	147	166,6	13,33
AAD (%)	7,84			11,49			14,02			11,16		

4.4 Análisis de sistemas con electrolitos

Existe muchos procesos tanto naturales como industriales que necesitan información relacionada al equilibrio de fases en soluciones de electrolitos. Un ejemplo de este tipo es la purificación de biogás con diferentes soluciones de aminas y sales. La extensión del sistema termodinámico de no electrolitos a sistemas que contengan electrolitos no es una tarea sencilla ya que requiere ciertos conceptos y restricciones (por ejemplo de electroneutralidad) que deben ser analizados.

Las bases termodinámicas para describir actividades de compuestos en soluciones de electrolitos y los modelos teóricos o semiempíricos que han sido desarrollados para soluciones de electrolitos son diferentes a los presentados en la sección 4.1. La información fue obtenida en su mayoría del libro publicado por Prausnitz (2).

4.4.1 Coeficiente de actividad de un soluto y Coeficiente osmótico del solvente

Para un componente i a alguna temperatura, presión y composición, la actividad a_i y el coeficiente de actividad γ_i se relacionan con el potencial químico así:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (4.47)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico de i en algún estado estándar definido convencionalmente y ξ es alguna medida de concentración conveniente. Normalmente se utiliza la fracción molar.

Para el soluto disuelto, el potencial químico se escribe como:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i \xi_i) \quad (4.48)$$

donde μ_i^* , el potencial químico en estado estándar de i , es independiente de la composición pero depende de la temperatura, de la presión y de la naturaleza del soluto y del solvente. Una elección conveniente de μ_i^* es el potencial químico de i en una solución ideal hipotética de i en el solvente, a la temperatura y presión del sistema, y a concentración unitaria $\xi_i = 1$. En esta solución ideal, $\gamma_i = 1$ para todas las composiciones. En la solución real, $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $\xi_i \rightarrow 0$. El estado estándar del potencial químico es la concentración unitaria, ya que su logaritmo es cero.

Existen tres escalas de concentración normalmente utilizadas: molaridad (mol de soluto por litro de solución, c_i), molalidad (mol de soluto por kilo de solvente, m_i) y fracción molar, x_i . Cuando se elige $\xi_i = c_i$:

$$\mu_i = \mu_i^\diamond + RT \ln(\gamma_i^{(c)} c_i) \quad (4.49)$$

donde $\gamma_i^{(c)}$ es el coeficiente de actividad molar. El estado estándar es la solución hipotética, ideal, 1-molar de soluto i en el solvente j . Debido a que el comportamiento ideal es aproximado como la solución real, se convierte en una solución a dilución infinita, $\gamma_i^{(c)} \rightarrow 1$ cuando $c_i \rightarrow 0$.

Cuando se utiliza la escala de molalidad, $\xi_i = m_i$, entonces el potencial químico se expresa de la siguiente manera:

$$\mu_i = \mu_i^\otimes + RT \ln(\gamma_i^{(m)} m_i) \quad (4.50)$$

donde $\gamma_i^{(m)}$ es el coeficiente de actividad molal. El estado estándar es la solución hipotética, ideal, 1-molal de soluto i en el solvente j . En la solución real, $\gamma_i^{(m)} \rightarrow 1$ cuando $m_i \rightarrow 0$.

Para soluciones concentradas, la fracción molar es la escala de concentración más conveniente. Cuando $\xi_i = x_i$, entonces:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i^{(x)} x_i) \quad (4.51)$$

donde $\gamma_i^{(x)}$ es el coeficiente de actividad de la fracción molar y es adimensional. El estado estándar es la solución hipotética, ideal, donde $x_i = 1$. En la solución real, $\gamma_i^{(x)} \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 0$.

En las ecuaciones 4.49, 4.50 y 4.51, μ_i^\diamond , μ_i^\otimes o μ_i^* , es el potencial químico del soluto en el estado estándar termodinámico, que es el estado en el cual se miden o calculan los cambios en las propiedades de estado, tal como el potencial químico. Un estado estándar no necesita ser físicamente realizable, pero debe estar bien definido.

Para el solvente, se utiliza como estado estándar el líquido puro a la temperatura y presión del sistema. A diferencia de lo que ocurre con el potencial químico, la actividad y el coeficiente de actividad si varían con el estado estándar y con la escala de concentración elegida. Para una mezcla binaria de un soluto 2 no disociado en un solvente s, estas relaciones son:

$$\gamma_2^{(x)} = \gamma_2^{(m)} (1 + 0,001 M_s m_2) \quad (4.52)$$

$$\gamma_2^{(m)} = \gamma_2^{(c)} c_2 / m_2 d_s \quad (4.53)$$

$$\gamma_2^{(x)} = \gamma_2^{(c)} [d + 0,001 c_2 (M_s - M_2)] / d_s \quad (4.54)$$

donde d es la densidad de masa (g cm^3) de la solución, d_s es la densidad de masa (g cm^3) del solvente puro, M_2 es la masa molar del soluto y M_s es la masa molar del solvente.

Para obtener la densidad del solvente, se utiliza la ecuación de Gibbs-Duhem, que interrelaciona la actividad del soluto con la del solvente. A temperatura y presión constante:

$$\ln a_s = -\frac{M_s}{1000} m_i - \frac{M_s}{1000} \int_0^{m_i} m_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(m)}}{\partial m_i} \right)_{T,P} dm_i \quad (4.55)$$

4.4.2 Electroneutralidad

En una solución de un electrolito, el soluto se disocia en cationes y aniones. Los cationes y aniones no son componentes independientes debido a la electroneutralidad. La electroneutralidad impone la condición de que el número de moles de las especies iónicas individuales no pueden variar independientemente. Por ejemplo, en una solución de NaCl existen tres especies pero solo dos componentes.

Cuando un electrolito electricamente neutro $M_{\nu+} X_{\nu-}$ se disuelve en un solvente con una alta cons-

tante dieléctrica, como el agua, se disocia en ν_+ iones positivos (cationes) cada uno con una carga z_+ y ν_- iones negativos (aniones) con carga z_- . Las cargas están dadas en unidades normalizadas donde $z_+ = 1$ para un protón. La disociación electrolítica se representa como:



La electroneutralidad requiere que:

$$\nu_+z_+ + \nu_-z_- = 0 \quad (4.57)$$

El criterio para el equilibrio químico es:

$$\mu_{M_{\nu_+}X_{\nu_-}} = \nu_+\mu_{M^{z_+}} + \nu_-\mu_{X^{z_-}} \quad (4.58)$$

La molalidad iónica media, m_{\pm} , el coeficiente de actividad iónico medio γ_{\pm} y la actividad iónica media a_{\pm} , se definen como:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (4.59)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (4.60)$$

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = m_{\pm} \gamma_{\pm}^{(m)} \quad (4.61)$$

Para electrolitos fuertes, donde la ionización es especialmente completa $m_+ = \nu_+ m_{MX}$ y $m_- = \nu_- m_{MX}$. El coeficiente de actividad iónico medio es:

$$\gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{a_{\pm}}{m_{MX}((\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu})} \quad (4.62)$$

donde $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

4.4.3 Propiedades de exceso

Las funciones de exceso son propiedades termodinámicas de soluciones que exceden al de una solución ideal a la misma temperatura, presión y composición. Se debe tener mucho cuidado al definir con precisión la solución ideal. A temperatura y presión constante, la energía total de Gibbs G de la solución es:

$$G_{solucion} = n_{MX}\mu_{MX} + n_s\mu_s \quad (4.63)$$

Sustituyendo las expresiones de los potenciales químicos, se obtiene:

$$G_{solucion} = n_{MX}\mu_{MX}^{\otimes} + \nu n_{MX}RT \ln \gamma_{\pm}^{(m)} + \ln[m(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}] + n_s \left(\mu_s^0 - RT \frac{\nu m M_s}{1000} \phi \right) \quad (4.64)$$

Para una solución ideal, $\gamma_{\pm}^{(m)} = \phi = 1$, y la energía de Gibbs es:

$$G_{solucion\ ideal}^* = n_{MX}\mu_{MX}^{\otimes} + \nu n_{MX}RT \ln[m(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}] + n_s \left(\mu_s^0 - RT \frac{\nu m M_s}{1000} \right) \quad (4.65)$$

Luego, la energía de Gibbs de exceso asimétrica de la solución conteniendo m moles de sal en 1 kg de solvente está dada por:

$$\begin{aligned} G^{E*} &= G_{solucion} - G_{solucionideal}^* = \nu n_{MX}RT \ln \gamma_{\pm}^{(m)} + n_s RT \nu m \frac{M_s}{1000} (1 - \phi) \\ &= \nu n_{MX}RT (\ln \gamma_{\pm}^{(m)} + 1 - \phi) \end{aligned}$$

A continuación se definirá la energía de Gibbs parcial de exceso del solvente (s) y la del soluto (MX):

$$\left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_s} \right)_{P,T,n_{MX}} = \bar{g}_s^{E*} = \left(\frac{\nu m M_s}{1000} \right) RT (1 - \phi) \quad (4.66)$$

$$\left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_{MX}} \right)_{P,T,n_s} = \bar{g}_{MX}^{E*} = \nu RT \ln \gamma_{\pm}^{(m)} \quad (4.67)$$

Estas dos últimas ecuaciones pueden ser reescritas de la siguiente manera:

$$1 - \phi = - \frac{1000}{\nu m M_s RT} \left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_s} \right)_{P,T,n_{MX}} \quad (4.68)$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{1}{\nu RT} \left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_{MX}} \right)_{P,T,n_s} \quad (4.69)$$

4.4.4 Ley límite de Debye-Hückel (1)

A una concentración de iones fija, los electrolitos que contienen iones con múltiples cargas tiene un efecto más fuerte en el coeficiente de actividad que aquellos electrolitos que contienen iones con cargas simples. Para expresar esta dependencia es útil introducir la fuerza iónica (molal) de la solución, I , definida como:

$$I(\text{mol kg}^{-1}) = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (4.70)$$

donde z_i es la carga en el ion i y m_i es la concentración expresada como molalidad. La sumatoria se extiende sobre todas las especies iónicas en la solución.

El coeficiente de actividad de un electrolito depende fuertemente de su concentración. Las partículas cargadas interactúan con fuerzas Coulombicas: para dos iones con cargas z_+ y z_- a una separación r , la fuerza es proporcional a $z_+ z_- / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2$, donde ϵ_r es la constante dieléctrica del solvente y ϵ_0 es la permitividad del vacío. Contrariamente a lo que sucede con los no electrolitos (donde predominan las fuerzas de corto alcance), las soluciones de electrolitos dependen de las atracciones y repulsiones de largo alcance y de las interacciones de corto alcance entre los iones y las moléculas del solvente.

A dilución infinita, la distribución de iones en solución puede ser considerada completamente aleatoria debido a que los iones están muy lejos unos de otros como para ejercer alguna influencia significativa entre ellos. En este caso el coeficiente de actividad iónico medio de los electrolitos es unitario. Sin embargo, para soluciones diluidas (no infinitamente diluidas) donde los iones ya no están tan apartados unos de otros, las fuerzas Coulombicas se vuelven importantes; en las vecindades de un ion negativo, la concentración local de iones positivos es ligeramente mayor que en el resto de la solución.

Así, una ligera atmósfera positiva alrededor del anion i y una ligera atmósfera negativa alrededor del cation j , genera una disminución en la atracción entre i y j . Esta disminución debido a la distribución espacial preferencial de los iones genera un efecto de blindaje. Para dar cuenta de este blindaje, la teoría de Debye-Hückel muestra que r^{-1} en el potencial Coulombico, debería ser multiplicado por un "factor de blindaje":

$$r^{-1} \rightarrow (r^{-1}) \exp(-r\kappa) \quad (4.71)$$

donde κ^{-1} es la longitud de blindaje normalmente denominada longitud de Debye. La longitud de Debye es una distancia característica de interacción y juega un rol muy importante en la teoría de Debye-Hückel, y se define como:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0\epsilon_r RT}{2d_s N_A^2 e^2 I} \right)^{1/2} \quad (4.72)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$), ϵ_r es la permitividad relativa o la constante dieléctrica, d_s es la densidad del solvente (g cm^{-3}), N_A es el número de Avogadro, e es la carga eléctrica ($e = 1,60218 \times 10^{-19} \text{C}$) y I es la fuerza iónica dada por la ecuación 4.70.

Debido a las fuerzas Coulombicas de largo alcance, las soluciones de electrolitos son no ideales

incluso a bajas concentraciones de electrolitos, ya que las fuerzas atractivas y repulsivas entre los iones son significativas incluso a grandes distancias de separación.

Debye y Hückel derivan una expresión simple para el coeficiente de actividad γ_i de un ion con carga z_i en una solución diluida de fuerza iónica I :

$$\gamma_i^{(e)} = -z_i^2 \frac{e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r RT} \kappa \quad (4.73)$$

donde κ es la inversa de la longitud de Debye, definida en la ecuación 4.72.

En soluciones acuosas diluidas cercana a la temperatura ambiente, no existen diferencias significativas entre molalidad y molaridad. Utilizando unidades de molalidad para γ e I , la ecuación 4.73 se convierte en:

$$\gamma_i^{(m)} = -A_\gamma z_i^2 I^{1/2} \quad (4.74)$$

donde la constante A_γ esta dada por:

$$A_\gamma = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_r RT} \right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8\pi} (2d_s)^{1/2} \quad (4.75)$$

Las ecuaciones 4.73 y 4.74 proporcionan el coeficiente de actividad de los iones, no de los electrolitos en una solución electricamente neutra. Sin embargo, la cantidad que es experimentalmente medida es el coeficiente de actividad iónico medio, $\gamma_{\pm}^{(m)}$. Sustituyendo la ecuación 4.74 en la ecuación 4.60 e introduciendo la condición de electroneutralidad expresada en la ecuación 4.57, se obtiene:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = -A_\gamma |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (4.76)$$

donde $|z_+ z_-|$ es el valor absoluto del producto de las cargas.

Un análisis similar se realiza para el coeficiente osmótico:

$$\phi - 1 = -A_\phi |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (4.77)$$

donde la constante de Debye-Hückel A_ϕ esta directamente relacionada con la constante A_γ :

$$A_\phi = \frac{1}{3} A_\gamma \quad (4.78)$$

La ecuación 4.76 es la Ley límite de Debye-Hückel, la cual es muy útil para interpretar las propiedades de las soluciones de electrolitos. Sin embargo, la ecuación de Debye-Hückel es aplicable solo para soluciones a muy bajas concentraciones (generalmente para fuerzas iónicas hasta $0,01 \text{ mol kg}^{-1}$).

Para aplicaciones realistas, es necesario derivar expresiones que se puedan aplicar a soluciones más concentradas. Por ejemplo, la fuerza iónica del agua de mar es de aproximadamente $0,7 \text{ mol kg}^{-1}$. Para aplicaciones industriales o geotérmicas la fuerza iónica puede ser aún mayor. Para este tipo de soluciones, la ley límite de Debye-Hückel es insuficiente. Una expresión muy común para soluciones acuosas con I hasta $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ es:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{-A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (4.79)$$

Para fuerzas iónicas de hasta 1 mol kg^{-1} , se agrega un término lineal, produciendo:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{-A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + bI \quad (4.80)$$

donde b es un parámetro ajustable.

4.4.5 El modelo de Pitzer (1)

La teoría de Debye-Hückel es válida solo a muy bajas concentraciones de electrolitos. Para extender la ecuación 4.76 para mayores concentraciones, se debe agregar un término que tenga en cuenta las interacciones de corto alcance y de este modo mejorar el ajuste con los experimentos. Una forma común de la ecuación de Debye-Hückel extendida, da el coeficiente de actividad iónico medio, $\gamma_{\pm}^{(m)}$, como una suma de un término electrolítico (tipo Debye-Hückel) y una expansión virial en la concentración electrolítica. Esta ecuación extendida es muy útil para representar datos experimentales.

Pitzer presenta una expansión virial que proporciona una muy buena representación de las propiedades de las soluciones de electrolitos. Para una solución de electrolitos que contiene w_s kilogramos de solvente, con molalidad m_i, m_j, \dots especies de soluto i, j, \dots , Pitzer asume que la energía de exceso de Gibbs está dada por:

$$\frac{G^{E*}}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \gamma_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (4.81)$$

La función $f(I)$ depende de la fuerza iónica I , de la temperatura y de las propiedades del solvente y representa las fuerzas electrostáticas de largo alcance e incluye la ley límite de Debye-Hückel.

$\gamma_{ij}(I)$ representa las interacciones de corto alcance entre dos partículas de soluto en el solvente; la dependencia de γ_{ij} con la fuerza iónica facilita la rápida convergencia en la expansión virial.

Λ_{ijk} este término se tiene en cuenta cuando ocurren interacciones entre tres iones. Es importante solo a altas concentraciones de sales. Los coeficientes $\gamma(I)$ y Λ son análogos en el segundo y tercer coeficiente de virial porque ellos representan las fuerzas de corto alcance entre dos y tres iones, respectivamente. Para soluciones muy concentradas, se pueden necesitar cuatro o incluso mayores órdenes de interacción

en la ecuación 4.81.

Combinando las ecuaciones 4.68, 4.69 y 4.81 se pueden obtener expresiones para el coeficiente de actividad y la presión osmótica. Para un sistema binario (con un solo electrolito) se obtiene:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = |z_+ z_-| f^{\gamma} + m \left(\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{MX}^{\gamma} + m^2 \left[\frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MX}^{\gamma} \quad (4.82)$$

$$\phi - 1 = |z_+ z_-| f^{\phi} + m \left(\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{MX}^{\phi} + m^2 \left[\frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MX}^{\phi} \quad (4.83)$$

Pitzer encontró que el mejor ajuste general fue obtenido cuando los términos f , B_{MX} , C_{MX} se expresan de la siguiente manera:

$$f^{\gamma} = -A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{I + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(I + bI^{1/2}) \right] \quad (4.84)$$

$$B_{MX}^{\gamma} = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2B_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad (4.85)$$

$$C_{MX}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{MX}^{\phi} \quad (4.86)$$

$$f^{\phi} = -A_{\phi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (4.87)$$

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (4.88)$$

$$C_{MX}^{\phi} = \frac{3}{(\nu_+ \nu_-)^{1/2}} (\nu_+ \Lambda_{MMX} + \nu_- \Lambda_{MMX}) \quad (4.89)$$

En las ecuaciones 4.84 y 4.87, A_{ϕ} es la constante de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico dado por la ecuación 4.78 (para el agua a 25°C, $A_{\phi} = 0,392 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$); b es un parámetro universal igual a $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ y α es otro parámetro universal igual a $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, para muchos electrolitos (las sales 2-2 son una excepción).

$B_{MX}^{(0)}$, $B_{MX}^{(1)}$ y C_{MX}^{ϕ} son parámetros binarios ajustables específicos para cada tipo de sal. Estos parámetros se han obtenido a partir de un ajuste de mínimos cuadrados de datos experimentales del coeficiente osmótico y del coeficiente de actividad en soluciones acuosas a temperatura ambiente.

Las ecuaciones 4.82 y 4.83 se ajustan bien a los datos experimentales de concentraciones de sales hasta aproximadamente 6 mol kg^{-1} . Por lo tanto, aunque se agreguen muchos términos, el modelo de

Pitzer no se puede aplicar a soluciones de electrolitos muy altas, por ejemplo, en el límite de saturación de sales altamente solubles.

La ecuación de Pitzer ha sido aplicada a muchas soluciones de electrolitos, incluso en soluciones acuosas con mezcla de electrolitos acuosos. Para mezcla de electrolitos Pitzer usa un término adicional en la ecuación 4.81 que requiere parámetros adicionales de interacción, θ_{ij} y ψ_{ijk} , que fueron obtenidos a partir de datos experimentales de soluciones acuosas con mezcla de electrolitos con un ion común.

Sin embargo, para una solución de electrolitos múltiples, la principal contribución a G^{E*} usualmente viene de los parámetros de electrolitos individuales; los parámetros θ_{ij} y ψ_{ijk} tienen solo un pequeño efecto. Particularmente, a bajas concentraciones el término de mezcla de electrolitos puede ser omitido sin generar errores significativos. Esta omisión simplifica, en gran medida, el modelo de Pitzer.

4.5 Equilibrio gas-líquido con aminas

En soluciones acuosas, los electrolitos volátiles (tales como amoníaco, ácido sulfídrico, dióxido de carbono, etc.) existen tanto en forma iónica como molecular. A temperaturas y presiones normales, solo existen en forma molecular en la fase vapor. Los cálculos del equilibrio líquido-vapor requieren de una solución simultánea de las ecuaciones de equilibrio de fases (para las especies moleculares), de equilibrio químico (para la fase líquida) y de balances de materia.

A temperaturas y presiones fijas, los electrolitos débiles se distribuyen entre la fase acuosa y la fase vapor. Para algún soluto i a baja concentración de i , el equilibrio de fase es principalmente determinado por la constante de Henry, H_i , y la molalidad de la molécula (no del ion) del soluto i . Esta molalidad está fuertemente influenciada por el equilibrio de disociación químico, caracterizado por la constante de disociación (o ionización) K . A altas concentraciones de i , la constante de Henry, H_i , debe ser multiplicada por un coeficiente de actividad que depende de la concentración de todos los solutos y de la temperatura.

Se analizará el caso simple de un solo soluto. Dado que los iones no son volátiles, el equilibrio de fase esta gobernado solo por la concentración molecular (no disociada) de los electrolitos en la fase líquida. El equilibrio líquido vapor del solvente (agua) y del soluto (electrolitos moleculares) se describen de la siguiente manera:

$$f_w^V = f_w^L \quad (4.90)$$

$$f_i^V = f_i^L \quad (4.91)$$

donde f es la fugacidad, el subíndice w se refiere al agua y el subíndice i al electrolito.

La ecuación 4.90 se puede reescribir así:

$$\phi_w^V \cdot y_w \cdot P = a_w \cdot P_w^s \cdot \phi_w^s \exp \frac{v_w(P - P_w^s)}{RT} \quad (4.92)$$

donde a_w es la actividad del agua, P_w^s es la presión de saturación del agua pura, y ϕ_w^s es el coeficiente de fugacidad del agua pura saturada, todos a la temperatura del sistema. La fracción molar y_w es para la fase vapor.

Para los electrolitos, el equilibrio de fases considera solo los electrolitos (designados con el subíndice MX, donde M son los cationes y X los aniones) moleculares (designados con el subíndice M):

$$\phi_{MX,M}^V \cdot y_{MX,M} \cdot P = \gamma_{MX,M}^{(m)} \cdot m_{MX,M} \cdot H_{MX,M} \quad (4.93)$$

En la ecuación 4.93 $y_{MX,M}$ P es la presión parcial del electrolito débil molecular y $\phi_{MX,M}^V$ es el coeficiente de fugacidad en la fase vapor; $m_{MX,M}$ es la molalidad del electrolito en forma molecular, $\gamma_{MX,M}^{(m)}$ es el coeficiente de actividad y $H_{MX,M}$ es la constante de Henry del soluto molecular.

Para el balance de masa de los electrolitos débiles en la fase líquida, se relaciona la concentración de electrolitos total (estequiometría), m_{MX} , con aquella en forma molecular, $m_{MX,M}$, y en la forma de reacción química.

Además, la condición de electroneutralidad en la fase líquida relaciona la concentración de aniones con la de cationes:

$$\sum_i z_i m_i = 0 \quad (4.94)$$

Finalmente, el equilibrio químico relaciona la concentración molecular de los electrolitos no disociados y la concentración iónica de los electrolitos débiles; por ejemplo, para la reacción $MX \rightleftharpoons \nu_+ M^{z+} + \nu_- M^{z-}$:

$$K = \frac{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} (\gamma_{\pm}^{(m)})^{\nu}}{m_{MX,M} \gamma_{MX,M}^{(m)}} \quad (4.95)$$

donde $\gamma_{\pm}^{(m)}$, el coeficiente de actividad iónico medio, se define como:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (4.96)$$

donde $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

En soluciones muy diluidas, es razonable establecer todos los coeficientes de actividad iguales a la unidad. Los parámetros más importantes son la constante de Henry, H, y la constante de disociación, K.

Los coeficientes de actividad son importantes solo para altas concentraciones.

Para resolver las ecuaciones de equilibrio líquido-vapor es necesario evaluar $\gamma_{MX,M}^{(m)}$, ϕ_{MX}^V y $H_{MX,M}$. Sin embargo, para obtener $\gamma_{MX,M}^{(m)}$ a partir de la ecuación 4.95, se necesita información concerniente a $\gamma_{\pm}^{(m)}$. Además, son necesarios datos de la ecuación de estado en la fase vapor para encontrar ϕ_{MX}^V .

Los gases ácidos como el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno son normalmente removido del gas natural o de otro tipo de gases, por absorción química en soluciones acuosas de aminas o mezcla de aminas. Mientras que la absorción química competitiva entre el CO₂ y el H₂S está cinéticamente controlada, la desviación del equilibrio proporciona la fuerza impulsora de este proceso. Por lo tanto, para un diseño confiable del equipo de separación es necesario conocer las reacciones químicas termodinámicas y el equilibrio líquido vapor, junto con información sobre energía de vaporización/condensación de la mezcla.

La N-metildietanolamina (MDEA) es muy utilizada en la remoción selectiva de H₂S de corrientes que contienen tanto dióxido de carbono como sulfuro de hidrógeno. Además, comparándola con otros absorbentes químicos como mono o dietanolamina, MDEA tiene una baja presión de vapor lo que produce menores pérdidas de solvente. Para determinar la solubilidad simultánea del CO₂ y el H₂S en soluciones acuosas de MDEA, primero es necesario conocer las solubilidades individuales de estos gases.

A partir del modelo propuesto por Kuranov (65), podemos observar en la Figura 4.7 un esquema del modelo que correlaciona la solubilidad de CO₂ y H₂S en soluciones acuosas de MDEA.

Debido a las reacciones químicas en la fase líquida, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno se disuelven en la fase líquida no solo de manera neutra, sino también como iones no volátiles. Por lo tanto, se deben considerar las siguientes reacciones químicas:



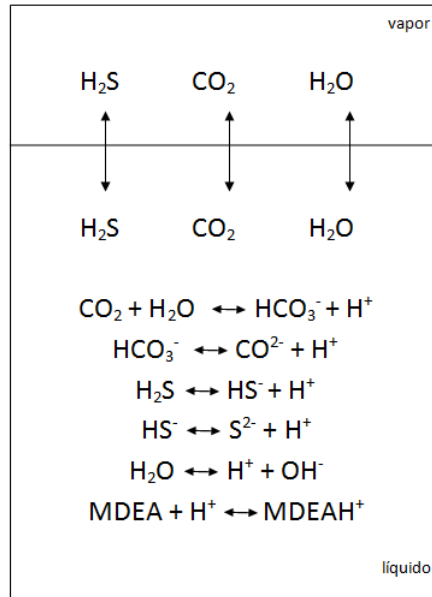


Figura 4.7: Equilibrio líquido-vapor y reacciones químicas del sistema CO₂-H₂S-H₂O-MDEA



La condición de equilibrio químico da la siguiente ecuación para una reacción química R:

$$K_R(T) = \prod_i a_i^{v_i R} \quad (4.103)$$

Las ecuaciones de balance de la cantidad total de dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, MDEA y agua resulta:

$$\bar{n}_{CO_2} = n_{CO_2} + n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} \quad (4.104)$$

$$\bar{n}_{H_2S} = n_{H_2S} + n_{HS^-} + n_{S^{2-}} \quad (4.105)$$

$$\bar{n}_{MDEA} = n_{MDEA} + n_{MDEAH^+} \quad (4.106)$$

$$\bar{n}_w = n_w + n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} + n_{OH^-} \quad (4.107)$$

Además, como se mencionó anteriormente, la condición de electroneutralidad es:

$$\sum_i z_i m_i = 0 \quad (4.108)$$

Resolviendo este conjunto de ecuaciones para una dada temperatura y dado el número total de moles de los componentes de la mezcla (CO_2 , H_2S , MDEA, H_2O), se obtiene la composición en la fase líquida. Por lo que se puede aplicar la condición de equilibrio líquido vapor para calcular la presión total y la composición en la fase gas:

$$\phi_w^V \cdot y_w \cdot P = a_w \cdot P_w^s \cdot \phi_w^s \exp \frac{v_w(P - P_w^s)}{RT} \quad (4.109)$$

$$\phi_i^V \cdot y_i \cdot P = H_{i,w}^{(m)}(T, P_w^s) \exp \frac{v_{i,w}^\infty(P - P_w^s)}{RT} m_i \gamma_i^* \quad (4.110)$$

donde $i = \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$.

El coeficiente de actividad de las especies iónicas y moleculares fueron calculados a partir de la ecuación de Pitzer (ecuación 4.81).

4.5.1 Información experimental de sistemas con aminas

En las Tablas 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 se citan los trabajos disponibles en la literatura con datos experimentales de la solubilidad de CO_2 , H_2S , CH_4 o una mezcla de ellos, en diferentes soluciones acuosas de aminas.

Tabla 4.7: Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones de alcanolaminas primarias

Solución	Gas Ácido	T (K)	P (bar)	Referencias
Aminas primarias				
MEA	CO_2	313 - 353	0 - 3	(66)
MEA	CO_2	328 - 393	0 - 8	(67)
MEA	CO_2	314 - 373	0,01 - 20	(68)
MEA	H_2S	298 - 393	0 - 23	(69)
MEA	$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$	313 - 373	0,01 - 35	(70)
MEA	$\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$	311 - 422	0,02 - 40	(71)
	$\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$			
MEA	CH_4	311 - 394	33 - 68	(72)
MEA	CH_4	298 - 398	0,9 - 180	(73)
DGA	$\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$	323 - 373	0 - 60	(74)

Tabla 4.8: Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones de alcanolaminas secundarias

Solución	Gas Ácido	T (K)	P (bar)	Referencias
Aminas secundarias				
DEA	CO ₂	273-413	0,01 - 69	(75)
DEA	CO ₂	373 - 478	0,7 - 40	(76)
DEA	H ₂ S + CO ₂	298 - 393	0,01 - 21	(77)
DEA	CH ₄	311 - 394	33 - 68	(72)
	CH ₄ + H ₂ S			
	CH ₄ + CO ₂			
DEA	CH ₄	298 - 398	0,9 - 180	(73)
DEA	H ₂ S + CO ₂	311 - 422	0,02 - 40	(71)
	H ₂ S - CO ₂			
DIPA	H ₂ S - CO ₂	313 - 373	0 - 60	(78)

Tabla 4.9: Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones de alcanolaminas terciarias

Solución	Gas Ácido	T (K)	P (bar)	Referencias
Aminas terciarias				
MDEA	CO ₂	373 - 473	1 - 49	(79)
MDEA	CO ₂	323 - 373	0 - 2	(80)
MDEA	CO ₂	313	1 - 40	(81)
MDEA	CO ₂	313 - 373	0,01 - 10	(82)
MDEA	CO ₂	298 - 373	0 - 1,4	(83)
MDEA	CO ₂	313 - 393	0 - 0,7	(84)
MDEA	CO ₂	313 - 353	0 - 3	(66)
MDEA	CO ₂	328 - 393	0 - 8	(67)
MDEA	CO ₂	314 - 373	0,01 - 20	(68)
MDEA	CO ₂ + CH ₄	313 - 353	10 - 100	(85)
MDEA	H ₂ S - CO ₂	313 - 393	0 - 66	(86)
MDEA	H ₂ S + CO ₂	315 - 373	0 - 5	(87)
MDEA	H ₂ S - CO ₂	313-413	1 - 50	(65)
MDEA	H ₂ S - CO ₂	297 - 313	0 - 0,02	(88)
MDEA	H ₂ S - CO ₂	313 - 393	1 - 76	(89)
MDEA	H ₂ S + CO ₂	283-298	6,9 - 69	(90)
MDEA	H ₂ S + CO ₂	283 - 298	7 - 70	(91)
MDEA	CH ₄	298 - 403	0,9 - 130	(92)
TEA	CH ₄	298 - 398	0,9 - 180	(73)

4.5.2 Descripción del modelo termodinámico de sistemas con aminas

Una vez analizado el comportamiento de los gases ácidos en soluciones acuosas de aminas, se seleccionó en ProMax el paquete de propiedades que mejor describe este comportamiento.

Tabla 4.10: Datos experimentales de la solubilidad de gases ácidos en soluciones de mezcla de alcanolaminas

Solución	Gas Ácido	T (K)	P (bar)	Referencias
Mezcla de aminas				
MDEA + MEA	CO ₂	314 - 373	0,01 - 20	(68)
MDEA + MEA	CO ₂	313 - 353	0 - 3	(66)
MDEA + MEA	CO ₂	343 - 453	1 - 39	(93)
MDEA + MEA	CO ₂	298 - 348	0 - 46	(94)
MDEA + DEA	CO ₂	344 - 453	2 - 39	(93)
MDEA + DEA	CO ₂	299 - 348	1 - 46	(94)
MDEA + PZ	CO ₂	313 - 353	0 - 1	(95)
MDEA + PZ + TMS	CO ₂	313 - 343	0,3 - 39	(96)

ProMax es el simulador elegido para realizar los cálculos y cuenta con un paquete específico para este tipo de soluciones denominado Electrolytic ELR-PR. Este modelo predice las propiedades en la fase líquida utilizando el modelo Electrolítico ELR y predice las propiedades de la fase vapor utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson. El modelo electrolítico ELR calcula los coeficientes de actividad de la fase líquida para predecir el equilibrio de fases multicomponente y está basado en el modelo de Pitzer-Debye-Hückel (97) que se detalló anteriormente. Además este modelo considera la disociación de la especie molecular en agua y todos los componentes son tratados como componentes de la Ley de Henry. Los paquetes utilizados por el programa son aplicados a sistemas que contienen compuestos que se disocian para formar iones tales como amoníaco, aminas, gases ácidos, etc.

La energía molar de exceso de Gibbs considera las interacciones iónico-moleculares entre todas las especies verdaderas en la fase líquida. Esta energía de exceso, para un sistema mixto de electrolitos disueltos del modelo de Pitzer-Debye-Hückel, se puede escribir como:

$$\frac{g^E}{RT} = - \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln \left(1 + \rho I_x^{1/2} \right) \quad (4.111)$$

donde

$$A_\phi = \left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{2\pi N_0 d}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad (4.112)$$

$$I_x = \left(\frac{1}{2} \right) \sum Z_i^2 x_i \quad (4.113)$$

El coeficiente de actividad para cualquier especie, iónica o molecular, soluto o solvente, puede ser calculada como:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_\phi \left[\left(\frac{2Z_i^2}{\rho} \right) \ln (1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{(Z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2})}{(1 + \rho I_x^{1/2})} \right] \quad (4.114)$$

Donde:

A_ϕ : Coeficiente osmótico de Debye-Hückel

d: Densidad de masa del solvente

D: Constante dieléctrica del solvente

e: Electrón o carga elemental en el sistema electrostático

g^E : Energía de Gibbs de exceso molar

I_x : Fuerza iónica con una fracción molar como base

k: Constante de Boltzmann

M_s : Peso molecular del solvente

N_0 : Numero de Avogadro

R: Constante del gas

T: Temperatura absoluta

x_i : Fracción molar en la fase líquida del componente i basado en especies verdades, moleculares y iónica

Z_i : Valor absoluto de la carga iónica de la especie i

γ_i : Coeficiente de actividad del componente i

ρ : Aproximación más cercana del parámetro de la ecuación de Pitzer-Debye-Hückel

4.5.3 Cálculo del equilibrio y comparación de los datos experimentales

A continuación se presentan los gráficos obtenidos al comparar la presión parcial experimental y aquella obtenida con el simulador, de los compuestos CO_2 (Figuras 4.8 y 4.9), H_2S (Figura 4.10) y CH_4 (Figura 4.11). Como se puede observar en las gráficas, el simulador ajusta bien los datos experimentales con los calculados, aunque la desviación es mayor para el CO_2 . Primero el análisis se realizó para sistemas binarios de los gases ácidos CO_2 y H_2S donde la amina seleccionada fue la MDEA, para temperaturas variando entre 313-413 K y presiones entre 0-5 MPa. Luego se analizó el sistema binario del CH_4 , donde la amina seleccionada fue la MEA, para temperatura entre 298-348 K y presiones entre 0-10 MPa. Finalmente se simuló la solubilidad simultanea de CO_2 y H_2S en una solución acuosa de 35%wt de MDEA, con metano actuando como compuesto inerte. La presión parcial del metano varía entre 6,9-69 bar, lo cual define la presión del sistema. Este estudio fue obtenido del trabajo de Huttenhuis et. al. (91). La simulación fue realizada a una temperatura de 298 K y se observa, como en el caso anterior, un mejor ajuste para el H_2S (Figuras 4.12 y 4.13).

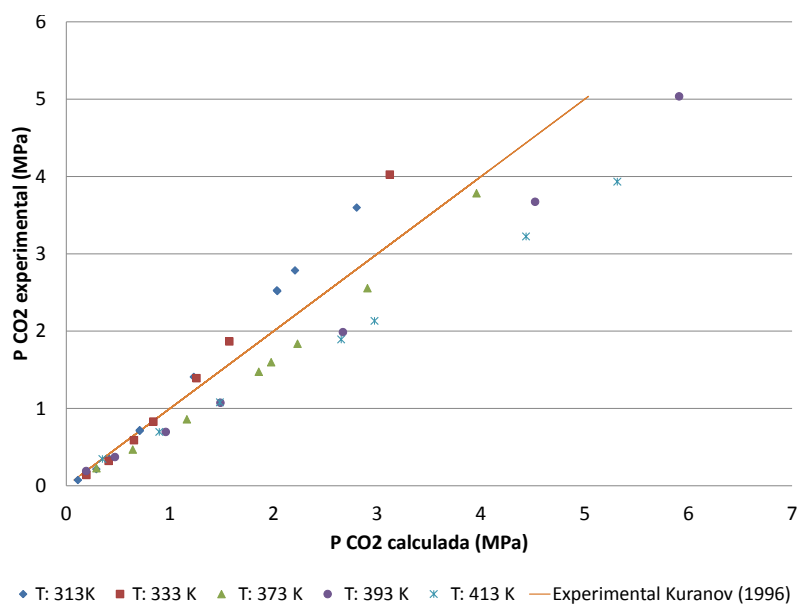


Figura 4.8: Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (65) del CO₂ en una solución acuosa de 2mol/kg de MDEA

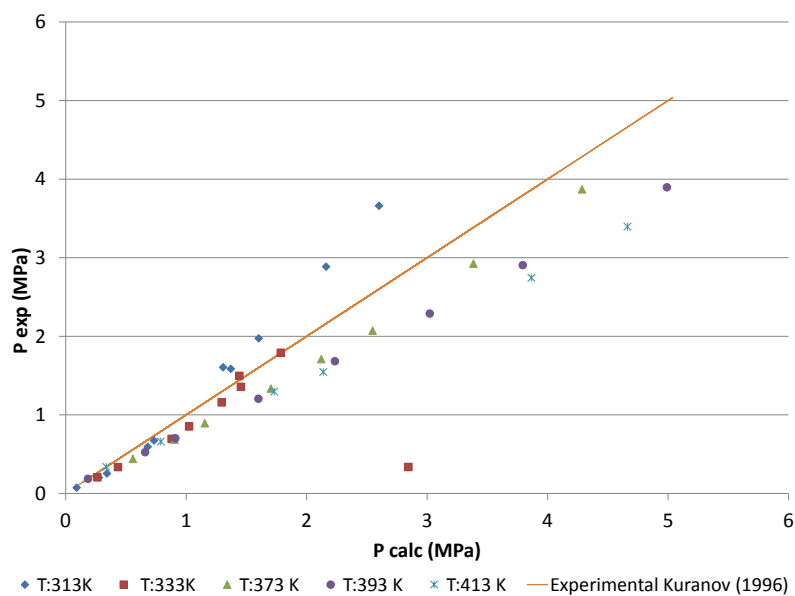


Figura 4.9: Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (65) del CO₂ en una solución acuosa de 4mol/kg de MDEA

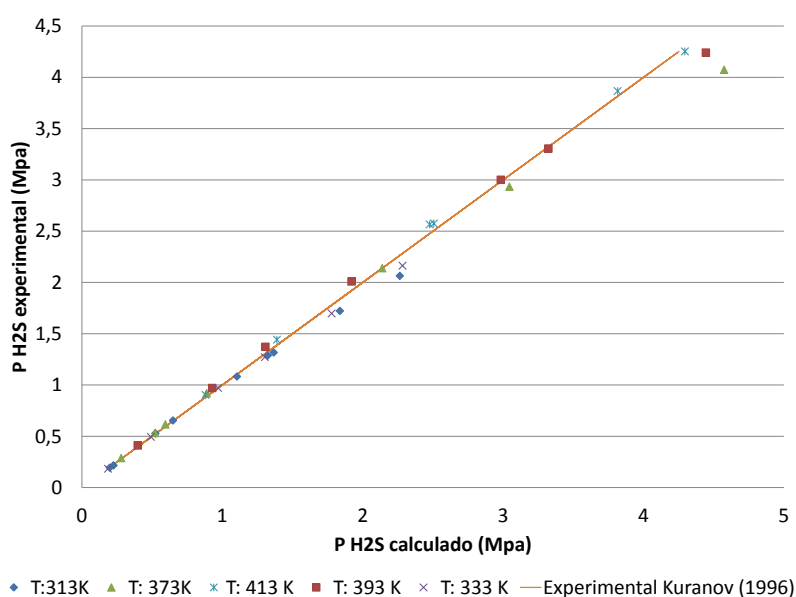


Figura 4.10: Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (65) del H₂S en una solución acuosa de 2mol/kg de MDEA

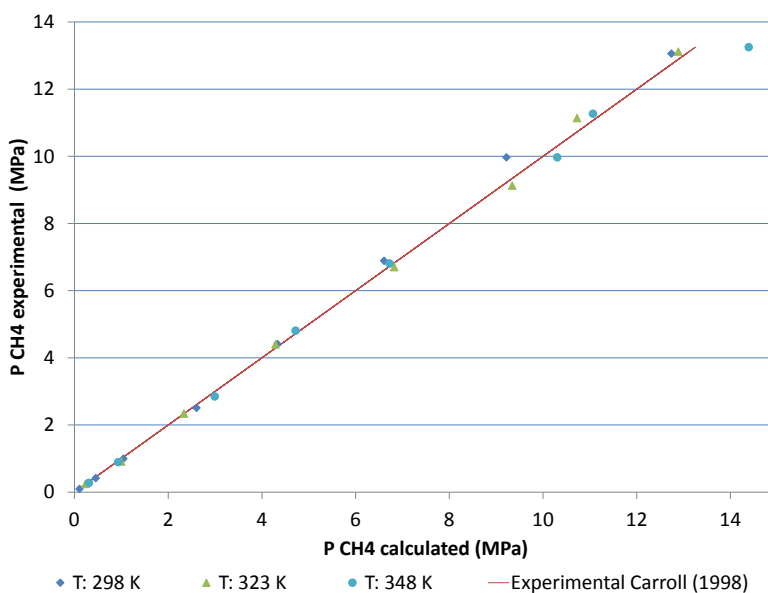


Figura 4.11: Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (73) del CH₄ en una solución acuosa de 3kmol/m³ de MEA

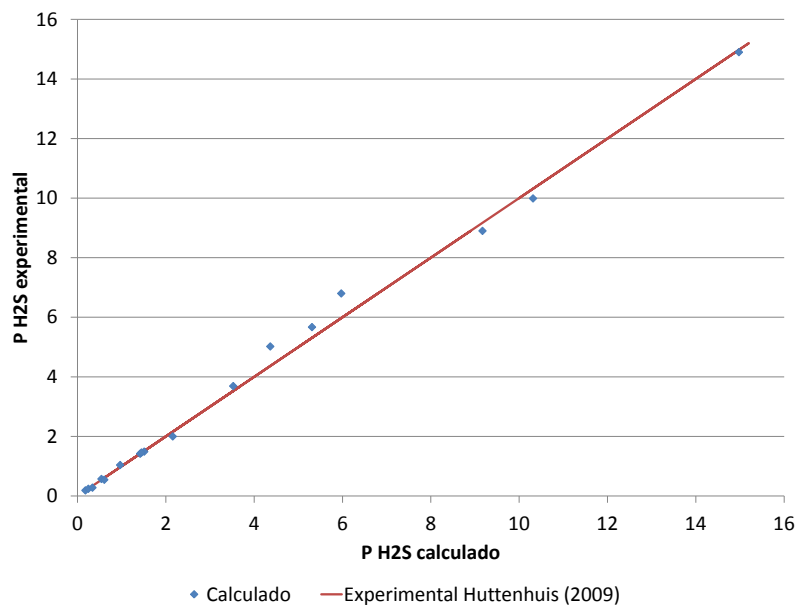


Figura 4.12: Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (91) del H₂S en el sistema CO₂-H₂S-H₂O-MDEA, a 298 K

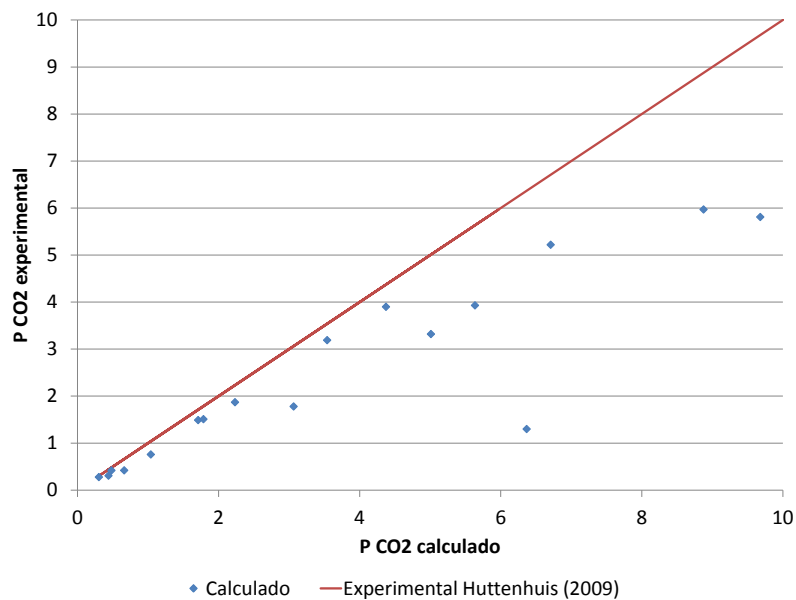


Figura 4.13: Comparación de las presiones parciales calculadas y experimentales (91) del CO₂ en el sistema CO₂-H₂S-H₂O-MDEA, a 298 K

Bibliografía

- [1] Lichtenthaler R.N. Gomes de Azevedo E. Prausnitz, J. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Second edition edition, 1986.
- [2] R.; de Azevedo E. G. Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 3rd ed., 2001.
- [3] Battino R. Cleve H. L. Young, C.L. *The solubility of gases in liquids*. pages xv–xxi.
- [4] Polglase M.F. Claussen, W.F. *Solubilities and structures in aqueous aliphatic hydrocarbon solutions*. *Journal of the American Chemical Society*, 74(19):4817–4819, 1952.
- [5] Malik S.K. Stoller L. Coffin R.L. Wetlaufer, D.B. *Nonpolar group participation in the denaturation of proteins by urea and guanidinium salts. model compound studies*. *Journal of the American Chemical Society*, 86(3):508–514, 1964.
- [6] Prausnitz J.M. Rigby, M. *Solubility of water in compressed nitrogen, argon, and methane*. *Journal of Physical Chemistry*, 72(1):330–334, 1968.
- [7] Hung J.H. Wen, W.-Y. *Thermodynamics of hydrocarbon gases in aqueous tetraalkylammonium salt solutions*. *Journal of Physical Chemistry*, 74(1):170–180, 1970.
- [8] Wilf J. Yaacobi M. Ben-Naim, A. *Hydrophobic interaction in light and heavy water*. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(1):95–102, 1973.
- [9] Yaacobi M. Ben-Naim, A. *Effects of solutes on the strength of hydrophobic interaction and its temperature dependence*. *Journal of Physical Chemistry*, 78(2):170–175, 1974.

- [10] Somasundaran P. Lin I.J. Moudgil, B.M. Automated constant pressure reactor for measuring solubilities of gases in aqueous solutions. *Review of Scientific Instruments*, 45(3):406–409, 1974.
- [11] Alcauskas J.B. Crozier T.E. Yamamoto, S. Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21(1):78–80, 1976.
- [12] Guinasso Jr. N.L. Wiesenburg, D.A. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(4):356–360, 1979.
- [13] Handa Y.P. Battino R. Wilhelm E. Rettich, T.R. Solubility of gases in liquids. 13. high-precision determination of henry's constants for methane and ethane in liquid water at 275 to 328 k. *Journal of Physical Chemistry*, 85(22):3230–3237, 1981.
- [14] Fernandez-Prini R. Japas M.L. Crovetto, R. Solubilities of inert gases and methane in h₂o and in d₂o in the temperature range of 300 to 600 k. *The Journal of Chemical Physics*, 76(2):1077–1086, 1982.
- [15] S.D. Cramer. Solubility of methane in brines from 0 to 300Å°c. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23(3):533–538, 1984.
- [16] Raj Bishnoi P. Lekvam, K. Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 131(1-2):297–309, 1997.
- [17] De Hemptinne J.-C. Moracchini G. Dhima, A. Solubility of light hydrocarbons and their mixtures in pure water under high pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 145(1):129–150, 1998.
- [18] Horstmann S. Fischer-K. Gmehling J. Kiepe, J. Experimental determination and prediction of gas solubility data for methane + water solutions containing different monovalent electrolytes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(21):5392–5398, 2003.
- [19] Chen G.-J. Han G.-H. Guo X.-Q. Guo T.-M. Wang, L.-K. Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. *Fluid Phase Equilibria*, 207(1-2):143–154, 2003.
- [20] Mohammadi A.H. Richon-D. Tohidi B. Chapoy, A. Gas solubility measurement and modeling for methane-water and methane-ethane-n-butane-water systems at low temperature conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 220(1):113–121, 2004.

- [21] Chapoy A. Richon-D. Tohidi B. Mohammadi, A.H. Experimental measurement and thermodynamic modeling of water content in methane and ethane systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(22):7148–7162, 2004.
- [22] Mohammadi A.H. Tohidi-B. Richon D. Chapoy, A. Estimation of water content for methane + water and methane + ethane + n-butane + water systems using a new sampling device. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(4):1157–1161, 2005.
- [23] Coquelet C. Richon-D. Chapoy, A. Erratum: Revised solubility data and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12 k and pressures up to 34.5 mpa. *Fluid Phase Equilibria*, 230(1-2):210–214, 2005.
- [24] Chapoy A. Tohidl-B. Richon D. Mohammadi, A.H. Gas solubility: A key to estimating the water content of natural gases. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(13):4825–4829, 2006.
- [25] Andrews J.C. Kendall, J. The solubilities of acids in aqueous solutions of other acids. *Journal of the American Chemical Society*, 43(7):1545–1560, 1921.
- [26] Carmichael L.T. Sage-B.H. Selleck, F.T. Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system. *Ind. Eng. Chem.*, 44(9):2219–2226, 1952.
- [27] H.A. Pohl. Thermodynamics of the hydrogen sulfide-water system relevant to the dual temperature process for the production of heavy water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 6(4):515–521, 1961.
- [28] Glew D.N. Clarke, E.C.W. Aqueous nonelectrolyte solutions. part viii. deuterium and hydrogen sulfides solubilities in deuterium oxide and water. *Can. J. Chem.*, 49(5):691–698, 1971.
- [29] Rumpf B. Smirnova-N.A. Maurer G. Kuranov, G. Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of n-methyldiethanolamine in the temperature range 313–413 k at pressures up to 5 mpa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(6):1959–1966, 1996.
- [30] Kamps A.P.-S.-Rumpf B. Maurer-G. Xia, J. Solubility of hydrogen sulfide in aqueous solutions of the single salts sodium sulfate, ammonium sulfate, sodium chloride, and ammonium chloride at temperatures from 313 to 393 k and total pressures up to 10 mpa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(4):1064–1073, 2000.

- [31] Mohammadi A.H.-Tohidi-B. Valtz A.-Richon D. Chapoy, A. Experimental measurement and phase behavior modeling of hydrogen sulfide-water binary system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(26):10021, 2005.
- [32] Coxam J.-Y.-Majer V. Koschel, D. Enthalpy and solubility data of h₂s in water at conditions of interest for geological sequestration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(4):1421–1430, 2007.
- [33] Gaddy V.L. Wiebe, R. The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75 and 100°c, at pressures to 700 atmospheres. *Journal of the American Chemical Society*, 61(2):315–318, 1939.
- [34] Gaddy V.L. Wiebe, R. The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40°c and at pressures to 500 atmospheres. critical phenomena. *Journal of the American Chemical Society*, 62(4):815–817, 1940.
- [35] Gaddy V.L. Wiebe, R. Vapor phase composition of carbon dioxide-water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atmospheres. *Journal of the American Chemical Society*, 63(2):475–477, 1941. cited By (since 1996) 78.
- [36] Kobe K.A. Markham, A.E. The solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in aqueous salt solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 63(2):449–454, 1941.
- [37] Davis Jr.-R. Harned, H.S. The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°c. *Journal of the American Chemical Society*, 65(10):2030–2037, 1943.
- [38] Savage R.L. Prutton, C.F. The solubility of carbon dioxide in calcium chloride-water solutions at 75, 100, 120°c and high pressures. *Journal of the American Chemical Society*, 67(9):1550–1554, 1945.
- [39] Golding R.M. Ellis, A.J. The solubility of carbon dioxide above 100°c in water and in sodium chloride solutions. *Am. J. Sci*, 261:47–60, 1963.
- [40] King Jr.-A.D. Coan, C.R. Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase. *Journal of the American Chemical Society*, 93(8):1857–1862, 1971.
- [41] Malesinska B. Zawisza, A. Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 mpa and at temperatures up to 473 k. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 26(4):388–391, 1981.

- [42] J. Chrastil. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *Journal of Physical Chemistry*, 86(15):3016–3021, 1982.
- [43] Kalogerakis N.-Mehrotra-A.K. Nighswander, J.A. Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt% nacl solution at pressures up to 10 mpa and temperatures from 80 to 200°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 34(3):355–360, 1989.
- [44] Sieder G.-Maurer-G. Bamberger, A. High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 k. *Journal of Supercritical Fluids*, 17(2):97–110, 2000.
- [45] G.K. Anderson. Solubility of carbon dioxide in water under incipient clathrate formation conditions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(2):219–222, 2002.
- [46] Horstmann S.-Fischer-K. Gmehling J. Kiepe, J. Experimental determination and prediction of gas solubility data for CO₂ + H₂O mixtures containing nacl or kcl at temperatures between 313 and 393 k and pressures up to 10 mpa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(17):4393–4398, 2002.
- [47] Takemura F.-Nishio-M. Hihara E.-Akai M. Bando, S. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of nacl at (30 to 60)°C and (10 to 20) mpa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48(3):576–579, 2003.
- [48] Chapoy A.-Coquelet-C. Paricaud P.-Richon D. Valtz, A. Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 k. *Fluid Phase Equilibria*, 226(1-2):333–344, 2004.
- [49] Mohammadi A.H.-Chareton-A. Tohidi B.-Richon D. Chapoy, A. Measurement and modeling of gas solubility and literature review of the properties for the carbon dioxide-water system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(7):1794–1802, 2004.
- [50] Coxam J.-Y.-Rodier L. Majer-V. Koschel, D. Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and nacl(aq) at conditions of interest for geological sequestration. *Fluid Phase Equilibria*, 247(1-2):107–120, 2006.
- [51] Hou M.-Yang-G. Han B. Liu, Y. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of nacl, kcl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures. *Journal of Supercritical Fluids*, 56(2):125–129, 2011.
- [52] ProMax®. Bryan research and engineering, inc. *Copyright 2013 BRE Group, Ltd.*, 2013.

- [53] R.W. Hankinson and G.H. Thompson. Calculate liquid densities accurately. *HYDROCARBON PROCESS*, 58(9):277–283, 1979.
- [54] Rosenbauer R.J.-Duan-Z. Qin, J. Experimental measurements of vapor-liquid equilibria of the h₂o + co₂ + ch₄ ternary system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(6):1246–1249, 2008.
- [55] Modarress H.-Mohsen-Nia M. Rezaei, H. Extension of the new proposed association equation of state (aeos) to associating fluid mixtures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(6):808–816, 2010.
- [56] Ritter-T. J. Sweeney, C. W. and E. B. McGinley. A strategy for screening physical solvents. *Chem Eng*, 95(9):119–125, 1988.
- [57] Duncan-D. A. Zawacki, T. S. and R. A. Macriss. Process optimized for high pressure gas cleanup. *Hydro. Process.*, 59(4):143–149, 1981.
- [58] Schendel-Ronald L. Bucklin, Robert W. Comparison of fluor solvent and selexol processes. *Energy progress*, 4(3):137–142, 1984.
- [59] W. H. Stein. *Erdol-Erdgas-Zeitschrif*, 85(4):467–470, 1969.
- [60] G. Hochgesand. Rectisol and purisol. *Ind. Eng. Chem.*, 62(7):37–43, 1970.
- [61] Lyddon L. Burr, B. A comparison of physical solvents for acid gas removal. volume 1, pages 100–113, 2008.
- [62] Nielsen-R. B. Kohl, A. L. *Gas Purification*. 5th edition, 1997.
- [63] Prausnitz-J. M. y Sherwood-T. K. Reid, R. C. *The Properties of Gases and Liquids*. 3rd edition, 1977.
- [64] M.-J. Huron and J. Vidal. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 3(4):255–271, 1979.
- [65] Rumpf B.-Smirnova N.A. Maurer G. Kuranov, G. Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of n-methyldiethanolamine in the temperature range 313-413 k at pressures up to 5 mpa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(6):1959–1966, 1996.
- [66] Rochelle G.T.-Chen C.-C. Austgen, D.M. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. representation of h₂s and co₂ solubility in aqueous mdea and co₂ solubility in aqueous mixtures of mdea with mea or dea. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30(3):543–555, 1991.

- [67] Nilsen R.-Svendsen H.F.-Juliussen O. Mamun, S. Solubility of carbon dioxide in 30 mass % monoethanolamine and 50 mass % *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(2):630–634, 2005.
- [68] Li-M.-H. Shen, K.-P. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 37(1):96–100, 1992.
- [69] Otto F.D.-Mather-A.E. Lee, J.I. Equilibrium in hydrogen sulfide-monoethanolamine-water system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21(2):207–208, 1976.
- [70] Otto F.D.-Mather-A.E. Lee, J.I. Solubility of mixtures of carbon dioxide and hydrogen sulfide in 5.0n monoethanolamine solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20(2):161–163, 1975.
- [71] Garst-A.W. David Lawson, J. Gas sweetening data: Equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21(1):20–30, 1976.
- [72] Garst-A.W. David Lawson, J. Hydrocarbon gas solubility in sweetening solutions: Methane and ethane in aqueous monoethanolamine and diethanolamine. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21(1):30–32, 1976.
- [73] Jou F.-Y.-Mather-A.E. Otto-F.D. Carroll, J.J. The solubility of methane in aqueous solutions of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(5):945–951, 1998.
- [74] Otto F.D.-Mather-A.E. Martin, J.L. Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a diglycolamine solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23(2):163–164, 1978.
- [75] Otto F.D.-Mather-A.E. Lee, J.I. Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 17(4):465–468, 1972.
- [76] Melsen A. Kennard, M.L. Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at elevated temperatures and pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 29(3):309–312, 1984.
- [77] Otto F.D.-Mather-A.E. Lee, J.I. Solubility of hydrogen sulfide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 18(1):71–73, 1973.
- [78] Otto F.D.-Mather-A.E. Isaacs, E.E. Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in an aqueous diisopropanolamine solution. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 22(1):71–73, 1977.

- [79] Meisen A. Chakma, A. Solubility of CO_2 in aqueous methyldiethanolamine and n,n-bis(hydroxyethyl)piperazine solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26(12):2461–2466, 1987.
- [80] Yoo-K.-P.-Lee J.S.-Nam S.C. Son-J.E. Min B.-M. Rho, S.-W. Solubility of CO_2 in aqueous methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42(6):1161–1164, 1997.
- [81] Rumpf B.-Lichtenthaler-R.N. Silkenbumer, D. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and n-methyldiethanolamine and their mixtures in the temperature range from 313 to 353 K and pressures up to 2.7 MPa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(8):3133–3141, 1998.
- [82] Zhang-C.-F.-Qin S.-J. Gao W.-H. Liu H.-B. Xu, G.-W. Gas-liquid equilibrium in a CO_2 - MDEA - H_2O system and the effect of piperazine on it. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(4):1473–1477, 1998.
- [83] Sandall O.C. Park, M.K. Solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in 50 mass % methyldiethanolamine. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46(1):166–168, 2001.
- [84] Kamps A. P.-S.-Maurer G. Ermatchkov, V. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of n-methyldiethanolamine in the low gas loading region. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(17):6081–6091, 2006.
- [85] Owren G.A. Fredheim-A.O.-Tangvik K. Addicks, J. Solubility of carbon dioxide and methane in aqueous methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(4):855–860, 2002.
- [86] Mather A.E.-Otto-F.D. Jou, F.-Y. Solubility of H_2S and CO_2 in aqueous methyldiethanolamine solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21(4):539–544, 1982.
- [87] Carroll John J.-Mather Alan E. Otto Frederick D. Jou, Fang-Yuan. Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in a 35 wt% aqueous solution of methyldiethanolamine. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71(2):264–268, 1993.
- [88] Li Y.-G. Cadours-R. Bouallou C. Richon D. Lemoine, B. Partial vapor pressure of CO_2 and H_2S over aqueous methyldiethanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 172(2):261–277, 2000.
- [89] A. Jodecke-M. Kuranov G. Smirnova N.A. Maurer G. Perez-Salado Kamps, Balaban. Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of n-methyldiethanolamine

- at temperatures from 313 to 393 k and pressures up to 7.6 mpa: New experimental data and model extension. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(2):696–706, 2001.
- [90] Agrawal N.J. Hogendoorn J.A.-Versteeg G.F. Huttenhuis, P.J.G. Gas solubility of h₂s and co₂ in aqueous solutions of n-methyldiethanolamine. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 55(1-2):122–134, 2007.
- [91] Agrawal N.J. Versteeg G.F. Huttenhuis, P.J.G. Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous n-methyldiethanolamine solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(8):4051–4059, 2009.
- [92] Carroll J.J. Mather-A.E. Otto F.D. Jou, F.-Y. Solubility of methane and ethane in aqueous solutions of methyldiethanolamine. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43(5):781–784, 1998.
- [93] Meisen A. Dawodu, O.F. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of alkanolamines. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(3):548–552, 1994.
- [94] Horstmann S. Fischer-K. Provost E. Forst W. Gmehling J. Sidi-Boumedine, R. Experimental determination of carbon dioxide solubility data in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 218(1):85–94, 2004.
- [95] Aroua M.K. Ali, B.S. Effect of piperazine on co₂ loading in aqueous solutions of mdea at low pressure. *International Journal of Thermophysics*, 25(6):1863–1870, 2004.
- [96] Abdi M.A. Najibi S.H.-Vahidi M. Matin N.S. Jenab, M.H. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of n-methyldiethanolamine + piperazine + sulfolane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(2):583–586, 2005.
- [97] Kim J.J. Pitzer, K.S. Thermodynamics of electrolytes. iv. activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 96(18):5701–5707, 1974.

Análisis de los Procesos de Valoración de biogás

En el Capítulo 3 se seleccionó a los procesos de absorción físicos y químicos como una opción simple, económica y factible de aplicar en la valoración del biogás. Los procesos de valoración tienen como objetivo principal mejorar la calidad del gas al remover el CO_2 , que es la impureza que se encuentra en mayor cantidad. La remoción del H_2S puede ocurrir en paralelo o bien ser eliminado en una etapa anterior, dependiendo del proceso.

En las secciones siguiente se analizarán tres tipos diferentes de solventes que se han utilizado por muchos años en la purificación del gas natural (agua, solventes orgánicos y solventes químicos). La diferencia principal radica en que tanto el agua como los solventes orgánicos disuelven físicamente al CO_2 y H_2S que luego son arrastrados reduciendo la presión, sin la aplicación de calor. Por el contrario, los solventes químicos reaccionan con el CO_2 y el H_2S por lo que necesitan ser regenerados utilizando calor.

A continuación se explicará el proceso definido para cada solvente, se seleccionará el solvente orgánico y químico más adecuado para la valoración de biogás y se analizarán las variables de operación más significativas. Finalmente, se comparan los procesos en términos de la eficiencia en la captura de CO_2 , de las pérdidas de CH_4 y del consumo de energía y tarea de enfriamiento.

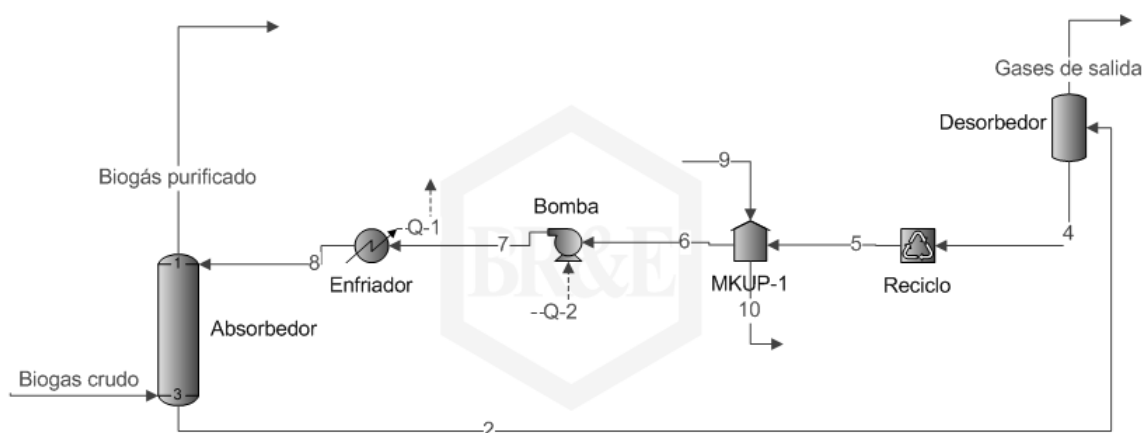


Figura 5.1: Esquema de la planta piloto simulada

5.1 Solvente Agua

5.1.1 Selección del modelo termodinámico utilizado en la simulación

El sistema de absorción que se muestra en la Figura 5.1 intenta simular una planta piloto que se obtuvo de la literatura (1, 2). En esta simulación se respetó la composición del biogás de ingreso y la temperatura, presión y caudal de agua utilizado en la planta piloto. Para describir adecuadamente este proceso, se compararon tres modelos de equilibrio diferentes. En esta aproximación, se utiliza un modelo de actividad para la fase acuosa condensada y una ecuación de estado para la fase vapor.

En todas las aproximaciones seleccionadas se utilizó la ecuación de estado de Peng-Robinson para describir la fase vapor y solo fueron cambiando los modelos para predecir la fase líquida. En la primer aproximación elegida, se utilizó también la ecuación de Peng Robinson para aproximar la fugacidad de la fase líquida. La segunda aproximación utiliza el modelo de Wilson para calcular el coeficiente de actividad del agua. Y por último, se utilizó la ecuación electrolítica ELR (Extended Long Range) para calcular el coeficiente de actividad en la fase líquida y predecir el equilibrio de fases multicomponente. Todos estos modelos ya fueron explicados en detalle en el Capítulo 4.

En la Tabla 5.1 se muestran los valores de la composición del biogás purificado obtenidos de la literatura (1, 2) y los valores simulados con los tres modelos. También se muestra la desviación estándar media (AAD %) para poder determinar cuál de los tres modelos presenta la menor desviación de los datos experimentales. El modelo de Wilson-PR fue el que obtuvo la menor desviación tanto para los valores de pérdida de CH_4 como de reducción de CO_2 . Si bien el modelo que utiliza PR obtuvo los menores valores de desviación en la reducción de CO_2 , los valores de desviación en las pérdidas de CH_4 fueron muy elevados como para considerarlo una buena opción. Además, a partir de estas simulaciones

se pudo concluir que el diseño de la columna de absorción da 3 platos teóricos.

Tabla 5.1: Comparación de los modelos termodinámicos con datos experimentales obtenidos de la literatura (2)

Composición biogás de ingreso				Condiciones del proceso			Experimental		Modelo: PR	
CH4 (%)	CO2 (%)	N2 (%)	H2S (%)	Caudal (m3/h)	T (°C)	P (bar)	Perdida CH4 (%)	Reducción CO2 (%)	Perdida CH4 (%)	Reducción CO2 (%)
54,7	40,2	4,5	0,01497	11	10	20	9,90	85,80	8,146	88,003
54,2	40,7	5,2	0,00999	11	10	23	13,10	87,00	9,548	90,842
53,2	40,9	5,7	0,01081	11	10	25	12,40	88,90	10,506	92,238
56,3	40,6	2,5	0,01663	11	20	20	7,00	80,00	6,780	82,422
55,1	41,2	3,1	0,01185	11	20	23	10,30	85,50	7,981	86,791
54,2	41,2	4,7	0,01155	11	20	25	10,00	87,30	8,759	88,713
55,5	40,9	3,2	0,01002	5,5	20	20	3,80	53,10	3,061	51,337
							AAD (%)		16,80	-1,94
Composición biogás de ingreso				Condiciones del proceso			Modelo: Wilson-PR		Modelo: ELR-PR	
CH4 (%)	CO2 (%)	N2 (%)	H2S (%)	Caudal (m3/h)	T (°C)	P (bar)	Perdida CH4 (%)	Reducción CO2 (%)	Perdida CH4 (%)	Reducción CO2 (%)
54,7	40,2	4,5	0,01497	11	10	20	9,905	91,854	9,797	91,957
54,2	40,7	5,2	0,00999	11	10	23	11,535	93,620	11,407	93,696
53,2	40,9	5,7	0,01081	11	10	25	12,636	94,500	12,496	94,565
56,3	40,6	2,5	0,01663	11	20	20	7,399	87,289	7,356	87,706
55,1	41,2	3,1	0,01185	11	20	23	8,692	90,443	8,636	90,755
54,2	41,2	4,7	0,01155	11	20	25	9,509	91,755	9,450	92,024
55,5	40,9	3,2	0,01002	5,5	20	20	3,196	58,289	3,175	59,665
							AAD (%)		5,82	-7,25
									6,60	-7,83

Nuevamente se corroboró que el modelo termodinámico Wilson-PR ajusta bien los valores experimentales disponibles en la literatura, al igual que en el modelado de los valores de equilibrio gas-líquido que se analizó en el Capítulo 4.

5.1.2 Descripción del proceso con agua

La purificación de gas natural utilizando agua presurizada como absorbente es un método que ha sido ampliamente investigado y actualmente es muy utilizado en escalas industriales. Incluso la utilización del mismo para purificar biogás también ha sido investigado por diversos autores (3, 4, 5, 6, 7, 8, 2, 1, 9).

La principal ventaja de la utilización de agua como absorbente es su fácil disponibilidad a muy bajo costo. Además es una tecnología simple y versátil que puede remover simultáneamente CO₂ y H₂S a bajo costo. La remoción de CO₂ y H₂S en el agua ocurre porque ambos compuestos son más solubles que el CH₄ y la ventaja de este proceso es que ambos compuestos se disuelven en el agua sin que se

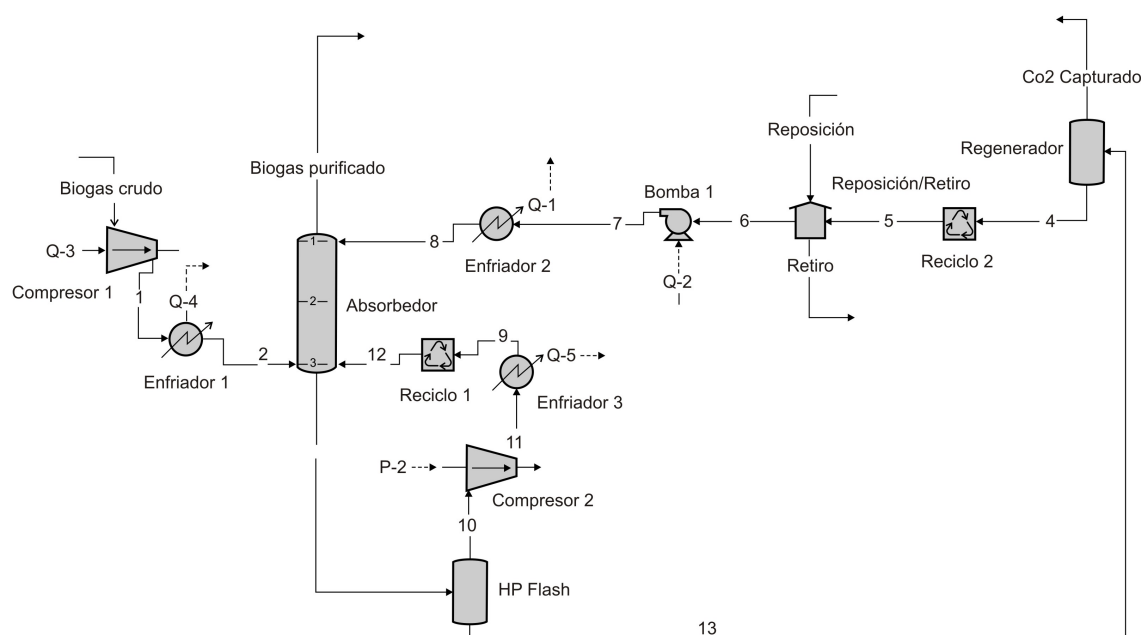


Figura 5.2: Esquema del sistema convencional de absorción-desorción utilizando agua como solvente

produzca ninguna reacción química, por lo que la regeneración del solvente se torna más simple.

En el proceso de absorción-desorción el biogás crudo ingresa comprimido en el fondo del absorbedor mientras que el agua, también comprimida, ingresa por la parte superior generando un flujo gas-líquido en contra corriente. La columna puede estar equipada con algún tipo de relleno o simplemente con platos que aumenten la superficie de contacto entre el líquido y el gas. Los gases son absorbidos por el agua y el biogás purificado sale por la parte superior del absorbedor.

El metano es parcialmente soluble en agua por lo que parte del mismo también es absorbido. Para minimizar las pérdidas de metano, el agua que sale del absorbedor es despresurizada en un tanque flash a alta presión de manera tal que una fracción de la corriente retorne al fondo del absorbedor para recuperar así parte del metano. El agua que sale del tanque flash a alta presión es alimentada a un segundo tanque flash donde se trabaja con presiones inferiores a la atmosférica, de manera tal de lograr que la misma retorne lo más limpia posible al absorbedor. Un esquema del proceso se muestra en la Figura 5.2.

El ácido sulfhídrico tiene una solubilidad mayor a la del dióxido de carbono por lo que no puede ser removido en su totalidad en la columna de desorción. La presencia de este compuesto en la corriente de recirculación puede generar problema de corrosión en el equipo, por lo tanto, es recomendable eliminarlo antes de que el biogás ingrese al absorbedor. De todas formas en las secciones siguientes se analizará este compuesto en la simulación a los fines de observar su comportamiento en el proceso.

5.1.3 Análisis de los principales parámetros de operación

Los parámetros de operación que influyen en el proceso de absorción-desorción para la valoración de biogás deben ser analizados para determinar su importancia y el rango de operación en el que es conveniente trabajar. Para ello se simuló en ProMax la unidad descrita en la Figura 5.2. Para realizar la simulación fue necesario definir, en primer lugar, las condiciones de la corriente de ingreso del biogás. La composición se aproximó en: 58,4% CH₄, 37,3% CO₂, 1% N₂, 0,1% H₂S, 3,2% H₂O a presión atmosférica y temperatura ambiente y se estableció un caudal de biogás de 250 m³/h. La composición se aproxima a los valores promedios que presenta el biogás generado en un biodigestor, es decir, no se considera el caso de los rellenos sanitarios cuya composición es más compleja. El caudal considerando es similar al generado con la fracción orgánica de una ciudad con las características de Santa Fe.

Se decidió simular el proceso para distintos valores de los parámetros, pero manteniendo constante la composición inicial del biogás. Las condiciones de operación iniciales en las que se simuló este proceso fueron:

- Caudal (m³/h): 50
- Presión, bar : 25
- Temperatura (°C): 20

Y los rangos de variación de cada parámetro fueron:

- Caudal (m³/h): 15 - 75
- Presión, bar: 6 - 40
- Temperatura (°C): 5 - 40

Las condiciones de operación se definieron teniendo en cuenta la información disponible en la literatura de los procesos de purificación del gas natural y del biogás (10, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 2, 1, 9). En las referencias consultadas se trabaja dentro de estos límites ya que fuera de ellos el proceso se torna poco eficiente o técnicamente inoperable (por ejemplo, al trabajar con una temperatura del agua de recirculación muy cercana a cero).

Las respuestas analizadas fueron la eficiencia en la recuperación de metano, la captura de CO₂ y el requerimiento de energía eléctrica y tarea de enfriamiento. El requerimiento de energía eléctrica está relacionado a la potencia necesaria para el funcionamiento de las bombas y compresores usados en el proceso, con una eficiencia del 90%. Mientras que la tarea de enfriamiento se refiere al trabajo necesario para el funcionamiento de los enfriadores.

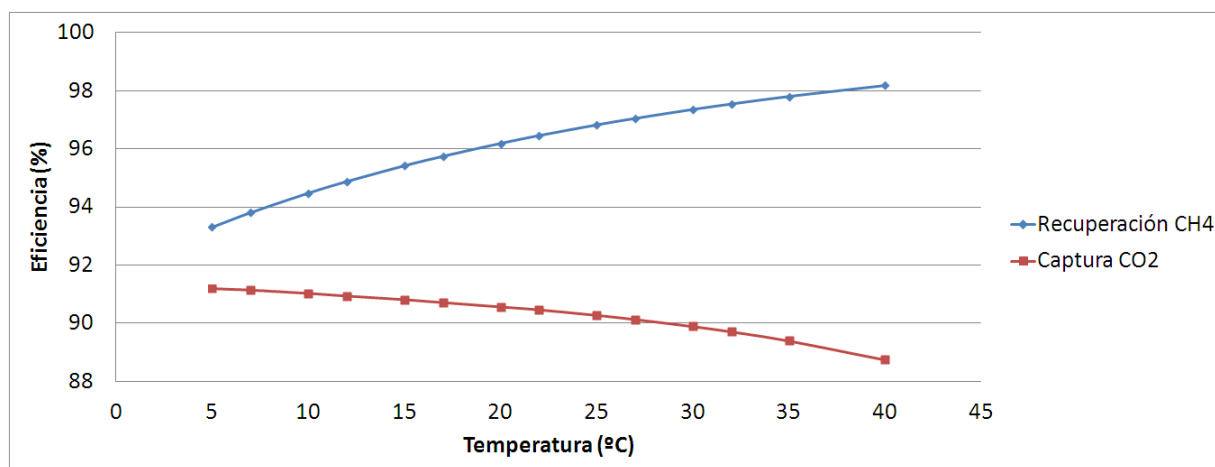


Figura 5.3: Eficiencia en la recuperación de CH_4 y en la captura de CO_2 utilizando agua como solvente, a diferentes temperaturas (manteniendo la presión y el caudal constantes)

A continuación se muestran los gráficos donde se observa como varían la eficiencia en la recuperación de CH_4 y en la captura de CO_2 con las variaciones de la temperatura absorción (Figura 5.3), de la presión de absorción (Figura 5.4) y del caudal de recirculación (Figura 5.5).

Estos gráficos muestran que a medida que aumenta la temperatura de absorción aumenta la cantidad de metano recuperado pero disminuye la cantidad de CO_2 capturado. Lo cual es evidente dado que la solubilidad de los gases aumenta con la reducción de la temperatura. Y lo contrario se observa cuando aumenta el caudal de agua que circula por el equipo. Ya que a mayor caudal mayor será la relación líquido/gas por lo que el arrastre de CO_2 aumentará, pero también serán mayores las pérdidas de metano. Por otro lado, se observa que un aumento en la presión de absorción mejora marcadamente la eficiencia en la captura de CO_2 mientras que la recuperación de metano permanece prácticamente constante. Es importante destacar que en los casos analizados los niveles de captura de CO_2 son siempre inferiores al 91%, por lo tanto, si es necesario alcanzar una elevada pureza del gas, será necesario redefinir una nueva combinación entre los parámetros.

En cuanto al requerimiento energético del proceso, en la Figura 5.6 se observa que a medida que aumenta la temperatura de absorción, aumenta también la energía eléctrica, pero disminuye la tarea de enfriamiento necesaria. En las Figuras 5.7 y 5.8 observamos que un aumento de la presión de absorción y en el caudal, respectivamente, aumenta marcadamente el requerimiento de energía eléctrica y tarea de enfriamiento.

En general lo que se observa es que cuando se favorecen las condiciones para la captura de CO_2 , se desfavorecen las condiciones para la recuperación de metano y aumenta el consumo de energía eléctrica y la tarea de enfriamiento.

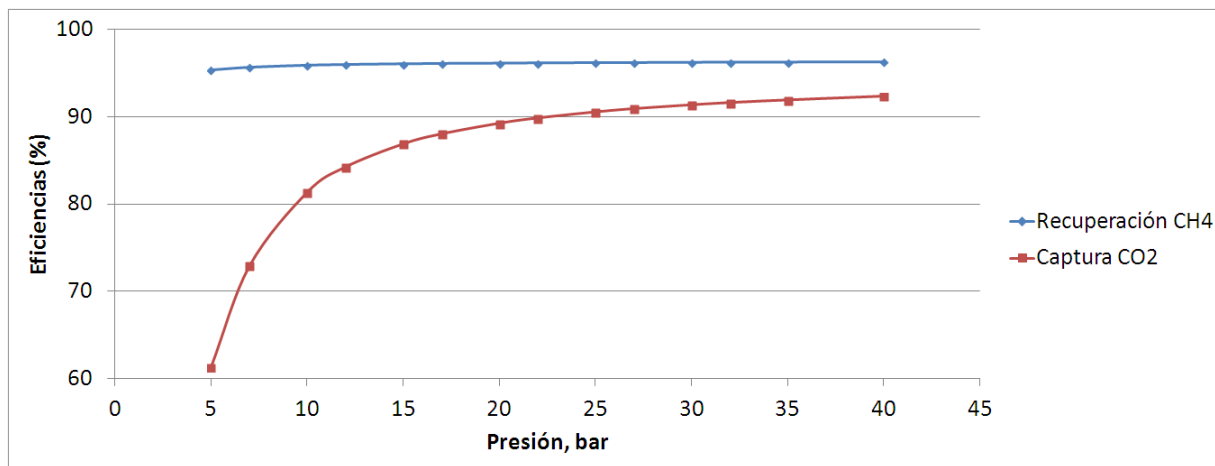


Figura 5.4: Eficiencia en la recuperación de CH₄ y en la captura de CO₂ utilizando agua como solvente, a diferentes presiones (manteniendo la temperatura y el caudal constantes)

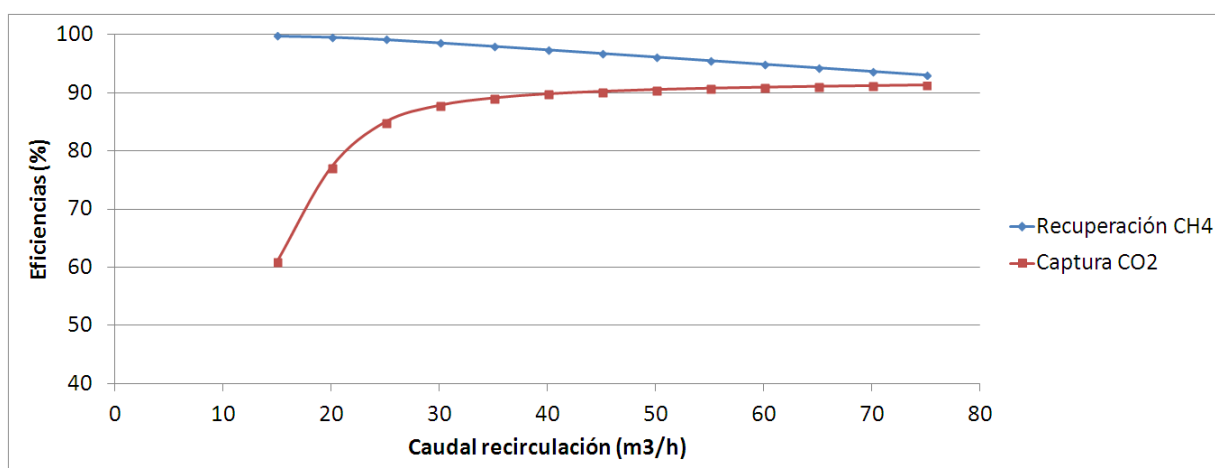


Figura 5.5: Eficiencia en la recuperación de CH₄ y en la captura de CO₂ utilizando agua como solvente, a diferentes caudales (manteniendo la temperatura y la presión constantes)

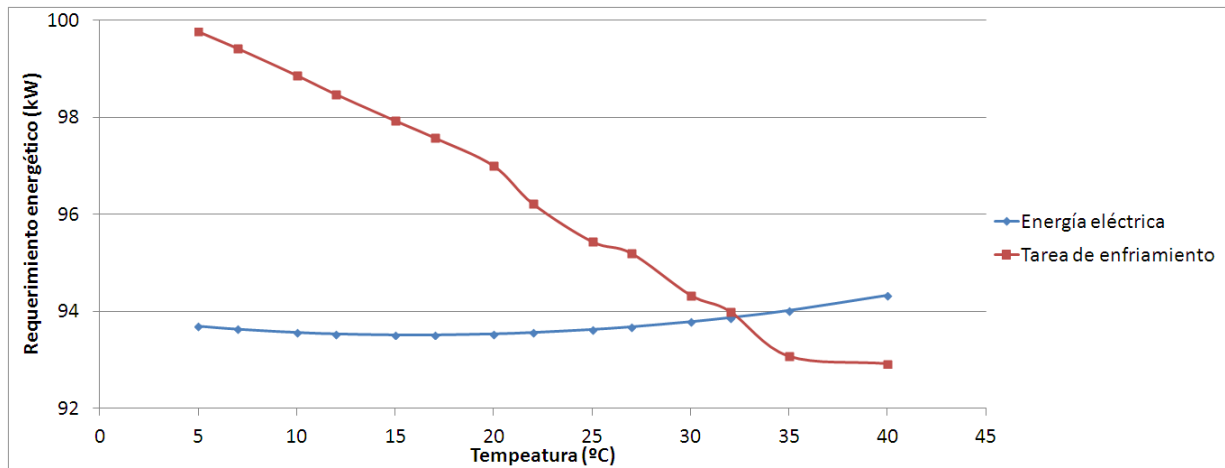


Figura 5.6: Requerimiento de energía eléctrica y tarea de enfriamiento utilizando agua como solvente, a diferentes temperaturas (manteniendo la presión y el caudal constantes)

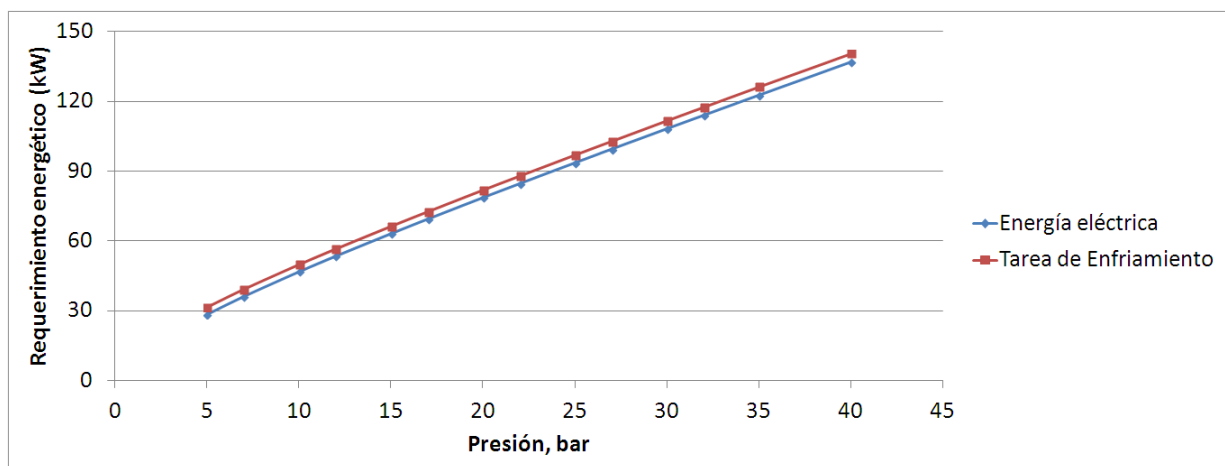


Figura 5.7: Requerimiento de energía eléctrica y tarea de enfriamiento utilizando agua como solvente, a diferentes presiones (manteniendo la temperatura y el caudal constantes)

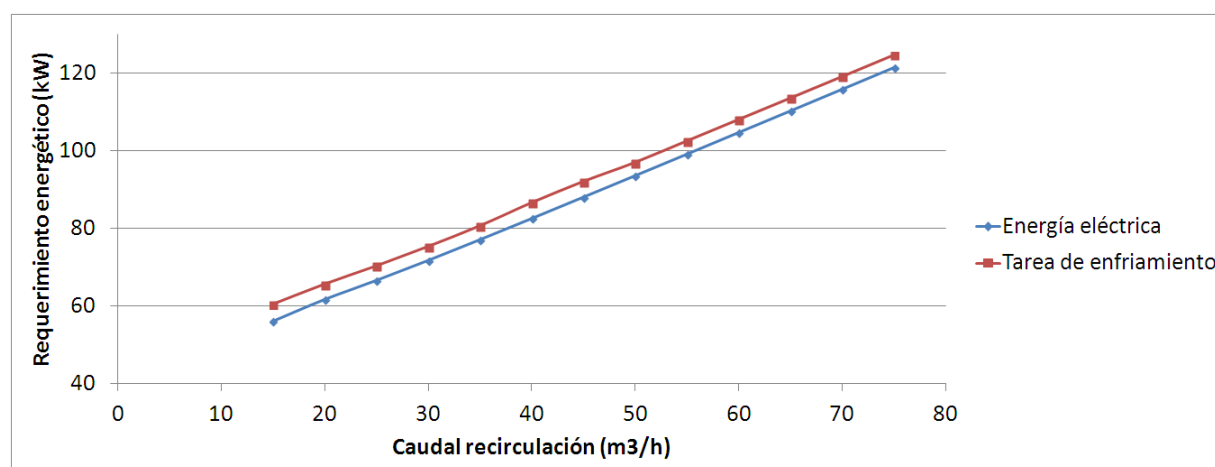


Figura 5.8: Requerimiento de energía eléctrica y tarea de enfriamiento utilizando agua como solvente, a diferentes caudales (manteniendo la temperatura y la presión constantes)

5.1.4 Análisis de la simulación

El método de variar un parámetro a la vez puede resultar útil para conocer, de manera general, como influyen éstos en la respuesta que se está estudiando. Pero a veces, este método puede ser ineficiente y brindarnos información errónea ya que no tiene en cuenta las interacciones que se pueden producir entre los parámetros. Para conocer como influye cada uno de los factores y sus interacciones se realizó un análisis de simulaciones, el cual se detalla en el Apéndice A. En ese Apéndice se evalúan los procesos de valoración de biogás mediante la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM de su sigla en inglés). Esta metodología es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que se utilizan para el modelado y análisis en problemas donde una respuesta de interés es influenciada por diversas variables y el objetivo es optimizar esa respuesta (11). Se utilizó el software Design Expert (12) para aplicar la metodología de superficie de respuesta.

Las respuestas analizadas fueron las mismas que para el caso de un factor a la vez, es decir, Energía eléctrica (W), Tarea de enfriamiento (W), CH₄ recuperado (%) y CO₂ capturado (%). Los parámetros de operación también fueron los mismos (temperatura, presión y caudal de reciclo), aunque se adicionó la variación en la concentración inicial de CO₂, para observar como influye la calidad del biogás crudo en las respuestas consideradas.

Los resultados del análisis mostraron que tanto el caudal como la presión son los principales factores que afectan el requerimiento de energía eléctrica y la tarea de enfriamiento en el proceso de valoración con agua. Y además se observa una importante interacción entre estas variables, observándose que cuando el caudal es alto, ocurre un notable aumento de ambas respuestas cuando la presión aumenta. Lo cual no es tan marcado cuando el caudal es bajo.

Además se observa que el caudal es el factor que más afecta la respuesta CH₄ Recuperado. Y también se aprecia una importante interacción entre ese factor y la temperatura. La interacción muestra que cuando la temperatura es alta, un aumento del caudal no influye significativamente en la cantidad de CH₄ Recuperado. Pero cuando la temperatura es baja (lo cual favorece la solubilidad del metano en el agua) un aumento del caudal reduce la recuperación de CH₄.

En el caso de la respuesta CO₂ capturado no se observaron interacciones significativas entre los factores analizados. Pero si se mostró que el caudal de reciclo y la presión son los que más afectan la respuesta CO₂ capturado. Mostrando que un aumento de la presión y del caudal, mejora la captura de CO₂.

La optimización numérica proporcionada por Design Expert fue aplicada al conjunto de datos de la RSM para obtener el mejor nivel de los factores que maximice la función de deseabilidad. La función de deseabilidad está conformada por las cuatro respuestas estudiadas y debe cumplir las siguientes condiciones:

- Minimizar R1 (Requerimiento de Energía Eléctrica)
- Minimizar R2 (Requerimiento de Tarea de Enfriamiento)
- Maximizar R3 (Eficiencia de CH₄ Recuperado)
- Maximizar R4 (Eficiencia de CO₂ Capturado)

Como restricciones se fijó el límite inferior aceptable de Recuperación de CH₄ en 90% y de Captura de CO₂ en 95%. Además, se fijó la concentración de CO₂ en su punto medio (40%) para poder evaluar las respuestas en una concentración conocida de biogás. Todas las respuestas fueron optimizadas con el mismo nivel de importancia (nivel 3). Los valores de los factores obtenidos de la optimización se resumen en la Tabla 5.2, donde se muestra además las respuestas obtenidas al simular el proceso en ProMax.

Un aspecto interesante del análisis RSM fue notar los cambios en la región óptima cuando los parámetros varían dentro de los rangos seleccionados (ver Apéndice A). Este análisis mostró, por ejemplo, que solo es posible cumplir con las condiciones propuestas inicialmente cuando la presión es superior a los 15 bar y el caudal es mayor a los 35 m³/h. Y se pudo observar que cuando la temperatura es baja la zona óptima que cumple ambas restricciones (concentración de metano > 90% y captura de CO₂ > 95%) es más amplia que cuando la temperatura es elevada (la cual se ve limitada por la restricción Captura de CO₂ > 95%). Por lo tanto, este tipo de estudios es muy útil para definir los parámetros de operación óptimos según las condiciones impuestas inicialmente en el análisis y según las condiciones de purificación del gas que se deseen alcanzar.

Tabla 5.2: Resultados obtenidos de la optimización del proceso de valoración con agua

Variables optimizadas	
Presion, bar	26,97
Caudal, m3/h	38,76
Temperatura, °C	12,04
Concentración CO ₂ , %	40
Respuesta simulada en ProMax	
Energia electrica, W	86081,47
Tarea de enfriamiento, W	90758,23
CH ₄ Recuperado, %	96,46
CO ₂ Capturado, %	95,90

5.2 Solvente físico: DEPG

5.2.1 Consideraciones generales de los diferentes solventes físicos

Existen varios criterios que deben tenerse en cuenta a la hora de seleccionar un solvente físico que además de eficiente resulte económico. En primer lugar, los gases ácidos deben ser más solubles en los solventes físicos que en el agua y, por otra parte, los hidrocarburos deben ser poco solubles en ellos. Además deben ser no corrosivos para los metales comunes, no reactivos con todos los componentes presentes en el gas y tener baja presión de vapor a temperatura ambiente. Por último, deben estar comercialmente disponibles a bajo costo.

Los principales solventes físicos utilizados en la actualidad para la remoción de gases ácidos son: Dimetil eter de polietilenglycol (DEPG), N-Metil-2-Pyrrolidone (NMP), Propilen Carbonato (PC) y Metanol, tal como se mencionó en el Capítulo 4. Es importante hacer una clasificación de los solventes físicos utilizados en la actualidad para poder determinar cual de ellos es la mejor opción para la valoración de biogás. A continuación se realizará una breve descripción de estos solventes físicos a partir de información disponible en la literatura (13) (10) (14).

Dimetil eter de polietilenglycol (DEPG)

Los solventes conteniendo dimetil eter de polietilenglycol son manufacturados por varias compañías incluidas Coastal Chemical Company (Coastal AGR), Dow (Selexol) y UOP (Selexol). El proceso Selexol fue desarrollado para varias aplicaciones. Estas aplicaciones incluyen la eliminación de CO₂ en plantas de amoníaco, la remoción de CO₂ y de H₂S en plantas de gas natural e incluso se utilizó en la valoración de biogás proveniente de rellenos sanitarios.

Las soluciones utilizadas en el proceso Selexol consisten de una mezcla homogénea de dimetil eter de polietilenglycol [$CH_3O(C_2H_4O)_nCH_3$] donde n oscila entre 2 y 9. Este tipo de soluciones han

demostrado ser químicamente estables además de no tóxicas y biodegradables. Cuenta con una baja presión de vapor y tiene una alta capacidad para remover impurezas tales como CO_2 , H_2S , COS , mercaptanos, entre otros.

Tal como se observó en el análisis de solubilidad del Capítulo 4, el H_2S es mucho más soluble en DEPG que el CO_2 , llegando a ser en algunos casos hasta 8 veces mayor. Por este motivo, el DEPG puede ser usado en algunos casos para la remoción selectiva de H_2S en corrientes de gases que también contengan CO_2 . La remoción selectiva del H_2S que incluya también una remoción profunda de CO_2 consta de dos etapas con dos columnas de absorción y de remoción. En la primera columna ocurre la remoción selectiva de H_2S por medio de un solvente que luego es arrastrado con vapor, mientras que el CO_2 es absorbido en la segunda columna. El solvente utilizado en la segunda etapa puede ser arrastrado con aire o nitrógeno si se desea la remoción completa de CO_2 o bien se puede utilizar una serie de destiladores instantáneos si es necesario eliminar la mayor parte del CO_2 . Otras de las ventajas de este solvente es que deshidrata el gas a purificar ya que el agua es más soluble que cualquiera de los otros compuestos presentes en el gas.

Comparado con los otros solventes, el DEPG tiene una baja viscosidad que aumenta la velocidad de transferencia de masa y una alta eficiencia de platos teóricos, especialmente a bajas temperaturas. Esto puede llegar a ser una ventaja ya que a menores temperaturas mayor es la solubilidad de los gases ácidos y menor es el caudal de circulación. Por otra parte las soluciones con DEPG no necesitan un lavado con agua para recuperar el solvente debido a su baja presión de vapor.

N-Metil-2-Pyrrolidone (NMP)

El proceso que utiliza N-Metil-2-Pyrrolidone (NMP) fue desarrollado por la compañía Lurgi AG y se denomina comercialmente Purisol. Este solvente tiene una solubilidad excepcionalmente alta hacia el H_2S , llegando a ser 9 veces superior al CO_2 , por lo que se utiliza generalmente para la remoción selectiva de H_2S en presencia de CO_2 .

El NMP tiene una presión de vapor considerablemente alta si se lo compara con el DEPG y el PC y se recomienda un lavado con agua para la recuperación del solvente tanto del gas tratado como de los gases ácidos eliminados. Por lo tanto en este caso no es posible una deshidratación simultánea con este tipo de solventes.

Propileno Carbonato (PC)

El proceso que utiliza este solvente es denominado Fluor Solvent y la licencia pertenece a la compañía Daniel Fluor Inc. Este tipo de solventes es recomendado cuando el H_2S está presente en bajas concentraciones o bien no está presente en el gas a purificar. La ventaja del PC sobre los otros procesos

se debe a la baja solubilidad del gas que se quiere purificar (en este caso metano). Esta ventaja se evidencia tanto en la alta proporción de gas recuperado como en los bajos requerimiento de compresión del gas destilado proveniente del solvente rico, a presiones intermedias.

El PC tiene una limitada solubilidad en agua por lo que requiere un solvente diferente para controlar los hidratos. Además el PC reacciona irreversiblemente con el agua y con el CO_2 a temperaturas cercanas a lo 90°C por lo que resulta inapropiado para el control del agua.

Metanol

El proceso que utiliza metanol como solvente es comercialmente conocido como Rectisol, cuya licencia pertenece a Lurgi AG. De todos los solventes analizados, el metanol tiene una mayor presión de vapor en condiciones normales del proceso por lo que necesita una profunda refrigeración o bien, métodos especiales de recuperación para prevenir altas perdidas de solvente. Todo esto trae como consecuencia altos costos de operación de la planta.

Este tipo de procesos se utiliza principalmente en la purificación de gas de síntesis derivado de aceites pesados y de carbón y no se utiliza en la purificación de gas natural.

5.2.2 Selección del solvente físico

La selección de un proceso con solventes físicos depende de los objetivos del proceso y de las características del solvente, tales como: selectividad para el H_2S , facilidad en la manipulación del contenido de agua en el gas de alimentación, control del contenido de agua en el solvente circulante, costos del solvente, estabilidad térmica, entre otras. A partir de lo analizado anteriormente, se puede concluir que el DEPG, el NMP y el Metanol son mejores que el PC si se desea una remoción selectiva de H_2S . Además, el PC no es recomendado si el H_2S esta presente en concentraciones superiores a las trazas.

La flexibilidad en la manipulación del agua también es un aspecto importante a tener en cuenta. Como se mostró en el Capítulo 4, el NMP y el DEPG tiene una solubilidad infinita en agua y son térmicamente estables a la temperatura requerida para eliminar el agua a presión atmosférica. El PC, como se mencionó anteriormente, tiene una limitada solubilidad en agua por lo que necesita un solvente diferente para controlar el contenido de agua en el proceso. La consecuencia más importante del contenido de agua es el costo de bombeo del agua presente en el gas. Esta es una de las principales ventajas de los solventes físicos, que pueden ser usados para deshidratar simultáneamente el gas y alcanzar bajos niveles de H_2S y CO_2 en el gas tratado.

El NMP, al tener una presión de vapor mucho mayor que el DEPG y el PC, requiere un lavado con agua de los gases de salida del proceso para limitar la pérdida del solvente. Por esto, el NMP no puede ser utilizado en la deshidratación simultanea del gas. La ventaja de los procesos que utilizan DEPG y

PC es que no es necesaria la etapa de lavado con agua debido a su baja presión de vapor.

El mayor consumo de energía en los procesos con solventes físicos está en la compresión del gas de reciclo del flash intermedio, necesario para limitar las pérdidas de metano. La potencia de compresión se puede predecir a partir de la solubilidad del metano en los diferentes solventes. Cuanto mayor es la solubilidad del metano, mayor es la potencia del compresor de reciclo necesaria para lograr la misma cantidad de metano en el gas tratado. Si observamos los valores de solubilidad de metano en el Capítulo 4, se puede ver que el metano es más soluble en el PC y menos soluble en Metanol, mientras que en DEPG y en NMP el metano tiene una solubilidad similar y ligeramente superior al PC.

Lo más importante a la hora de definir el proceso deben ser los requerimientos de pureza del producto. En nuestro caso al querer purificar biogás, lo principal es eliminar todas las impurezas presentes en el mismo (H_2S y CO_2 en mayor parte) pero con el menor arrastre posible de metano. Al comparar los solventes analizados anteriormente, el DEPG parece ser la mejor opción para este tipo de procesos ya que permite la deshidratación simultánea del gas a tratar, permite la remoción tanto de H_2S como de CO_2 , tiene baja presión de vapor por lo que no es necesario un lavado con agua del gas de salida, el metano es poco soluble en él (ligeramente superior al PC) y además es el único solvente que ya fue utilizado con anterioridad para este tipo de procesos. En un trabajo publicado por Bucklin y Schendel (14) se mencionan, hasta el año 1984, tres plantas de valoración de biogás proveniente de rellenos sanitarios que utilizaban DEPG para remover las impurezas del mismo. Por otra parte Epps (15) describe una experiencia comercial con el proceso Selexol aplicado a un relleno sanitario. Este trabajo demuestra que el DEPG puede remover diversas clases de impurezas presentes en el biogás como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, mercaptanos, etc. y obtener un producto con una alta eficiencia energética.

5.2.3 Descripción del proceso con DEPG

Un esquema del proceso de absorción-desorción con DEPG se muestra en la Figura 5.9. Un proceso similar fue desarrollado por Epps (15, 10) para el tratamiento de biogás de un relleno sanitario. En este proceso el gas a tratar ingresa comprimido por la parte inferior del absorbedor, mientras que el solvente físico DEPG ingresa, también comprimido, por la parte superior de la columna generando un flujo en contra corriente gas-líquido. Para aumentar la superficie de contacto entre ambos fluidos, la torre es equipada con algún tipo de relleno o bien con una cierta cantidad de platos, acorde a las características del proceso. A partir de las simulaciones realizadas con datos de la literatura, se concluyó que el diseño da 3 platos teóricos.

Dado que el metano es ligeramente soluble en el DEPG, parte del mismo es removido con el líquido. Por lo tanto, para minimizar las pérdidas de metano, la solución que sale de la columna de absorción

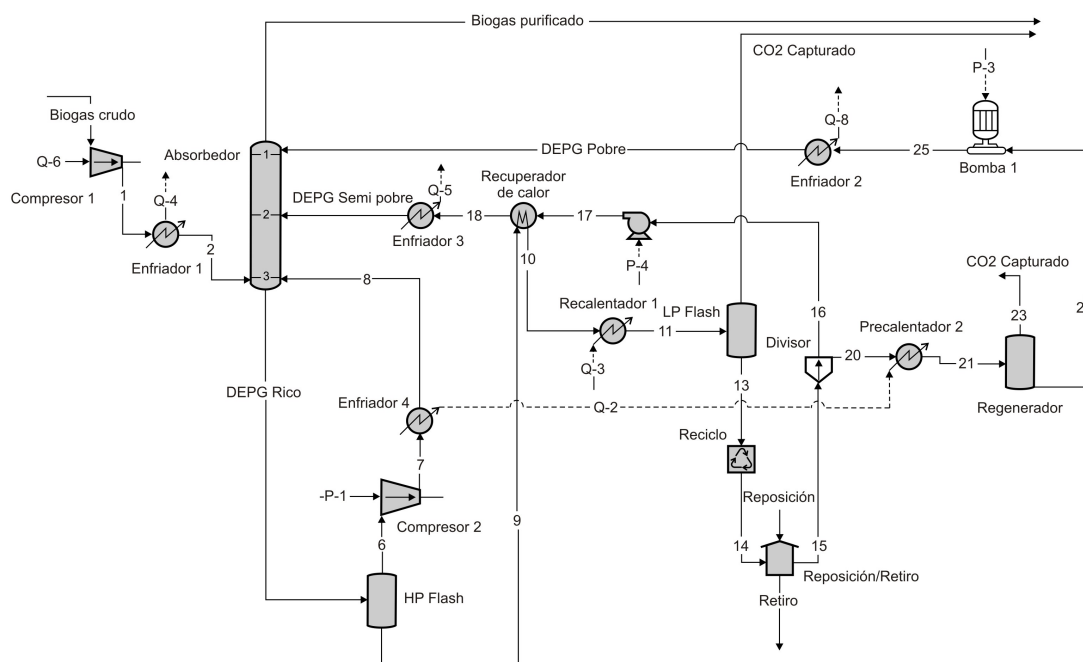


Figura 5.9: Esquema del sistema convencional de absorción-desorción utilizando DEPG como solvente

se despresuriza en un tanque Flash de alta presión (2 bar). La mezcla de gas liberada, al ser rica en metano, vuelve a ingresar a la parte inferior del absorbedor (junto al biogás crudo). La solución líquida que sale del tanque Flash de alta presión pasa por un recuperador de calor y luego es precalentada (hasta 40°C) antes de ingresar a un nuevo tanque Flash que trabaja a presión atmosférica. El calentamiento de la corriente se realiza para mejorar la recuperación del solvente. Sin embargo, los requisitos de calor son por lo general mucho menores para los solventes físicos que para los solventes químicos tales como las aminas, ya que el calor de desorción del gas ácido para los solventes físicos es sólo una fracción que para los solventes químicos. Por eso, la temperatura de la corriente de ingreso al segundo tanque Flash no es tan elevada (10).

El líquido que abandona el tanque Flash de baja presión se divide en dos. Una parte forma lo que se denomina solución semi-pobre, la cual ingresa a la mitad de la columna de absorción. Y la otra parte de la solución ingresa al desorbedor (el cual trabaja con presiones inferiores a la atmosférica) para regenerar aún más el solvente. El líquido que abandona el regenerador se denomina solvente pobre y el mismo ingresa a la parte superior de la columna de absorción.

El H₂S al tener una solubilidad en DEPG casi ocho veces mayor que el CO₂ no es removido completamente en la columna de desorción aplicando vacío. En general, la regeneración se logra aplicando una corriente de vapor. En este trabajo se realiza el precalentamiento de la solución para mejorar la remoción de CO₂ y se observa el comportamiento del H₂S para comprobar si se logra la remoción simultanea o es

necesario removerlo en una etapa previa.

Una de las principales ventajas de la utilización de DEPG como solvente es que el agua es muy soluble en él, por lo que el gas sale prácticamente seco del proceso y no es necesario aplicar una etapa extra de secado del gas.

5.2.4 Análisis de los principales parámetros de operación

Los principales parámetros analizados en el proceso de valoración de biogás con DEPG fueron, al igual que en el proceso con agua, la temperatura y presión de absorción y el caudal de reciclo. La características del biogás de ingreso al absorbedor fue igual a la utilizada en el proceso con agua: 58,4% CH₄, 37,3% CO₂, 1% N₂, 0,1% H₂S, 3,2% H₂O a presión atmosférica, temperatura ambiente y con un caudal de 250 m³/h. Las condiciones iniciales de los parámetros estudiados fueron:

- Caudal (m³/h): 32
- Presión, (bar): 12
- Temperatura (°C): 21

Y los rangos de variación de cada parámetro fueron:

- Caudal (m³/h): 15 - 62
- Presión, bar: 5 - 30
- Temperatura (°C): 5 - 40

Como puede notarse, estos parámetros son similares a los del proceso con agua, excepto que se trabajó con menores caudales y presiones por ser el CO₂ más soluble en el DEPG que en el agua. Pero se mantuvo el rango de variación de la temperatura debido a que las bajas temperaturas siempre son beneficiosas en todo proceso de absorción.

Estos parámetros fueron seleccionados teniendo en cuenta la información de la literatura. Ya que existen diversas experiencias de procesos de purificación de gas natural y biogás utilizando DEPG como solvente (10, 16, 14, 15, 13). Y al igual que en el proceso con agua, se amplió el rango de operación para analizar su comportamiento.

Las respuestas que se consideraron fueron las mismas que se mencionaron anteriormente: captura de CO₂, recuperación de metano, energía eléctrica y tarea de enfriamiento requerida en el proceso. Y se agregó el requerimiento de energía térmica. Esta energía está relacionada con la carga térmica necesaria para precalentar la solución antes del ingreso al Flash de baja presión. Como se mostrará a

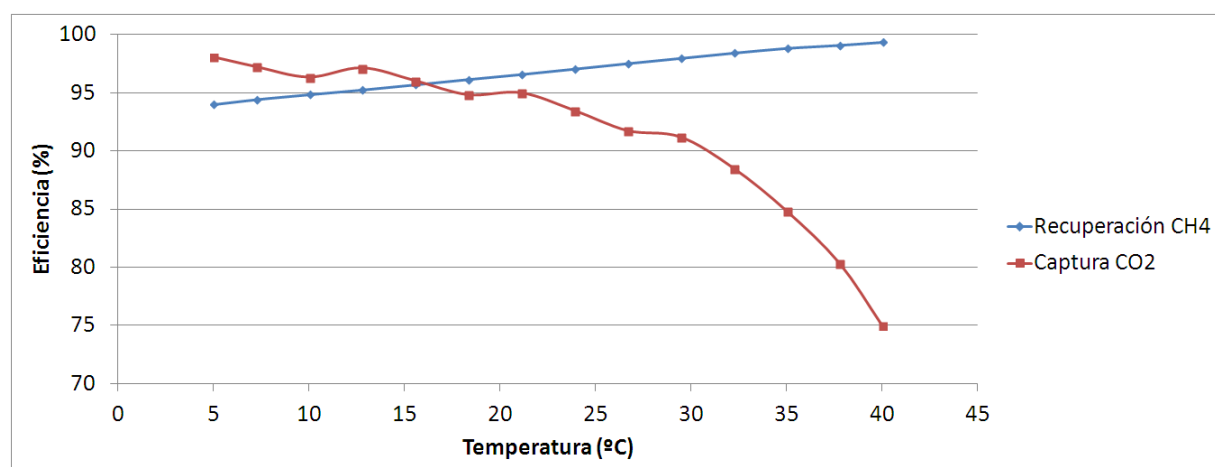


Figura 5.10: Eficiencia en la recuperación de CH_4 y en la captura de CO_2 utilizando DEPG como solvente, a diferentes temperaturas (manteniendo la presión y el caudal constantes)

continuación, los resultados fueron muy similares al observado en el caso del agua. En la Figura 5.10 podemos notar como el aumento de la temperatura favorece la recuperación de CH_4 pero disminuye marcadamente la captura de CO_2 (nuevamente debido al aumento de la solubilidad de los gases con la reducción de la temperatura) a presión y caudal constante. En la Figura 5.11 se observa que a medida que aumenta la presión de absorción (manteniendo la temperatura y el caudal constantes) se favorecen ambas eficiencias, aunque a bajas presiones (< 15 bar) la influencia es mucho mayor en la captura de CO_2 . Por último, la Figura 5.12 muestra como un aumento en el caudal (a presión y temperatura de absorción constantes) favorece notablemente la captura de CO_2 en detrimento de la recuperación de CH_4 . Además, es interesante notar que con esta combinación de variables es posible alcanzar niveles de captura de CO_2 mayores al 95%.

En la Figura 5.13 se observa como influye la variación de la temperatura de absorción en el requerimiento de energía eléctrica, térmica y en la tarea de enfriamiento, manteniendo la presión de absorción y el caudal constantes. En esta Figura se observa como el aumento de la temperatura es inversamente proporcional al requerimiento de energía térmica y de tarea de enfriamiento, aunque es directamente proporcional al requerimiento eléctrico, lo cual está asociado al mayor trabajo de los compresores a altas temperaturas. En la Figura 5.14 se aprecia como aumenta el requerimiento de energía eléctrica y la tarea de enfriamiento cuando aumenta la presión y como disminuye la tarea térmica con este aumento. La Figura 5.15 evidencia como un aumento del caudal (manteniendo los otros parámetros constantes) aumenta todos los requerimientos energéticos.

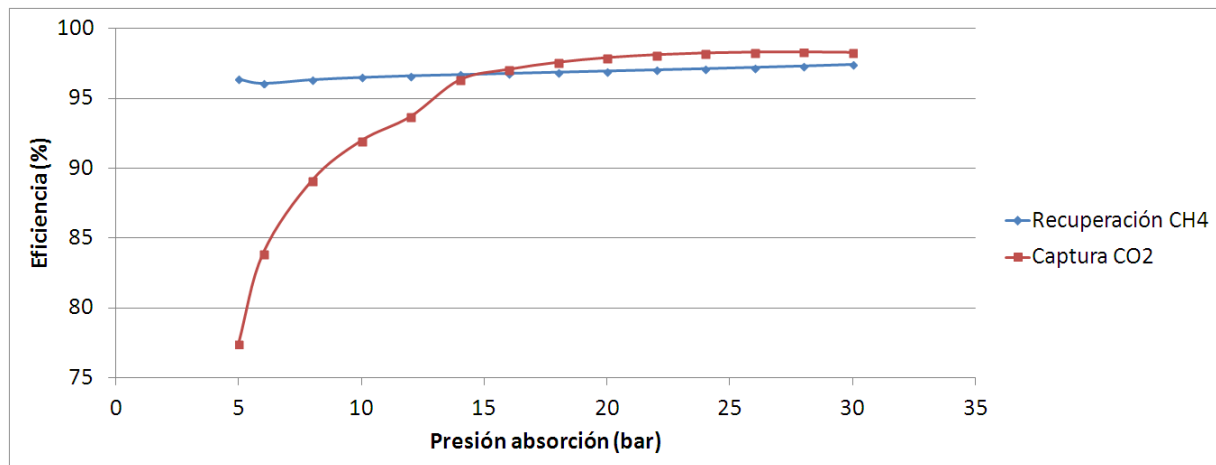


Figura 5.11: Eficiencia en la recuperación de CH₄ y en la captura de CO₂ utilizando DEPG como solvente, a diferentes presiones (manteniendo la temperatura y el caudal constantes)

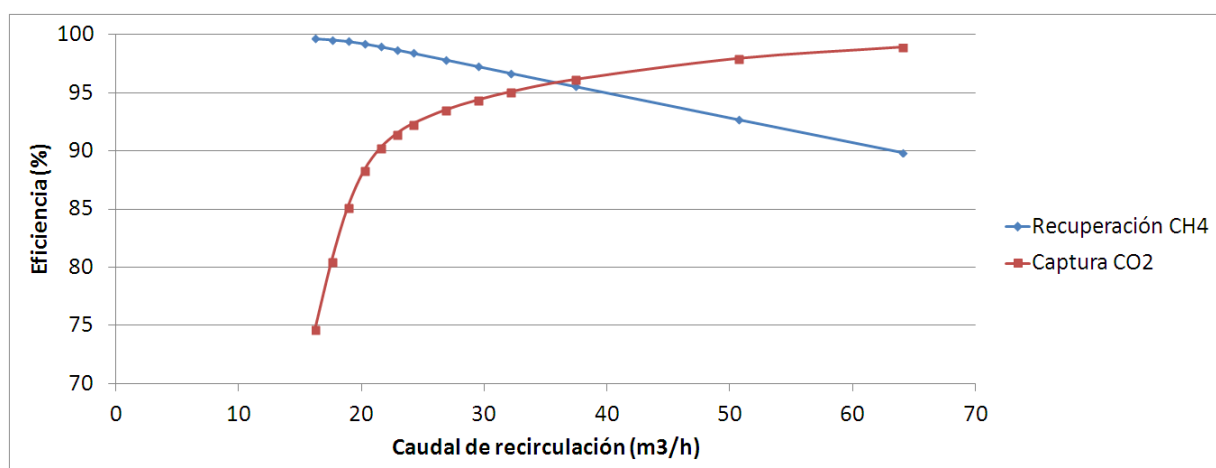


Figura 5.12: Eficiencia en la recuperación de CH₄ y en la captura de CO₂ utilizando DEPG como solvente, a diferentes caudales (manteniendo la temperatura y la presión constantes)

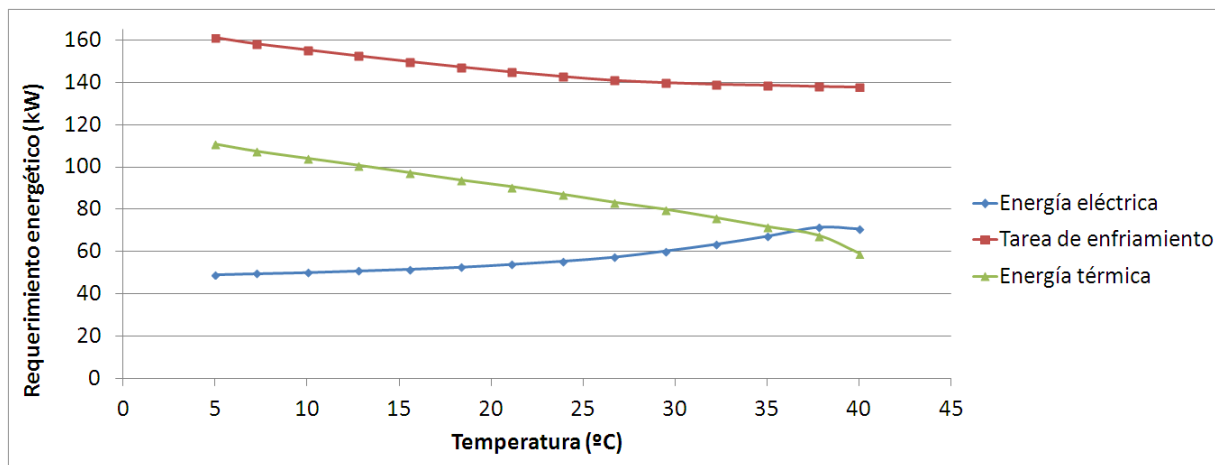


Figura 5.13: Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento utilizando DEPG como solvente, a diferentes temperaturas (manteniendo la presión y el caudal constantes)

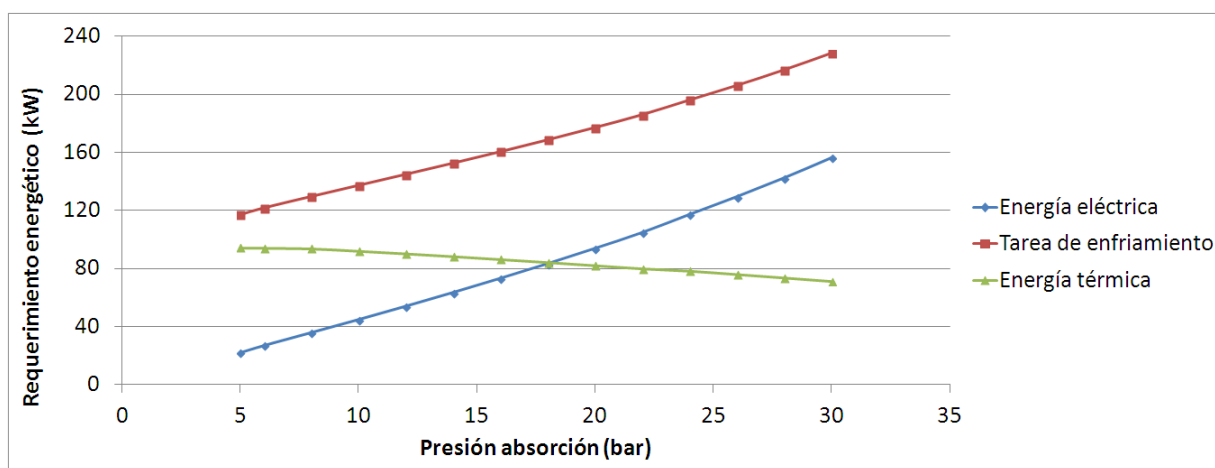


Figura 5.14: Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento utilizando DEPG como solvente, a diferentes presiones (manteniendo la temperatura y el caudal constantes)

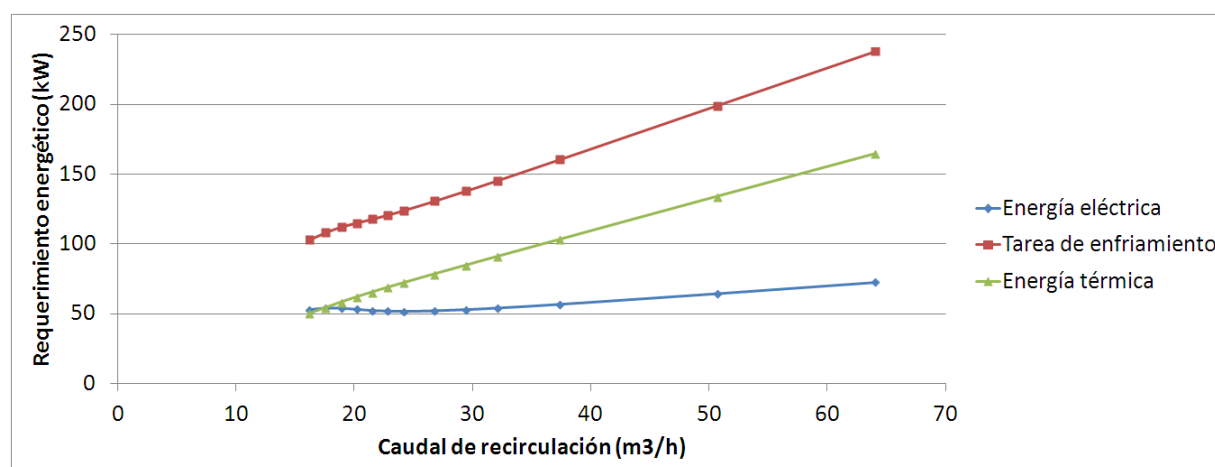


Figura 5.15: Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento utilizando DEPG como solvente, a diferentes caudales (manteniendo la temperatura y la presión constantes)

5.2.5 Análisis de la simulación

Para determinar cuales de estos parámetros son significativos en el proceso y si existe interacción entre ellos, se realizó, al igual que con el proceso con agua, un análisis de simulaciones que se describe en detalle en el Apéndice A. Las respuestas consideradas fueron la captura de CO_2 , la recuperación de metano, los requerimiento de energía eléctrica y térmica y la tarea de enfriamiento.

Los resultados obtenidos en el análisis mostraron que tanto el caudal como la presión son los principales factores que afectan el requerimiento energético del proceso de valoración con DEPG. Además, se comprobó que el caudal es el factor que más afecta la respuesta CH_4 Recuperado. Y también se observa una leve interacción entre ese factor y la cantidad de CO_2 presente en el biogás crudo. La interacción muestra que cuando la cantidad inicial de CO_2 es elevada es necesario aumentar el caudal de DEPG para lograr los mismos niveles de remoción que cuando la concentración de CO_2 es baja.

El caudal de reciclo es el factor que más afecta la respuesta CO_2 capturado y también se observa un efecto significativo de la presión. La gráfica de interacciones muestra como estos dos factores se ven influenciados por la cantidad de CO_2 presente inicialmente en el biogás. Mostrando que es necesario aumentar aún más el caudal y trabajar con mayores presiones cuando la cantidad inicial de CO_2 es elevada (55%).

La optimización de este proceso se realizó considerando los mismos criterios que en el proceso con agua y se detallan en el Apéndice A. Los valores de los factores optimizados se resumen en la Tabla 5.3, donde se muestra además las respuestas obtenidas al simular el proceso en ProMax.

En el análisis del Apéndice A se mostraron también diferentes zonas óptimas en función de los valores adoptados por cada parámetro. Este análisis reveló que la temperatura puede ser utilizada en

Tabla 5.3: Resultados obtenidos de la optimización del proceso de valoración con DEPG

Variables optimizadas	
Presion, bar	16,66
Caudal, m ³ /h	38,33
Temperatura, °C	5
Concentración CO ₂ , %	40
Respuesta simulada en ProMax	
Energia electrica, W	81287,30
Tarea de enfriamiento, W	187634,31
CH ₄ Recuperado, %	95,08
CO ₂ Capturado, %	99,33
Energía térmica, W	104480,72

cualquiera de los valores del rango propuesto, aunque cuando la misma es de 5°C la zona óptima es mayor y se puede trabajar a menores presiones. En el caso de la presión la misma debe ser superior a los 6 bar para que la captura de CO₂ sean superior al 95% y se cumple solo a bajas temperaturas (< 10 °C) y altos caudales (> 45 m³/h), mientras que a altas presiones (30 bar) se puede trabajar en todo el rango de temperaturas y en un amplio rango de caudales (entre 34 - 60 m³/h). Con respecto al caudal es necesario trabajar con valores superiores a los 34 m³/h para que cumpla con la restricción de la captura de CO₂ y a la vez debe ser inferior a los 60 m³/h para que la recuperación de metano sea superior al 90%.

5.3 Solvente químico: aminas

5.3.1 Consideraciones generales de los diferentes tipos de aminas

Las tecnologías que utilizan alcanolaminas para absorber CO₂ y H₂S de los gases naturales han sido ampliamente estudiadas desde hace varios años. Algunas de ellas incluso cuentan con capacidades selectivas para absorber H₂S frente al CO₂. Muchos autores afirman que estas diferencias se deben a la velocidad de reacción, a la solubilidad o a una combinación de ambas (17, 18, 19). Si bien todas las aminas muestran un grado de selectividad basado en el efecto cinético (20) la velocidad de reacción del CO₂ disminuye con la sustitución del grupo nitrógeno tal que las aminas primarias reaccionan más rápido que las secundarias y éstas a su vez lo hacen más rápido que las terciarias. En cambio, la velocidad de reacción del H₂S es tan rápida que el equilibrio es alcanzado efectivamente por todas las aminas (21).

Las fórmulas estructurales de las aminas que se analizarán en este trabajo se presentan en la Figura 5.16. Cada amina tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo amino. En general, se considera que el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor y aumentar la solubilidad en agua, mientras que el

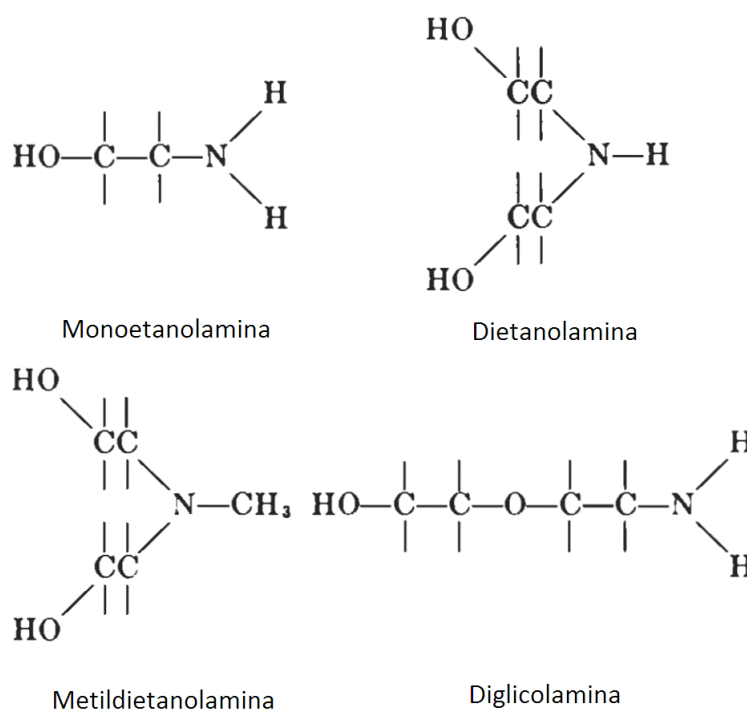


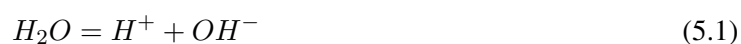
Figura 5.16: Fórmulas estructurales de diferentes aminas utilizadas en el tratamiento de gas

grupo amino proporciona la alcalinidad necesaria en las soluciones acuosas para producir la absorción de los gases ácidos (10).

Las aminas primarias son aquellas que tienen dos átomos de hidrógeno unidos al átomo de nitrógeno (como por ejemplo la monoetanolamina y la diglicolamina), mientras que las aminas secundarias (como la dietanolamina) solo tienen un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno. En las aminas terciarias el átomo de nitrógeno está completamente sustituido por átomos diferentes al hidrógeno, un ejemplo de aminas terciarias es la metildietanolamina.

Las principales es que ocurren cuando soluciones de una amina primaria es utilizada para absorber CO₂ y H₂S son las siguientes (10):

Ionización del agua:



Ionización del H₂S disuelto:



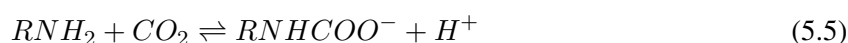
Hidrólisis y ionización del CO₂ disuelto:



Protonación de la amina:



Formación de carbamatos:



Aunque estas reacciones se presenten para las aminas primarias, las mismas también son aplicables a las aminas secundarias, con la adecuada modificación de la fórmula. Sin embargo, las aminas terciarias cumplen con las reacciones 5.1 a la 5.4, pero no pueden reaccionar con el CO₂ para formar carbamatos, como se observa en la reacción 5.5. Las concentraciones de equilibrio del CO₂ y del H₂S en solución son proporcionales a su presión parcial en la fase gas (Ley de Henry) por lo que las reacciones 5.2, 5.3 y 5.5 son impulsadas hacia la derecha cuando aumenta la presión parcial del gas ácido. Las reacciones de equilibrio también son sensibles a la temperatura, causando un aumento en la presión de vapor de los gases ácidos absorbidos a medida que la temperatura aumenta. Por lo tanto es posible arrastrar los gases absorbidos de la solución de aminas aplicando calor (10).

Dadas las diferencias que existen entre los diferentes tipos de aminas es muy importante poder determinar la solución adecuada para el proceso de valoración de biogás, la cual variará en función de las condiciones de presión y temperatura y también de los niveles de purificación que se pretendan alcanzar. A continuación se hará una breve descripción de las ventajas y desventajas de las aminas mencionadas anteriormente (22, 10).

Monoetanolamina (MEA)

Las soluciones de monoetanolaminas son apreciablemente más corrosivas que las soluciones con otras aminas, especialmente si la concentración de aminas excede el 20%. Debido a estos problemas de corrosión, la carga de gas ácido se debe limitar entre 0,3 - 0,35 moles de gas ácido por moles de amina en equipos de acero al carbón. Sin embargo, siguen siendo el solvente preferido en corrientes de gas que contienen bajas concentraciones de H₂S y CO₂ y especialmente cuando están presentes contaminantes no menores como COS y CS₂. El bajo peso molecular de las monoetanolaminas (que resulta en una alta capacidad de la solución a moderadas concentraciones), su alta alcalinidad y la relativa facilidad con que se pueden regenerar las soluciones contaminadas son ventajas que en muchos casos contrarrestan las desventajas.

Dado el calor de reacción de la MEA de aproximadamente 825 BTU/lb CO_2 , un gas de alimentación que contenga altas concentraciones de CO_2 causará un alto consumo energético en el vaporizador o una regeneración pobre de la solución de amina. El calor de reacción de la MEA con H_2S es aproximadamente 550 BTU/lb. Es importante resaltar que el calor de reacción de las aminas es función de la carga de gas ácido y de otras condiciones y generalmente varía solo entre 50 y 60 BTU/lb en cargas de gas ácido total de hasta 0,5 mol/mol. Por encima de este valor de la carga de gas ácido el calor de reacción varía considerablemente y debe ser calculado como una función de la carga. Finalmente, la alta presión de vapor de la MEA causa pérdidas significativas por vaporización, particularmente en operaciones a baja presión.

Dietanolamina (DEA)

Las soluciones acuosas de dietanolaminas se utilizaron por muchos años en el tratamiento de gases de refinería que normalmente contiene cantidades apreciables de COS y CS_2 , además de H_2S y CO_2 . Las aminas secundarias son menos reactivas con COS y CS_2 que las aminas primarias y los productos de reacción son menos corrosivos que en el caso de la MEA. Las soluciones de DEA son normalmente utilizadas en concentraciones entre 25 - 35 % en peso y la carga total de gas ácido está también limitada entre 0,3 - 0,35 moles de gas ácido por moles de amina en equipos de acero al carbón. El calor de reacción para las DEA con CO_2 es de 653 BTU/lb, que es aproximadamente 20% menos que para la MEA. Mientras que el calor de reacción para la DEA con H_2S es aproximadamente 511 BTU/lb.

Una desventaja de las soluciones de dietanolaminas es que para recuperar la solución contaminada puede requerir una destilación al vacío. Otra desventaja es que las DEA se someten a numerosas reacciones irreversibles con el CO_2 , formando productos de degradación corrosivos, y por esta razón, las DEA no son una buena opción para el tratamiento de gases que contienen altas concentraciones de CO_2 .

Diglicolamina (DGA)

Este solvente es, en muchos aspectos, similar a las monoetanolaminas excepto por su baja presión de vapor. Esto permite que se pueda utilizar en mayores concentraciones (50 - 70%) disminuyendo su caudal de circulación y el consumo de vapor. Sin embargo, al igual que las soluciones con MEA, los problemas de corrosión limitan la carga de gas ácido a 0,35 mol de gas ácido por mol de amina. Una característica de esta amina es que tiene la preferencia de reaccionar con CO_2 antes que con H_2S .

Las DGA son particularmente útiles para purificar grandes volúmenes de gas a bajas presiones ya que puede operar a temperatura ambiente y puede producir gas endulzado a moderadas presiones. Una de las principales desventajas es el alto calor de reacción tanto para el CO_2 (850 BTU/lb) como para el H_2S (674 BTU/lb).

Metildietanolamina (MDEA)

Las aminas terciarias, especialmente las MDEA, pueden absorber selectivamente H₂S bajo condiciones de operación apropiadas con bajos tiempos de contacto. Estas soluciones se utilizan, especialmente, cuando la proporción de CO₂ con H₂S es muy alta. Diversos estudios han comprobado que los solventes selectivos pueden producir concentraciones de H₂S tan bajas como 4 ppmv en el gas tratado mientras que permite que una gran cantidad de CO₂ pase a través del absorbedor sin ser absorbido.

Debido a su baja presión de vapor, la MDEA puede ser usada en concentraciones entre 20 - 50 % en peso, sin pérdidas por evaporación apreciables. Además, como son poco corrosivas pueden tener cargas de gas ácido entre 0,7 - 0,8 moles de gas ácido por moles de aminas en equipos de acero al carbón. Otras ventajas de estas aminas sobre las aminas primarias y secundarias incluyen: bajos calores de reacción (alrededor de 600 BTU/lb CO₂ y 522 BTU/lb H₂S) y alta resistencia a la degradación térmica y química.

Mezcla de aminas

Las MDEA han aumentado su importancia como solventes no selectivos para la remoción de altas concentraciones de gas ácido, especialmente de CO₂, debido a sus bajos requerimientos energéticos, su alta capacidad, excelente estabilidad y otros atributos favorables. Su principal desventaja es la baja velocidad de reacción (y por lo tanto de absorción) con CO₂. La adición de una amina primaria o secundaria, tales como MEA o DEA, aumenta la velocidad de absorción sin disminuir las ventajas de la MDEA (23). Las aminas secundarias generalmente comprenden menos del 20% del total de las soluciones de aminas en una base molar. A bajas concentraciones de MEA y DEA, la concentración total puede ser tan alta como 55%, sin necesidad de utilizar equipamientos de metal especializados. En algunos casos se utilizan activadores (tales como piperazina) que aumentan la velocidad de hidratación del CO₂. Por lo tanto si el objetivo es eliminar conjuntamente ambos contaminantes, la mezcla de aminas es una buena opción.

5.3.2 Selección del solvente químico

Para poder comparar la influencia de los diferentes tipos de aminas en la valoración del biogás se simuló un proceso convencional de absorción-desorción operando en idénticas condiciones con seis tipos de aminas o mezclas de ellas. Para la simulación, se utilizó el simulador de procesos ProMax con TSWEET y PROSIM cuya precisión está bien establecida en la industria. Este simulador incluye las principales aminas utilizadas comercialmente (MEA, DEA, DGA, MDEA, DIPA, TEA, entre otras) así como también los principales componentes presentes en el biogás (H₂S, CO₂, CH₄, H₂O, etc.). Las mezclas de aminas también pueden ser modeladas correctamente. La presión de vapor de H₂S y CO₂ sobre las soluciones de aminas se calculada utilizando el modelo electrolítico ELR (Extended Long

Range). Éste modelo calcula los coeficientes de actividad de la fase líquida para predecir el equilibrio de fases multicomponente y está basado en el modelo de Pitzer-Debye-Hückel. Un modelo cinético en el absorbedor (TSWEET Kinetics) (22) predice los efectos del tiempo de residencia, temperatura, concentración de la solución, presión y tipo de amina, en la velocidad de absorción del CO_2 . El programa ha demostrado ser confiable en el diseño de unidades de endulzamiento de gas natural con aminas y las capacidades de ProMax han sido descritas previamente por varios autores (24, 25, 26).

La composición de biogás utilizada se aproximó en 58,4% CH_4 , 37,3% CO_2 , 1% N_2 , 0,1% H_2S , 3,2% H_2O a presión atmosférica y temperatura ambiente. La corriente de ingreso de biogás crudo se fijó en 250 m^3/h . El tiempo de residencia de cada plato teórico se fijó en 2,5 segundos y la tasa de vapor al vaporizador utilizada fue de 1,2 lb/gal, la cual se encuentra dentro de los valores usualmente utilizados para este proceso. El caudal de cada corriente se obtuvo de manera tal de respetar la carga máxima de gas ácido para evitar la corrosión en el equipo y además, respetando la Aproximación al Método de Equilibrio.

Lo primero que se analizó con los datos obtenidos de la simulación fue el comportamiento de las distintas aminas con la temperatura. En la Figura 5.17 se puede observar la concentración de CO_2 en el gas purificado donde se ve claramente el comportamiento diferente que presenta la MDEA frente a las otras tres aminas (MEA, DEA, DGA). Tal como se mencionó anteriormente, las aminas terciarias, y en especial la MDEA, tiene una baja velocidad de reacción (y por lo tanto de absorción) con CO_2 . En la Figura 5.18, se puede apreciar como la adición de una amina primaria (MEA) o secundaria (DEA) aumenta la cantidad de CO_2 absorbido.

Sin embargo, la disminución en la concentración de CO_2 no es suficiente para alcanzar mayores niveles de valoración. En la Figura 5.19 se observa como a medida que aumenta la temperatura, disminuye la concentración de metano en el biogás purificado. Esto se debe a que a medida que aumenta la temperatura también aumenta la pérdida de agua, es decir, mayor es la concentración de agua en el biogás a la salida del absorbedor, tal como se grafica en la Figura 5.20.

Las características de cada unidad de absorción-desorción para las diferentes aminas o mezclas de ellas se resumen en la Tabla 5.4. Los valores resumidos en esta Tabla muestran la temperatura y el caudal a los que se obtuvieron los mayores niveles de valoración, respetando la Aproximación al Método de Equilibrio (que se explicará en la siguiente sección).

En cuanto a carga máxima recomendada para evitar la corrosión, se puede observar que en la mayoría de los casos analizados se respeta la misma, excepto en el caso de la MEA y DEA donde la carga de la corriente amina rica excede dicho valor (0.35 moles de gas ácido/moles de amina), aunque en este último caso el exceso es mínimo. En la Tabla 5.5 se sintetizan la concentración final del biogás purificado para las diferentes aminas o mezclas de ellas con las características mostradas en la Tabla 5.4.

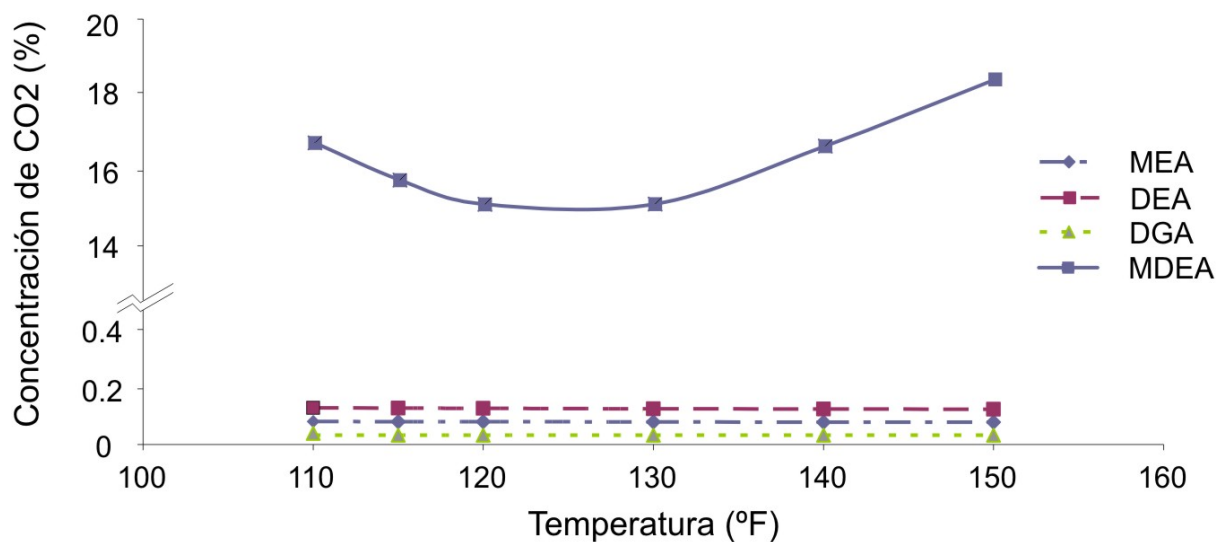


Figura 5.17: Concentración de CO₂ en el gas purificado a diferentes temperaturas para cuatro tipos de aminas

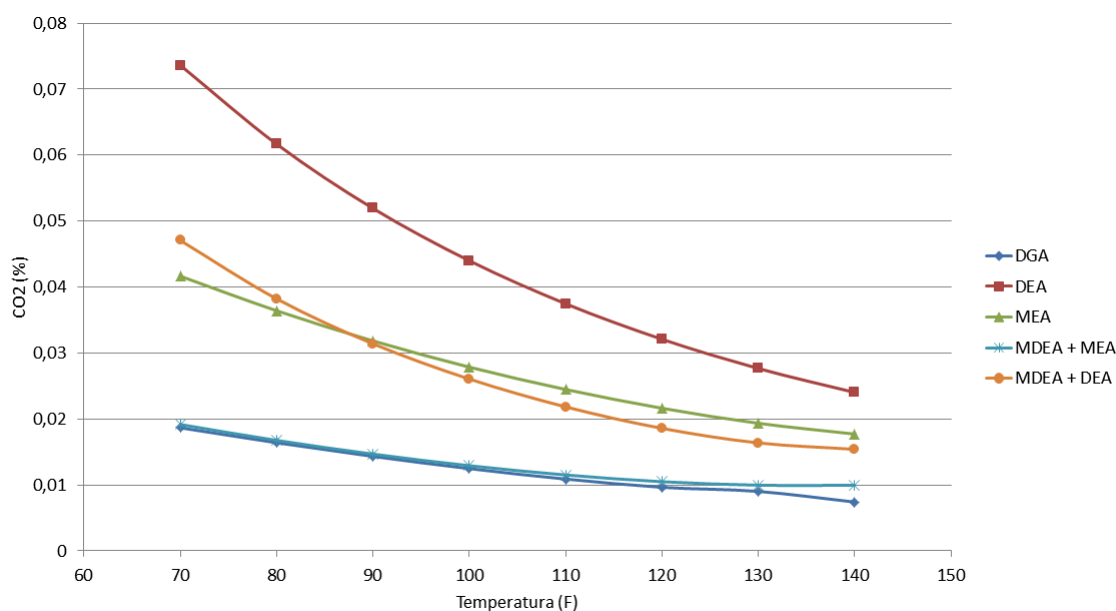


Figura 5.18: Concentración de CO₂ en el gas purificado a diferentes temperaturas para distintos tipos de aminas o mezclas de aminas

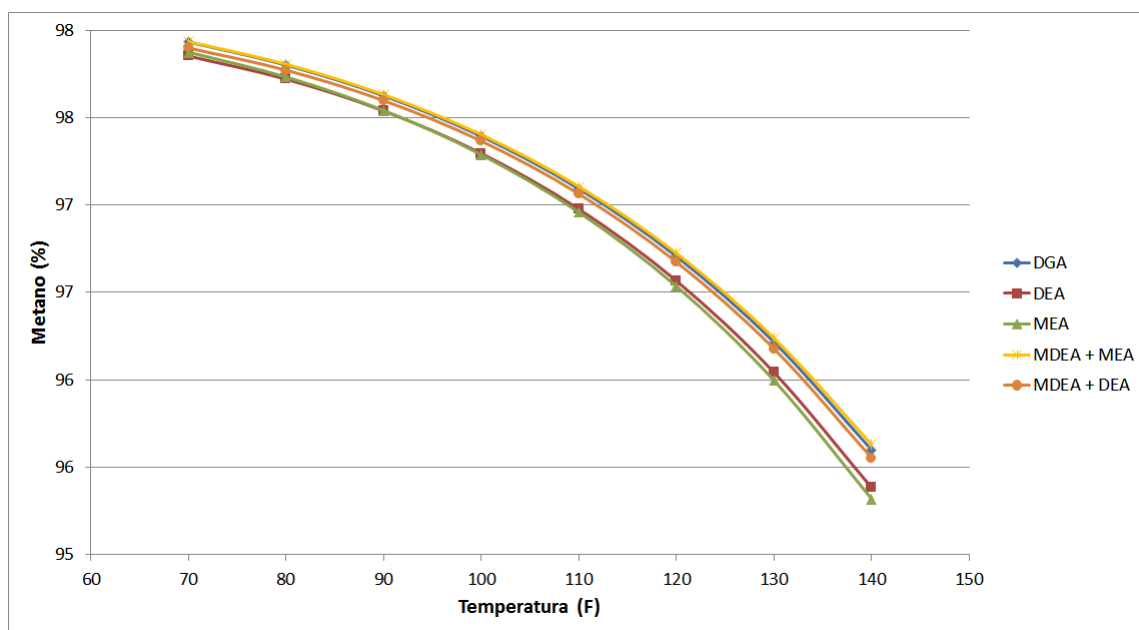


Figura 5.19: Variación de la concentración de CH₄ en el biogás purificado a diferentes temperaturas para distintos tipos de aminas o mezclas de aminas

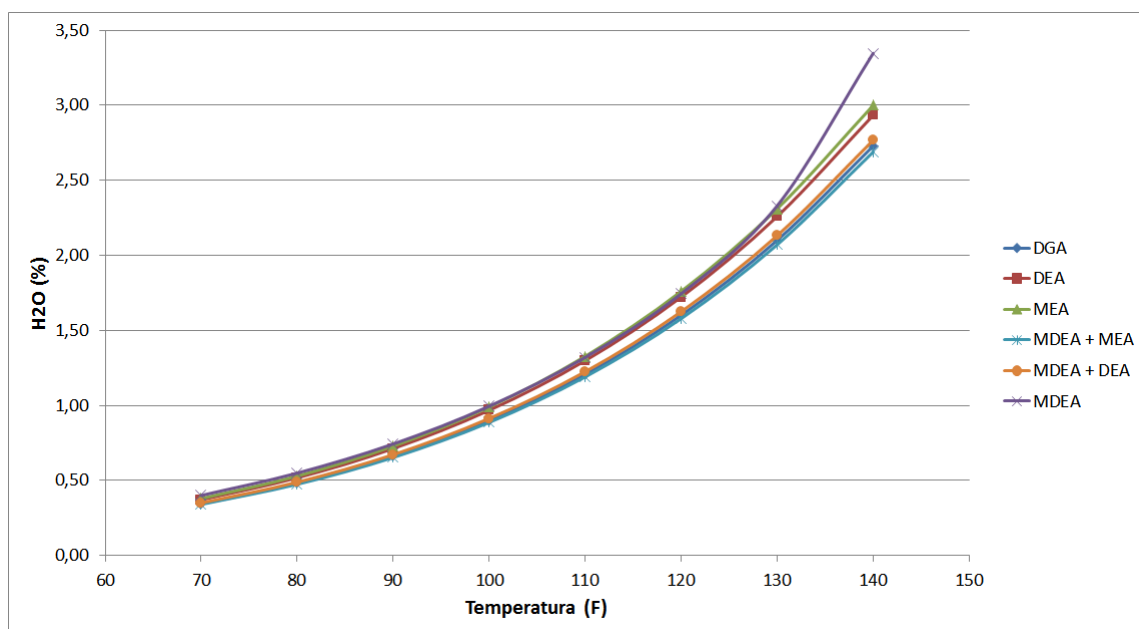


Figura 5.20: Variación de la concentración de H₂O en el biogás purificado a diferentes temperaturas para distintos tipos de aminas o mezclas de aminas

Tabla 5.4: Características principales de las unidades de absorción-desorción con las diferentes aminas

Tipo de amina	MEA	DEA	DGA	MDEA	MDEA/MEA	MDEA/DEA
Concentración(%)	20	35	50	50	35 + 15	35 + 15
Temperatura (F)	130	130	110	120	110	110
Caudal (gpm)	17	15	11,6	14	11,5	12
Carga amina rica (mol gas ácido/mol amina)	0,452	0,352	0,349	0,276	0,345	0,326

Tabla 5.5: Concentración final del biogás purificado para las diferentes aminas o mezclas de aminas

Tipo de Amina	CH4 (%)	CO2 (%)	H2S (ppm)	N2 (%)	H2O (%)
MEA	95,996	0,019	2,11E-02	1,671	2,310
DEA	96,043	0,027	5,17E-02	1,671	2,259
DGA	97,092	0,010	1,86E-03	1,690	1,207
MDEA	93,526	3,140	7,35E-02	1,628	1,705
MDEA + MEA	97,105	0,011	3,92E-03	1,691	1,190
MDEA + DEA	97,063	0,022	5,31E-02	1,690	1,225

Estos resultados muestran que las aminas más eficientes para remover las impurezas son MEA, DEA y DGA siendo la MDEA menos eficiente por lo que esta última amina debe mezclarse con alguna de las anteriores para obtener mejores resultados (como bien se observa en la Figura 5.21). Usar mezclas de aminas parece ser una buena opción cuando se desea remover en simultaneo CO₂ y H₂S, aunque los mayores niveles de metano se alcanzaron con la DGA.

Un principio básico y crítico en el diseño del equipo de absorción-desorción, y muchas veces mal interpretado, es la capacidad de las soluciones de aminas en circulación, como se discute en el trabajo de Jenkins y Haws (27). Generalmente la fuerza del solvente se mide como una base porcentual másica (wt%) de la solución ya que de esta forma los resultados son más fáciles de medir e interpretar. Sin embargo, cuando se comparan las fuerzas relativas de las diferentes aminas, es necesario considerar el peso molecular de las mismas para comprender cuál es la verdadera capacidad hacia los gases ácidos. Cada mol de gas ácido reacciona con un mol de amina, por lo que la capacidad real de extracción de gas ácido de cada amina está relacionada con el número de moles de amina que se encuentran por unidad de volumen de circulación de la solución. Dichos autores afirman que la molaridad (mol/lit) es la medida que se debería utilizar para determinar la capacidad de las soluciones de aminas de extraer gases ácidos. Los valores de molaridad de las soluciones analizadas se expresan en la Tabla 5.6.

Adicionalmente, la fuerza básica relativa es otro aspecto a tener en cuenta para analizar la potencia de una solución de aminas (27). Cuanto mayor es la fuerza básica, mayor es la afinidad para remover gases ácidos, es decir, más fuerte es la base. La constante de acidez pKa es la medida que normalmente

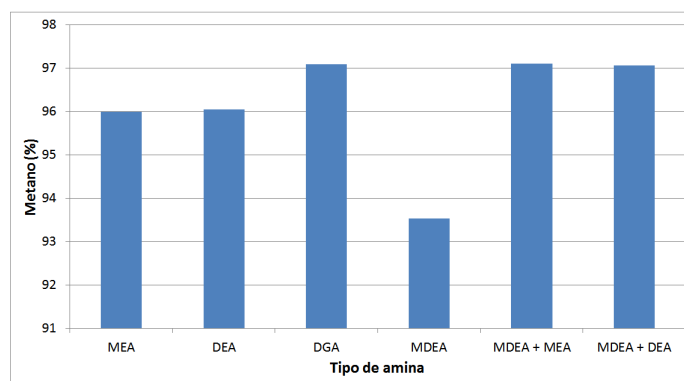


Figura 5.21: Concentración de CH₄ en el biogás purificado para las diferentes aminas o mezclas de ellas en las condiciones seleccionadas

Tabla 5.6: Capacidad real de las diferentes soluciones de aminas medidas a partir de la molaridad

Aminas	MEA	DEA	DGA	MDEA
Concentración (wt.%)	20	35	50	50
Peso Molecular (g/mol)	61	105	105	119
Molaridad (mol/l)	3,3	3,3	4,8	4,2
MEA = DEA < MDEA < DGA				

se utiliza para medir la fuerza básica relativa de varias soluciones de tratamiento de gas. Los valores de pKa de las soluciones de aminas analizadas se detallan en la Tabla 5.7.

La energía consumida en el proceso es otro parámetro a tener en cuenta para comparar los diferentes sistemas de endulzamiento con aminas. En la Figura 5.22 se muestra el consumo de energía total (eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento) necesaria para cada proceso, con las características detalladas en la Tabla 5.4. Se puede observar que los procesos que consumen la menor cantidad de calor son los que utilizan DGA y las mezcla de aminas, mientras que el proceso que utiliza MEA es el que mayor cantidad de calor consume. Muchas veces se analiza el calor de reacción de las diferentes aminas como un parámetro para determinar la energía consumida por el proceso. Sin embargo, mientras el calor de reacción varía solo entre 15 - 30% en las diferentes aminas, la energía requerida para invertir el calor de reacción es muy pequeña cuando se la compara con la cantidad de calor requerido para aumentar la temperatura de la solución en el regenerador. Esto se debe a la gran cantidad de agua presente en

Tabla 5.7: Valores de la constante de acides (pKa) de las diferentes soluciones de aminas a 298K

Aminas	MEA	DEA	DGA	MDEA
pKa (298 K)	9,5	8,8	9,5	8,6
MDEA < DEA < MEA = DGA				

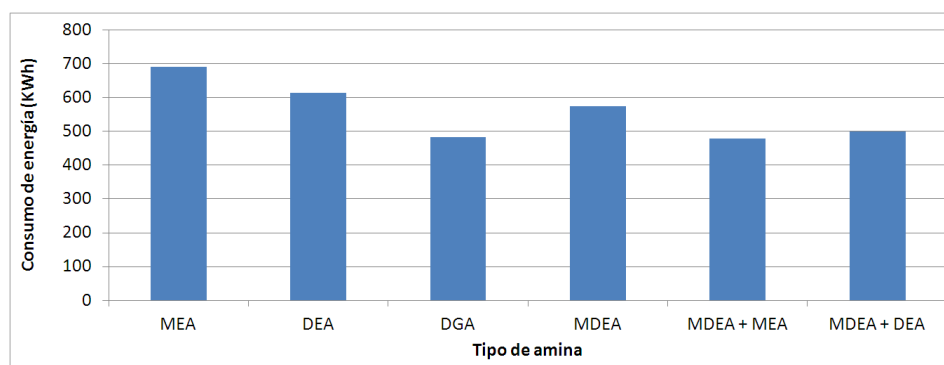


Figura 5.22: Consumo de energía total (eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento) del proceso de valoración de biogás con las distintas aminas

la solución. Es decir, que el tipo de amina juega un rol menor en los requerimientos energéticos del proceso. Por lo tanto para optimizar la energía utilizada es necesario optimizar la tasa de circulación, o sea, maximizar la potencia de cada unidad de volumen circulado (27). Los datos presentados en las Tablas 5.6 y 5.7 permiten entender porque los mayores niveles de valoración se obtuvieron con la DGA y con las mezclas de aminas y porque la energía consumida es menor. A partir de este análisis es que se selecciona la DGA como la mejor opción para la valoración de biogás.

5.3.3 Descripción del proceso con DGA

El esquema de procesos de la unidad de endulzamiento con DGA, se muestra en la Figura 5.23. Una planta de valoración con aminas se centra alrededor de un absorbedor, donde se produce la valoración del gas y un regenerador que debe proporcionar una adecuada regeneración del solvente, para ser utilizado nuevamente en el absorbedor. A partir de las simulaciones realizadas con la información disponible en la literatura se concluyó que el diseño de la columna da 7 platos teóricos para el absorbedor y 10 platos teóricos para el regenerador.

En este proceso el biogás ingresa por la parte inferior del absorbedor, mientras la solución de DGA fluye en contra corriente desde la parte superior. Los gases CO_2 y H_2S reaccionan químicamente con la amina para formar una sal regenerable. El gas tratado (saturado en agua) sale por la parte superior del absorbedor por lo que necesitará ser deshidratado en una etapa posterior. La solución de amina rica, que sale por el fondo del absorbedor, fluye hacia el intercambiador rico/pobre (donde el calor es absorbido por la amina pobre) e ingresa a la parte superior de la columna de regeneración. La amina rica fluye hacia la parte inferior del regenerador donde se encuentra el vaporizador que aporta el calor suficiente para lograr la separación de los gases absorbidos (CO_2 y H_2S). La solución sale del regenerador como amina pobre, pasa por el intercambiador rico/pobre y finalmente se comprime y enfría antes de ingresa

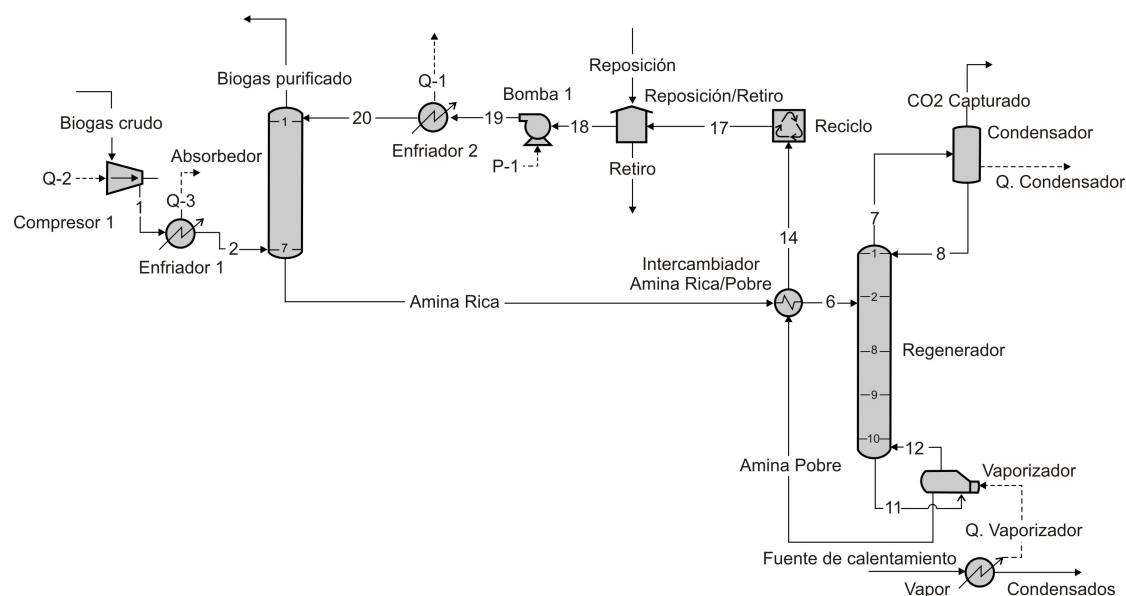


Figura 5.23: Esquema del sistema convencional de absorción-desorción con aminas

nuevamente a la columna de absorción. Los gases que salen del regenerador (CO_2 y H_2S) van hacia un condensador para enfriarse y recuperar el agua, que ingresa nuevamente al regenerador.

5.3.4 Análisis de los principales parámetros de operación

Luego de que se selecciona la amina más adecuada para el proceso de valoración con biogás, en función de lo discutido anteriormente, es necesario evaluar otros parámetros de operación propios del proceso. Los mismos se discutirán a continuación:

Temperatura de absorción Este es un parámetro muy importante ya que controla la competencia entre el equilibrio termodinámico y la absorción limitada cinéticamente. Para el caso particular del CO_2 , un aumento en la temperatura generalmente aumenta en mayor medida los efectos cinéticos en relación con la disminución de la solubilidad. Sin embargo, luego de una cierta temperatura la solubilidad domina los efectos cinéticos. La modificación de este parámetro influye no solo en la cantidad de CO_2 y H_2S absorbido sino también en las pérdidas de agua y aminas ya que estas aumentarán a medida que aumente la temperatura de absorción. Para el diseño y operación del equipo de absorción, se ha aconsejado por muchos años mantener una temperatura de aproximación de 5°C (28). Esta temperatura de aproximación se define como la diferencia de temperatura entre la corriente de gas ácido y la corriente de amina pobre. Esta regla de 5°C se utiliza para evitar la condensación de hidrocarburos superiores en el absorbedor con las consiguientes pérdidas que esto produce, más la contaminación de la solución de aminas con

hidrocarburos. El biogás contiene solamente metano el cual no es condensable a las condiciones de operación, por lo que no fue necesario respetar esta regla de oro de los procesos tradicionales de gas natural. Además, es bien conocido que en muchos casos disminuir la temperatura del absorbedor puede aumentar su eficiencia, especialmente para el caso de las aminas primarias y secundarias que cuentan con una pequeña participación cinética. Incluso para la MDEA, es posible aumentar el rendimiento en la absorción de H_2S , cuya cinética es bastante rápida, a expensas del CO_2 cuya absorción puede ser menor debido a los efectos de la temperatura en la velocidad cinética.

Caudal de reciclo Para calcular el caudal de reciclo es necesario que el mismo cumpla con la condición de aproximación al método de equilibrio. Esta aproximación se basa en la premisa de que la máxima carga de la solución rica está dada por el equilibrio con el gas de alimentación en las condiciones del fondo del absorbedor. Dado que este máximo teórico no puede ser alcanzado en la práctica, se asume una aproximación del 70-80%. Esta aproximación puede ser considerada tanto en términos de la solución rica con una presión de vapor del gas ácido variando entre el 70-80% de la presión parcial en la alimentación, o bien, en términos de la solución rica con una carga de gas ácido entre el 70-80% de la carga en el equilibrio con el gas de alimentación (10). Por lo tanto, el caudal de reciclo (que es realmente la tasa de recirculación de la amina en el sistema) al respetar la aproximación al método de equilibrio garantiza que el sistema tenga la capacidad de responder ante incrementos de la concentración de gas ácido en la alimentación, sin disminuir la cantidad de metano obtenido en el gas tratado.

Tasa de vapor En las operaciones convencionales de regeneración, el calor se suministra a la columna por medio de vapor o de calor proporcionado por el vaporizador. Suficiente calor debe ser suministrado para proporcionar calor sensible para elevar la temperatura de la solución de alimentación hasta la temperatura de la solución pobre que abandona el vaporizador, para proporcionar energía suficiente para invertir la reacción amina-gas ácido y disociar los compuestos amina-gas ácido y para proporcionar el calor latente y sensible requeridos para convertir el agua de recirculación en vapor que contribuye también a la desorción. Es muy común encontrar en la literatura a la tasa de vapor necesaria expresada en libras de vapor por galón de solución circulante. Los valores típicos varían entre 1 y 1,5 lb/gal aunque en ciertos casos puede llegar a 2 lb/gal. En la mayoría de los casos una tasa de vapor de aproximadamente 1,2 lb/gal es suficiente para obtener la pureza requerida del gas purificado, por lo que muchas plantas utilizan este valor (10). Si bien la carga de gas ácido en la amina pobre disminuye a medida que se aumenta la tasa de vapor al vaporizador, este valor está bastante atado a la economía del proceso ya que cuanto menor sea la tasa de vapor utilizada, menor será el requerimiento energético del vaporizador. Por lo que resulta conveniente no utilizar valores tan altos del mismo. Sin embargo, debido a la importancia que presenta este parámetro en el proceso para controlar la carga máxima de gas ácido, es necesario

analizarlo en detalle.

Presión de regeneración En el proceso de regeneración del solvente, generalmente se trabaja a presiones cercanas a los 2 bar (10). Comúnmente el arrastre se produce a bajas presiones y altas temperaturas. Pero en la regeneración de aminas, donde la composición en el fondo es prácticamente constante, la temperatura del vaporizador está directamente ligada a la presión del vaporizador. Por lo tanto, normalmente se propone elevar la presión del regenerador para aumentar el arrastre. Sin embargo, hay un límite hasta el cual se puede elevar la temperatura para evitar la degradación de la amina. Habitualmente se utiliza la presión en la cual la temperatura del vaporizador no excede los 127°C (28).

Para poder determinar la importancia de los parámetros de operación detallados anteriormente y de otros parámetros no mencionados allí (como por ejemplo, la presión de absorción y la composición inicial del biogás) se simuló en ProMax la unidad detallada en la Figura 5.23 utilizando DGA como solvente. Nuevamente la composición inicial del biogás fue de 58,4% CH₄, 37,3% CO₂, 1% N₂, 0,1% H₂S, 3,2% H₂O a presión atmosférica y temperatura ambiente y con un caudal de 250 m³/h. Los parámetros que influyen en el proceso con DGA se expresan en unidades inglesas ya que la mayor parte de la bibliografía sobre el tema utiliza esas unidades, lo que facilita la comparación con las tecnologías ya existentes. Sin embargo, se aclara entre paréntesis el valor en las unidades usadas para los otros solventes (agua y DEPG) para una mejor comparación entre ellas. Las condiciones iniciales de cada parámetro se muestran a continuación.

- Temperatura absorción (F): 110 (43,3 °C)
- Presión absorción (psia): 95 (6,5 bar)
- Caudal (gpm): 12 (2,7 m³/h)
- Tasa Vapor (lb/gal): 1,2

Y el rango de variación en el que se analizaron estos parámetros se muestra a continuación:

- Temperatura absorción (F): 60 - 150 (15 - 67 °C)
- Presión absorción (psia): 60 - 140 (4 - 10 bar)
- Caudal (gpm): 6 - 20 (1,5 - 4,5 m³/h)
- Tasa Vapor (lb/gal): 0,7 - 1,5

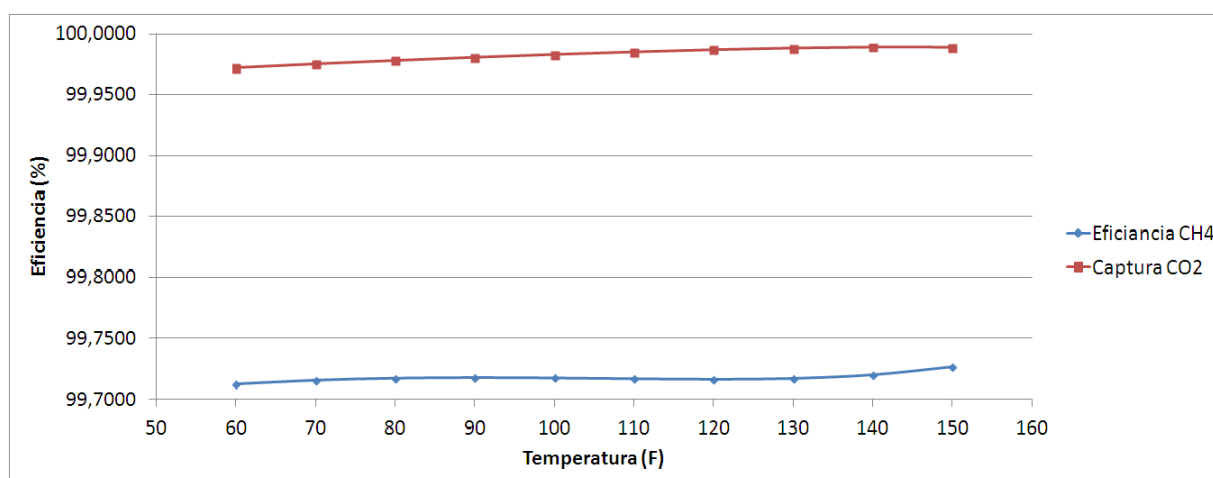


Figura 5.24: Eficiencia en la recuperación de CH₄ y en la captura de CO₂ a diferentes temperaturas (manteniendo constante los demás parámetros)

Nuevamente el rango de operación fue seleccionado teniendo en cuenta experiencias previas, obtenidas de la literatura (10, 21, 22, 23, 28, 29, 30, 31, 32). Es interesante observar que en el proceso con aminas, se reduce considerablemente el caudal de recirculación y la presión de operación debido a la alta eficiencia de este solvente para reaccionar con el CO₂ y el H₂S. Y a diferencia de los solventes físicos donde la disminución de la temperatura favorece la absorción, en este caso se trabajó con altas temperaturas para favorecer los efectos cinéticos de la reacción. Como se mencionó anteriormente, para el CO₂, un aumento en la temperatura aumenta en mayor medida los efectos cinéticos en relación con la disminución de la solubilidad.

A continuación se observan una serie de Figuras que describen como varía la eficiencia en la captura de CO₂ y en la recuperación de CH₄ a medida que varían los parámetros en el rango detallado anteriormente. En la Figura 5.24 se observa como el aumento de la temperatura de absorción aumenta ambas eficiencias, aunque el aumento no es significativo. En las Figuras 5.25 y 5.26 notamos como un aumento de la presión de absorción y del caudal de reciclo, respectivamente, disminuyen la eficiencia de recuperación de CH₄ (aunque siempre es superior al 99%) y no influyen demasiado en la captura de CO₂. En cuanto a la influencia de la tasa de vapor, en la Figura 5.27 podemos apreciar como su aumento disminuye la eficiencia de la recuperación de CH₄ pero aumenta la eficiencia en la captura de CO₂. Aunque al igual que en los casos anteriores, las eficiencias se mantienen dentro del rango del 99%, lo que demuestra la gran capacidad que tienen la solución con DGA para capturar el CO₂ con muy bajas pérdidas de metano.

Además de analizar el comportamiento de los parámetros en las eficiencias de recuperación de CH₄ y de captura de CO₂, también se estudió de que forma estos parámetros influyen en el consumo de ener-

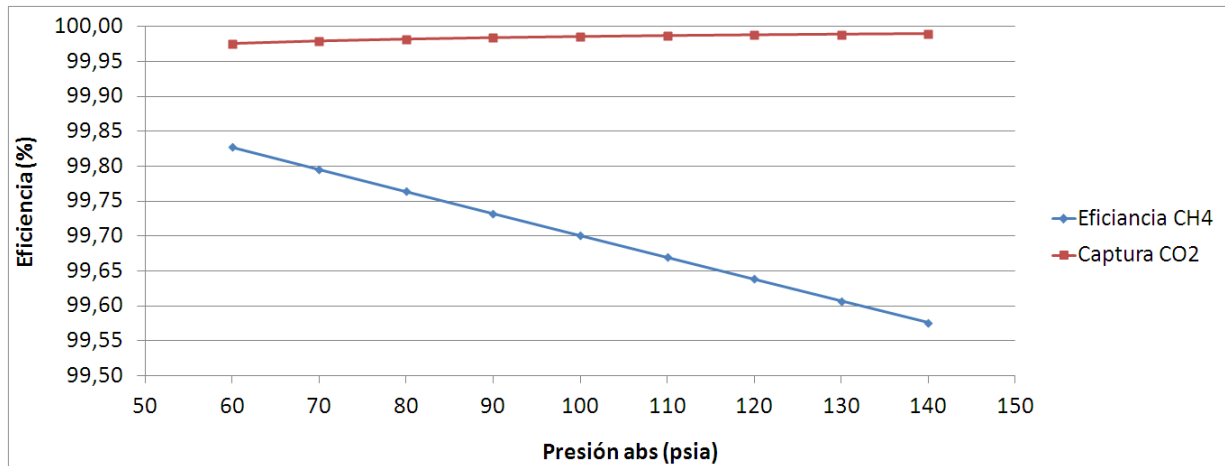


Figura 5.25: Eficiencia en la recuperación de CH₄ y en la captura de CO₂ a diferentes presiones (manteniendo constante los demás parámetros)

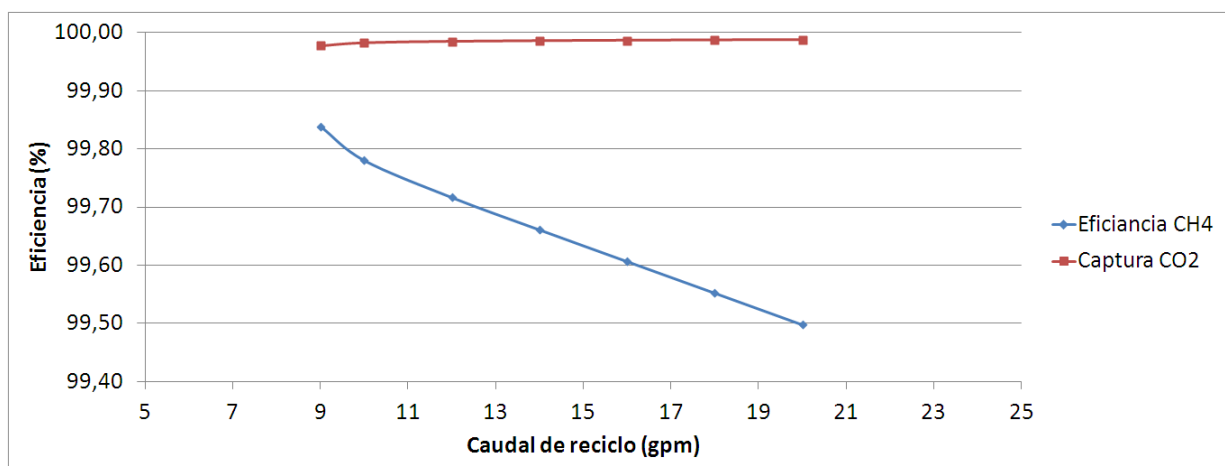


Figura 5.26: Eficiencia en la recuperación de CH₄ y en la captura de CO₂ a diferentes caudales (manteniendo constante los demás parámetros)

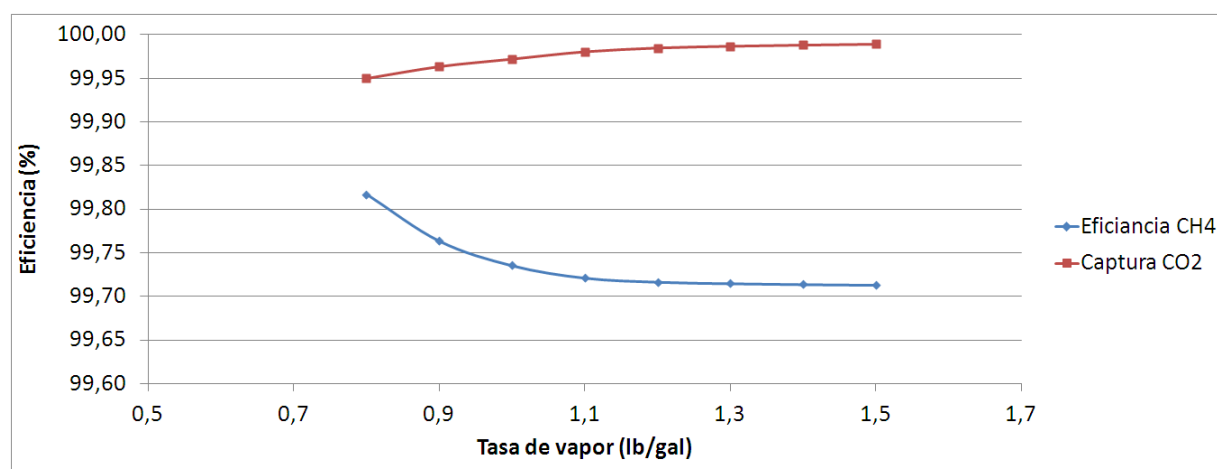


Figura 5.27: Eficiencia en la recuperación de CH₄ y en la captura de CO₂ a diferentes tasas de vapor (manteniendo constante los demás parámetros)

gía eléctrica y térmica y en la tarea de enfriamiento. Nuevamente, la energía eléctrica está relacionada al requerimiento energético de las bombas y compresores, mientras que la tarea de enfriamiento se refiere al requerimiento energético de los enfriadores. La energía térmica se refiere a la tarea térmica que necesita el vaporizador para regenerar la corriente de amina. Esta tarea está relacionada a la cantidad de vapor que es necesario para satisfacer la demanda del vaporizador.

En la Figura 5.28 se observa como varían estas tres respuestas con el aumento de la temperatura de absorción. Se observa que la energía eléctrica y térmica no se ven afectadas por la variación de la temperatura de absorción, mientras que la tarea de enfriamiento aumenta ligeramente con el aumento de la misma. En la Figura 5.29 podemos notar que un aumento de la presión de absorción generan un pequeño aumento en la energía eléctrica y en la tarea de enfriamiento, mientras que la energía térmica prácticamente no se modifica. Cuando aumenta el caudal de recirculación (Figura 5.30) se observa un contundente aumento tanto de la tarea de enfriamiento como del consumo de energía térmica, mientras que la energía eléctrica prácticamente permanece constante. En la Figura 5.31 podemos ver como un aumento en la tasa de vapor genera un aumento apreciable en los tres tipos de consumo de energía, aunque el aumento de la energía térmica es el más marcado de los tres.

5.3.5 Análisis de la simulación

En el análisis de experimentos (detallado en el Apéndice A) se analizó la influencia de la presión de absorción, el caudal de reciclo, la temperatura de absorción, la composición CO₂, la tasa de vapor y la presión de regeneración. Las respuestas analizadas fueron la energía eléctrica, la energía térmica, la

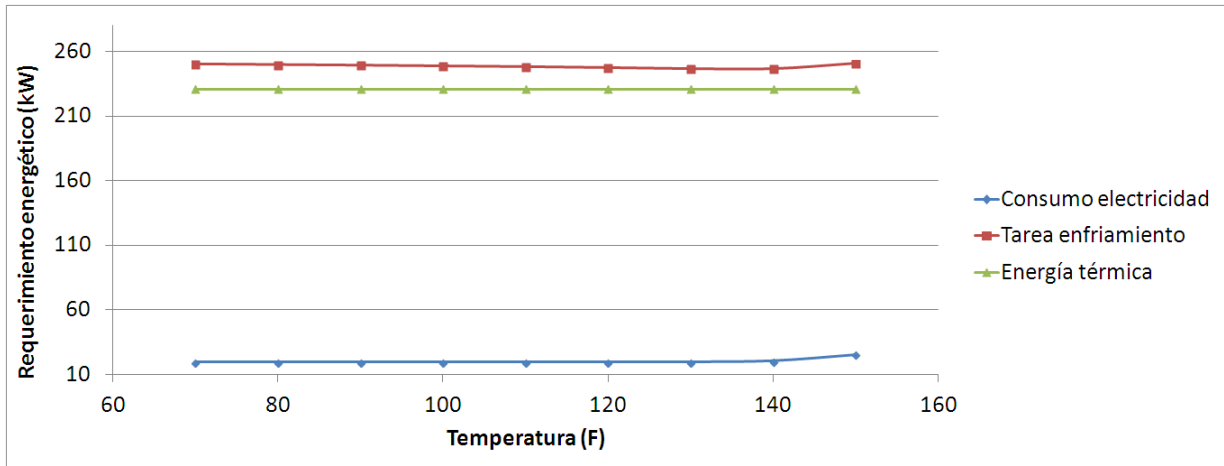


Figura 5.28: Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento a diferentes temperaturas (manteniendo constante los demás parámetros)

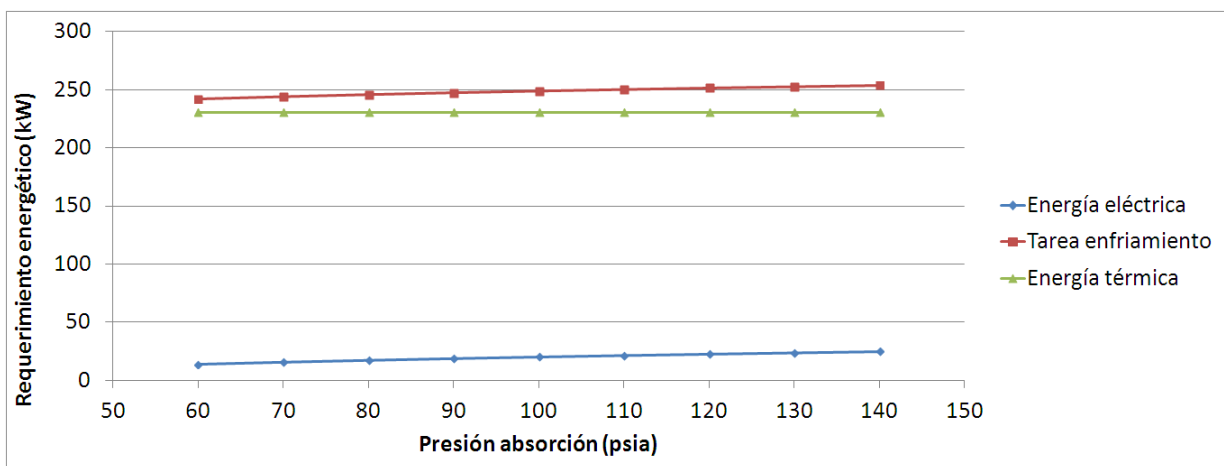


Figura 5.29: Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento a diferentes presiones (manteniendo constante los demás parámetros)

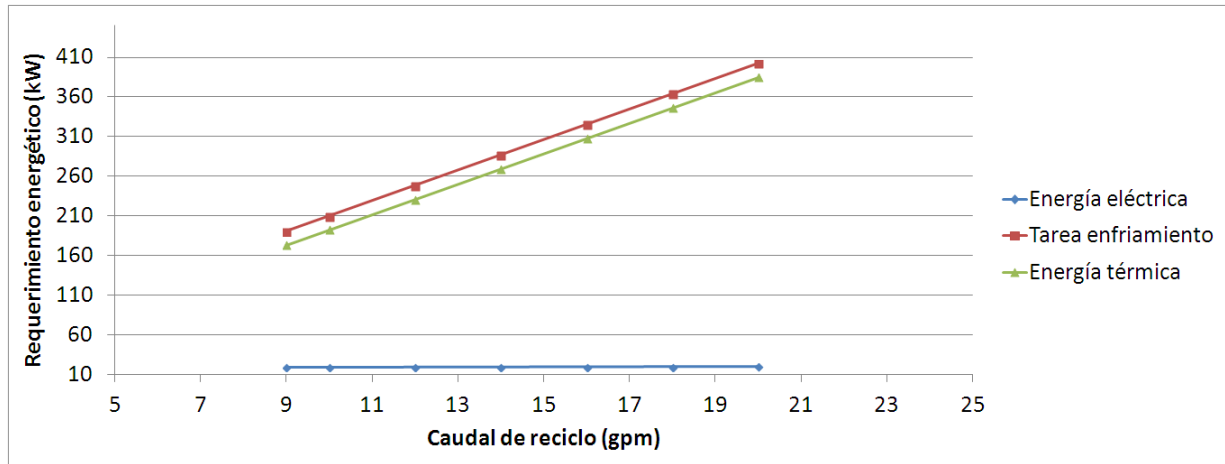


Figura 5.30: Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento a diferentes caudales (manteniendo constante los demás parámetros)

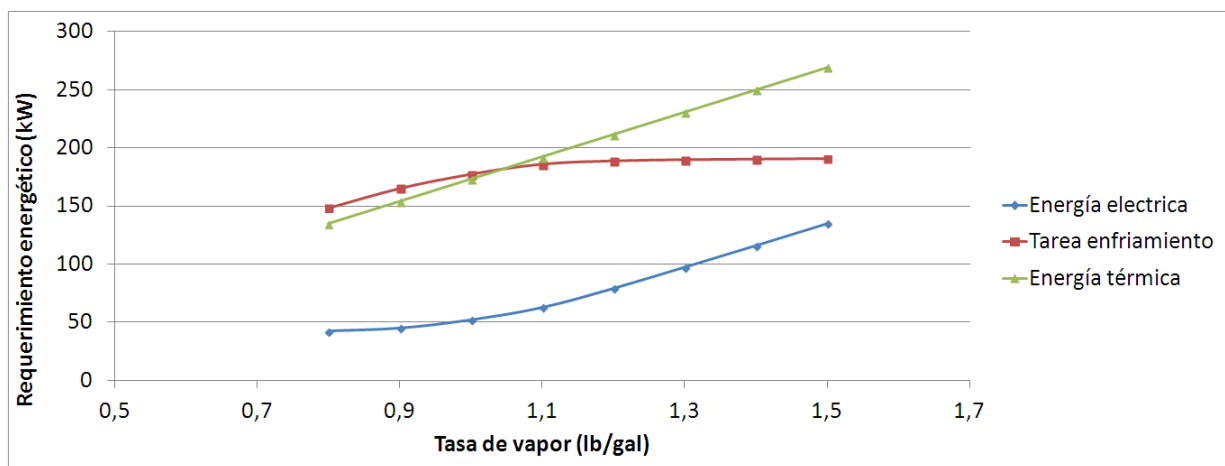


Figura 5.31: Requerimiento de energía eléctrica, térmica y tarea de enfriamiento a diferentes tasas de vapor (manteniendo constante los demás parámetros)

tarea de enfriamiento, la cantidad de CH_4 recuperado y la cantidad de CO_2 capturado.

A partir de este análisis se observó que, en la valoración con aminas, tanto el caudal como la presión de regeneración y la tasa de vapor son los principales factores que afectan el consumo de energía eléctrica y la tarea de enfriamiento. Un aumento del caudal de reciclo aumenta la energía eléctrica y térmica consumida, y este aumento es más significativo cuando la tasa de vapor es alta. Cuando aumenta la tasa de vapor y el caudal, aumenta la energía eléctrica consumida y el aumento es más marcado cuando la presión del regenerador es baja. Al contrario de lo que ocurre con la tarea de enfriamiento donde un aumento en la tasa de vapor y del caudal, si bien aumentan la tarea de enfriamiento, el aumento es más significativo cuando la presión de regeneración es mayor.

En el análisis de la cantidad de metano recuperado pudimos notar que si bien se observaron efectos e interacciones significativas, lo cierto es que en todos los casos la cantidad de CH_4 recuperado fue superior al 99%, por lo que la influencia de los factores en esta respuesta no es relevante.

Los factores caudal de reciclo, concentración de CO_2 y tasa de vapor, son los que más influencia tienen en la respuesta CO_2 Capturado. Además, se observan interacciones entre estos factores, mostrando que cuando la concentración inicial de CO_2 es alta, es necesario aumentar el caudal para lograr altos niveles de remoción. Esto tiene que ver con la cantidad de moles de aminas presentes en la solución, que son las que reaccionan con el CO_2 . Por eso, cuando la composición inicial de CO_2 es baja, el aumento del caudal no influye considerablemente en la cantidad final capturada ya que existen suficientes moles de aminas para asegurar la reacción con el CO_2 . Por otro lado, la interacción entre el caudal y la tasa de vapor muestra que cuando la tasa de vapor es baja, también se debe aumentar el caudal para lograr altos niveles de captura de CO_2 . Ya que cuando la tasa de vapor es baja se desfavorece la regeneración de la solución de aminas. Por lo tanto, cuando se necesite alcanzar un determinado porcentaje de remoción de CO_2 (conociendo su concentración inicial), las dos variables más importantes a definir son el caudal de recirculación y la tasa de vapor. Sin embargo, este análisis muestra la falta de robustez del proceso ante variaciones considerables en la composición inicial del biogás.

La respuesta Energía Térmica no presenta interacciones entre los factores. Sin embargo, se observó que tanto la tasa de vapor como el caudal de reciclo son los factores que más contribuyen al aumento de la misma.

La optimización de este proceso se realizó considerando los mismos criterios que los dos procesos anteriores y se detallan en el Apéndice A. Los valores de los factores optimizados se resumen en la Tabla 5.8, donde se detallan además las respuestas obtenidas de la simulación el proceso en ProMax.

Debido a que en la optimización numérica todos los factores analizados (excepto el caudal) permanecen en el límite inferior propuesto, se modificaron los factores a sus niveles superiores (ver Apéndice A), manteniendo los demás factores en sus valores óptimos. Fue interesante observar que la región óp-

Tabla 5.8: Resultados obtenidos de la optimización del proceso de valoración con DGA

Variables optimizadas	
Presión, psia	60
Caudal, gpm	12,34
Temperatura, °F	60
Concentración CO ₂ , %	40
Tasa de vapor, lb/gal	0,7
Presión regenerador, psia	15
Respuesta simulada en ProMax	
Energía eléctrica, W	50650,25
Tarea de enfriamiento, W	111398,89
CH ₄ Recuperado, %	99,854
CO ₂ Capturado, %	99,904
Energía térmica, W	138966,10

tima no varía considerablemente cuando se modifican los parámetros desde su nivel mínimo al máximo considerado. Esto demuestra que en el rango de variación propuesto, el proceso es muy eficiente tanto en la captura de CO₂ como en la recuperación de CH₄, siendo el caudal la variable que condiciona la captura de CO₂.

5.4 Comparación de los procesos de valoración de biogás

A partir del análisis de las simulaciones desarrollado anteriormente, utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM), se corroboró la influencia de los parámetros estudiados en las diferentes respuestas. Para simular una unidad de valoración que permita obtener buenos resultados en los niveles de captura de CO₂ y recuperación de CH₄, pero sin un consumo de energía y de tarea de enfriamiento tan elevados, se deben considerar las conclusiones obtenidas del análisis anterior para cada solvente.

En ese análisis se observó que tanto el caudal como la presión de absorción son los principales parámetros que influyen en el requerimiento energético de los procesos físicos (agua y DEPG). Y también se observó que ambos parámetros (presión y caudal) son los factores más influyentes en la calidad final del gas (tanto en la recuperación de CH₄ como en la captura de CO₂).

En el proceso químico (DGA) existe una gran influencia, no solo del caudal sino de la tasa de vapor y la presión del regenerador en la energía eléctrica y térmica y en la tarea de enfriamiento requerida. Por otra parte, se mostró que el caudal de recirculación y la tasa de vapor son los factores claves para lograr una buena eficiencia en la captura de CO₂ (tal como se observa en el Apéndice A). Sin embargo, no hay que olvidar que el caudal de DGA y la tasa de vapor seleccionados deben asegurar en todo el proceso la carga máxima recomendada para evitar la corrosión (0,35 moles de gas ácido/moles de amina) y la

Tabla 5.9: Comparación de los procesos de valoración utilizando los parámetros de operación óptimos

Proceso	Agua	DEPG	DGA
Parámetros de operación óptimos			
Presión de absorción (bar)	26,97	16,66	4,14
Temperatura de absorción (°C)	12,04	5,00	15
Caudal de recirculación (m ³ /h)	38,76	38,33	2,81
Presión de regeneración (bar (g))	-0,3	-0,3	0,02
Tasa de vapor (lb/gal)			0,7
Consumo energético			
Consumo eléctrico (kW)	86,08	81,28	50,65
Tarea de enfriamiento (kW)	90,76	187,63	111,40
Energía térmica (kW)		104,480	138,97
Características del biogás tratado			
CO ₂ capturado (%)	95,90	99,33	99,90
Pérdidas de CH ₄ (%)	3,54	4,92	0,15
CO ₂ contenido en el gas tratado (%)	2,91	0,34	0,07
CO ₂ + N ₂ contenido en el gas tratado (%)	4,70	2,21	1,85
CH ₄ contenido en el gas tratado (%)	95,23	97,78	97,60
H ₂ S contenido en el gas tratado (ppm)	72,96	1,93	0,03
H ₂ O contenido en el gas tratado (%)	0,06	0,01	0,55

condición de aproximación al método de equilibrio, tal como se explicó en la Sección 5.3.4.

Los parámetros optimizados de los tres solventes (agua, DEPG y DGA) se muestran en la Tabla 5.9 donde también se incluye la calidad final del biogás tratado y el consumo energético de cada proceso. Los parámetros utilizados para la comparación fueron los obtenidos del análisis RSM (ver Apéndice A). Las condiciones de operación que se muestran en esta Tabla coinciden con información disponible en la literatura para cada uno de los procesos analizados (2, 16, 10, 30, 22). Y los resultados obtenidos sobre la calidad del gas tratado y los consumos energéticos también coinciden con datos de la literatura (16, 33, 34).

Estos resultados muestran que los solventes orgánicos (DEPG y DGA) poseen la ventaja de que el CO₂ es más soluble en ellos que en el agua, por lo que pueden remover mayores cantidades a menores presiones, lo cual se ve reflejado en la alta eficiencia de captura de CO₂ (> 99%). El proceso que utiliza DGA como solvente es el que obtiene los mayores niveles de captura de CO₂ (99,90 %) y al ser el CH₄ muy poco soluble en él, las pérdidas son muy bajas (0,15%). En cuanto a la cantidad de agua presente en el biogás purificado, los procesos físicos (agua y DEPG) son los que contienen el nivel más bajo, por lo que podría no ser necesaria una etapa posterior de secado del gas. Sin embargo, tienen la desventaja de tener altas pérdidas de CH₄ (> 3,5%). Con respecto a la remoción de H₂S se observa que en los procesos con aminas y DEPG se reduce considerablemente su concentración. Observándose que en el

caso de la amina es inferior a los estándares de calidad del gas natural, por lo que no sería necesaria una etapa extra para la remoción de este compuesto. En el caso del agua se requieren una etapa previa para remover el H_2S , además esta etapa es recomendable para evitar problemas de corrosión en el equipo.

La utilización de aminas como solvente tiene la desventaja de consumir gran cantidad de energía en la etapa de regeneración del solvente. También son muy serios los problemas de corrosión que pueden ocurrir en este tipo de equipos. Los mismos se pueden construir completamente de acero al carbón si se respetan ciertos parámetros de operación, como por ejemplo, trabajar a bajas temperaturas y minimizar la concentración de la solución de amina y la carga de gas ácido (moles de gas ácido / moles de aminas). Esto significa que, si es necesario respetar cierta carga máxima de gas ácido, se deberá prestar especial atención en la concentración del biogás crudo, ya que si su composición es muy variable se debe diseñar el proceso pensando en la máxima composición de CO_2 y H_2S para evitar la corrosión. Otra práctica común es construir ciertas partes de la planta con acero inoxidable u otra aleación, lo que encarece aún más el proceso.

La principal ventaja que se observa del proceso con agua es que requiere menor tarea de enfriamiento que los otros procesos y no es necesaria la aplicación de calor en ninguna parte del proceso. Aunque se observa que a pesar de cumplir con las condiciones impuestas (recuperación de $CH_4 > 90\%$ y captura de $CO_2 > 95\%$) es el proceso con menor porcentaje de CO_2 capturado (95,90%). Además, al observar la composición del gas tratado, la concentración de CO_2 es superior a la establecida en los estándares locales de calidad del gas natural (detallados en el Capítulo 2). Para poder llevar la calidad del gas a los estándares locales (es decir, que la concentración de CO_2 sea menor al 2 % y que la suma $CO_2 + N_2$ sea menor al 4 %) utilizando agua como solvente, es necesario aumentar el caudal y la presión de operación, ya que han demostrado ser los parámetros más influyentes en la captura de CO_2 del proceso con agua.

En la Tabla 5.10 se realiza una nueva comparación de los tres procesos donde se modificaron ciertos parámetros del proceso con agua (para que cumpla con las condiciones de calidad del gas natural) y con aminas. Este último proceso fue necesario modificarlo para asegurar que se cumpla la carga máxima recomendada para evitar la corrosión (0,35 moles de gas ácido/moles de amina) y la condición de aproximación al método de equilibrio. Para ello fue necesario aumentar la tasa de vapor a su nivel medio (1,1 lb/gal) para lograr reducir la carga máxima a 0,344 moles de gas ácido/moles de amina. Ya que al utilizar una tasa de vapor de 0,7 lb/gal (que era el valor propuesto en la optimización del proceso) la carga máxima superaba los 0,5 moles de gas ácido/moles, tornando al proceso altamente corrosivo.

Si bien el proceso de valoración tiene como objetivo la remoción del CO_2 , la concentración final de H_2S presente en el gas tratado también se incluyó en la comparación, para observar la capacidad de cada proceso para eliminar ese compuesto. En esta nueva comparación de los procesos se observa que el proceso con agua aumentó considerablemente su demanda energética, ya que para cumplir con las

Tabla 5.10: Comparación de los procesos de valoración utilizando los parámetros de operación seleccionados para cumplir con las especificaciones de calidad de gas natural y las restricciones técnicas

Procesos	Agua	DEPG	DGA
Parámetros de operación seleccionados			
Presión de absorción (bar)	40,00	16,66	4,14
Temperatura de absorción (°C)	12,04	5,00	15
Caudal de recirculación (m ³ /h)	55,00	38,33	2,81
Presión de regeneración (bar (g))	-0,3	-0,3	0,71
Tasa de vapor (lb/gal)			1,1
Consumo energético			
Consumo eléctrico (kW)	146,34	81,28	78,72
Tarea de enfriamiento (kW)	150,25	187,63	194,92
Energía térmica (kW)		104,48	229,21
Características del biogás tratado			
CO ₂ capturado (%)	97,30	99,33	99,98
Pérdidas de CH ₄ (%)	6,71	4,92	0,20
CO ₂ contenido en el gas tratado (%)	1,93	0,34	0,02
CO ₂ + N ₂ contenido en el gas tratado (%)	3,80	2,21	1,78
CH ₄ contenido en el gas tratado (%)	96,16	97,78	96,29
H ₂ S contenido en el gas tratado (ppm)	50,69	1,93	0,003
H ₂ O contenido en el gas tratado (%)	0,04	0,01	1,93

especificaciones de calidad locales fue necesario aumentar notablemente la presión y en menor medida el caudal de operación. Aunque continúa siendo el proceso con menor consumo de tarea de enfriamiento y el único que no requiere energía térmica.

La utilización de aminas como solvente tiene la desventaja de consumir gran cantidad de energía en la etapa de recuperación del solvente. Consumo que aumentó notablemente en esta nueva comparación al incrementarse la tasa de vapor a 1,1 lb/gal para cumplir con la carga máxima para evitar la corrosión. Aunque es interesante observar que este proceso es el que requiere menor potencia eléctrica (78,72 kW) al trabajar con bajos caudales y presión, tal como se comprueba en la literatura (33, 34). Aunque la tarea de enfriamiento continúa siendo la más alta de las tecnologías comparadas.

Si comparamos el consumo de energía en términos de una unidad equivalente, es posible determinar cual de las tres opciones es la más eficiente energéticamente. Para obtener esos valores se transformaron los diferentes tipos de energía (eléctrica, térmica y de enfriamiento) en unidades equivalentes de petróleo, lo que facilitó la comparación. Así, la demanda de energía del procesos de valoración con agua corresponde al 15% de la energía contenida en el biogás purificado. Mientras que en el proceso con DEPG corresponde al 19% y en el proceso con amina al 27%.

El uso de agua como absorbente presenta otras ventajas tales como el diseño simple de la planta,

donde a diferencia de la DGA no es necesario agregar un vaporizador para la regeneración del solvente, ni agregar otra etapa de Flash como en el caso del DEPG donde además es necesario precalentar la solución. Por otra parte es un solvente que está disponible fácilmente y a muy bajo costo y no reacciona con ciertos compuestos trazas (COS , O_2) que pueden estar presentes en el biogás que proviene, por ejemplo, de rellenos sanitarios. Si se lo compara con las aminas, el agua tiene la ventaja de no incluir vapores de solventes nitrogenados en la corriente de gas (10). Sin embargo, en este proceso en particular se recomienda que se remueva en una etapa previa el H_2S presente, ya que al disolverse en el agua puede ocasionar problemas de corrosión en el equipo. Por otra parte, la absorción de CO_2 en el agua puede tornar ácida la solución por lo que también puede ocasionar problemas de corrosión. Trabajar a bajas temperaturas es un factor favorable con respecto a la corrosión, y la ausencia de intercambiadores de calor reduce la cantidad de metal corrosible expuesto. Sin embargo, en algunos casos es necesario minimizar la corrosión adicionando inhibidores tales como bicromato de potasio al agua (10).

El proceso con aminas es el que tiene el menor caudal de recirculación de solvente y el que trabaja a menores presiones, por lo que el costo de la planta será menor a los procesos físicos cuyo caudal y presión son más elevados (especialmente el proceso con agua). Por otra parte, el proceso con aminas ha demostrado ser el menos robusto de los tres procesos comparados, tal como se observó en el análisis de experimentos, donde se comprobó que la cantidad de CO_2 presente en el biogás crudo influye en la captura de CO_2 , influencia que no es tan marcada en los procesos físicos. Además, otra desventaja que presenta la utilización de los solventes DEPG y DGA es que son más costosos comparados con el agua y además, requieren un vaciado parcial periódico con eliminación y reemplazo del solvente, lo cual torna más complejo el proceso.

Hasta aquí se han analizado los procesos solo desde el punto de vista técnico y se han definido las variables necesarias para su aplicación local considerando los estándares locales de calidad de gas. Sin embargo, un análisis ambiental resulta necesario para analizar los impactos generados durante la operación de los mismos. En el próximo Capítulo se comparan los tres procesos desde esa perspectiva para conocer los daños potenciales al ambiente.

Bibliografía

- [1] Lantela J. Veijanen A. Rintala J. Rasi, S. Landfill gas upgrading with countercurrent water wash. *Waste Management*, 28(9):1528–1534, 2008.
- [2] Rasi S. Lehtinen J. Rintala J. Lantela, J. Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling. *Applied Energy*, 92:307–314, 2012.
- [3] Mishra T.N. Singh B. Bhattacharya, T.K. Techniques for removal of co₂ and h₂s from biogas. *XXIV Annual Convention of ISAE*, 1988.
- [4] V.K. Vijay. *Studies on Utilization of Biogas for Improved Performance of Dual Fuel Engine*, 1989.
- [5] A.K. Dubey. Wet scrubbing of carbon dioxide. *Annual Report of CIAE*, 2000.
- [6] R. A. Henrich. Advances in biogas to fuel conversion. *Central Plant, Inc.; Commerce, CA*, pages 28–31, 1983.
- [7] Vijay V.K. Rajesh S.K. Prasad R. Kapdi, S.S. Biogas scrubbing, compression and storage: Perspective and prospectus in indian context. *Renewable Energy*, 30(8):1195–1202, 2005.
- [8] U.L. Khapre. Studies on biogas utilization for domestic cooking. *XXV Annual Convention of ISAE*, 1989.
- [9] M. Shyam. Promising renewable energy technologies. *AICRP Technical Bulletin Number CIAE/2002/88*, CIAE-2002-88:47–48, 2002.
- [10] Nielsen R. B. Kohl, A. L. *Gas Purification*. 5th edition, 1997.

- [11] D. Montgomery and G. Runger. Applied statistics and probability for engineers, third edition. *John Wiley Sons*, page 768, 2003.
- [12] Design Expert. *Stat-Ease, Inc., Minneapolis, Estados Unidos*, 2013.
- [13] Lyddon L. Burr, B. A comparison of physical solvents for acid gas removal. volume 1, pages 100–113, 2008. cited By (since 1996) 0.
- [14] Schendel Ronald L. Bucklin, Robert W. Comparison of fluor solvent and selexol processes. *Energy progress*, 4(3):137–142, 1984.
- [15] R. Epps. Processing of landfill gas for commercial applications. *paper presented at ECO WORLD 92*, 1992.
- [16] Polman E. Hagen, M. Adding gas from biomass to the gas grid. *Swedish Gas Centre, Report SGC 118*, 2001.
- [17] Tondre C. Lappai G. Delpuech J.-J. Barth, D. Kinetic study of carbon dioxide reaction with tertiary amines in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 85(24):3660–3667, 1981.
- [18] P.V. Danckwerts. The reaction of co₂ with ethanolamines. *Chemical Engineering Science*, 34(4):443–446, 1979.
- [19] Danckwerts P.V. Laddha, S.S. Reaction of co₂ with ethanolamines: kinetics from gas-absorption. *Chemical Engineering Science*, 36(3):479–482, 1981.
- [20] Polasek John C. Bullin, Jerry A. Selective absorption using amines. pages 86–90, 1982.
- [21] J.A. Lunsford K. M. y Bullin. Optimization of amine sweetening units. 1996.
- [22] Bullin J.A. Polasek, J.C. Selecting amines for sweetening units. *Energy Progress*, 4(3):63–67, 1984.
- [23] Bullin J.A. Iglesias-Silva G. A. Polasek, J.C. Using mixed amine solutions for gas sweetening. 1992.
- [24] Spears Michael L. Bullin Jerry A. Holmes, Joseph W. Sweetening lpg's with amines. *Chemical Engineering Progress*, 80(5):47–50, 1984.
- [25] Bullin J.A. Polasek, J.C. Selective absorption using amines. 1982.
- [26] Bullin J.A. Donnelly S.T. Polasek, J.C. How to reduce costs in amine-sweetening units. *Chemical Engineering Progress*, 79(3):63–67, 1983.

- [27] Haws R. Jenkins, J.L. Understanding gas treating fundamentals. *Petroleum Technology Quarterly*, 6(4):61, 63–64, 67–68, 70–71, 2001.
- [28] L. Addington and C. Ness. An evaluation of general "rules of thumb" in amine sweetening unit design and operation. volume 1, pages 119–135, 2010.
- [29] Douglas H. MacKenzie, Francis Chiraka Prambil, Christina A. Daniels, and Jerry A. Bullin. Design operation of a selective sweetening plant using mdea. *Energy progress*, 7(1):31–36, 1987.
- [30] Towler G.P. Shethna, H.K. Design of mixed-solvent processes for chemisorption with ultrahigh recovery. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(12):5307–5320, 1997. cited By (since 1996) 1.
- [31] Thanompongchart P. Tippayawong, N. Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO_2 and H_2S in a packed column reactor. *Energy*, 35(12):4531–4535, 2010.
- [32] Jerry A. Bullin, John C. Polasek, and Stephen T. Donnelly. Use of mdea and mixtures of amines for bulk CO_2 removal. pages 135–139, 1990.
- [33] K. Starr, X. Gabarrell, G. Villalba, L. Talens, and L. Lombardi. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. *Waste Management*, 32(5):991–999, 2012.
- [34] A. Petersson and A. Wellinger. Biogas upgrading technologies - developments and innovations. *IEA Bioenergy Task 37-Energy from Biogas and Landfill Gas*, page 19, 2009.

Análisis de Ciclo de Vida

El Análisis de Ciclo de Vida (ACV) es un procedimiento muy utilizado para evaluar los impactos ambientales en todo el proceso de elaboración de un producto. Considera el ciclo de vida completo de un producto, empezando por la extracción y adquisición de la materia prima, pasando por la producción de materia y energía, siguiendo por la fabricación hasta el uso, tratamiento final, reciclado y disposición final. A partir de este seguimiento detallado de la generación de un producto es posible detectar el impacto ambiental potencial (en la salud humana, el uso de recursos y las consecuencias ecológicas).

En este Capítulo se analiza el impacto generado por los procesos de valoración de biogás para la obtención de biometano y se compara mediante un ACV cual es el proceso más amigable con el ambiente y la salud humana. Además se analiza la procedencia del biogás según la fuente y los impactos ambientales asociados a la generación. Y por último, se estudiará el uso final y los procesos necesarios para lograr las especificaciones de calidad del gas según las normas locales.

6.1 Introducción al Análisis de Ciclo de Vida

Existen cuatro fases en un estudio de ACV, según la Norma ISO 14040 (1):

- Definición de los objetivos y alcances
- Análisis del inventario
- Evaluación del impacto ambiental
- Interpretación de los resultados

Los resultados pueden ser útiles para diversos procesos de toma de decisión. La descripción de cada una de las fases del ACV fue obtenida de diferentes referencias bibliográficas (1, 2, 3, 4).

6.1.1 Definición de los objetivos y alcances

La definición de los objetivos y alcances es la primer fase en el análisis de ciclo de vida. Esta fase es crítica debido a la fuerte influencia que tendrá en los resultados finales y abarca los puntos que se explican a continuación.

Objetivos El objetivo de un análisis de ciclo de vida debe establecer en primer lugar la aplicación del análisis, incluir las razones por las cuales se realiza el estudio y las personas a las que se les comunicarán los resultados. El objetivo principal es elegir el mejor producto, proceso o servicio con el menor efecto sobre la salud humana y el medio ambiente. La realización de una ACV puede ayudar a guiar el desarrollo de nuevos productos, procesos o actividades al reducir las necesidades de recursos y de emisiones. También puede haber objetivos secundarios para la realización de un ACV, que varían dependiendo del tipo de proyecto. La definición del objetivo determina el nivel de sofisticación del estudio y la transparencia es esencial en este tipo de estudios. Además, el objetivo puede ser redefinido como resultado de los hallazgos obtenidos durante el estudio.

Alcance El alcance debe estar suficientemente bien definido para asegurar que la amplitud, profundidad y nivel de detalle del estudio sea compatible y suficiente para alcanzar el objetivo establecido. La técnica del ACV es iterativa, por lo tanto mientras se recopilan ciertos datos puede llegar a ser necesario modificar algunos aspectos del alcance para cumplir con el objetivo inicial del estudio.

Unidad funcional Un sistema puede tener varias funciones posibles y la seleccionada para el estudio dependerá del objetivo y alcance del ACV. La unidad funcional define la cuantificación de las funciones involucradas del producto. En sentido estricto, la elección de la unidad funcional consistirá en una unidad y una cantidad, aunque la cantidad es irrelevante. El propósito principal de la unidad funcional es proporcionar una referencia a la cual se relacionan las entradas y salidas. Esta referencia es necesaria para asegurar que los resultados del ACV sean comparables. El carácter comparativo de los resultados del ACV es particularmente crítico cuando se están evaluando sistemas diferentes, ya que es necesario asegurar que las comparaciones se hacen sobre una base común.

Límites del sistema Los límites del sistema define los procesos u operaciones, así como las entradas y salidas que son tenidas en cuenta en el ACV. Las entradas pueden ser entradas globales para una producción o bien entradas para un proceso unitario, y lo mismo ocurre con las salidas. En la práctica

normalmente no habrá tiempo suficiente, datos o recursos para llevar a cabo un estudio exhaustivo. Por lo tanto, se deben tomar decisiones con respecto a qué procesos unitarios serán modelados por el estudio y el nivel de detalle con que se estudiarán. La elección de los elementos del sistema físico a modelar depende de la definición de los objetivos y alcances del estudio, de su aplicación y público previsto, de las suposiciones realizadas, de las restricciones en cuanto a datos y costos y los criterios de corte. Los criterios de corte utilizados en un estudio deben ser claramente entendidos y descritos, ya que son importantes para el grado de confianza en los resultados del estudio y la posibilidad de alcanzar su objetivo.

Calidad de los datos La calidad de los datos utilizados en el inventario del ciclo de vida se refleja naturalmente en la calidad del ACV final. Es importante que la calidad de los datos se describa y evalúe de manera tal que permita a otros a entender y controlar la calidad de los datos reales.

6.1.2 Análisis del inventario

La segunda fase de un ACV es el análisis del inventario de las intervenciones ambientales durante todo el ciclo de vida del producto. Una intervención ambiental es un cambio en el medio ambiente causado directamente por la actividad humana. Las intervenciones ambientales son parámetros físicos medibles (entradas y salidas), tales como la extracción de materias primas, las emisiones al aire, agua y tierra asociados con el sistema.

El análisis del inventario es un estudio de la interacción entre los ciclos de vida de los productos objeto de investigación y el medio ambiente. El ciclo de vida de un producto, que incluye todos los procesos necesarios para el funcionamiento del producto "de la cuna a la tumba", se conoce como el sistema de producto. El sistema de producto afecta al medio ambiente. Las intervenciones tienen un efecto en todo el sistema formado por todos los procesos ambientales (degradación, acumulación, etc). Estos procesos forman el sistema ambiental. Los puntos que abarca el análisis del inventario se explican a continuación.

Recopilación de datos El análisis del inventario consiste en la recolección de datos y los procedimientos de cálculo para cuantificar las entradas y salidas relevantes de un sistema de productos. La interpretación puede extraerse de estos datos, en función de los objetivos y el alcance del ACV. La realización de un análisis del inventario es un proceso iterativo. A medida que se recopilan los datos y se aprende más sobre el sistema, se pueden identificar nuevos requisitos o limitaciones, que requieran cambios en los procedimientos de recopilación de datos, de manera que se puedan cumplir los objetivos del estudio. Las limitaciones en la recopilación de datos deben tenerse en cuenta cuando se define el alcance del estudio. En muchos casos se utilizan datos de la literatura (con frecuencia investigaciones anteriores de los productos o materiales) o datos de organizaciones comerciales.

Refinado de los límites del sistema Después de la recolección inicial de datos, los límites del sistema se pueden refinar, por ejemplo, porque se desean excluir ciertas etapas del ciclo de vida o subsistemas, porque se excluyen flujos de materiales o porque se incluyen nuevos procesos unitarios que han demostrado ser importantes según el análisis de sensibilidad.

Cálculo de datos Los procedimientos de cálculo incluyen la validación de los datos recopilados, la relación de los datos con los procesos unitarios y la relación de los datos con el flujo de referencia de la unidad funcional. Son necesarios para generar los resultados del inventario del sistema definido para cada proceso unitario y para la unidad funcional definida del sistema de productos que se va a modelar. El cálculo de los flujos de energía deberían tener en cuenta las diferentes fuentes de combustibles y electricidad utilizadas, la eficiencia de la conversión y la distribución del flujo de energía, así como las entradas y las salidas asociadas a la generación y a la utilización de ese flujo de energía.

Validación de los datos La validación de los datos debe ser llevada a cabo durante el proceso de recopilación de datos con el fin de mejorar la calidad de los mismos. Esta validación permite encontrar las áreas donde la calidad de datos debe ser mejorada o donde deben encontrarse datos de procesos similares. Durante el proceso de recolección de datos se debe comprobar de manera permanente e iterativa la validez de los mismos. La validación puede implicar la realización de balances de materia o energía o el análisis comparativo de los factores de emisión.

Comparación de datos Para cada proceso unitario se deberá establecer un flujo de referencia apropiado (por ejemplo, 1 kg de material o 1 kW de energía). Los datos cuantitativos de entrada y de salida del proceso unitario se calcularán en relación con este flujo de referencia. Basándose en el diagrama de flujo refinado y en los límites del sistemas, los procesos unitarios están interconectados para permitir el cálculo del sistema completo. Esto se logra normalizando las entradas y salidas de un proceso unitario en el sistema con la unidad funcional y a continuación normalizando todos los demás procesos. Debe tenerse cuidado cuando se agregan entradas y salidas en el sistema. El nivel de agregación debe ser suficiente para satisfacer el objetivo del estudio.

6.1.3 Evaluación del impacto ambiental

Esta fase del ACV tiene como propósito evaluar cuán significativos son los impactos ambientales utilizando los resultados del inventario de ciclo de vida. La evaluación del impacto del ciclo de vida (EICV) debe abordar los efectos ecológicos y en la salud humana, como así también debe hacer frente al agotamiento de los recursos. Una EICV trata de establecer un vínculo entre el producto o proceso y sus posibles impactos ambientales. En general, este proceso implica la asociación de los datos del inventario

con las categorías de impactos ambientales y con los indicadores de esas categorías para entender mejor los impactos. Dado que puede existir una cierta subjetividad a la hora de realizar la evaluación, es fundamental que exista transparencia en esta etapa para asegurar que las suposiciones estén claramente descritas e informadas. La EICV contienen los elementos que se explican en los siguientes párrafos.

Definición de la categoría de impacto El primer paso en una EICV es seleccionar las categorías de impacto que serán considerados como parte del ACV general. Este paso se debe completar como parte de la fase de definición de los objetivos y del alcance para guiar el proceso de recolección de datos del inventario del ciclo de vida y requiere la reconsideración luego de la recolección de datos. Los elementos identificados en el inventario tienen impactos potenciales para la salud humana y el ambiente. En una EICV, los impactos se definen como las consecuencias, que pueden ser causadas por los flujos de entrada y de salida de un sistema, en la salud humana, las plantas, los animales o en la disponibilidad futura de recursos naturales. Normalmente, las EICV se centran en los impactos potenciales de tres categorías principales: la salud humana, la salud ecológica y el agotamiento de los recursos. La selección de las categorías debe ser coherente con el objetivo y el alcance del estudio. Se han propuesto numerosas categorías ambientales para la evaluación del impacto del ciclo de vida y las que se utilizan actualmente son: Recursos abióticos, Recursos bióticos, Uso de la tierra, Calentamiento global, Agotamiento del ozono estratosférico, Efectos ecotoxicológicos, Impactos toxicológicos humanos, Formación de oxidantes fotoquímicos, Acidificación, Eutrofización, entre otros.

Clasificación El propósito de la clasificación es organizar y posiblemente combinar los resultados del inventario del ciclo de vida en categorías de impacto. Las categorías de impacto se pueden dividir en cuatro grupos espaciales diferentes: impactos globales, continentales, regionales y locales. La agrupación no es unívoca para todas las categorías de impacto y generalmente están directamente relacionadas con la exposición. El tiempo también es importante al considerar algunas de las categorías de impacto, por ejemplo el calentamiento global y el agotamiento del ozono estratosférico pueden tener horizontes de tiempo de 20 a 500 años. Actualmente, no existe un consenso para una única lista predeterminada de categorías de impacto.

Caracterización La caracterización de impactos utiliza factores de conversión basados en la ciencia (llamados factores de caracterización) para convertir y combinar los resultados del inventario de ciclo de vida en indicadores representativos de los impactos en la salud humana y ecológica. Los factores de caracterización también se conocen comúnmente como factores de equivalencia. La caracterización proporciona una manera de comparar directamente los resultados del inventario dentro de cada categoría de impacto. En otras palabras, los factores de caracterización traducen las diferentes entradas del

inventario en indicadores de impacto directamente comparables.

Normalización La normalización es una herramienta utilizada para expresar datos de los indicadores de impacto de manera que se puedan comparar entre las distintas categorías de impacto. Este procedimiento normaliza los resultados de los indicadores al dividir por un valor de referencia seleccionado. El objetivo y el alcance del ACV pueden influir en la elección de un valor de referencia apropiado. Hay que tener en cuenta que los datos normalizados sólo se pueden comparar dentro de una categoría de impacto. Por ejemplo, los efectos de la acidificación no se pueden comparar directamente con los de toxicidad acuática debido a que los factores de caracterización se calcularon utilizando diferentes métodos científicos.

Agrupación La agrupación asigna categorías de impacto en uno o más conjuntos para facilitar una mejor interpretación de los resultados en áreas específicas de interés. Por lo general, la agrupación implica ordenar o jerarquizar los indicadores. Por ejemplo, se pueden ordenar los indicadores por características tales como las emisiones (al aire o al agua) o la ubicación (local, regional o global).

Evaluación y presentación de los resultados Una vez que se se calculó con precisión el impacto potencial de las categorías seleccionadas, los resultados deben ser verificados. Cuando se documentan los resultados de la evaluación del impacto del ciclo de vida, se debe describir minuciosamente la metodología utilizada en el análisis, se deben definir los sistemas analizados y los límites que se establecen, así como también los supuestos hechos en la realización del análisis de inventario. La EICV, al igual que todas las demás herramientas de evaluación, tiene limitaciones. Aunque el proceso sigue un procedimiento sistemático, hay muchas suposiciones y simplificaciones, además de elecciones de valores subjetivos. La EICV trata solamente asuntos ambientales especificados en el objetivo y alcance, por lo tanto, no es una evaluación completa de todos los problemas ambientales del producto del sistema estudiado. La EICV no siempre puede demostrar diferencias significativas entre las categorías de impacto y los resultados de sus indicadores correspondientes para diferentes alternativas de los sistemas del producto. Esto puede deberse a un desarrollo limitado de los modelos de caracterización; limitaciones en la fase del inventario del ciclo de vida, tales como la definición de los límites del sistema o una calidad inadecuada de los datos, que puede deberse a las diferencias en los procedimientos de asignación; o bien a limitaciones en la recopilación de datos de inventario adecuados y representativos para cada categoría de impacto. Además, la ausencia de dimensiones espaciales o temporales en los resultados del inventario introducen incertidumbres en la EICV.

La Organización Internacional de Normalización (ISO, por su sigla en inglés) desarrolló una Norma estándar para la realización de una evaluación de impacto titulado ISO 14042, Evaluación de Impacto

del Ciclo de Vida (5), que establece que los tres primeros pasos (Definición de las categorías de impacto, Clasificación y Caracterización) son pasos obligatorios para la EICV. A excepción de la Evaluación y presentación de los resultados del informe, los otros pasos son opcionales dependiendo del objetivo y el alcance del estudio.

6.1.4 Interpretación de los resultados

La interpretación es la fase del ACV donde se consideran de manera conjunta los hallazgos del análisis del inventario y de la evaluación de impacto. Es una técnica sistemática para identificar, cuantificar, verificar y evaluar la información de los resultados del inventario y de la EICV. A continuación se resumen los pasos del proceso de interpretación del ciclo de vida.

Identificación de los aspectos ambientales significativos El primer paso de la fase de interpretación consiste en revisar la información de las tres primeras fases del ACV con el fin de identificar los datos que más contribuyen a los resultados tanto del inventario como de la EICV para cada producto. La identificación de los problemas importantes guía la etapa de evaluación.

Evaluación El objetivo de esta etapa es establecer la confianza en el resultado del estudio, basado en las fases precedentes del ACV, y sobre los aspectos ambientales significativos identificados en la primera etapa de la interpretación. La evaluación se llevará a cabo de acuerdo con el objetivo y el alcance, y debe tener en cuenta el uso final del estudio. La interpretación en esta etapa se ve reforzada por los hechos y cálculos presentado los siguientes elementos. En esta etapa se debe verificar que toda la información y datos necesarios están disponibles y completos. Además, muchas veces es necesario verificar el análisis de sensibilidad y de incertidumbre (que se realizaron en las diferentes fases) y evaluar si los aspectos ambientales significativos, previamente identificados como los más importantes, superan las variaciones aceptables establecidas en los objetivos y alcance del estudio. También es sustancial llevar a cabo un control minucioso sobre la coherencia de los métodos, los procedimientos y el tratamiento de los datos utilizados en el estudio.

Los resultados, los datos, los métodos, supuestos y limitaciones se deben presentar con suficiente detalle para que quien lo lea pueda comprender las complejidades y las compensaciones del ACV. El objetivo de realizar un ACV es informar sobre los impactos ambientales y en la salud humana asociados a cada producto o proceso. Sin embargo, el ACV no tiene en cuenta el rendimiento técnico, el costo o la aceptación social. Por lo tanto, debe ser usado en conjunto con estos otros parámetros.

6.2 Análisis de Ciclo de Vida de los procesos con biogás

La digestión anaerobia es una tecnología madura que ha sido ampliamente investigada para el tratamiento de diferentes residuos orgánico ya que permite además el aprovechamiento del gas como una alternativa energética. Esta tecnología, además de ser factible desde el punto de vista técnico, resulta conveniente desde el punto de vista económico, ya que es un proceso simple con una infraestructura sencilla. La evaluación de la variable ambiental también es necesaria ya que el nivel de aceptación social, depende en gran parte de esta variable. Por este motivo, los tomadores de decisión están cada vez más interesados en analizar los daños y beneficios ambientales de las tecnologías desarrolladas.

En esta sección se estudia mediante un análisis de ciclo de vida los impactos generados por diferentes procesos que utilizan biogás. En un primer análisis se comparan los procesos de valoración para definir cual de las tres opciones comparadas en el Capítulo 5 es la más amigable con el ambiente y la salud humana. Además, se estudiarán diferentes fuentes de generación de biogás, considerando las condiciones locales de cada caso particular. Y finalmente se realiza un estudio sobre la aplicación final del biometano obtenido. Este último análisis incluye el ciclo completo desde la generación del biogás, pasando por la etapa de valoración y finalizando con el acondicionamiento necesario para su aplicación final.

6.2.1 Diferentes estudios de ACV en procesos con biogás

Existen numerosos estudios de análisis de ciclo de vida que analizan los impactos producidos durante la generación, valoración y purificación del biogás. Dentro de los análisis que comparan la generación de biogás a partir de diferentes fuentes se encuentra el estudio de Borjesson y Berglund (6) quienes analizan seis materias primas diferentes y a diferentes escalas. En este estudio se analizan además los diferentes usos: en calderas para la producción de calor, en turbinas de cogeneración (calor y electricidad) o como combustible para el transporte en vehículos livianos y pesados. Del mismo modo, De Vries et al (7), evaluaron mediante un ACV las consecuencias ambientales de la mono y co-digestión anaeróbica del excremento de cerdo para producir bioenergía. Mientras que Pertl et al (8) presentaron un estudio de análisis de ciclo de vida que tiene en cuenta dos sustratos: recursos agrícolas y residuos orgánicos municipales. El estudio proporciona resultados para cuatro tecnologías diferentes de valoración de biogás. Además, Jury et al (9) realizó un ACV para evaluar una nueva tecnología de producción de biometano por monofermentation de cultivos.

Por otro lado, existen trabajos que analizan el uso final que se le dará al biogás y muchos de estos estudios incluyen además el análisis de la etapa de valoración del biogás. Patterson et al (10) han discutido la conveniencia de centralizar o descentralizar la ubicación de los digestores anaeróbicos, considerando el uso final del biogás para cogeneración y para su inyección a la red de gas, ya sea para ser

utilizado como combustible para el transporte o para calefacción doméstica. En otro trabajo realizado por los mismos autores (11) se compararon las cargas ambientales entre la producción y la utilización de biometano como combustible para vehículos. Por otra parte, Beylot et al (12) compararon cuatro opciones de uso final del biogás: relleno sanitario a cielo abierto (sin tratamiento del biogás), quema, cogeneración (calor y electricidad) y purificación de biogás para su uso como combustible en autobuses. También, Star et al (13) realizaron un ACV comparando tres tecnologías de valoración de biogás. En el estudio se analizó el proceso de lavado con agua a alta presión, así como también el proceso con soluciones alcalinas incluyendo la regeneración y la valoración con cenizas de fondo provenientes de la incineración de residuos de origen municipal. Estas tecnologías ofrecen además, el almacenamiento de carbono.

En un estudio más completo, Poeschl et al (14) estudiaron el ACV de la producción de biogás y sus múltiples vías de utilización con el fin de identificar las áreas donde se podrían mitigar los posibles impactos ambientales, analizando además múltiples opciones de utilización. Mientras que Cherubini y Stromman (15) realizaron una revisión de la literatura de los ACV relacionados a la bioenergía, ya que consideran que el uso de diferentes datos de entrada, las unidades funcionales, los métodos de asignación, los sistemas de referencia y otros supuestos complica las comparaciones de los distintos estudios. Además, la incertidumbre y el uso de los factores locales específicos para los efectos indirectos pueden dar lugar a una amplia serie de resultados finales.

Todos estos estudios previos son interesantes a los fines comparativos. Sin embargo, es importante poder definir correctamente los factores locales que afectan al ACV del producto considerado para poder obtener resultados acordes con el entorno en el que se encuentra el producto. Esta sección tiene como objetivo proporcionar una evaluación del ciclo de vida de los sistemas de biogás a escala regional comparando los impactos ambientales, a través de una amplia gama de categorías de impacto. Éstos están asociados a la operación de la planta de digestión anaerobia, la generación de biogás a partir de diferentes residuos, los procesos de valoración adoptados y la utilización de biogás ya sea para la cogeneración, la inyección a la red de gas o el uso en vehículos. Cabe remarcar que no se tiene en cuenta el transporte de los materiales ni los impactos asociados a la infraestructura de las plantas. Solo se consideraron los procesos y los impactos asociados a su funcionamiento. El objetivo es determinar si alguna de las opciones evaluadas presenta ventajas medioambientales claras cuando se consideran en el ámbito regional.

6.2.2 Comparación de los métodos de valoración de biogás

Definición de los objetivos y alcances El objetivo de este primer ACV es analizar el impacto ambiental de los diferentes solventes utilizados en el proceso de valoración de biogás para poder determinar

cuál de los tres solventes estudiados en el Capítulo 5 es el que genera los menores impactos ambientales. Y seleccionarlo para realizar las demás comparaciones.

Para poder comparar estos procesos es necesario definir el consumo real de energía de los diferentes requerimientos de potencia y calor estudiados en el Capítulo anterior. En los tres procesos la temperatura de operación óptima es menor a la temperatura del agua local (que oscila entre los 18 - 21°C) por lo que no será posible utilizar agua para enfriar las corrientes. Por lo tanto se adopta un sistema de refrigeración convencional con un coeficiente de operación (COP, de su sigla en inglés) de 2,5. El concepto de COP en refrigeración, es sinónimo de eficiencia energética y se define como la relación entre la cantidad de refrigeración obtenida y la cantidad de energía que se requiere aportar para conseguir esa refrigeración. Por lo tanto la energía eléctrica demandada por los sistemas de refrigeración de los tres procesos se puede estimar en 60,10 KW para el proceso con agua, 75,05 kW para el proceso con DEPG y 77,97 kW para el proceso con DGA.

La energía térmica está asociada a la cantidad de vapor que es necesario aportar al vaporizador (en el caso de las aminas) y al intercambiador en el caso del DEPG. El vapor se genera utilizando una caldera que puede funcionar con combustibles líquidos, gaseosos o con electricidad. Para facilitar la comparación entre los diferentes tipos de energía, se selecciona una caldera eléctrica con una eficiencia del 98% para calcular la energía eléctrica demandada por el vaporizador.

- **Unidad Funcional:** La unidad funcional utilizada es la remoción de 1 kg de CO₂ de la corriente de biogás crudo. La corriente de ingreso del biogás a las diferentes plantas de valoración tiene una composición teórica de 58,4% CH₄, 37,3% CO₂, 1% N₂, 0,1% H₂S, 3,2% H₂O a presión atmosférica y temperatura ambiente y con un caudal de biogás de 250 m³/h. La calidad final del biogás purificado es tal que el mismo puede ser utilizado para sustituir al gas natural, es por eso que no se incluyó a la concentración de metano como parte de la unidad funcional.
- **Límites del sistema:** El ACV de los procesos de valoración de biogás solo tienen en cuenta los reactivos y la energía utilizada en cada uno de los procesos. Un ACV global incluiría además el transporte de estos reactivos, el material usado en la fabricación de cada una de las plantas de valoración, como así también el material utilizado en la fabricación de las válvulas y cañerías de la planta. Sin embargo, aquí solo se analizarán los procesos y los insumos necesarios en cada uno de ellos. Tampoco se tendrá en cuenta el proceso de generación del biogás y los procesos posteriores para la utilización del metano biológico (este análisis se realizará en las Secciones siguientes). Como solo se tendrán en cuenta las tecnologías de valoración, el límite de cada uno de estos procesos son los que se detallan en las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3 para los procesos con agua, DEPG y DGA, respectivamente.

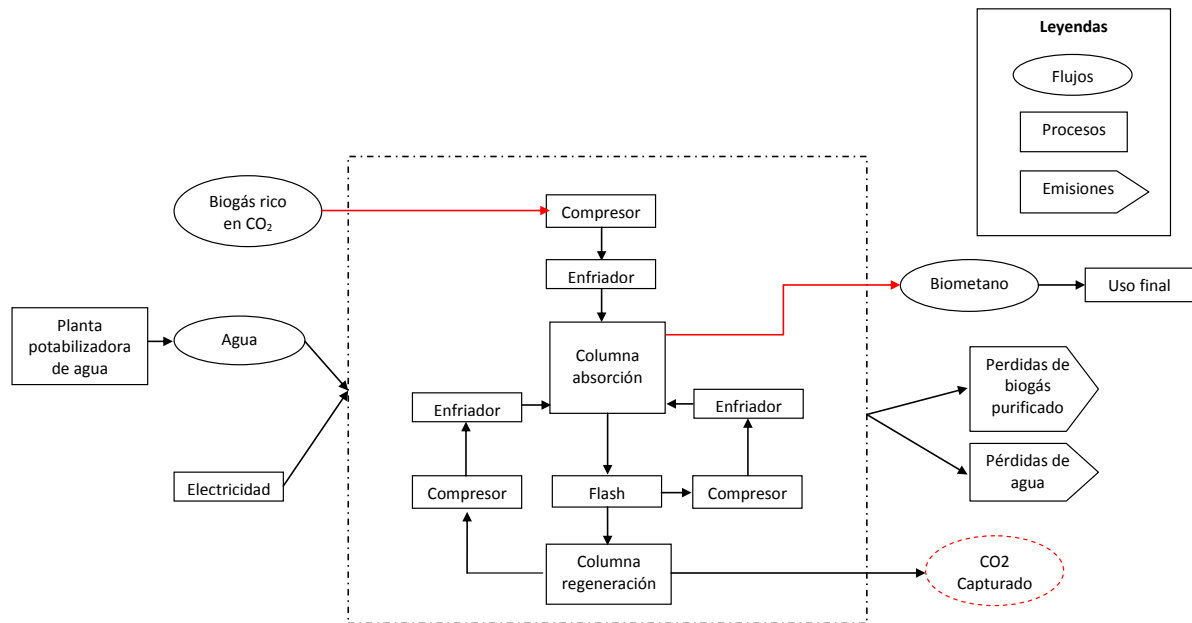


Figura 6.1: Límites del sistema del proceso de valoración con agua

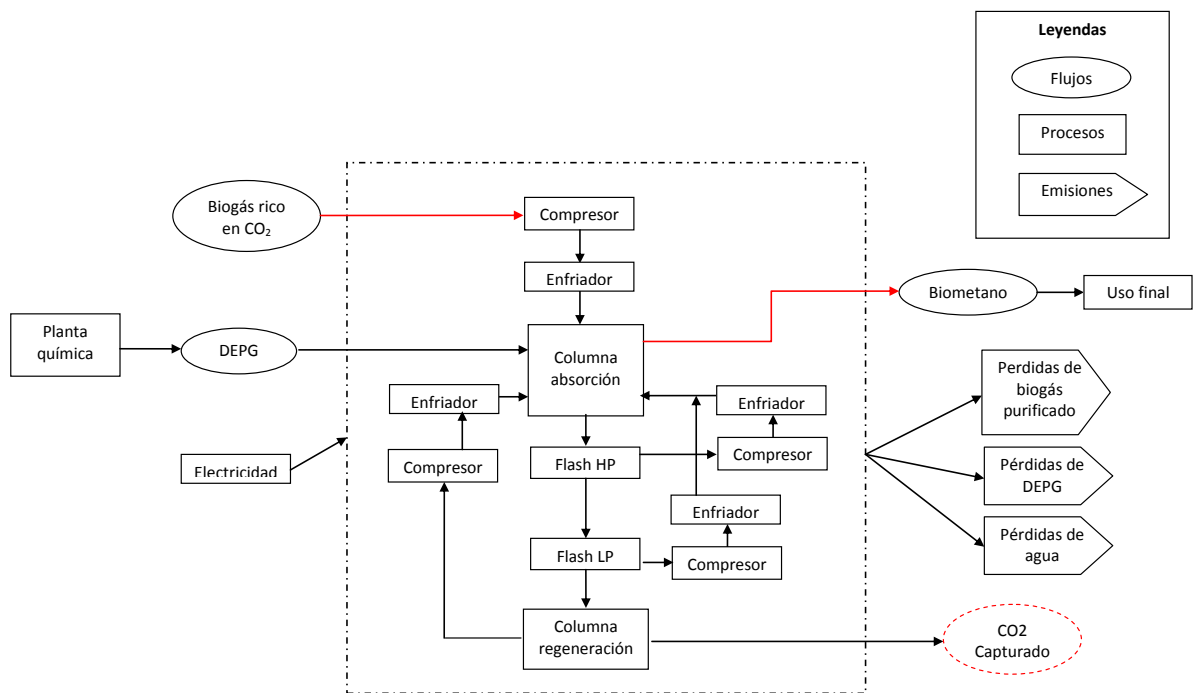


Figura 6.2: Límites del sistema del proceso de valoración con DEPG

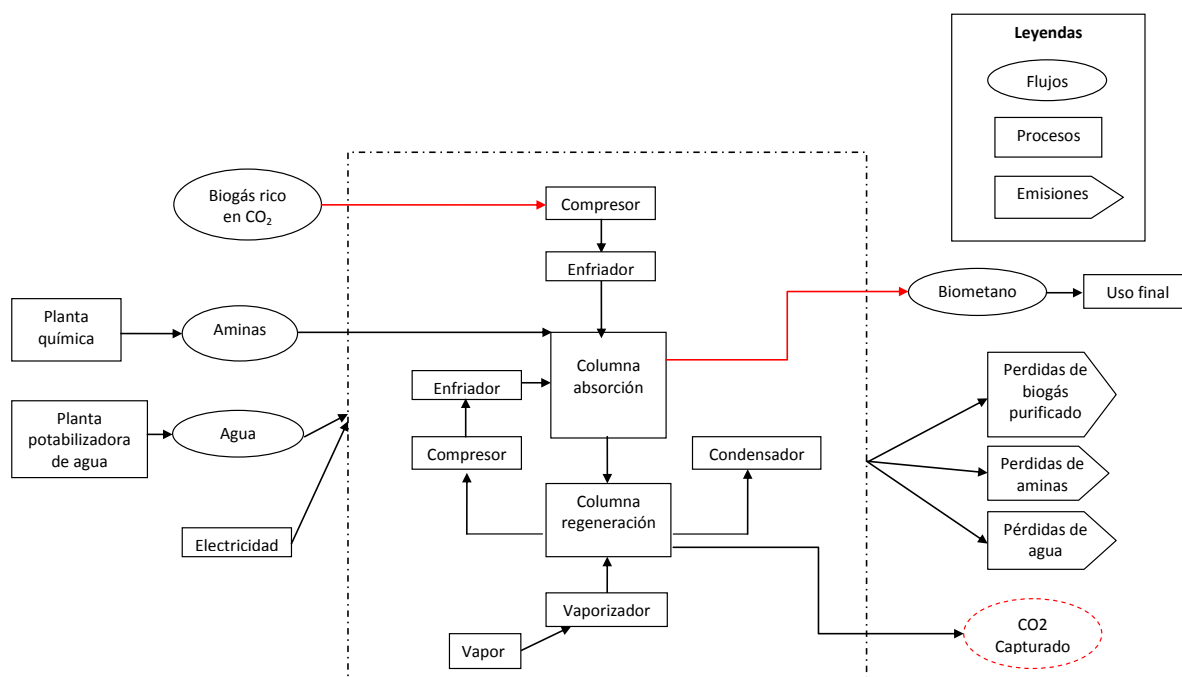


Figura 6.3: Límites del sistema del proceso de valoración con DGA

Análisis del inventario Los datos utilizados en cada uno de los procesos fueron obtenidos de la simulación realizada en ProMax. A partir de estas simulaciones se pudo determinar la cantidad de insumos necesarios para cada proceso como así también la energía consumida. El caudal de ingreso de cada solvente (agua, aminas y DEPG) no fue el caudal de recirculación, sino la reposición que se debe hacer de cada solvente debido a las pérdidas que se generan en el proceso. El inventario de las entradas y emisiones se resumen en la Tabla 6.1. El ACV se realizó en el programa OpenLCA (16). Parte de los datos utilizados en cada uno de los procesos fueron los que se encontraban disponibles en la base de datos del programa, mientras que otros datos (de los procesos de producción de DEPG y DGA) fueron obtenidos de la literatura (17, 18) y cargados en el programa. El flujo de energía eléctrica fue obtenida de la matriz energética Argentina, datos que se encuentra disponibles en la página de la Secretaría de Energía de la Nación (19). Los datos del proceso de potabilización de agua fue proporcionado por la Empresa Aguas Santafesinas de la ciudad de Santa Fe.

Evaluación del impacto ambiental El ACV fue realizado utilizando la metodología de evaluación de impacto CML 2001 (20). Esta metodología de evaluación restringe la modelización cuantitativa a las primeras etapas en la cadena de causa-efecto, para limitar las incertidumbres. Y los resultados se agrupan en categorías de impacto definidas por la aproximación del punto medio. Se seleccionó ésta metodología ya que cuenta con una gran cantidad de categorías de impacto que permiten analizar no

Tabla 6.1: Lista de inventario de las entradas y emisiones de los procesos de valoración de biogás

Flujos	Unidad	Procesos		
		Agua	DEPG	DGA
CO ₂ capturado	kg	172,743	184,929	185,680
Entradas				
Electricidad	kW	146,34	81,28	78,72
Tarea de enfriamiento	kW	60,10	75,05	77,97
Energía térmica	kW		106,61	233,89
Agua de red	kg	5,024		1,276
DEPG	kg		2,679	
DGA	kg			1,318
Salidas				
Efluentes al aire				
H ₂ S	kg	0,327	0,303	0,366
CH ₄	kg	5,993	4,651	0,189
N ₂	kg	0,017	0,006	0,002
H ₂ O	kg	1,449	4,426	5,635
DEPG	kg		0,048	
DGA	kg			7,79E-13
Efluentes al agua				
DEPG	kg		2,679	
DGA	kg			1,31

solo los efectos ecológicos y en la salud humana, sino también el agotamiento de los recursos. Además, ha sido usada con buenos resultados en estudios previos de procesos con biogás (10, 14, 13, 21, 22, 23).

Las 11 categorías de impacto que fueron seleccionadas son las siguientes:

- Acidificación potencial, genérica
- Cambio climático, 100 años
- Eutrofización potencial, genérica
- Ecotoxicidad acuática en agua dulce, 100 años
- Ecotoxicidad de los sedimentos en agua dulce, 100 años
- Toxicidad humana, 100 años
- Malos olores
- Agotamiento de los recursos abióticos
- Oxidación fotoquímica
- Agotamiento del ozono estratosférico, 40 años
- Ecotoxicidad terrestre, 100 años

La Figura 6.4 resume los resultados obtenidos al comparar los procesos de valoración de biogás con agua, amina y DEPG como solvente. En eje de las abscisas muestra las categorías previamente definidas, mientras que en la ordenada se expone el porcentaje del impacto. En este tipo de gráficos normalizados se otorga un porcentaje del 100% al proceso que genera los mayores impactos dentro de cada categoría.

Interpretación En la Figura 6.4 se observa que el proceso con aminas es el que genera los mayores impactos sobre el ambiente, excepto en las categorías de toxicidad humana, agotamiento de los recursos abióticos y cambio climático. El mayor impacto en la toxicidad humana está relacionado a la producción de óxido de etileno, producto necesario para la fabricación de los solventes DEPG y DGA, lo cual torna al proceso con agua el menos nocivo para la salud humana. Además, el proceso con agua es el que genera los menores impactos en todas las categorías estudiadas, excepto en la de cambio climático. Esto está directamente relacionado a las pérdidas de metano que se generan durante la valoración del biogás, que es la más alta de los tres procesos. Uno de los motivos por los cuales el proceso con aminas es el de mayor impacto, es por el gran consumo de energía, no solo durante la producción química de la amina, sino también por la energía utilizada durante el proceso de valoración. Esto se debe a la alta

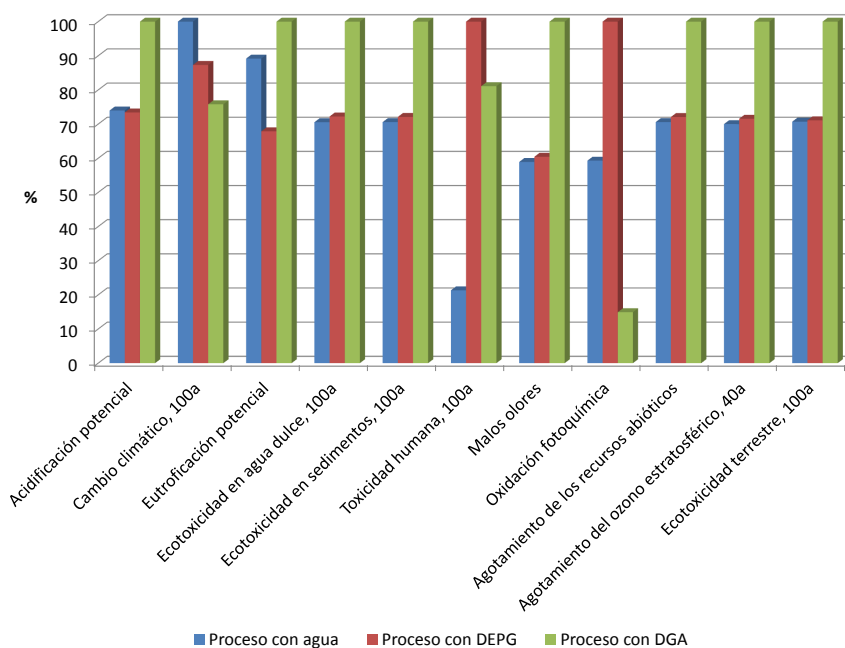


Figura 6.4: Comparación de los impactos de las tecnologías de valoración de biogás

demanda de vapor para la regeneración del solvente, que no es necesaria en el proceso con agua y es considerablemente menor en el proceso con DEPG.

Análisis de sensibilidad El metano (a pesar de su origen biogénico) tiene un efecto significativo en el cambio climático por lo que resulta importante reducir sus pérdidas. Además, la reducción también es importante para aumentar la cantidad final de biometano generado. En el contexto de este estudio se analizará el efecto de cambiar las pérdidas de metano en el proceso de valoración con agua, ya que ha demostrado ser el proceso más amigable con el ambiente excepto en la categoría de cambio climático. El análisis de sensibilidad incluye una evaluación del impacto total al reducir las pérdidas de metano al 1% (Figura 6.5) y aumentarlas al 10% (Figura 6.6). Los resultados muestran que modificar las pérdidas de metano influye en las categorías del cambio climático y oxidación fotoquímica, manteniéndose el mismo comportamiento en las demás. En esas Figuras se observa como la reducción de las pérdidas de metano al 1% reduce considerablemente el impacto en ambas categorías, logrando que el proceso con agua genere los menores daños en todas las categorías analizadas. Mientras que un aumento de las pérdidas de metano al 10% duplica el aporte al cambio climático del proceso de valoración con agua respecto a los otros dos procesos. Y además, en la categoría oxidación fotoquímica el proceso con agua como solvente se ubica en el mayor nivel, superando incluso al proceso con DEPG como solvente.

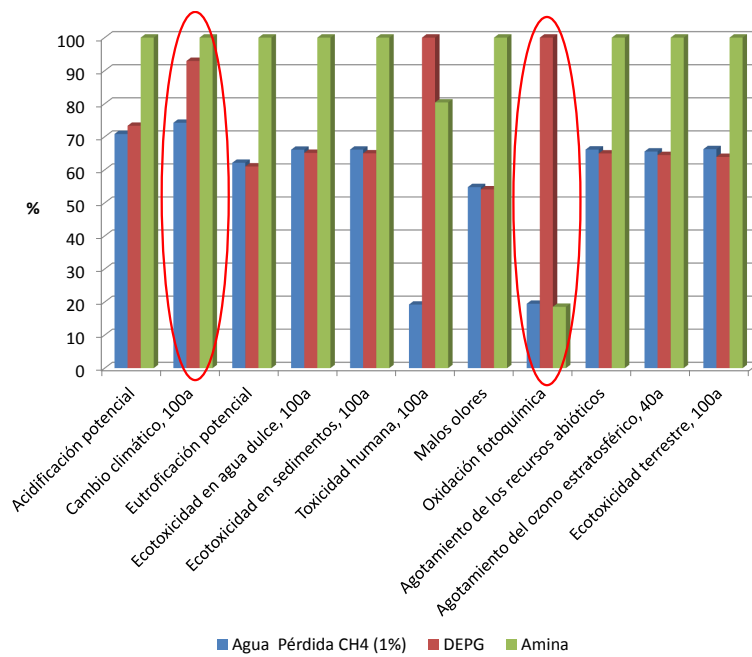


Figura 6.5: Análisis de sensibilidad al reducir las pérdidas de CH₄ al 1% en el proceso de valoración con agua

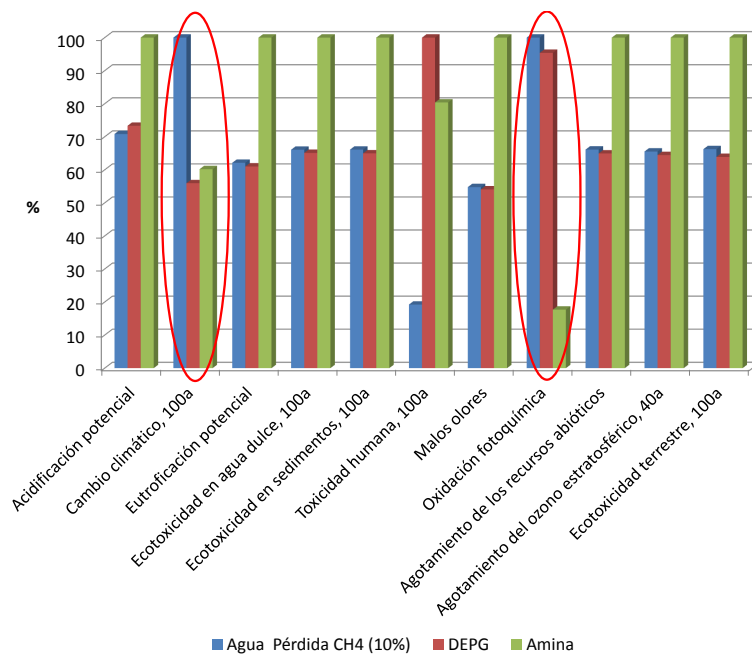


Figura 6.6: Análisis de sensibilidad al aumentar las pérdidas de CH₄ al 10% en el proceso de valoración con agua

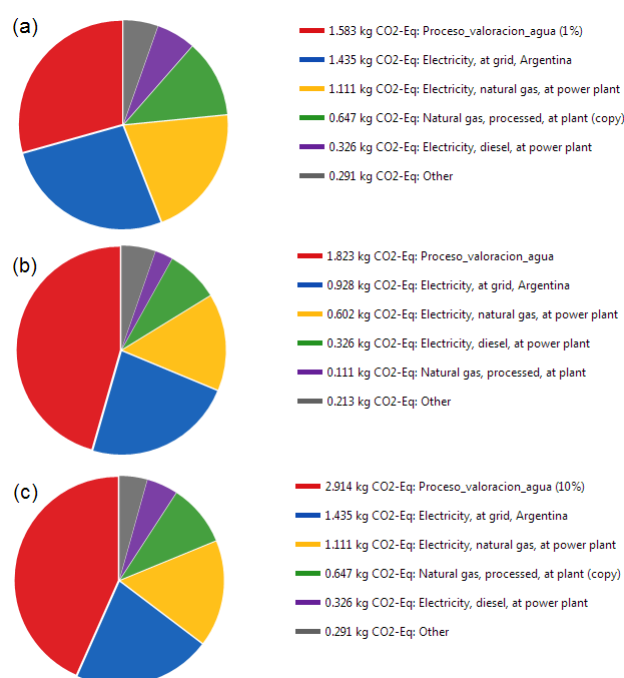


Figura 6.7: Contribución al cambio climático del proceso de valoración con agua (a) Pérdidas de CH₄ del 1%, (b) Pérdidas de CH₄ del 6% y (c) Pérdidas de CH₄ del 10%

Para corroborar que el impacto de ambas categorías está directamente asociado a las emisiones de CH₄ generadas en el proceso de valoración, en las Figuras 6.7 y 6.8 se detallan el origen de las contribuciones. En esas Figuras se diferencian los tres casos planteados: (a) Emisiones de CH₄ del 1%, (b) Emisiones de CH₄ del 6% y (c) Emisiones de CH₄ del 10%. Se puede apreciar claramente el aumento del impacto, asociado al proceso de valoración con agua, cuando aumentan las pérdidas de metano. Lo cual se ve reflejado en la cantidad de CO₂-equivalente emitido (en la categoría cambio climático) y en la cantidad de ozono formado (en la categoría oxidación fotoquímica).

Si comparamos los procesos de valoración con DGA y DEPG con el proceso de valoración con agua (con pérdidas de metano del 1%) podemos notar que este último tiene el menor impacto en todas las categorías analizadas (Ver Figura 6.5), incluso en la de Cambio Climático. Por lo tanto, reducir las pérdidas de metano resulta necesario para que el proceso con agua sea aún más amigable con el ambiente, reduciendo considerablemente su contribución al cambio climático y a la oxidación fotoquímica.

Debido a los bajo impactos observados en el proceso de valoración con agua y a los buenos niveles de remoción y bajo consumo de energía obtenidos con este solvente, se selecciona para el análisis en las siguientes secciones.

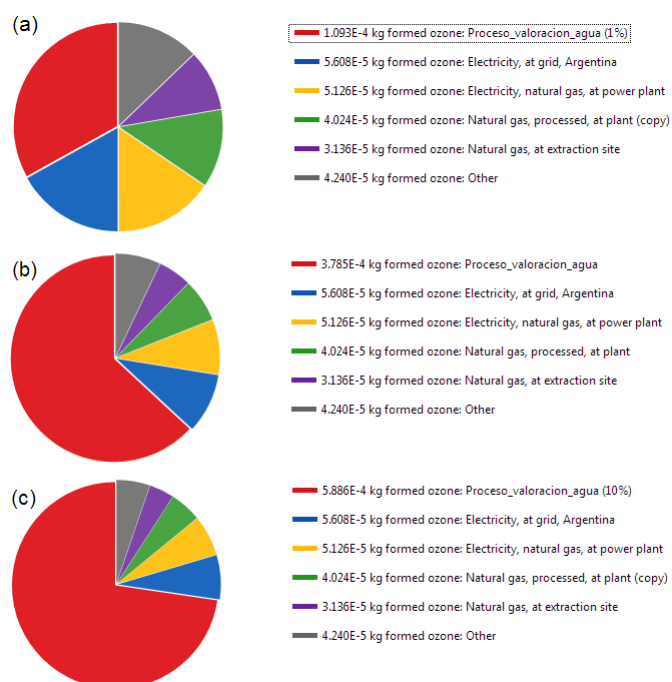


Figura 6.8: Contribución a la oxidación fotoquímica del proceso de valoración con agua (a) Pérdidas de CH₄ del 1%, (b) Pérdidas de CH₄ del 6% y (c) Pérdidas de CH₄ del 10%

6.2.3 Comparación de los métodos de generación de biogás

Resulta interesante además de comparar los procesos de valoración de biogás, analizar las fuentes a partir de las que se genera. En este trabajo se comparan residuos (sólidos y líquidos) de diferentes plantas de tratamiento. En cada caso varía la cantidad de biogás generado y la demanda de electricidad y calor en el proceso. El calor suministrado para la calefacción del biodigestor depende principalmente de las condiciones climáticas del lugar.

Descripción de las fuentes de generación

Residuos orgánicos domiciliarios El biogás es generado a partir de residuos orgánicos proveniente de la localidad de Gobernador Crespo ubicada en la Provincia de Santa Fe con 5500 habitantes. La planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos (RSU) recupera en promedio 12 toneladas de materia orgánica por mes, con una producción diaria de biogás de 55 m³. El sistema de biodigestión cuenta con un termostanque, alimentado con parte del biogás generado, que permite calentar agua para calefaccionar el biodigestor en invierno a través de un intercambiador de calor. La combustión del biogás se produce mediante un quemador automatizado. De acuerdo al balance de energía necesario para calefaccionar el biodigestor a 35°C en un día típico de invierno es necesario destinar 34 m³ de biogás por día. Por lo tanto en invierno la producción neta de biogás será de 21 m³ por día. La planta además cuenta con

distintos equipos que consumen energía eléctrica: cinta transportadora de materia orgánica, iluminación del sector de clasificación y externa, bomba de alimentación del biodigestor, bomba de recirculación del contenido de biogás (para obtener una buena agitación) y agitador del tanque de mezcla. Mediante la estadística que se tiene de la factura de la Empresa Provincial de la Energía y considerando 44 días de operación de la planta por bimestre el consumo eléctrico anual de la planta es de 9249 kW. Una gran ventaja de este proceso es que los sólidos generados en el biodigestor se utilizan como abono en un campo lindante.

Efluentes agroindustriales Los datos de este proceso fueron obtenidos de la empresa SOLAMB, localizada en Timbúes en la Provincia de Santa Fe, la cual recibe efluentes líquidos de alta carga desde diferentes agroindustrias a las que le presta el servicio de transporte y tratamiento de los mismos. Una primer etapa de tratamiento biológico anaeróbico permite el desbaste de las altas cargas que poseen los efluentes (previo paso por un tanque homogenizador). Una decantación posterior con barredor de fondo y superficie permite recuperar los sólidos flotantes y sedimentables, los cuales retornan al biodigestor para prolongar su degradación. Este proceso también cuenta con diferentes equipos que consumen energía eléctrica. Los sólidos sedimentables se recirculan al biodigestor mediante una bomba que succiona desde el fondo del sedimentador tanto los sólidos sedimentados como el caudal necesario para la recirculación, requerida para lograr la agitación. Los sólidos flotantes caen a una cisterna de bombeo donde son recirculados al inicio de la etapa anaeróbica para iniciar un nuevo ciclo de degradación. La empresa recibe diariamente 200 m³ de efluentes con alta carga orgánica que generan aproximadamente 4630 m³ de biogás. El consumo energético diario para el funcionamiento de la planta es de 486 kW. El uso final que se le da al biogás es la cogeneración de energía eléctrica y calor (el cual es utilizado para calefaccionar el biodigestor).

Efluentes de una fábrica de cerveza Los datos fueron obtenidos de una fábrica de cerveza que trata anualmente 1084529 m³ de efluentes con elevada carga orgánica. En el proceso, los efluentes de la etapa de elaboración de la cerveza y de la etapa de envasado son enviados a un tanque homogenizador, previo cribado de los mismos. Luego, se le adiciona soda cáustica para controlar el pH y cloruro férrico como coagulante. Finalmente, se envían al biodigestor para la generación de biogás. Debido a la elevada temperatura del efluente del proceso de elaboración de cerveza, no es necesaria la calefacción del biodigestor. La cantidad de biogás generado anualmente en esta fábrica es de 371440 m³.

Comparación de las alternativas

Definición de los objetivos y alcances El objetivo del ACV es comparar el impacto generado al producir biogás utilizando diferentes fuentes. En el estudio también se analiza el impacto generado al utilizar

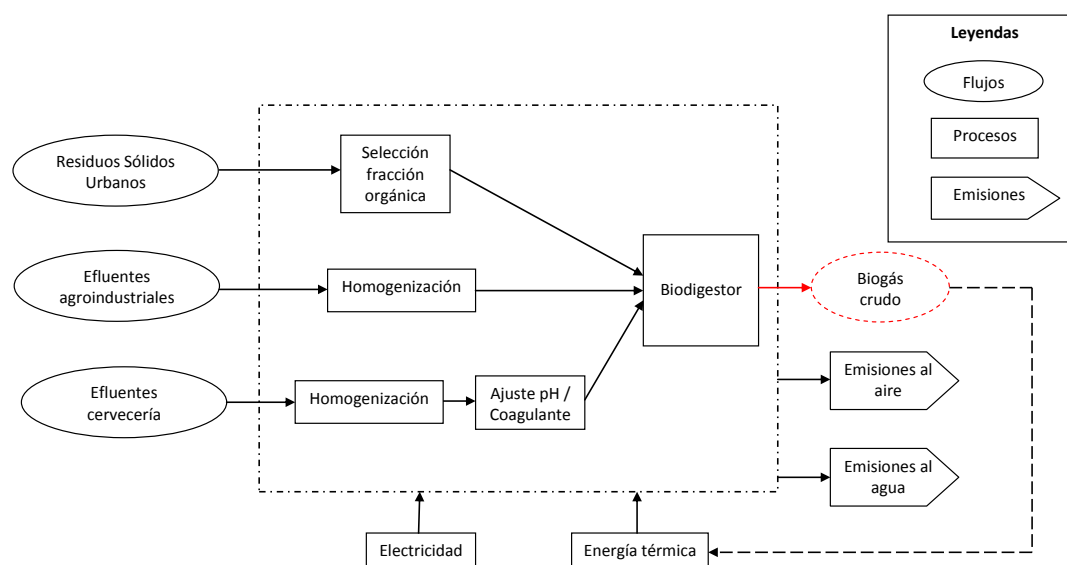


Figura 6.9: Límites del sistema de los procesos de generación de biogás a partir de diferentes fuentes

como fuente de energía para calefaccionar el biodigestor la energía convencional (gas natural) y utilizar parte del biogás generado en el proceso.

- Unidad Funcional: La unidad funcional es la generación de 1 m^3 de biogás crudo.
- Límites del sistema: este ACV tiene en cuenta el proceso de generación de biogás sin considerar el transporte necesario para llevar los residuos a la planta de biodigestión. Solo se considerará la energía eléctrica y térmica necesaria para cada proceso, los productos químicos utilizados, las emisiones al aire y al agua y la cantidad final de biogás generado. En la Figura 6.9 se muestra un esquema de los límites del sistema de los procesos de generación de biogás.

Análisis del inventario Los datos de cada proceso fueron obtenidos a partir de encuestas realizadas a las empresas y a la Comuna de Gobernador Crespo. Si bien la empresa SOLAMB utiliza la energía proveniente de la cogeneración para calefaccionar el biodigestor, aquí se hará la suposición de que la energía térmica proviene de la red de gas natural (Opción 1) y que es generada a partir de la quema del biogás (Opción 2). De la misma manera se supondrá que la energía necesaria para calefaccionar el biodigestor ubicado en Gobernador Crespo proviene de la quema de gas natural (Opción 1) y de la quema de biogás (Opción 2). En el proceso de la fábrica de cerveza, no es necesaria la calefacción del biodigestor, por lo que solo se considera una opción. En la Tabla 6.2 se detallan las entradas y salidas anuales de cada proceso.

Tabla 6.2: Resultados obtenidos de la generación anual de biogás utilizando diferentes fuentes

Flujos	Unidad	Procesos				
		RSU Opción 1	RSU Opción 2	Agroindustria Opción 1	Agroindustria Opción 2	Cervecería
Entradas						
Residuos tratados	kg	145200	145200	948970,80	948970,80	1084529
Energía Eléctrica	kW	9249	9249	177499,50	177499,50	729423,10
Soda Cáustica	kg					137118
Cloruro Ferrico	kg					8510
Gas natural	m3	3632,99		182205,70		
Biogás crudo	m3		6364		319179,67	
DQO	m3			4015000	4015000	1149203
Salidas						
Biogás crudo	m3	20075	13711	1690931,85	1371752,18	371440
Abono orgánico	kg	8030	8030			
Emisión de CO2	kg		7788		390568,74	
DQO	kg			81938,85	81938,85	171261,83

Evaluación del impacto ambiental Se utilizó la metodología de evaluación de impacto CML 2001 (20) con las mismas 11 categorías de impacto que en los procesos de valoración. Los resultados de la comparación de los procesos con RSU (opción 1 y 2) se muestran en la Figura 6.10. La comparación de los procesos con efluentes líquidos se observan en la Figura 6.11. Mientras que la comparación de todos los procesos de exponen en la Figura 6.12.

Interpretación Al comparar los procesos de generación de biogás a partir de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, se observa que la Opción 1 (que utiliza Gas Natural para calefaccionar el biodigestor) tiene mayores impactos que la Opción 2 (que utiliza parte del biogás para la calefacción). Esta última, solo es superior a la Opción 1 en las categoría de toxicidad humana, agotamiento del ozono estratosférico y ecotoxicidad terrestre, que están relacionadas a la cantidad de energía eléctrica consumida durante el proceso, ya que al destinar parte del biogás a la calefacción, generar 1 m³ de biogás requiere un mayor consumo eléctrico. Una de las ventajas observadas en estos procesos es la reducción de los malos olores. Al destinar los sólidos generados en el biodigestor para abono, se reduce la cantidad de fertilizantes necesarios por el campo lindante, reduciendo los malos olores propios de su producción.

En la generación de biogás a partir de efluentes Agroindustriales, la Opción 1 tiene mayores impactos que la Opción 2 en todas las categorías analizadas, es decir, que utilizar parte del biogás para calefaccionar el biodigestor en este caso reduce considerablemente los impactos al ambiente. Además, se observa que la generación de biogás a partir de efluentes de cervecería tiene un impacto considerablemente mayor en todas las categorías. Estos impactos están relacionados con el proceso de elaboración

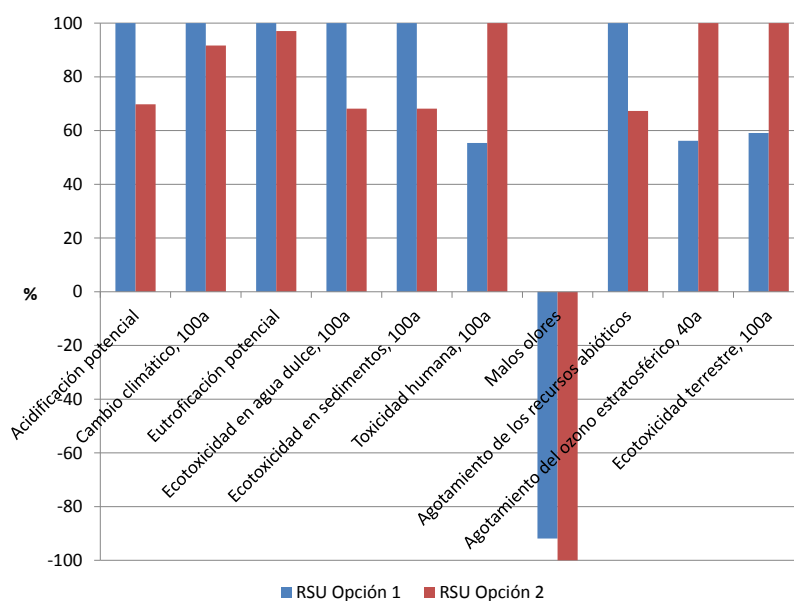


Figura 6.10: Comparación de los procesos de generación de biogás a partir de RSU (Opción 1 y 2)

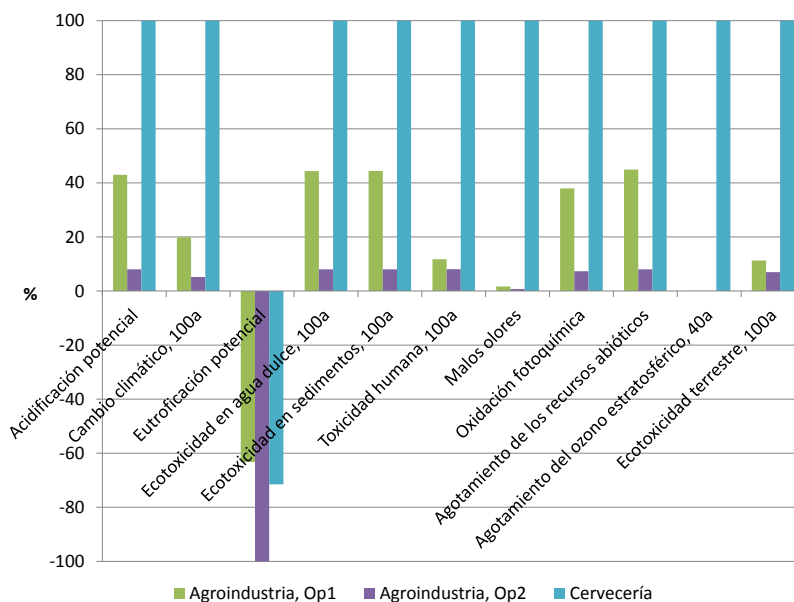


Figura 6.11: Comparación de los procesos de generación de biogás a partir de efluentes líquidos (Cervecería y Agroindustria, Opción 1 y 2)

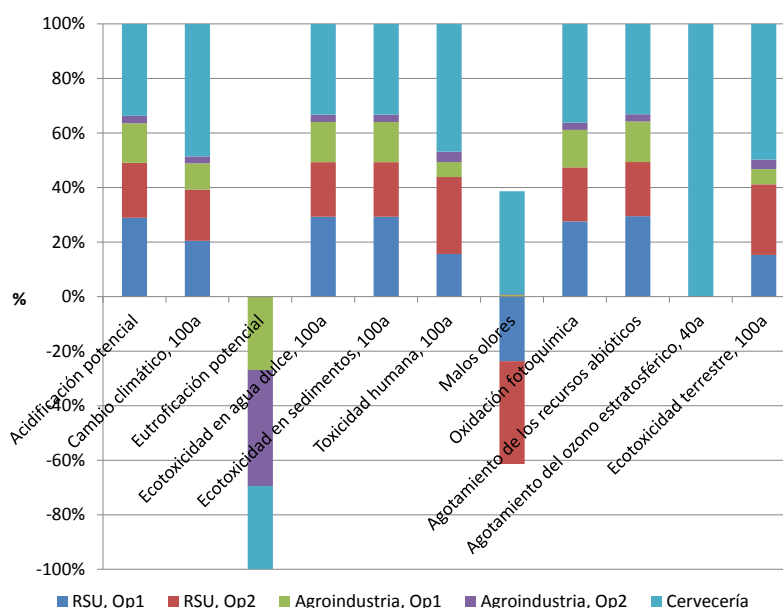


Figura 6.12: Comparación de los impactos de los procesos de generación de biogás

de la soda cáustica y del cloruro férrico, necesarios para regular el pH y la coagulación del efluente antes de ingresar al biodigestor, además de la alta energía demandada por el proceso. La gran ventaja que presentan las tres opciones analizadas es que tiene un impacto negativo en la categoría de eutroficación potencial, debido a la reducción de la DQO (superior al 85%) en la digestión anaeróbica.

En la Figura 6.12 se comparan los cinco procesos de generación de biogás. Se observa que el biogás generado a partir de efluentes de cervecería es el que mayores impactos produce (debido a la gran cantidad de energía consumida en la planta por m³ de biogás producido y a los insumo químicos demandados por el proceso), mientras que la generación a partir de efluentes agroindustriales (Opción 2) es el que resulta más amigable con el ambiente, en las 11 categorías analizadas.

6.2.4 Comparación del uso final del biogás

Existen diferentes caminos para utilizar la energía obtenida del biogás. Se puede utilizar el gas directamente para generar calor producido por la combustión, se puede generar energía eléctrica a partir de un motogenerador alimentado con biogás, o bien se puede producir de manera combinada calor y electricidad (cogeneración). También se puede obtener biometano, luego de ser purificado, el cual puede ser inyectado a la red de distribución de gas natural o puede ser almacenado en cilindros de gas natural comprimido (GNC), para su utilización en vehículos. Sin embargo, las instalaciones necesarias para inyectar el biometano a la red, para almacenarlo como GNC o para transformarlo en energía eléctrica son diferentes, y el consumo energético y de insumos también varía. A continuación se explicarán

Tabla 6.3: Comparación entre las especificaciones de calidad de Gas Natural y el biogás tratado

Contenidos máximos de:	Gas Natural	Biogás tratado
Dióxido de Carbono (CO ₂)	2 % molar (*)	1,93
Agua (H ₂ O)	65 mg / m ³	256,50 mg/m ³
Total de Inertes (N ₂ + CO ₂)	4 % molar (**)	3,80 %
Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S)	3 mg/m ³	80,72 mg/m ³
Azufre entero	15 mg/m ³	75,98 mg/m ³
Oxígeno (O ₂)	0,2 % molar	0%
Poder Calórico superior	Mín. 8850 kcal/m ³ . - Máx. 10200 kcal/m ³	8648,04 kcal/m ³
Temperatura	50 °C	5,4 °C

Notas: Condiciones de referencia: 15°C y 101.325 kPa abs.
 (*) Este valor límite podrá ser superado con acuerdo del Transportista, no pudiendo ser en ningún caso superior a 2,5 % molar.
 (**) Este valor límite podrá ser superado con acuerdo del Transportista, no pudiendo ser en ningún caso superior a 4,5 % molar.

las especificaciones que debe cumplir el biogás según su uso final y las instalaciones necesarias para lograrlas. Luego, se comparan las diferentes alternativas.

Descripción de las alternativas de uso final

Inyección a la red de gas natural Cuando se quiere inyectar biogás a la red de distribución de gas natural, la calidad del mismo tiene que cumplir con los requisitos locales. Las propiedades de combustión (índice de Wobbe, densidad, poder calorífico) están directamente relacionadas con la composición del gas. En la Tabla 6.3 se comparan las especificaciones de calidad exigidas por el ENARGAS (24) con la del biogás a la salida del proceso de valoración con agua (que demostró ser el más amigable con el ambiente). Esta Tabla muestra que es necesario reducir la concentración de H₂S y de agua del biogás obtenido, antes de ser inyectado a la red. En el proceso de valoración con agua es necesario incluir un pretratamiento de remoción de H₂S para evitar problema de corrosión en el equipo y para mejorar la calidad del gas. Una opción muy interesante que se ha estudiado en los últimos años es la eliminación de H₂S en una columna de biofiltración en condiciones anóxicas (25, 26, 27). En el Capítulo 7 se explicará en detalle este proceso. Es importante remarcar que este tipo de procesos logra remover la concentración de H₂S en un 99%, por lo que la concentración final (a la salida del proceso de absorción-desorción) logra las especificaciones de calidad exigidas. Además, este proceso consume muy poca energía ya que trabaja a presión atmosférica y solo requiere un sistema de bombeo para recircular la solución de nutrientes que ingresa al biofiltro y para bombear el biogás pretratado a la columna de absorción. Siendo este consumo de energía menor a 1 KWh.

Para el secado del gas existen diferentes opciones. Se puede pensar en filtro de carbón activado que

retengan no solo la humedad sino ciertas impurezas que puedan estar presentes, aunque la regeneración del mismo demanda mucha energía. También se puede pensar en deshidratadores de glicol, donde el gas húmedo pasa a través de una cama de secado de tabletas desecantes (cloruro de calcio o de litio). Las tabletas extraen la humedad del gas y se disuelven gradualmente durante el proceso. El inconveniente que tiene este proceso es que a medida que el desecante continúa extrayendo el vapor de agua del gas, comienzan a formarse gotas de agua salada que caen en la parte inferior de la cámara y que es necesario disponer en algún sitio (28). Otra opción más simple consiste en enfriar el gas a la salida del absorbedor hasta su punto de rocío de manera de eliminar los restos de agua que puedan estar presentes. Esta opción consume muy poca energía ya que el gas a la salida del absorbedor se encuentra a 10°C y se debe reducir hasta 4°C. Si nuevamente pensamos en un refrigerador con un COP de 2,5 el consumo de energía eléctrica necesario para quitar la humedad remanente del biogás es menor a 0,4 KWh.

Luego de ser deshidratado el biometano debe ser odorizado antes de ingresar a la red. En todo lo referente a odorización, deberá cumplirse con las disposiciones y especificaciones vigentes en la Norma NAG 100 (ENARGAS) (29). Una vez que el gas adquiere la calidad del gas natural, es necesario acondicionarlo a la red de distribución de presión, realizando las funciones de regulación y control de seguridad. Para eso se necesita instalar una estación reguladora de presión y medida. Según la exigencias de la distribuidora local, la presión máxima de servicio de entrada es de 2,5 bar y la de salida de 1,5 bar.

Como ya se demostró, adaptar el biogás a las características del gas natural para ser inyectado a la red de distribución, es viable desde el punto de vista técnico. Sin embargo, esta práctica no es aceptada en la Argentina, aunque es una técnica que ya se usa en muchos lugares del mundo (Alemania, Holanda, Suecia, Suiza) con muy buenos resultados (30).

Almacenamiento en cilindros de Gas Natural Comprimido (GNC) El biogás que sale de la planta de valoración con agua cumple en gran medida con las especificaciones de calidad del GNC. En la Tabla 6.4 se comparan las especificaciones de calidad exigidas por ENARGAS y la calidad del biogás tratado a la salida de la columna de absorción. Y se observa que, al igual que en el caso anterior, es necesario reducir la concentración de H₂S y de agua. Para este caso se aplicarán las mismas tecnologías, es decir, pretratamiento para la remoción del H₂S, deshidratación y odorización del gas.

La Norma para el uso de Gas Natural Comprimido en automotores del Ente Nacional Regulador del Gas (ENARGAS) (31) establece que los tanques para el almacenamiento de GNC deben ser recipientes cilíndricos, con capacidad volumétrica mínima de 1000 litros de agua (o superiores), y deben ser diseñados para una presión de trabajo de 250 bar a 21 °C ± 1 (conforme al código A.S.M.E., Sección VIII, Div. I). Mientras que los cilindros de GNC a instalar en el automóvil deben ser fabricados para operar a una presión normal de 200 bar a 21 °C ± 1. Por lo tanto, es necesario comprimir el biogás que sale del absorbedor hasta alcanzar los 200 bar de presión necesarios.

Tabla 6.4: Comparación entre las especificaciones de calidad del GNC y el biogás tratado

Elemento	Composición 1	Composición 2	Biogás tratado
Metano (CH ₄)	95%	86%	96,16 %
Etano (C ₂ H ₆)	0,05%	5,2%	0 %
Propano, butano y superiores	0,50%	7,4%	0 %
N ₂	2,70%	0,7%	1,87
CO ₂	1,80%	0,5%	1,93
P.c.s	0,572	0,650	0,580
Peso específico (aire=1)	8950 Kcal/m ³	9750 Kcal/m ³	8648,04 Kcal/m ³
Indice de Wobbe (sin corregir)	11900	12110	
Contenido máximo de agua	113 mg/m ³		256,50 mg/m ³
Contenido máximo de azufre libre	50 mg/m ³		75,98 mg/m ³
Contenido máximo de azufre inertes (CO ₂ + N ₂)	≤ 4,5 %		3,76 %

Cogeneración La cogeneración se define como la generación simultánea combinada de calor y energía eléctrica con una fuente común de combustible, en este caso el biogás. Se estudiará la cogeneración como una opción diferente a la inyección de biometano a la red o almacenamiento como GNC, ya que en este caso se genera energía eléctrica y calor. Los datos de este proceso fueron obtenidos de la empresa SOLAMB, cuyo proceso de generación ya fue explicado previamente. En este proceso es posible usar los gases caliente de escape de los motores para calefaccionar los módulos del biodigestor en los meses de baja temperatura. Además el requerimiento energético para el funcionamiento del motogenerador es muy bajo ya que solo requiere de un soplador que comprima el biogás hacia el interior del mismo. Y en el caso de recuperar los gases de escape del motogenerador, es necesario adicionar una bomba de recirculación del calor intercambiado para la calefacción del módulo de biodigestión. Todas estas asunciones se tendrán en cuenta a la hora de comparar los procesos.

Comparación de las alternativas

Al comparar los procesos anteriores (generación de biometano para inyectar a la red, para uso como GNC o cogeneración) es importante tener en cuenta cuales son los requerimientos energéticos y el producto final de cada proceso. En los dos primeros casos, los resultados en cuanto al consumo energético son similares, ya que en ambos es necesaria la valoración del biogás seguido del secado y acondicionamiento de la presión. Sin embargo, en el proceso de cogeneración se debe incluir un motogenerador para la generación de energía eléctrica y una bomba de recirculación del calor para calefaccionar le biodigestor. A continuación se realiza la comparación de estos procesos.

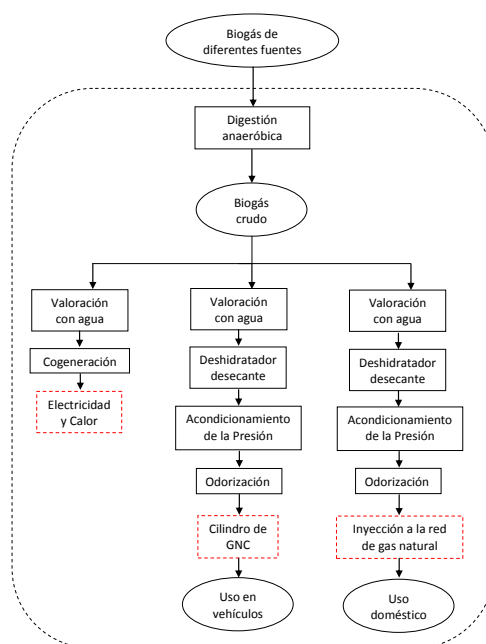


Figura 6.13: Límites del sistema del uso final del biogás

Definición de los objetivos y alcances El objetivo del ACV es comparar el impacto generado por los procesos de obtención de biometano para su posterior inyección a la red de distribución de gas natural y para la cogeneración de electricidad y calor. La comparación se realiza con los procesos convencionales de generación de electricidad y gas natural. No se realiza el análisis del GNC porque se asume que el impacto es similar a la inyección en la red.

- **Unidad Funcional:** La unidad funcional para el caso de la energía eléctrica es la generación de 1 kW de energía. Y en el caso del biometano, es la generación de 1 m³ de gas para ser inyectado a la red de distribución.
- **Límites del sistema:** Este ACV tiene en cuenta los efluentes y la energía utilizada en cada tecnología de generación de biogás, seguido de la valoración con agua como solvente. Además, se considerarán los pasos posteriores a la valoración, necesarios para lograr las especificaciones requeridas para cada caso, y las emisiones generadas por el uso final del combustible, es decir, el uso doméstico en el caso del gas inyectado a la red de distribución. Los límites del sistema se muestran en la Figura 6.13

Análisis del inventario En la Tabla 6.5 se muestran las entradas y salidas del proceso de obtención de biometano para diferentes usos. En la misma se muestra la energía obtenida al tratar 250 m³ de biogás crudo por hora y al final se detalla la energía generada en cada proceso.

Tabla 6.5: Resultados obtenidos del procesos de obtención de biometano para inyectar a la red, almacenar como GNC y para la cogeneración de energía

Flujos	Unidad	Procesos		
		Gas Natural	GNC	Cogeneración + Purificación
Entradas				
Electricidad	kW	147,34	154,248	152,13
Tarea de enfriamiento	kW	60,50	75,55	77,97
Agua de red	kg	5,024	5,024	5,024
Salidas				
Efluentes al aire				
H ₂ S	kg	0,327	0,327	0,327
CO ₂	kg			271,51
CH ₄	kg	5,99	5,99	5,99
N ₂	kg	0,017	0,017	0,017
SO ₂	kg			0,074
CO	kg			0,141
NO _x	kg			0,071
Energía generada				
Energía eléctrica generada	kW			531
Energía térmica recuperada	kcal			278373
Volumen biometano generado	m ³	141	141	

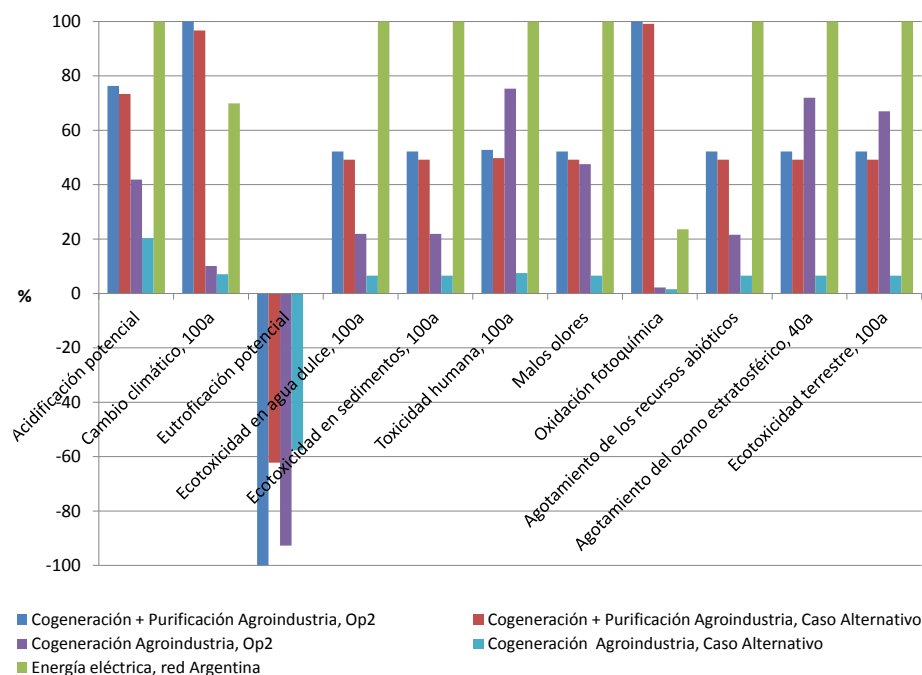


Figura 6.14: Comparación de los impactos generados al producir 1 kW de energía eléctrica

Evaluación del impacto ambiental Se utilizó la metodología de evaluación de impacto CML 2001 (20) con las mismas 11 categorías de impacto que en los análisis anteriores. En la Figura 6.14 se observan los impactos generados al producir 1 kW de electricidad usando biogás y la proveniente de la red eléctrica Argentina. En esta comparación se incluyó una tercer opción (Caso Alternativo) para la calefacción del biodigestor, que consiste en destinar la energía térmica obtenida de los gases caliente de escape del motogenerador. Y se comparó con el proceso a partir de efluentes agrindustriales (Opción 2) ya que demostró ser el que genera los menores impactos, de los casos analizados en la Sección 6.2.3. Además, las opciones de cogeneración se evalúan con y sin etapa previa de valoración. En la Figura 6.15 se compara la generación de 1 m³ de biometano para ser inyectado a la red, con la generación de Gas Natural convencional. En este caso se evalúa el biogás generado a partir de efluentes agroindustriales (Opción 1 y 2), porque demostraron ser los de menores impactos ambientales en la Sección 6.2.3.

Interpretación En la Figura 6.14 los resultados muestran, en primer lugar, que el Caso Alternativo (que utiliza la energía térmica de la cogeneración) ocasiona menores impactos que la Opción 2 (que recircula parte del biogás para la calefacción). Y además se observa que el proceso sin la etapa de valoración genera considerablemente menores impactos que el proceso con la valoración del biogás. La energía convencional, proveniente de la red Argentina, es la que mayores impactos causa en casi todas las

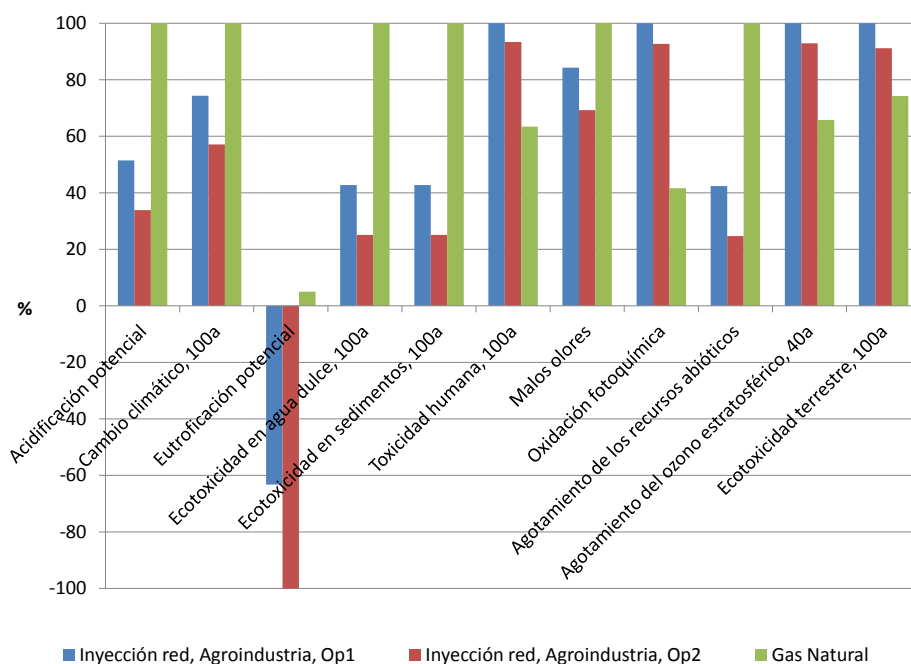


Figura 6.15: Comparación de los impactos generados al producir 1 m³ gas para ser inyectado a la red

categorías, siendo siempre superior al proceso de cogeneración sin la etapa de valoración. Sin embargo, este último caso tiene la desventaja de no poder capturar el CO₂ proveniente del biogás. Aunque las emisiones evitadas por el ahorro de energía compensa el CO₂ liberado.

Al analizar la Figura 6.15 se observa que la producción de biometano causa, en cuatro categorías, mayores impactos que el proceso convencional de Gas Natural. El elevado impacto en estos procesos está asociado al consumo energético necesario en la etapa de valoración del biogás. Si se considera una nueva alternativa, en la que la energía eléctrica se produce a partir de biogás, se obtienen los resultados expuestos en la Figura 6.16. En este análisis se observa claramente como el reemplazo de la energía proveniente de la red Argentina por energía eléctrica producida con biogás, reduce considerablemente los impactos ambientales en la mayoría de las categorías estudiadas. Incluso se observa un menor impacto en la categoría de Cambio Climático, sin reducir las pérdidas de metano (que son del 6%). Aunque la categoría oxidación fotoquímica continúa siendo elevada debido a las emisiones de CH₄. Sin embargo, la cantidad de biogás que debe ser destinada para producir energía eléctrica suficiente para lograr las especificaciones de calidad del gas natural, es cercana al 35% (considerando una potencia eléctrica entregada del motogenerador del 40%). Si bien el porcentaje de biogás destinado es alto, lo cierto es que el proceso sigue siendo conveniente en términos energéticos.

Este último análisis se realizó con el objetivo de remarcar la reducción del impacto ambiental cuando

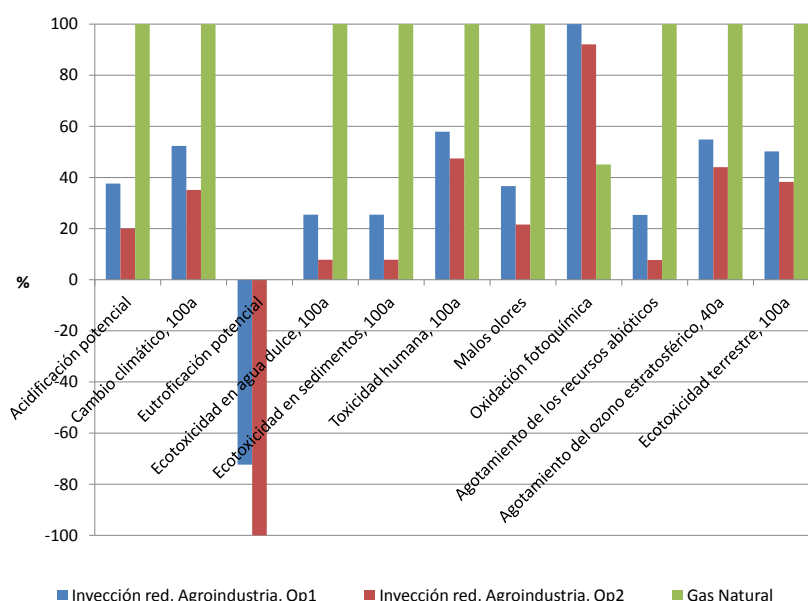


Figura 6.16: Comparación de los impactos causados al usar energía eléctrica generada con biogás

se utiliza como fuente de energía la generada con biogás (ya sea para la calefacción del biodigestor o para la generación eléctrica). Esto muestra como la utilización de combustibles fósiles aumenta considerablemente los impactos en el ambiente, demostrando la insustentabilidad de la matriz energética local, la cual depende en más del 80% de éstos. Acentuando la necesidad de estudiar nuevas formas de generación de energía que además de renovables sean amigables con el ambiente y la salud de las personas.

El ACV debe ser considerado una herramienta útil para evaluar a nivel regional diferentes procesos de interés, para poder tomar decisiones respecto a la opción más conveniente, en este caso, desde el punto de vista ambiental. Sin embargo, es necesario tener especial cuidado en la recolección de datos, los límites del sistema, los procedimientos de asignación implementados y la metodología de impacto elegida ya que en función de esto los resultados pueden variar considerablemente. Por eso, las hipótesis formuladas se han descrito con tanto detalle como fue posible. Y la contribución de este análisis debe ser considerado bajo las suposiciones adoptadas en cada caso.

6.2.5 Alternativas de reutilización del CO₂

El proceso de valoración para obtener biometano para generar electricidad, ser inyectado a la red de gas natural o almacenar como GNC, tiene la ventaja de capturar el CO₂ presente en el biogás y disponerlo con el fin de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Las opciones de utilización del gas capturado se explican en esta Sección.

La captura, almacenamiento y reutilización del CO₂ es una tecnología emergente que está siendo investigada ampliamente en los últimos años como una opción para mitigar el cambio climático. Si bien la captura de CO₂ es una tecnología madura, su almacenamiento ha sido considerado recientemente como un método potencial de reducción de emisiones. Sin embargo, muchas de las investigaciones aún se encuentran en etapa de prueba, ya que son muchos los factores (ambientales, económicos y de seguridad) a tener en cuenta para que la misma sea atractiva para su aplicación. En este apartado se hará una revisión de las principales tecnologías de reutilización de CO₂ y se analizarán en función de nuestro caso particular, es decir, el CO₂ capturado en la purificación de biogás.

Industria Alimenticia En las industrias alimenticias el CO₂ se utiliza tanto líquido como sólido para enfriar carnes, helados y alimentos congelados. Otro uso es en la carbonatación de bebidas, como gaseosas y cervezas. Sin embargo, en esta aplicación el CO₂ se utiliza en un ciclo abierto, que vuelve nuevamente al ambiente. La ventaja de estas opciones es que existen fábricas de bebidas, que podrían utilizar el CO₂ capturado, muy cerca de las fuentes de generación de biogás, por lo que el transporte no sería un inconveniente.

Industria Química El CO₂ también puede ser utilizado para la industria química. Existe una amplia gama de productos químicos intermedios que pueden ser sintetizados a partir de dióxido de carbono (32, 33). Estos productos químicos incluyen hidrocarburos inferiores y superiores, metano, ácido fórmico, compuestos aromáticos, etc. También se ha estudiado que la adición de una pequeña cantidad de CO₂ en una alimentación de H₂/CO mejora significativamente la producción industrial de metanol (32). Otro uso que se le da al CO₂ en la industria química es para la fabricación de Dimethyl carbonate (DMC) el cual se utiliza como disolvente y como un propulsor de octano en motores de combustión. La desventaja es que no existen en la zona este tipo de industrias que facilite la utilización del CO₂ capturado.

Recuperación mejorada de petróleo La recuperación mejorada de petróleo se define como el conjunto de métodos que emplean fuentes externas de energía y/o materiales para recuperar el petróleo que no puede ser producido por medios convencionales (recuperación primaria y secundaria). Con el aumento del precio del crudo en las últimas décadas, se volvió económico inyectar otros solventes, diferentes al agua, con el propósito de aumentar la recuperación final. La utilización de solventes miscibles con el crudo mejora la eficiencia del desplazamiento mediante una reducción de las fuerzas capilares. El CO₂ ha demostrado ser un solvente ideal para este fin. Cuando el líquido supercrítico de CO₂ es bombeado a alta presión en la reserva, el CO₂ se mezcla con el petróleo, expandiéndolo y volviéndolo menos viscoso. La expansión impulsa el petróleo fuera de los poros en las rocas, para que pueda fluir con más facilidad. Sin embargo, este proceso tampoco resulta atractivo teniendo en cuenta la distancia

hacia los pozos de petróleo que se encuentran en funcionamiento actualmente. Además de contribuir a la generación de energía fósil con los conocidos impactos ambientales.

Producción de algas para generar biodisel Tradicionalmente, las microalgas se cultivan en sistemas cerrados o estanques abiertos, que son expuesto al aire para permitir que capturen el dióxido de carbono de la atmósfera, para el crecimiento celular. Dado que la atmósfera contiene sólo 0.03-0.06% de CO₂, esto podría enlentecer el crecimiento celular de las microalgas. Por lo tanto, el CO₂ proveniente del biogás podría proporcionar una fuente rica para el cultivo de microalgas y, potencialmente, una ruta más eficiente para la biofijación de CO₂. Una de las ventajas de la utilización de algas para fijar el CO₂ es que se pueden utilizar además en el tratamiento de aguas residuales municipales, industriales o agrícolas. Aunque la aplicación más común de microalgas en el tratamiento de aguas residuales tiene como objetivo la eliminación/recuperación de nutrientes, las microalgas se han utilizado además para la eliminación de metales pesados y materia orgánica. También se puede producir biogás a través de la digestión de las microalgas o bien a través de la codigestión de microalgas y los lodos de aguas residuales (34). Por lo tanto, las microalgas pueden ser utilizadas para fijar el CO₂, tratar las aguas residuales y producir biocombustibles, motivo por el cual se transforma en una opción interesante en términos ambientales. Además, si se tiene en cuenta la cercanía que existe con las agroindustrias productoras de biodisel, el transporte del CO₂ no sería un problema.

Conversión fotosintética Steward et. al. (35) estudiaron un sistema que combina la captación de energía solar, colectada y transmitida a través de un sistema de fibra óptica, para estimular el crecimiento de organismos biológicos en un biogenerador que produce subproductos a partir de dióxido de carbono y otras especies. El sistema de fotobiorreactor hace uso del proceso natural conocido como fotosíntesis para convertir la luz, el calor y el dióxido de carbono en productos útiles, tales como hidratos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, este proceso continúa siendo investigado a escala laboratorio y su aplicación a mayor escala todavía no fue realizada.

Fertilización con CO₂ en invernaderos El calor, la luz y CO₂ promueven el crecimiento de las plantas en los invernaderos. Con la iluminación artificial, las plantas absorben más CO₂. Si además el ambiente del invernadero está enriquecido con CO₂, el crecimiento de las plantas y por consiguiente el rendimiento puede aumentar hasta en un 40%. Este proceso puede utilizar el CO₂ contenido en el gas de escape del proceso de valoración de biogás. Como resultado, los invernaderos que utilizan sistemas de cogeneración con motores a gas, pueden abastecer de manera económica la demanda de energía y de calor para la iluminación artificial y la calefacción, mientras se utiliza de manera efectiva el CO₂.

Bibliografía

- [1] ISO (International Standardization Organization). ISO 14040 Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework. *The International Organization for Standardization*, 1997.
- [2] M.A. Curran. Life cycle assessment: principles and practice. *EPA/600/R-06/060. U.S. Environmental Protection Agency (EPA)*, 2006.
- [3] R. Heijungs, J.B. Guinee, G. Huppes, R.M. Lankreijer, H.A. Udo de Haes, A. Wegener Sleeswijk, A.M.M. Ansems, P.G. Eggels, R. Van Duin, and A.P. Goede. Environmental life cycle assessment of products - Guide. *Centre of Environmental Science (CML)*, page 97, 1992.
- [4] A.A. Jensen, J. Elkington, K. Christiansen, L. Hoffmann, B.T. Moller, A. Schmidt, and F. Van Dijk. Life cycle assessment: A guide to approaches, experiences and information sources. *Report to European Environment Agency*, 1997.
- [5] ISO (International Standardization Organization). Environmental management - Life cycle assessment - Life cycle impact assessment. (*ISO/DIS 14042*), *European Committee for Standardization*, 1998.
- [6] P. Borjesson and M. Berglund. Environmental systems analysis of biogas systems-Part I: Fuel-cycle emissions. *Biomass and Bioenergy*, 30(5):469–485, 2006.
- [7] J.W. De Vries, T.M.W.J. Vinken, L. Hamelin, and I.J.M. De Boer. Comparing environmental consequences of anaerobic mono- and co-digestion of pig manure to produce bio-energy - A life cycle perspective. *Bioresource Technology*, 125:239–248, 2012.

- [8] A. Pertl, P. Mostbauer, and G. Obersteiner. Climate balance of biogas upgrading systems. *Waste Management*, 30(1):92–99, 2010.
- [9] C. Jury, E. Benetto, D. Koster, B. Schmitt, and J. Welfring. Life cycle assessment of biogas production by monofermentation of energy crops and injection into the natural gas grid. *Biomass and Bioenergy*, 34(1):54–66, 2010.
- [10] T. Patterson, S. Esteves, R. Dinsdale, and A. Guwy. Life cycle assessment of biogas infrastructure options on a regional scale. *Bioresource Technology*, 102(15):7313–7323, 2011.
- [11] T. Patterson, S. Esteves, R. Dinsdale, A. Guwy, and J. Maddy. Life cycle assessment of biohydrogen and biomethane production and utilisation as a vehicle fuel. *Bioresource Technology*, 131:235–245, 2013.
- [12] A. Beylot, J. Villeneuve, and G. Bellenfant. Life cycle assessment of landfill biogas management: Sensitivity to diffuse and combustion air emissions. *Waste Management*, 33(2):401–411, 2013.
- [13] K. Starr, X. Gabarrell, G. Villalba, L. Talens, and L. Lombardi. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. *Waste Management*, 32(5):991–999, 2012.
- [14] M. Poeschl, S. Ward, and P. Owende. Environmental impacts of biogas deployment - Part II: Life Cycle Assessment of multiple production and utilization pathways. *Journal of Cleaner Production*, 24:184–201, 2012.
- [15] F. Cherubini and A.H. Stromman. Life cycle assessment of bioenergy systems: State of the art and future challenges. *Bioresource Technology*, 102(2):437–451, 2011.
- [16] OpenLCA. Professional life cycle assessment (lca) software. *GreenDelta GmbH, Berlin, Germany*, 2013.
- [17] R. Frischknecht. Umweltrelevanz natürlicher kältemittel: Ökobilanzen von wärmepumpen und kälteanlagen. *Schlussbericht im Auftrag des Bundesamtes für Energie (BFE)*, 1999.
- [18] J. Sutter. Life cycle inventories of petrochemical solvents. *Life Cycle Inventories of Chemicals. Final Report Ecoinvent Data V2.0*, 2007.
- [19] Secretaría de Energía República Argentina. Informe estadístico del sector eléctrico. <http://www.energia.gov.ar>, 2011.
- [20] J. Guinee. Handbook on life cycle assessment - Operational guide to the ISO standards. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 6(5):255, 2001.

- [21] T. Rehl and J. Muller. Life cycle assessment of biogas digestate processing technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 56(1):92–104, 2011.
- [22] Lansche J. Rehl, T. and J. Muller. Life cycle assessment of energy generation from biogas. attributional vs consequential approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1):3766?3775, 2012.
- [23] M. Poeschl, S. Ward, and P. Owende. Environmental impacts of biogas deployment - Part I: Life Cycle Inventory for evaluation of production process emissions to air. *Journal of Cleaner Production*, 24:168–183, 2012.
- [24] Ente Nacional Regulador del Gas (ENARGAS). Reglamentación de las especificaciones de calidad de gas natural - resolución 259/08. <http://www.enargas.gov.ar>, 2008.
- [25] G. Soreanu, M. Beland, P. Falletta, K. Edmonson, and P. Seto. Laboratory pilot scale study for h₂s removal from biogas in an anoxic biotrickling filter. *Water Science and Technology*, 57(2):201–207, 2008.
- [26] G. Soreanu, M. Beland, P. Falletta, B. Ventresca, and P. Seto. Evaluation of different packing media for anoxic h₂s control in biogas. *Environmental Technology*, 30(12):1249–1259, 2009.
- [27] M. Fernandez, M. Ramirez, R.M. Perez, J.M. Gomez, and D. Cantero. Hydrogen sulphide removal from biogas by an anoxic biotrickling filter packed with pall rings. *Chemical Engineering Journal*, 225:456–463, 2013.
- [28] U.S. Environmental Protección Agency. Reemplazo de deshidratadores de glicol con deshidratadores desecantes (replacing glycol dehydrators with desiccant dehydrators), 2003.
- [29] Ente Nacional Regulador del Gas (ENARGAS). Normas argentinas minimas de seguridad para el transporte y distribucion de gas natural y otros gases por cañerías - nag 100. <http://www.enargas.gov.ar>, 1993.
- [30] Polman E. Hagen, M. Adding gas from biomass to the gas grid. *Swedish Gas Centre, Report SGC 118*, 2001.
- [31] Ente Nacional Regulador del Gas (ENARGAS). Norma para el uso de gas natural comprimido en automotores - nag 415. <http://www.enargas.gov.ar>, 1984.
- [32] H. Arakawa. Research and development on new synthetic routes for basic chemicals by catalytic hydrogenation of CO₂. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 114:19–30, 1998.

-
- [33] M. Aresta. Perspectives of carbon dioxide utilisation in the synthesis of chemicals, coupling chemistry with biotechnology. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 114:65–76, 1998.
- [34] X. Yuan, M. Wang, C. Park, A.K. Sahu, and S.J. Ergas. Microalgae growth using high-strength wastewater followed by anaerobic co-digestion. *Water Environment Research*, 84(5):396–404, 2012.
- [35] C. Stewart and M.-A. Hessami. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration - The sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energy Conversion and Management*, 46(3):403–420, 2005.

Planta piloto de purificación de biogás

La construcción de una planta de purificación de gases generalmente se basa en principios o técnicas estándar de ingeniería química. Por lo tanto, para confirmar la viabilidad de la construcción de una planta de purificación de biogás a escala industrial, es necesaria la creación de una planta piloto para ajustar los parámetros de operación y validar la simulación del proceso. En este Capítulo se definirán las variables necesarias para la construcción de una planta piloto de purificación de biogás. La planta contará con dos equipos principales para realizar las experiencias de purificación; el primer equipo es el reactor biológico para la remoción de H_2S y el segundo equipo consta de una columna de absorción para la remoción del CO_2 seguido de la recuperación del solvente en dos tanques flash, de manera continua. El solvente utilizado en este último equipo será el agua, ya que ha demostrado ser eficiente, económico y con bajo impacto ambiental. Un esquema de la planta piloto se muestra en la Figura 7.1.

En este proceso el biogás que sale del biodigestor ingresa al biofiltro para la remoción del H_2S , el cual es eliminado previamente para evitar problemas de corrosión en el equipo. El gas que sale del biofiltro se comprime y enfría antes de ingresar al fondo de la columna de absorción. El agua, en contracorriente, también se comprime y enfría y es rociada por la parte superior de la columna empacada. Los gases son absorbidos por el agua y el biogás purificado sale por la parte superior del absorbedor. El agua que sale de la columna de absorción es enviada a un tanque Flash operando a alta presión. La mezcla de gas liberada en el Flash, al ser rica en metano, se mezcla con el biogás que sale del biofiltro e ingresa a la parte inferior del absorbedor. La solución líquida que sale del tanque Flash de alta presión es enviada a un nuevo tanque Flash que trabaja al vacío, logrando que la impurezas se desorban y el agua pueda ser reutilizada en el proceso. El gas que sale de este último Flash contiene principalmente CO_2 .

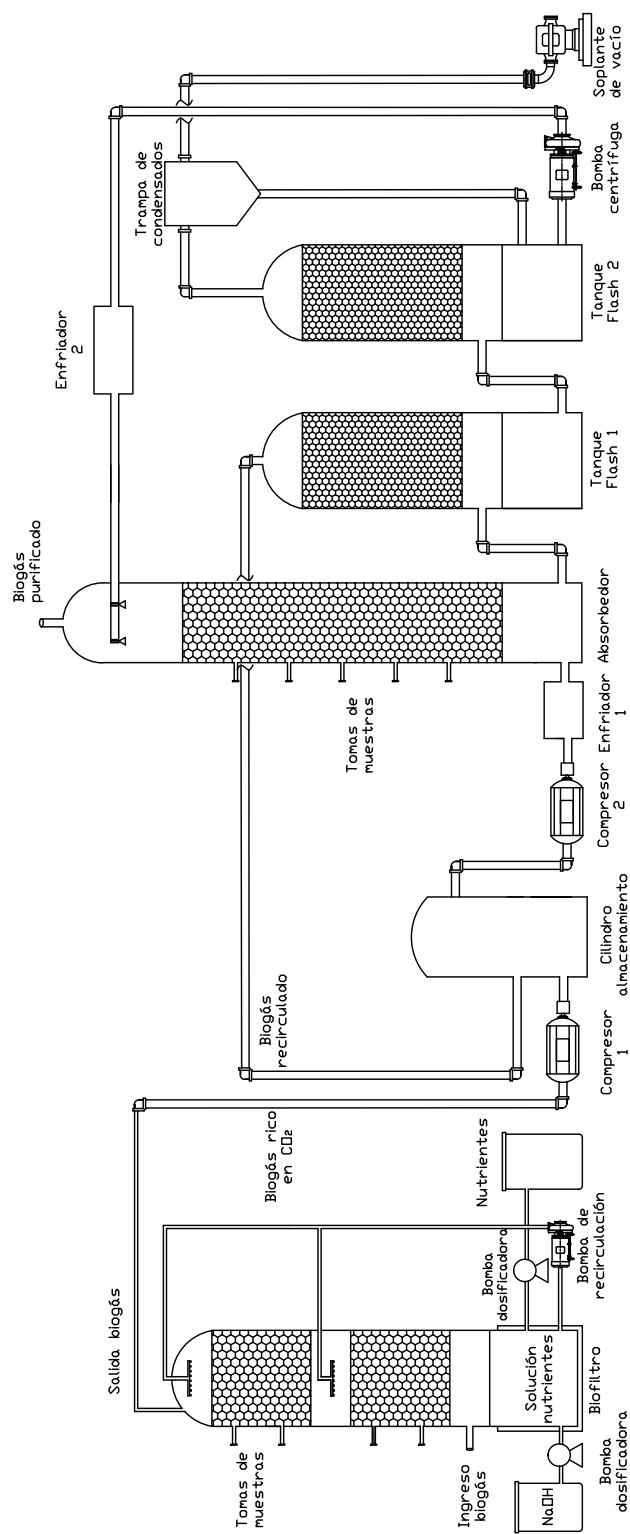


Figura 7.1: Esquema de la planta piloto de purificación de biogás

7.1 Biofiltro percolador para la remoción del H₂S

7.1.1 Antecedente

Como se mencionó en el Capítulo 3, las tecnologías existentes para remover el H₂S del biogás se pueden clasificar en físico-químicas y biológicas. Sin embargo, los procesos químicos para remover H₂S son caros debido a los altos requerimientos químicos y a los costos de energía y de disposición final. Por esta razón los métodos de tratamiento biológico para remover el H₂S del biogás se han convertido en una alternativa viable desde el punto de vista económico y ambiental (1). Sin embargo, los procesos biológicos actuales para la eliminación de H₂S presentes en el biogás se basan generalmente en métodos aeróbicos y existen muchos estudios al respecto (2, 3, 4, 5, 6, 7). Por razones de seguridad los sistemas aeróbicos están regulados para evitar sobredosis de oxígeno ya que a concentraciones de oxígeno superiores al 5% reducen la calidad del biogás (al diluir la concentración de metano) y a concentraciones superiores al 10% forman una mezcla explosiva.

Debido a estos inconvenientes los estudios sobre la eliminación de H₂S en condiciones anóxicas han comenzado a aparecer en la literatura en los últimos años (8, 9, 10). Estos métodos, utilizan la capacidad metabólica de algunos microorganismos que degradan sustancias contaminantes. El uso de microorganismos en la remoción de sulfuro de hidrógeno presente en el biogás, se basa en la oxidación microbológica de H₂S a compuestos de azufre de fácil eliminación, como azufre elemental (S⁰) o sulfatos (SO₄⁻²), fijando CO₂ simultáneamente como función estequiométrica de la oxidación del sulfuro.

El grupo de investigación "Reactores biológicos y enzimáticos (RBE)" de la Universidad de Cadiz ha realizado en el último tiempo diversas experiencias en este tema. Recientemente, ensayaron la eliminación simultánea de H₂S y metilmercaptano (CH₃SH) en dos filtros percoladores, bajo condiciones aeróbicas y anóxicas. El co-tratamiento de H₂S y CH₃SH en condiciones aeróbicas y anóxicas se consideró como una operación factible para las concentraciones que se encuentran comúnmente en el biogás (11). Por lo tanto, para la producción de metano biológico, la biofiltración anóxica es una tecnología más factible como pretratamiento para la eliminación de H₂S que los filtros percoladores aeróbicos más comunes. Por otra parte, Mesa et al (12, 13) describió los datos preliminares cinéticos necesarios para diseñar un biorreactor industrial y para integrar el sistema a un proceso para eliminar el H₂S presente en el biogás. En esos trabajos se investigaron la oxidación continua de hierro ferroso por *Acidithiobacillus ferrooxidans* y por *Thiobacillus ferrooxidans* inmovilizados sobre un soporte de espuma de poliuretano, para obtener los datos cinéticos necesarios a escala industrial. En otro trabajo se presentó un estudio previo para el diseño de un biorreactor industrial para regenerar soluciones de sulfato férrico, que se utiliza para eliminar H₂S a partir de biogás en una planta de tratamiento de aguas residuales ubicada en Jerez de la Frontera, España. Se obtuvieron buenos resultados de oxidación biológica usando un biorreactor

de planta piloto de 500 dm³ (14).

El trabajo más reciente de este grupo de investigación es el realizado por Fernandez (15) quien estudió la desulfuración de biogás en condiciones anóxicas mediante biofiltración. Una de las ventajas mencionadas en este trabajo de los sistemas autotróficos anóxicos es que la producción de biomasa es inferior a los sistemas aerobios, debido al menor potencial de oxidación del nitrato con respecto al oxígeno. Por lo que su aplicación en biofiltros posee una menor probabilidad de sufrir caídas de presión, debido al crecimiento excesivo de la biomasa.

Por estos motivos y aprovechando la experiencia del grupo RBE de la Universidad de Cadiz, se decide utilizar esta innovadora tecnología para remover el H₂S del biogás, como pre-tratamiento a la remoción del CO₂.

7.1.2 Columna de biofiltración

En la Figura 7.2 se muestra un esquema de la columna de biofiltración. La misma se construyó en conjunto con el grupo RBE. Ésta es una columna de caudal dividido, donde la solución de nutrientes ingresa por la parte superior y por la mitad de la columna, disminuyendo las pérdidas de presión debido a la acumulación de azufre en las extremidades del lecho. Además, se construyó para que el ingreso de biogás sea tanto por la parte superior como inferior. Al invertir el sentido de ingreso del gas se logra la limpieza del lecho en las extremidades, que es donde se genera la mayor acumulación de azufre. El material utilizado para construir la columna es plástico reforzado con fibra de vidrio.

Para calcular el volumen del lecho se consideró la situación más desfavorable, máximo caudal a estudiar (4 m³/h) y concentración de H₂S de 8000 ppm (10476 mg/m³). Se consideró una carga de entrada máxima de 120 gS/m³h y se corroboró que el EBRT (empty bed residence time) sea superior a los 120 segundos. Con esos valores se obtuvo un volumen mínimo del lecho de 350 litros. Definiendo el diámetro del lecho en 0,6 metros la altura total del lecho es de 1,24 metros.

El material de relleno seleccionado fueron los Anillos Pall de polipropileno de 1 pulgada. Fernandez et al (10) evaluó la viabilidad del uso de Anillos Pall de polipropileno como soportes en procesos de eliminación de H₂S bajo condiciones anóxicas. En ese trabajo se demostró que los Anillos Pall se pueden utilizar como un material de relleno en un filtro percolador en condiciones anóxicas para eliminar el H₂S de biogás sin una reducción en la concentración de metano. Además, los Anillos Pall tienen un área superficial más pequeña que otros rellenos convencionales usados en filtros percoladores, tales como la espuma de poliuretano, por lo que son menos susceptibles a la pérdida de presión en relación a la acumulación de azufre (formado por la oxidación incompleta de sulfuro) y a la biomasa.

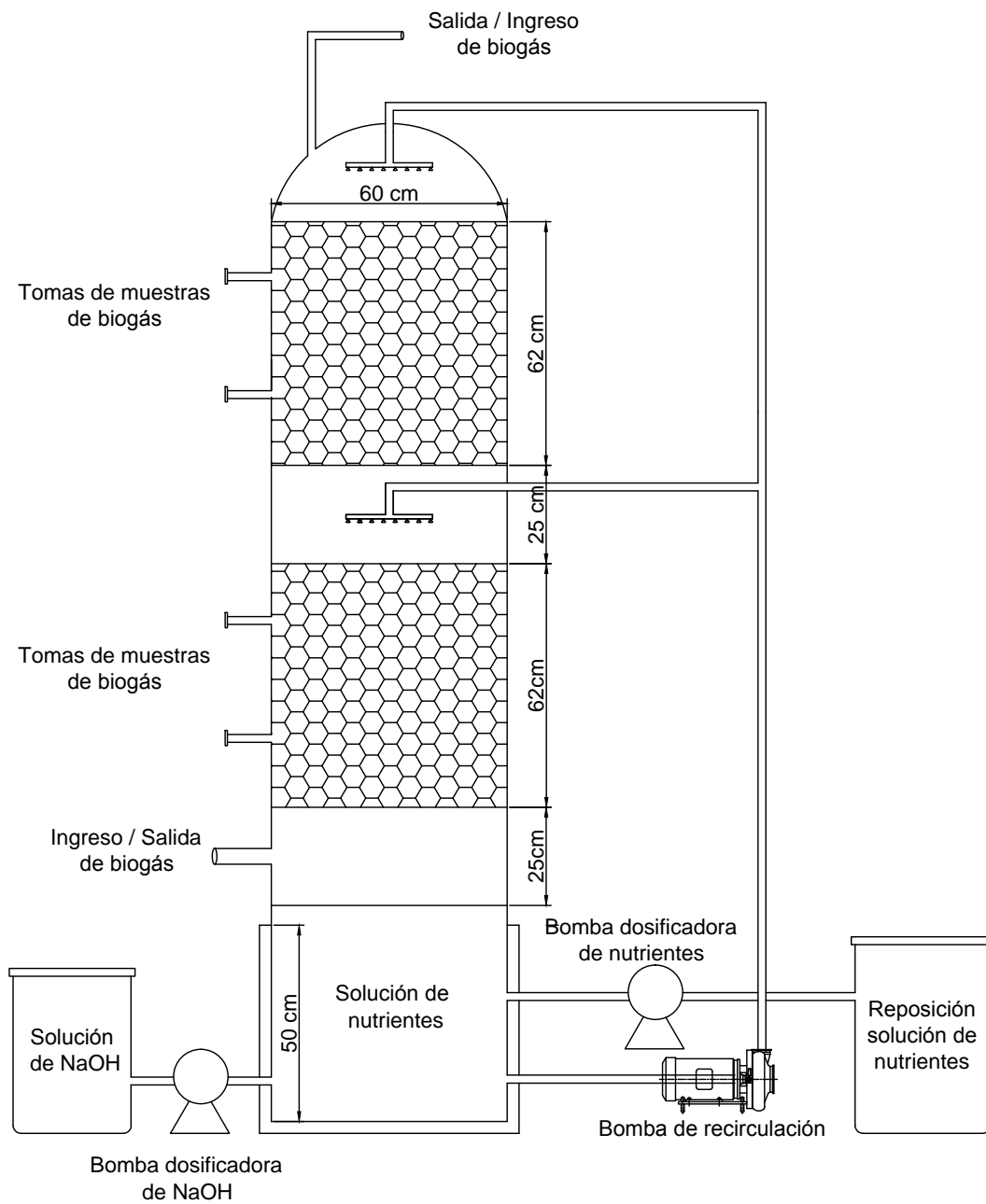


Figura 7.2: Columna de biofiltración

7.1.3 Funcionamiento del biofiltro

El recipiente que contiene la solución de nutrientes para su recirculación se calculó del mismo diámetro de la columna y con una altura de 0,6 metros, es decir, que tiene un volumen de aproximadamente 140 litros. En este recipiente se adiciona la solución de nutrientes cuando comienza a agotarse. Por otra parte, es necesario contar con un recipiente extra que contenga la solución de nutrientes para reponerla cuando se agote. Este recipiente fue definido con un volumen de 50 litros. Y por último, también se debe contar con un depósito de NaOH ya que es necesario controlar el pH dentro del biofiltro. Este depósito tiene un volumen de 30 litros.

Para una correcta adaptación de la biopelícula es necesario circular por un período de tiempo de aproximadamente 15 días los microorganismos, la solución de nutrientes y una pequeña cantidad de biogás a un pH de 6,8 (que es el pH óptimo de las bacterias con actividad nitrato-reductora, sulfuro-oxidantes (15)). La concentración inicial a recircular será 50 % de lodos activos y 50 % de la solución de nitrato con los nutrientes. Las características de cada una de las variables se detallan a continuación.

Microorganismos Para inocular el biofiltro los microorganismos pueden obtenerse de algún biorreactor que se encuentre en funcionamiento y del cual se pueda extraer los lodos activos en los cuales se encuentran desarrollados.

Solución de nutrientes Se utiliza una solución de nitratos (con una concentración de 500 mg/l de NaNO_3) para la recirculación en el biofiltro. Se recomienda el uso de NaNO_3 sobre otras soluciones estudiadas por (15) ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y KNO_3) ya que no posee los inconvenientes del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (donde la acumulación de precipitados podría causar problemas de obstrucción y aparición de caminos preferenciales del gas dentro del biofiltro), además aporta una mayor masa de nitrógeno en forma de nitrato por gramo de compuesto y posee un costo menor que el KNO_3 . Esta solución puede ser enriquecida con ciertos nutrientes para mejorar la remoción de H_2S . La solución de nutrientes ATCC 1255 es recomendada para el crecimiento de *Sulfurimonas denitrificans* ATCC 33889, sin el tiosulfato de sodio y el hidrógeno carbonato de sodio, ya que el microorganismo debe de usar el H_2S y el CO_2 contenido en el biogás como fuente de energía y carbono, respectivamente (10). Según la experiencia desarrollada por el grupo de investigación RBE de la Universidad De Cadiz un aumento en la concentración de nutrientes de la solución ATCC 1255 mejora la capacidad de remoción del H_2S . La composición recomendada se detalla en la Tabla 7.1. Sin embargo, esta solución puede resultar muy costosa cuando se trabaja a grandes escalas, por lo que se recomienda pensar en otras fuentes de nutrientes (principalmente de fósforo) como por ejemplo, el abono orgánico o efluentes orgánicos. Por lo tanto, se experimentarán esas fuentes de nutrientes para comprobar su eficiencia y lograr economizar el proceso.

Tabla 7.1: Composición de la solución de nutrientes ATCC 1255 modificada

Compuesto	Concentración	Unidades
KH_2PO_4	10	g/l
NH_4Cl	5	g/l
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	g/l
Solución de elementos traza SL-4	5	ml/l
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 g in 1 litro H_2SO_4 0.1 N)	10	ml/l
Composición de la solución de elementos traza SL-4		
EDTA	0,5	g/l
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2	g/l
Solución de elementos traza SL-6	100	ml/l
Composición de la solución de elementos traza SL-6		
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1	g/l
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,03	g/l
H_3BO_3	0,3	g/l
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,2	g/l
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,01	g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,02	g/l
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,03	g/l

7.1.4 Principales variables de operación

Las variables de operación que es necesario controlar para un correcto funcionamiento del biofiltro se describen a continuación.

Temperatura La temperatura tiene un efecto significativo en los procesos de biofiltración, debido a que sus fluctuaciones pueden reducir la actividad microbiana. Para la mayoría de los microorganismos desnitrificantes autótrofos la temperatura óptima para el proceso de eliminación anóxico de H_2S es de 30°C (15) (16). Por lo tanto, en los meses de frío deberá agregarse un baño térmico para mantener la temperatura del caudal de recirculación en el valor óptimo.

pH El pH es una variable importante que es necesario controlar para evitar la generación de intermediarios indeseables en el proceso de desnitrificación. El aumento del pH favorece la eliminación de H_2S ya que a pH ligeramente alcalino se favorece la conversión de nitratos a nitrógeno sin la acumulación de intermediarios que pueden resultar tóxicos para las bacterias desnitrificantes, llegando a inhibirse totalmente el proceso de desnitrificación (a pH cercanos a 5) (17). Además, la solubilidad del H_2S aumenta con el aumento del pH. Fernandez (15) propone como pH óptimo de trabajo el rango 7,4-7,5, ya que un mayor aumento del pH podría afectar a las poblaciones microbianas presentes en el biofiltro las cuales fueron establecidas, durante la etapa de inmovilización, con un pH de 6,8. La regulación del pH se

realiza utilizando un controlador automático conectado con una bomba dosificadora de NaOH al 50%.

Carga inicial de H₂S El consumo de nitrato se va incrementando en el biofiltro en función de las cargas de H₂S suministradas al sistema (fuente de energía). Fernandez (15) demostró que se observan altas velocidades de consumo de nitrato con cargas de H₂S de hasta 80 gS-H₂S/m³h (alcanzando valores de remoción cercanos al 99%) y también mostró que por encima de este valor, la eliminación decae por debajo del 95 % (lo cual puede atribuirse a problemas de inhibición provocados por la acumulación de sulfuro en el medio líquido).

Caudal de recirculación del líquido Para calcular el caudal de recirculación se asumió un valor del TLV (trickling liquid velocity, es decir, velocidad de goteo del líquido) de 15 m/h, ya que Fernandez (15) observó que a valores inferiores comenzaba a notarse una disminución significativa en la eliminación, debido a problemas de transferencia de masa entre las fases líquido/gas. Por lo tanto, conociendo el TLV y el área de la columna, se puede calcular fácilmente el caudal de recirculación que es igual a 4,24 m³/h.

Alimentación de nitratos Fernandez (15) comprobó que trabajar con concentraciones iniciales de nitrato de 2300 mg N-NO₃/l se alcanzan niveles de remoción de H₂S cercanas al 99 %. Por lo tanto será necesario mantener en el caudal de reciclo una concentración de nitrato entre 2-2,5 g N-NO₃/l. Para medir la falta de nitratos en la solución se utiliza el potencial de óxido-reducción (ORP). Este potencial disminuye cuando detecta la acumulación de sulfuros en el medio líquido y la acumulación de sulfuros ocurre cuando en la solución se agotó el nitrato (15), (10), (8), (9). Para controlar el ORP se utiliza un controlador automático equipado con un electrodo redox. Según (10) la escases de nitratos se detecta cuando el ORP disminuye hasta valores de -260 y -250 mV para cargas menores a 80 gS-H₂S/m³h y entre -320 and -300 mV para cargas mayores. Aunque este valor variará en cada experiencia, por lo que debe ser ajustado en cada caso particular. Cuando el ORP alcanza el valor ajustado se vacía parte del recipiente que contiene el caudal de recirculación y se adiciona la solución de nutrientes hasta alcanzar la concentración deseada de nitrato (2-2,5 g N-NO₃/l).

7.1.5 Procedimiento de los experimentos de biofiltración

Una vez construido y puesto en marcha el biofiltro es necesario realizar una serie de experiencias para ajustar el equipo a los procesos estudiados. Las experiencias que se realizan varían en función de la fuente de biogás estudiada y de las especificaciones de calidad necesarias.

Los fenómenos más relevantes que son necesario evaluar y modelar en operaciones de biofiltración son la absorción, difusión, convección y biodegradación (18). El modelado del biofiltro se realizará con la ayuda un software a definir (SuperPro, GPS-X, Matlab). La importancia del modelado radica en poder

predecir el comportamiento del biofiltro para su posterior aplicación a diferentes escalas y calidades del biogás. Además, un modelo adecuado permitirá optimizar el modo de operación.

Diseño de experimentos

En la literatura existen estudios que muestran cuales son los parámetros más adecuados del funcionamiento del biofiltro para la remoción de H_2S del biogás (15), (10), (8), (9). Sin embargo, estos estudios se realizaron a escala laboratorio por lo que un cambio de escala a nivel piloto requiere reajustar los parámetros ya estudiados. Además, en los estudios previos la variación de los parámetros se realiza de uno a la vez, lo que puede producir ciertos errores al no poder detectar si existe interacción entre las variables. Los experimentos factoriales son la única manera de detectar las interacciones. El método de un factor a la vez puede resultar ineficiente, requiere más experimentación que un factorial y no hay garantía de que los resultados sean correctos. El diseño de experimentos se realizará utilizando el programa Design Expert[®] (19). Para que el modelo de regresión describa adecuadamente el comportamiento de cada respuesta analizada se evaluará el modelo no solo en los extremos del dominio estudiado, sino que además se incluirán puntos intermedios para aumentar la confianza. Las principales variables de operación que se deben ajustar y controlar en el biofiltro son:

- Temperatura
- pH
- Caudal de recirculación de nutrientes
- Carga inicial de H_2S
- Carga de nitratos

Las respuestas a estudiar serán:

- Eficiencia de remoción de H_2S
- Consumo de nutrientes

Este diseño se realiza con diferentes fuentes de biogás para determinar además la robustez del equipo ante diferentes composiciones de ingreso.

7.2 Proceso de absorción-desorción para la remoción de CO₂

El proceso de absorción-desorción remueve el CO₂ utilizando agua como absorbente a altas presiones y bajas temperaturas en un ciclo cerrado. El agua es reciclada previa eliminación del CO₂ en dos tanques flash.

A diferencia de las soluciones de amina y de los solventes orgánicos que son generalmente básicos o neutros, el agua se vuelve ácida cuando se absorben cantidades importantes de dióxido de carbono causando problemas de corrosión en el equipo. Una ventaja es que el proceso con agua opera a bajas temperaturas lo que es un factor favorable con respecto a la corrosión. Además, la ausencia de intercambiadores de calor reduce la cantidad de metal expuesto a la corrosión. En las operaciones comerciales, la corrosión se reduce mediante la adición al agua de inhibidores como el dicromato de potasio, mediante el uso de acero inoxidable en las zonas de alta turbulencia y mediante la aplicación de revestimientos protectores en el interior del absorbedor y de los tanques flash.

El tratamiento convencional de agua para controlar algas también puede ser necesario en instalaciones donde el agua está expuesta a la luz. La formación de espuma no es por lo general un problema, sin embargo, cuando se produce debido a la presencia de aceite u otras impurezas en el agua, los inhibidores de espuma convencionales (por ejemplo, alcohol de alto peso molecular o siliconas) han demostrado ser eficaces en este tipo de procesos (20).

Por lo tanto es necesario evaluar todos los problemas que se puedan presentar durante la manipulación de la planta y tomar los recaudos necesarios para un buen funcionamiento del equipo.

7.2.1 Columna de absorción

Una de las unidades más importantes del sistema de valoración de biogás es el absorbedor. Las dimensiones del absorbedor fueron seleccionadas de manera que pueda proporcionar datos experimentales realistas. El diámetro de la columna propuesta es de 50 cm y la altura del relleno es de aproximadamente 2 metros. La relación altura/diámetro de la columna de absorción utilizada es de 4:1 en lugar de la proporción utilizada de manera más convencional 20:1, debido a que existen experiencias similares disponibles en la literatura (21, 22) con buenos resultados.

El relleno seleccionado para la columna de absorción son los Anillos Pall en Polipropileno. Este material es un cilindro con paredes ranuradas y lenguas internas, siendo el diámetro y la altura del anillo iguales a 1 pulgada. Los Anillos Pall tienen la forma aproximada de los anillos Raschig, excepto que las paredes han sido abiertas y se han adicionado superficies interiores y deflectores. El espacio libre disponible incrementado de los Anillos Pall, resulta en mejoras de la capacidad. Cuando son comparados con los Anillos Raschig, muestran un incremento de por lo menos el 80%, y cuando son comparados con cualquier relleno del tipo "montura", la capacidad de los Anillos Pall es hasta del 40% o más. Con

respecto a la caída de presión las torres rellenas con Anillos Pall, probada en muchas instalaciones industriales, están por debajo del 70% comparado con los Anillos Raschig y tienen una eficiencia hasta 45% superior. Y cuando se lo compara con los rellenos tipo "montura" de porcelana, tiene una caída de presión por debajo del 50% y una eficiencia hasta 20% superior. Otra de las ventajas del uso de Anillos Pall es que requieren menor tiempo y costo de instalación comparado con los anillos cerámicos. Además no desprenden polvillo y la superficie lisa de los Anillos Pall en polipropileno evita la deposición de sólidos, aunque cuando ello ocurra pueden ser fácilmente limpiados "in situ". La torre puede ser llenada con agua, por ejemplo, y los anillos flotantes ser agitados con vapor, aire, gas inerte o cualquier otro vapor apropiado. Por otra parte, la absorción de agua del Polipropileno es mínima, incluso inmerso a 100°C. La absorción es del orden del 0.2% y debe atribuirse principalmente a la adsorción sobre la superficie. Contrariamente a los plásticos que absorben mayor cantidad de agua, las propiedades físicas y la estabilidad dimensional de las piezas de Polipropileno son independientes del grado de humedad del ambiente.

Para empaques pequeños (≤ 1 pulg) Bonilla (23) recomienda ocho puntas de goteo por pie cuadrado, a altas cargas de líquido y diez puntas de goteo por pie cuadrado a bajas cargas de líquido. Como en este caso la carga de líquido es baja y el área transversal de la columna es de 2,11 pies, entonces se colocaran 17 puntas de goteo en cada una de las secciones de ingreso del agua, para una correcta distribución del líquido en la columna.

Con el fin de variar la altura efectiva del relleno sobre el que ocurre la absorción, se colocan a lo largo de la columna de absorción diferentes puntos de ingreso del biogás y del agua. Por lo tanto la fase líquida y gaseosa se muestrean en diferentes secciones de entrada y salida para determinar su composición. Para medir el perfil de temperatura dentro del absorbedor, se colocan termocuplas debajo de cada sección de redistribución de agua.

7.2.2 Tanque Flash

Luego del absorbedor se colocaran dos tanques Flash, el primero operando a alta presión (5-10 atm) y el segundo operando a presión atmosférica o inferiores (0,7-1 atm). La solución que sale de la columna de absorción se despresuriza en el Flash de alta presión con el objetivo de reducir las pérdidas de metano. La mezcla de gas liberada, al ser rica en metano, es recirculada al cilindro de almacenamiento y se comprime nuevamente antes de ingresar a la parte inferior del absorbedor junto al biogás crudo. La solución líquida que sale de este tanque a alta presión ingresa a un segundo Flash que trabaja a menor presión. Esto permite regenerar la solución de agua y ser reutilizada nuevamente en el proceso en un ciclo cerrado. Ambos tanques tienen un diámetro de 60 cm y una altura de 2 metros. El relleno de estos equipos son Anillos Pall en Polipropileno de 5/8 pulgadas, y de 1 metro de alto, cuya función es retener

los condensados que pueda arrastrar el gas.

7.2.3 Equipamientos auxiliares

En esta sección se detallan los equipos auxiliares necesarios para el funcionamiento de la planta de absorción-desorción que se muestra en la Figura 7.1.

Sistema de compresión del biogás El biogás que sale del biodigestor ingresa luego al compresor, el cual tiene una potencia y con una capacidad de succión suficiente para comprimir inicialmente el biogás hasta 30 atm de presión antes de ser enfriado y enviado al tanque de almacenamiento de biogás.

Sistema de enfriado del biogás El aumento de la presión de una mezcla de gases lleva a un aumento en la temperatura. Aunque parte del calor de compresión se disipará en el origen, la corriente de gas liberada inevitablemente estará a una temperatura significativamente mayor que la temperatura ambiente. Esto da lugar a la necesidad de enfriar el gas para proteger el conjunto de las válvulas de control y para cumplir con la temperatura de absorción seleccionada. La cantidad de calor removido dependerá del calor específico de la mezcla de gas, de la temperatura de salida del propulsor, del caudal de gas y de la temperatura final específica. Se debe notar que en cualquier instancia de enfriamiento, la compresión puede reducir la humedad relativa que puede ser retenida en el enfriador. Esto puede generar condensados que causa ciertos problemas en el equipo. Por eso, es necesario reducir la mayor cantidad de condensados del biogás antes de la compresión y enfriamiento del mismo.

Sistema de compresión de agua Se utiliza una bomba para enviar el agua desde el tanque de almacenamiento hasta la columna de absorción. La bomba se selecciona para proporcionar la presión necesaria en la torre de absorción, es decir, que debe tener la capacidad de comprimir el agua hasta 30 atm. Se necesitan tuberías de acero inoxidable para el suministro de agua. El caudal de agua se controla con una válvula de regulación de caudal. Además es necesario montar un caudalímetro y un manómetro para medir el caudal y la presión del agua, respectivamente.

Sistema de enfriado de agua Una vez que el agua fue comprimida a la presión de operación, es necesario llevarla a la temperatura de operación necesaria. Para ello, una vez que el agua sale del compresor es enviada a un sistema de refrigeración que consiste en un baño a temperatura constante, controlado por un controlador de temperatura.

Cilindro de almacenamiento del biogás Es necesario un recipiente a presión donde almacenar el biogás, para asegurar un suministro estable de gas al absorbedor. El recipiente a presión será un tanque

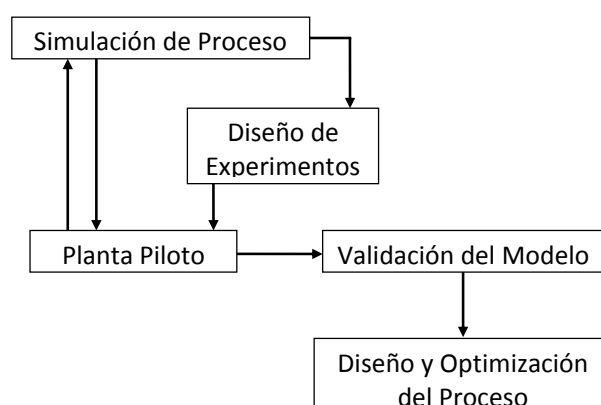


Figura 7.3: Esquema de integración experimentos-simulación

similar a los utilizados para almacenar GNC. Las características del cilindro fueron explicadas en el Capítulo anterior y son las que se describen en la Norma 415 del Enargas (24). Para transportar el biogás desde ese recipiente hasta la columna de absorción se utilizan tuberías de acero inoxidable y se coloca un caudalímetro y un manómetro para medir el caudal y la presión del biogás, respectivamente.

7.2.4 Procedimiento de los experimentos de absorción-desorción

La simulación de procesos es una herramienta muy útil ya que proporciona resultados que de otra manera se obtendrían a través de mediciones experimentales. Sin embargo, para que esta herramienta describa adecuadamente un proceso es necesario ajustarla, en una primer instancia, con el proceso a escala piloto. En la Figura 7.3 se muestra un esquema de integración entre los experimentos en la planta piloto y la simulación. Como se observa en esa Figura la simulación es una herramienta útil para la construcción de la planta piloto y el diseño de experimentos permite definir el rango de operación de las variables involucradas. Una vez construida la planta piloto es necesario comparar las mediciones experimentales obtenidas con los resultados de la simulación para validar el modelo seleccionado. Luego que el modelo fue validado se puede definir un diseño conceptual del proceso para su aplicación a diferentes escalas, además de optimizar los parámetros operativos. Por lo tanto, la simulación es una herramienta que se puede utilizar con éxito para complementar las pruebas de la planta piloto.

En las simulaciones se utilizará el simulador ProMax, el cual ya fue utilizado previamente en la comparación de los procesos de valoración de biogás. Las entradas de los parámetros utilizados en la simulación de la planta piloto se detallan a continuación.

- Configuraciones de absorbedor (tipo de relleno, factor de inundación, tiempo de residencia del líquido, caída de presión), y configuraciones de las bombas, enfriadores, compresores (tanto la

presión como la eficiencia).

- Configuración de los tanques flash (presión de operación, caída de presión) y configuración del soplante de vacío.
- Perfil de temperatura a lo largo de toda la columna de absorción.
- Rendimiento de captura. Este valor se asigna para controlar el porcentaje de la capacidad de captura de CO₂ entre la entrada y la salida del absorbedor.

Los resultados experimentales son validados con los resultados de la simulación por medio del coeficiente de correlación (por ejemplo, R²). Y también es posible analizar el desvío absoluto medio (AAD) para cada parámetro. Este proceso de validación proporciona la confianza necesaria para escalar la planta piloto a una planta de mayor escala.

Diseño de experimentos

Uno de los objetivos de los experimentos en la planta piloto es poder proporcionar datos experimentales integrales (perfiles de temperatura a lo largo de la columna, concentraciones de gas y líquido, altura de relleno) de la absorción del CO₂ presente en el biogás en agua y de la regeneración del solvente en los tanques flash. El cálculo de la altura del relleno requiere conocer el coeficiente de absorción total, la altura de una unidad de transferencia o la altura equivalente de un plato teórico (HETP) y la estimación de este valor es generalmente el más difícil en el diseño de una columna. Por lo tanto, los experimentos son muy importantes para poder definir este parámetro.

Para la realización de los experimentos las condiciones de operación que se deben evaluar se muestran en la Tabla 7.2 junto con los rangos que se estudiarán.

Tabla 7.2: Condiciones de operación utilizadas en las experiencias y rangos máximos de variación

Variables	Rangos
Caudal de gas (m ³ /h)	0,5 - 4
Caudal de agua (m ³ /h)	0,1 - 0,6
Temperatura de la columna (°C)	5 - 30
Presión en la columna de absorción (atm)	5 - 30
Presión en el tanque Flash 1 (atm)	5 - 10
Presión en el tanque Flash 2 (atm)	0,7 - 1
Altura del relleno (cm)	0,5 - 2

Una vez seleccionadas las variables a analizar y los rangos de variación, es necesario confeccionar las experiencias a realizar. Como se comentó previamente para el caso de los experimentos de biofiltración,

la variación de una variable a la vez puede producir ciertos errores al no poder detectar las interacciones, por lo que resulta necesario realizar un diseño de experimentos para detectarlas. Al igual que en el caso anterior se utilizará el programa Design Expert[®] para realizar el diseño de experimentos y se evaluará el modelo no solo en los extremos del dominio, que se observan en la Tabla 7.2, sino también en un punto intermedio. Las respuestas que se analizarán serán:

- Captura de CO₂ (%)
- CH₄ recuperado (%)

Además, como en el caso anterior se estudiarán diferentes fuentes de biogás para comprobar la robustez del sistema de valoración ante cambios en la composición del biogás crudo.

Bibliografía

- [1] N. Abatzoglou and S. Boivin. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(1):42–71, 2009.
- [2] B. Charnnok, T. Suksaroj, P. Boonswang, and S. Chaiprapat. Oxidation of hydrogen sulfide in biogas using dissolved oxygen in the extreme acidic biofiltration operation. *Bioresource Technology*, 131:492–499, 2013. cited By (since 1996)3.
- [3] S. Chaiprapat, R. Mardthing, D. Kantachote, and S. Karnchanawong. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. *Process Biochemistry*, 46(1):344–352, 2011.
- [4] M. Tomas, M. Fortuny, C. Lao, D. Gabriel, J. Lafuente, and X. Gamisans. Technical and economical study of a full-scale biotrickling filter for h₂s removal from biogas. *Paper Presented at the 3rd IWA International Conference on Odour and VOCs*, 2008.
- [5] G. Rodriguez, A.D. Dorado, M. Fortuny, D. Gabriel, and X. Gamisans. Biotrickling filters for biogas sweetening: Oxygen transfer improvement for a reliable operation. *Process Safety and Environmental Protection*, 2013.
- [6] M. Fortuny, X. Gamisans, M.A. Deshusses, J. Lafuente, C. Casas, and D. Gabriel. Operational aspects of the desulfurization process of energy gases mimics in biotrickling filters. *Water Research*, 45(17):5665–5674, 2011.
- [7] M. Fortuny, J.A. Baeza, X. Gamisans, C. Casas, J. Lafuente, M.A. Deshusses, and D. Gabriel. Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters. *Chemosphere*, 71(1):10–17, 2008.

- [8] G. Soreanu, M. Beland, P. Falletta, K. Edmonson, and P. Seto. Laboratory pilot scale study for h₂s removal from biogas in an anoxic biotrickling filter. *Water Science and Technology*, 57(2):201–207, 2008.
- [9] G. Soreanu, M. Beland, P. Falletta, B. Ventresca, and P. Seto. Evaluation of different packing media for anoxic h₂s control in biogas. *Environmental Technology*, 30(12):1249–1259, 2009.
- [10] M. Fernandez, M. Ramirez, R.M. Perez, J.M. Gomez, and D. Cantero. Hydrogen sulphide removal from biogas by an anoxic biotrickling filter packed with pall rings. *Chemical Engineering Journal*, 225:456–463, 2013.
- [11] A.M. Montebello, M. Fernandez, F. Almenglo, M. Ramírez, D. Cantero, M. Baeza, and D. Gabriel. Simultaneous methylmercaptan and hydrogen sulfide removal in the desulfurization of biogas in aerobic and anoxic biotrickling filters. *Chemical Engineering Journal*, 200-202:237–246, 2012.
- [12] M.M. Mesa, M. Macias, and D. Cantero. Mathematical model of the oxidation of ferrous iron by a biofilm of thiobacillus ferrooxidans. *Biotechnology Progress*, 18(4):679–685, 2002.
- [13] M.M. Mesa, M. Macias, and D. Cantero. Biological iron oxidation by acidithiobacillus ferrooxidans in a packed-bed bioreactor. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 16(2):69–73, 2002.
- [14] M.M. Mesa, J.A. Andrades, M. Macías, and D. Cantero. Biological oxidation of ferrous iron: Study of bioreactor efficiency. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(2):163–170, 2004.
- [15] M. Fernandez. Desulfuración de biogás en condiciones anóxicas mediante biofiltración. *PhD. Thesis. Universidad de Cadiz, España*, 2011.
- [16] M.-F. Shao, T. Zhang, and H.H.-P. Fang. Sulfur-driven autotrophic denitrification: Diversity, biochemistry, and engineering applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 88(5):1027–1042, 2010.
- [17] F. Cervantes, O. Monroy, and J. Gomez. Accumulation of intermediates in a denitrifying process at different copper and high nitrate concentrations. *Biotechnology Letters*, 20(10):959–961, 1998.
- [18] F. Almenglo, M. Ramírez, J. M. Gómez, D. Cantero, X. Gamisans, and A. D. Dorado. Modeling and control strategies development for anoxic biotrickling filtration. *International Conference on Biotechniques for Air Pollution Control and Bioenergy, Nîmes (France)*, 2013.
- [19] Design Expert ®. *Stat-Ease, Inc., Minneapolis, Estados Unidos*, 2013.

-
- [20] A. L. Kohl and R. B. Nielsen. *Gas Purification*. 5th edition, 1997.
- [21] J. Lantelä, S. Rasi, J. Lehtinen, and J. Rintala. Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling. *Applied Energy*, 92:307–314, 2012.
- [22] S. Rasi, J. Lantela, and J. Rintala. Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process. *Fuel*, 115:539–543, 2014.
- [23] Jorge A. Bonilla. Don't neglect liquid distributors. *Chemical Engineering Progress*, 89(3):47–61, 1993.
- [24] Ente Nacional Regulador del Gas (ENARGAS). Norma para el uso de gas natural comprimido en automotores - nag 415. <http://www.enargas.gov.ar>, 1984.

Conclusiones y trabajos futuros

La coyuntura actual sobre la problemática energética exige repensar la matriz energética de los diferentes países y estudiar nuevas fuentes de generación de energía desarrolladas con recursos locales sustentables. En este sentido Argentina cuenta con ciertas legislaciones que promueven la producción y el uso de energías renovables. El biogás es una buena opción ya que es un combustible que se produce a partir de la degradación anaeróbica de desechos orgánicos proveniente de diferentes fuentes (rellenos sanitarios, aguas cloacales, desechos industriales, desechos agrícolas).

Las ventajas de utilizar biogás purificado como combustible son varias. Por un lado se solucionan los problemas relacionados con la contaminación de los diferentes tipos de desperdicios biológicos, y se contribuye a disminuir el calentamiento global al reducir el consumo de hidrocarburos y aprovechar el metano eliminado por los desperdicios. Por otro lado, la purificación del biogás permite la captura del CO_2 .

Dependiendo de la procedencia, su composición varía notablemente pudiendo alcanzar los siguientes rangos: 40-75% CH_4 , 25-55% CO_2 , 0-1% H_2S , 0-3% N_2 , agua hasta saturación y otros compuestos en cantidades menores. Los compuestos diferentes al metano reducen sus propiedades combustibles además de generar problemas de corrosión en los equipos que utilizan biogás y en ciertos casos pueden generar problemas en la salud humana.

El uso final del biogás es muy variado y el tratamiento adecuado para remover sus impurezas de-

pende de las especificaciones de calidad requeridas. La etapa final de purificación del biogás crudo es la valoración donde se elimina del gas el CO_2 . De las diferentes tecnologías existentes para eliminar CO_2 los procesos de absorción-desorción físicos y químicos son los más simples, además de ser tecnologías maduras en la industria del gas natural. Por otra parte no son procesos costosos y pueden ser aplicados en diferentes escalas logrando altos niveles de remoción de CO_2 . Por ese motivo, se los elige como procesos factibles de utilizar en la valoración del biogás.

Una herramienta muy útil para comparar los procesos de absorción-desorción utilizando diferentes solventes (físicos y químicos) es la simulación de procesos. Se utilizó el simulador de procesos ProMax ya que su precisión está bien establecida en la industria. La ecuación de estado que mejor ajusta el comportamiento de los gases que conforman el biogás en los solventes físicos, es la ecuación SKR (Soave-Redlich-Kwong). Ésta ecuación se basa en la ecuación original de Redlich-Kwong con ciertas modificaciones propuestas por Soave y usa reglas de mezcla de tipo Van der Waals. El modelo Electro-lítico ELR-PR es el que mejor describe el comportamiento de los gases del biogás en las soluciones de aminas. Este modelo predice las propiedades de la fase líquida utilizando el modelo Electro-lítico ELR (Extended Long Range) y predice las propiedades de la fase vapor utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson. Mientras que para el caso del agua el modelo de Wilson es la mejor opción para calcular el coeficiente de actividad del agua y la ecuación de estado de Peng-Robinson para describir la fase vapor.

El solvente físico que se consideró más adecuados para la valoración del biogás fue el Dimetil eter de polietilenglycol (DEPG) ya que permite la deshidratación simultánea del gas a tratar, tiene baja presión de vapor por lo que no es necesario un lavado con agua del gas de salida, el metano es poco soluble en él y además ya fue utilizado con anterioridad para este tipo de procesos con muy buenos resultados. Un análisis del solvente químico (aminas) permitió definir a la Diglicolamina (DGA) como la mejor opción para la valoración del biogás por ser la que logró los mayores niveles de remoción de CO_2 con el menor consumo de energía. Ya que de las aminas analizadas es la que tiene la mayor capacidad para extraer los gases ácidos debido a su alta molaridad (mol/lit) y fuerza básica (pKa). Mientras que el agua se seleccionó por ser un solvente fácilmente disponible a bajo costo y que fue utilizado por muchos años en la industria del gas natural.

La evaluación de los parámetros de operación permitió determinar su influencia en los tres procesos analizados (con agua, DEPG y DGA como solventes). Los procesos se compararon en términos de la eficiencia en la captura de CO_2 , de las pérdidas de CH_4 y del requerimiento de energía eléctrica, tarea de enfriamiento y energía térmica (esta última en los procesos con DEPG y DGA). El método de variar

un parámetro a la vez resultó útil para conocer, de manera general, como influyen los mismos en la respuesta estudiada. Pero es ineficiente ya que no tiene en cuenta las interacciones que se pueden producir entre los parámetros. Mediante la aplicación de la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) se pudo modelar y analizar las respuestas de interés influenciadas por las diversas variables aplicando técnicas matemáticas y estadísticas, con el objetivo de optimizar las respuestas.

La comparación de los procesos optimizados demostró que el proceso que utiliza agua como absorbente es el que presenta mayores ventajas porque es simple, robusto y consume menos energía que los procesos de absorción con DGA y DEPG. Además no es necesaria la aplicación de calor para la regeneración del solvente. Por otra parte, se encuentra disponible fácilmente, es económico y tiene bajos impactos en el ambiente y en la salud de las personas (como se demostró al evaluar mediante un análisis de ciclo de vida los tres procesos de valoración).

Evaluar diferentes procesos de valoración de biogás permitió seleccionar uno que pueda ser aplicado localmente. Donde fue necesario tener en cuenta la procedencia del biogás y los impactos ambientales asociados a la generación, el uso final que se le dará (para lograr las especificaciones de calidad según las normas locales) y la escala de operación. Las opciones de uso de biogás consideradas en este trabajo fueron la cogeneración (generación de energía eléctrica y calor) y la obtención de biometano para uso doméstico y en vehículos. Mediante un análisis de ciclo de vida se pudo seleccionar el proceso global que minimiza el impacto en el ambiente y en la salud de las personas. Demostrando que los impactos se reducen considerablemente cuando se utiliza en el proceso energía proveniente del biogás, en reemplazo de las energías convencionales. Mostrando la insustentabilidad de la matriz energética actual y la necesidad inmediata de diversificarla con fuentes limpias. El análisis de ciclo de vida es una herramienta útil para evaluar a nivel regional diferentes procesos de interés, para poder tomar decisiones respecto a la opción más conveniente, en este caso, desde el punto de vista ambiental.

La simulación de procesos es una herramienta muy útil ya que proporciona resultados que de otra manera se obtendrían a través de mediciones experimentales. Sin embargo, para que esta herramienta sea precisa es necesario ajustarla con un proceso a escala piloto. Por este motivo, se incluyó un análisis de las principales variables para la construcción de una planta piloto de purificación de biogás. La planta contará con un reactor biológico para la remoción de H_2S y con una columna de absorción para la remoción de CO_2 seguido de la recuperación del solvente en dos tanques flash, de manera continua. El objetivo de la planta piloto es proporcionar, a futuro, datos experimentales integrales (perfiles de temperatura a lo largo de la columna, concentraciones de gas y líquido, HETP) de la absorción del CO_2

presente en el biogás y de la regeneración del solvente. El solvente seleccionado para la etapa de valoración del biogás es el agua, ya que ha demostrado ser el más conveniente de los solventes estudiados. Los fenómenos más relevantes que será necesario evaluar y modelar en la columna de biofiltración son la absorción, difusión, convección y biodegradación. El modelado del biofiltro se realizará con la ayuda de un software específico a seleccionar.

La importancia del modelado radica en poder predecir el comportamiento de la planta piloto para su posterior aplicación a diferentes escalas y calidades del biogás. Además, un modelo adecuado permitirá optimizar el modo de operación, por lo que la simulación complementará con éxito las pruebas de la planta piloto. Por otro lado, será necesario realizar un análisis exhaustivo de las variables económicas para minimizar los costos de operación del proceso.

La presente tesis intenta contribuir a la diversificación de la matriz energética local, proponiendo una alternativa limpia que permite además el tratamiento de desechos orgánicos. Sin embargo, el debate sobre la crisis energética debe ser considerado en un contexto más amplio en el que se analicen las demandas de energía, el modelo de producción y consumo, los derechos de la población y los territorios explotados. El futuro energético debe ser considerado un desafío global de alcance local, que garantice el acceso de las personas a fuentes renovables limpias y seguras. Aquí se propone una alternativa viable desde el punto de vista técnico/ambiental para su aplicación local.

Metodología de superficie de respuesta (RSM)

La Metodología de Superficie de Respuesta (o RSM de su sigla en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que se utilizan para el modelado y análisis en problemas donde una respuesta de interés es influenciada por diversas variables y el objetivo es optimizar esta respuesta (1).

En la mayoría de los problemas de RSM, la relación entre la respuesta y las variables independientes es desconocida. Por lo tanto, el primer paso es encontrar una aproximación adecuada para la verdadera relación entre ellas. Si la respuesta se puede modelar con una función lineal, la función de aproximación es el modelo de primer orden:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (\text{A.1})$$

Si existe curvatura en el sistema, es necesario utilizar un polinomio de grado más alto, como el modelo de segundo orden:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (\text{A.2})$$

Muchos de los problemas de RSM utilizan uno o ambos de estos polinomios de aproximación. Por supuesto, es poco probable que un modelo polinomial sea una aproximación razonable de la relación funcional sobre todo el espacio de las variables independientes, pero para una región relativamente pequeña funciona bastante bien. El método de los mínimos cuadrados se utiliza para estimar los parámetros de los polinomios de aproximación. El análisis de superficie de respuesta se hace en función de la superficie ajustada. Si ésta es una aproximación adecuada de la función de respuesta, el análisis de la

superficie ajustada será aproximadamente equivalente al análisis del sistema real.

El objetivo final de RSM es determinar las condiciones óptimas de operación para el sistema o bien determinar una región del espacio del factor en el que las especificaciones de operación sean satisfechas. Además, hay que tener en cuenta que la palabra óptimo en RSM garantiza convergencia a un óptimo local.

En este trabajo se utiliza el software estadístico Design Expert (2) para realizar el análisis de los procesos de valoración de biogás. Design Expert utiliza un método de optimización desarrollado por Derringer y Suich, descrito por Myers et al (2009) (3). Estos autores describen un método de respuesta múltiple llamada "deseabilidad". El método hace uso de una función objetivo $d(x)$, llamada la función de deseabilidad, la cual refleja los límites convenientes para cada respuesta (d_i). Los límites convenientes son de cero a uno (menos a más deseable, respectivamente). La función objetivo simultánea es una media geométrica de todas las respuestas transformadas:

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n)^{1/n} = (\prod d_i)^{1/n} \quad (\text{A.3})$$

Si cualquiera de las respuestas o factores caen fuera de su rango de conveniencia, la función general se convierte en cero. Para la optimización simultánea las respuestas deben tener un valor bajo y alto asignado a cada objetivo. La optimización numérica encuentra un punto que maximiza la función de deseabilidad.

La optimización numérica se reduce a un algoritmo general no lineal con restricciones.

- Sea X , un vector de x_i para $i = 1 \dots N$, que representa las variables de diseño sobre el espacio optimización que es un subconjunto del espacio de diseño.
- Sean y_j , U_j , L_j para $j = 1 \dots m$ las respuestas con límites superior y/o inferior que sirven como restricciones.
- Sea $y(X)$ la respuesta a optimizar. Entonces $f(X) = y(X)$ para la minimización, $f(X) = -y(X)$ para la maximización. Definir las restricciones como una serie de funciones discontinuas:

$$g_j(X) = y_j(X) - U_j \text{ para } y_j > U_j \quad (\text{A.4})$$

$$g_j(X) = 0 \text{ para } L_j \leq y_j \leq U_j \quad (\text{A.5})$$

$$g_j(X) = L_j - y_j(X) \text{ para } y_j < L_j \quad (\text{A.6})$$

Esto produce un sistema de m restricciones que se pueden resolver como un problema sin restricciones

a partir de una función de penalización:

$$\text{Minimizar } \left\{ f(X) + p \sum g_j(X) \right\} \quad (\text{A.7})$$

donde p es un parámetro de penalización > 0 para $j = 1$ a m . El parámetro de penalización p comienza en 1 y se incrementa con cada iteración por un factor de 100. El número de iteraciones se limita a 15, lo que da un factor de penalización máximo de 10^{30} .

En el caso de la valoración de biogás con diferentes solventes, los factores que deben tenerse en cuenta para el análisis varían en función del solvente empleado. La Tabla A.1 muestra los factores considerados en cada caso, así como sus respectivos niveles. Las respuestas analizadas para los tres solventes fueron:

- R1: Energía eléctrica (W)
- R2: Tarea de enfriamiento (W)
- R3: CH₄ Recuperado (%)
- R4: CO₂ Capturado (%)
- R5: Energía térmica (W) (sólo en el caso de la DGA)

Una vez creado el diseño de experimentos para la simulación, todas las simulaciones se llevaron a cabo utilizando ProMax con las características explicadas previamente para cada proceso. Luego que se obtuvieron las respuestas para cada solvente, se utilizó el software Design Expert para aplicar la metodología de superficie de respuesta.

Se estudiarán los procesos mediante un diseño RSM estándar llamado diseño central compuesto (CCD, de su sigla en inglés). Este diseño es muy adecuado para el ajuste de una superficie cuadrática, que por lo general funciona bien para la optimización de procesos. El diseño de superficie de respuesta de segundo orden con k variables consiste en un factorial de dos niveles, 2^k corridas axiales y uno o más puntos centrales. En este análisis los valores alfa, que determinan la posición de las corridas axiales, fueron "centrados en las caras". Esta opción corre los puntos axiales en los niveles ± 1 , lo que produce un diseño en el que cada factor sólo tiene 3 niveles.

A.1 Análisis de los resultados

El programa estadístico Design Expert proporciona distintos ajustes para el polinomio de respuesta. El ajuste puede ser lineal, de interacción entre dos factores (2FI), cuadrático o cúbico. E indica cual de

Tabla A.1: Factores analizados en los diferentes procesos de valoración de biogás

Parámetros	Nivel		
	-1	0	1
Solvente: agua			
A: Presión de absorción, (bar)	5	22,50	40
B: Caudal de reciclo (m ³ /h)	15	42,50	75
C: Temperatura de absorción (°C)	5	22,50	40
D: Composición CO ₂ (%)	25	40	55
Solvente: DEPG			
A: Presión de absorción, bar	5	17,50	30
B: Caudal de reciclo (m ³ /h)	15	38,50	62
C: Temperatura de absorción (°C)	5	22,50	40
D: Composición CO ₂ (%)	25	40	55
Solvente: DGA			
A: Presión de absorción, psia	60	100	140
B: Caudal de reciclo (gpm)	6	13	20
C: Temperatura de absorción (°F)	60	110	150
D: Composición CO ₂ (%)	25	40	55
E: Tasa de vapor (lb/gal)	0,70	1,10	1,50
F: Presión regenerador (psia)	15	42,5	70

los ajustes propuestos es la mejor opción para la respuesta estudiada. El mismo software estadístico fue usado para generar el análisis de varianza (ANOVA) y los gráficos de respuesta. El valor p del modelo se computa usando un $\alpha = 0,01$ por lo que el modelo puede ser considerado como adecuado dentro del intervalo de confianza $(1 - \alpha)$.

A.1.1 Proceso de valoración con agua como solvente

Los factores considerados en este proceso con sus respectivos niveles son los que se detallaron en la Tabla A.1. Y las cuatro respuestas analizadas fueron R1: energía eléctrica (W), R2: Tarea de enfriamiento (W), R3: CH₄ Recuperado (%) y R4: CO₂ Capturado (%). La matriz de diseño se muestra en la Tabla A.2. Las respuestas se obtuvieron usando el simulador ProMax.

El resumen de los diferentes ajustes indica que el modelo cuadrático es estadísticamente significativo para las respuestas R1: Energía eléctrica, R3: CH₄ Recuperado y R4: CO₂ Capturado, mientras que el modelo 2FI es estadísticamente significativo para la respuesta R2: Tarea de enfriamiento. En la Tabla A.3 se resume el valor de los coeficientes de correlación R² para cada respuesta, proporcionado por el análisis de varianza (ANOVA). Como se puede observar el valor de R², R²-ajustado y R²-predicho son muy cercanos a 1 en todos los casos, lo que indica que los modelos adoptados son adecuados. La precisión adecuada lograda es $\gg 4$ lo que indica una buena discriminación del modelo.

Tabla A.2: Matriz de diseño del proceso de valoración de biogás con agua

Nº	Factores				Respuestas			
	A	B	C	D	Energía Eléctrica (W)	Tarea de enfriamiento (W)	CH ₄ Recuperado (%)	CO ₂ Capturado (%)
1	5	10	40	55	19288,12	19578,54	99,39	9,60
2	5	75	40	55	34119,78	34442,81	95,04	67,27
3	5	10	5	55	19264,81	25123,76	98,70	26,06
4	40	75	40	55	188246,46	191056,85	97,56	97,33
5	22,5	42,5	22,5	40	78951,18	82175,61	97,39	94,12
6	5	10	40	25	19332,08	18326,17	99,37	8,14
7	22,5	10	22,5	40	46405,34	51576,98	99,85	36,20
8	22,5	42,5	22,5	25	78210,02	85136,97	96,98	89,02
9	40	10	40	25	62850,97	64534,01	99,82	28,93
10	40	75	5	25	182173,58	191532,56	89,71	89,86
11	22,5	42,5	40	40	80216,84	72485,73	99,23	82,27
12	22,5	42,5	22,5	40	78942,81	83770,65	97,39	93,78
13	40	10	5	55	73265,00	85710,50	99,92	47,74
14	40	75	5	55	184199,82	190407,83	85,11	99,19
15	5	75	40	25	34164,31	32668,01	95,17	52,38
16	40	10	40	55	64601,13	68201,81	99,92	15,92
17	22,5	42,5	22,5	40	78938,65	81701,87	97,39	93,64
18	22,5	42,5	22,5	40	78938,65	81701,87	97,39	93,64
19	22,5	75	22,5	40	111287,26	117177,53	93,16	95,13
20	40	10	5	25	64425,78	73564,02	99,59	79,35
21	22,5	42,5	22,5	55	80735,70	85194,35	98,14	96,06
22	5	75	5	25	33991,77	38007,87	89,23	73,76
23	22,5	42,5	5	40	78753,30	86675,49	94,29	93,99
24	5	42,5	22,5	40	26669,32	25025,36	96,20	56,46
25	22,5	42,5	22,5	40	78917,96	60412,96	97,40	93,03
26	22,5	42,5	22,5	40	78917,96	60412,96	97,40	93,03
27	5	10	5	25	19308,99	26158,72	98,70	20,10
28	40	42,5	22,5	40	124395,82	131951,56	97,52	95,71
29	40	75	40	25	180872,14	178399,39	96,03	95,15
30	5	75	5	55	33945,62	39243,83	84,58	90,75

Tabla A.3: Resumen de los coeficientes de correlación de las respuestas consideradas en el proceso de valoración con agua

	R1	R2	R3	R4
R ²	0,9996	0,9871	0,9769	0,9640
R ² -ajustado	0,9991	0,9804	0,9554	0,9305
R ² -predicho	0,9964	0,9795	0,8256	0,7244
Precisión adecuada	159,3164	40,7513	26,0508	17,4054

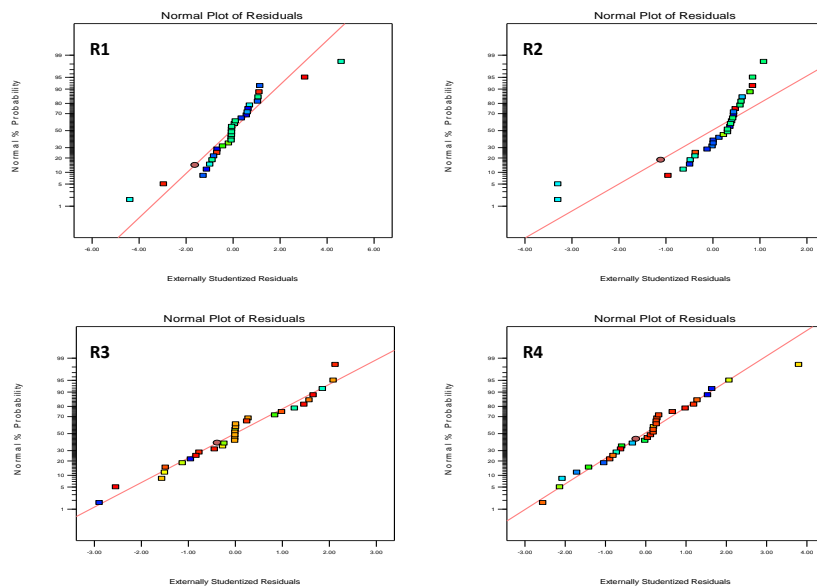


Figura A.1: Gráfico Normal de los residuos para las respuestas R1 (Energía eléctrica), R2 (Tarea de enfriamiento), R3 (CH₄ Recuperado) y R4 (CO₂ Capturado) en el proceso de valoración con agua

Los residuos se muestran en la Figura A.1 para cada respuesta. Los residuos externamente estandarizados son más sensibles para detectar problemas que los estandarizados internamente, por eso se seleccionan para este análisis. Dado que los residuos se distribuyen cerca de la diagonal de probabilidad normal, estas figuras indican que los modelos desarrollados son adecuados y se ajustan a los datos con una distribución normal de probabilidad.

En la Tabla A.4 se describe el valor de cada coeficiente del modelo de regresión obtenido del análisis de varianza (ANOVA), en término de los factores codificados. En esa Tabla se destacan en rojo los factores e interacciones más significativas, lo que proporciona una comparación conveniente de los coeficientes para cada respuesta.

En las Figuras A.2, A.3, A.4 y A.5 se muestran los gráficos de las perturbaciones e interacciones más significativas para cada respuesta. El gráfico de la perturbación ayuda a comparar el efecto de todos los factores en un punto particular en el espacio de diseño. La respuesta se traza cambiando sólo un factor en su rango mientras mantiene todos los demás factores constantes. Por defecto, Design Expert establece el punto de referencia en el punto medio (codificado 0) de todos los factores. Una fuerte pendiente o curvatura en un factor demuestra que la respuesta es sensible a ese factor. Una línea relativamente plana muestra insensibilidad a cambiar en ese factor en particular. Si hay más de dos factores, el gráfico de perturbación podría ser utilizado para encontrar los factores que más afectan a la respuesta.

En las Figuras A.2 y A.3 se observa que tanto el caudal como la presión son los principales factores

Tabla A.4: Coeficientes de la ecuación final en términos de los factores codificados para cada respuesta del proceso de valoración con agua

Respuesta	R1	p	R2	p	R3	p	R4	p
A	49163,7	<0,0001	50932,4	<0,0001	0,4896	0,03	135915	<0,0001
B	33014,4	<0,0001	32231,2	<0,0001	-387133	<0,0001	271548	<0,0001
C	-313159	0,3859	-4262,85	0,0216	231704	<0,0001	-910008	0,0003
D	1240,93	0,003	1701,81	0,3301	-0,3472	0,1098	0,7351	0,7097
AB	25707,6	<0,0001	25263,2	<0,0001	0,0817	0,7112	-0,6665	0,7502
AC	-492912	0,2048	-969013	0,5978	0,0768	0,7278	-0,3460	0,8685
AD	1260,55	0,004	1507,43	0,4143	0,133152	0,548	-452515	0,0437
BC	830262	0,0412	1080,72	0,5566	209856	<0,0001	432686	0,0525
BD	-744594	0,844	-930124	0,9595	-0,5172	0,0305	503604	0,027
CD	-108696	0,7741	508107	0,7815	0,651651	0,0088	0,302189	0,885
A ²	-3585,84	0,0015			-0,5379	0,3335	-133758	0,0193
B ²	-272.105	0,7725			-0,8949	0,1172	-237899	0,0003
C ²	366663	0,6971			-0,6354	0,2562	-132.385	0,799
D ²	354452	0,7067			0,1623	0,7671	308228	0,5551
Leyenda	p < 0,01 ; 0,01 < p < 0,05 ; 0,05 < p < 0,10 ; p > 0,10							

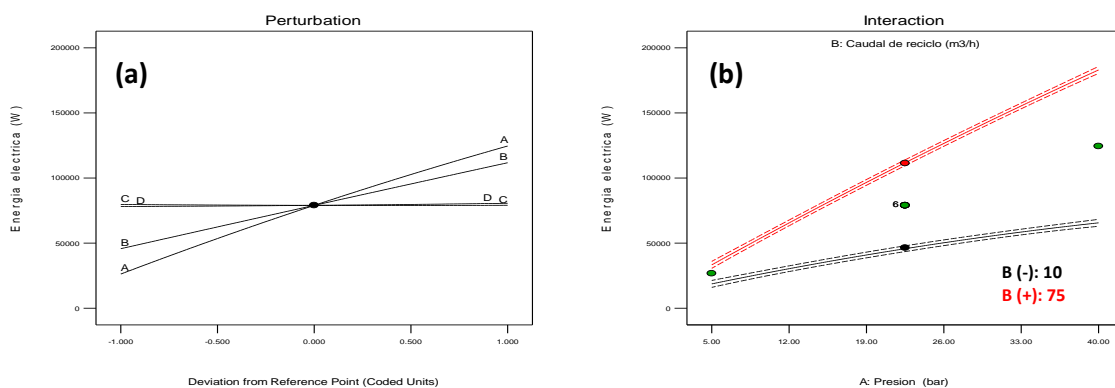


Figura A.2: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con agua en el consumo de energía eléctrica (a) e interacción entre los factores A y B (b)

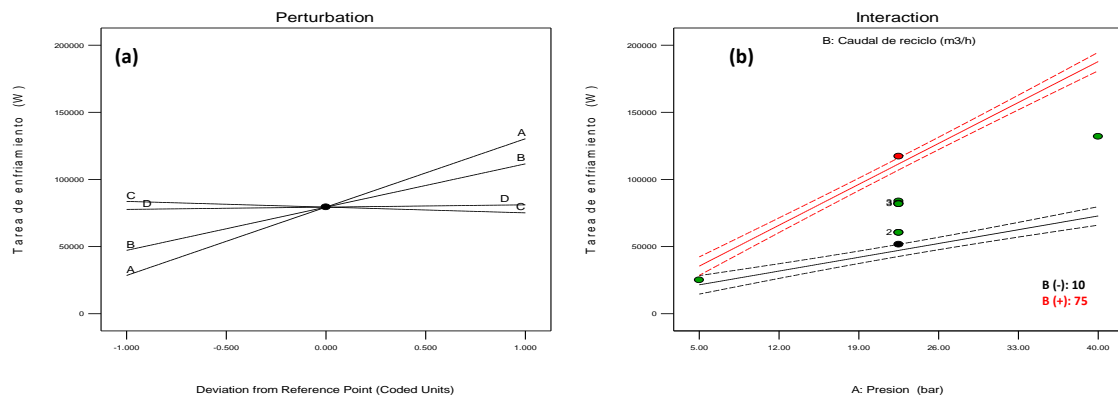


Figura A.3: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con agua en el consumo de tarea de enfriamiento (a) e interacción entre los factores AB (b)

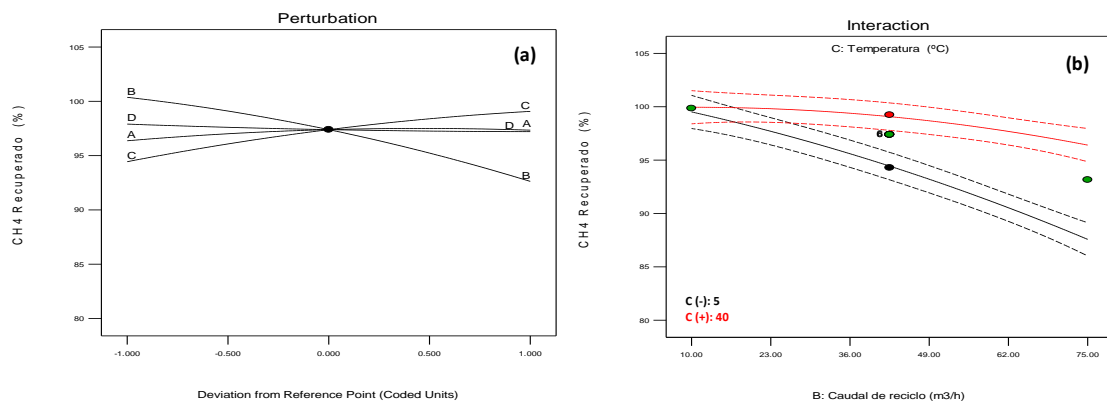


Figura A.4: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con agua en la recuperación de CH₄ (a) e interacción entre los factores BC (b)

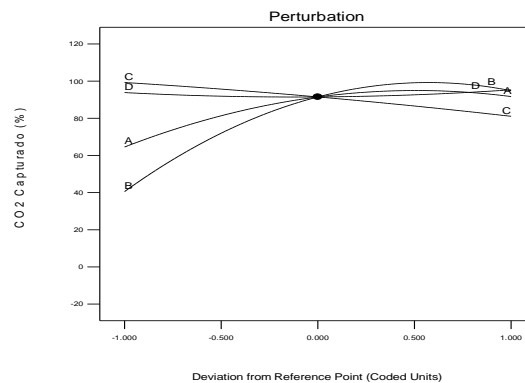


Figura A.5: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con agua en la captura de CO₂

que afectan el consumo de energía eléctrica y la tarea de enfriamiento en el proceso de valoración con agua. Y además se observa una importante interacción entre estas variables, observándose que cuando el caudal es alto, ocurre un notable aumento de ambas respuestas cuando la presión aumenta. Lo cual no es tan marcado cuando el caudal es bajo.

En la Figura A.4(a) se observa que el caudal es el factor que más afecta la respuesta CH₄ Recuperado. Y también se observa una importante interacción entre ese factor y la temperatura. La interacción muestra que cuando la temperatura es alta, un aumento del caudal no influye significativamente en la cantidad de CH₄ Recuperado. Pero cuando la temperatura es baja (lo cual favorece la solubilidad del metano en el agua) un aumento del caudal reduce la recuperación de CH₄.

En el caso de la respuesta CO₂ capturado no se observaron interacciones significativas entre los factores analizados. Pero si se observó que los factores caudal de reciclo y presión son los más que más afectan la respuesta CO₂ capturado, tal como se observa en la Figura A.5 donde se muestran las perturbaciones de esta respuesta. Mostrando que un aumento de la presión y del caudal, mejora la captura de CO₂.

Optimización de las respuestas

Una optimización numérica proporcionada por Design Expert fue aplicada al conjunto de datos de la RSM para obtener el mejor nivel de los factores que maximice la función de deseabilidad. La función de deseabilidad está conformada por las cuatro respuestas estudiadas y debe cumplir las siguientes condiciones:

- Minimizar R1 (Consumo de energía eléctrica)
- Minimizar R2 (Consumo Tarea de Enfriamiento)
- Maximizar R3 (Cantidad de CH₄ Recuperado)
- Maximizar R4 (Cantidad de CO₂ Capturado)

Como restricciones se fijó el límite inferior aceptable de Recuperación de CH₄ en 90% y de Captura de CO₂ en 95%. Además, se fijó la concentración de CO₂ en su punto medio (40%) para poder evaluar las respuestas en una concentración conocida de biogás. Todas las respuestas fueron optimizadas con el mismo nivel de importancia (nivel 3). En la Figura A.6 se observa la solución seleccionada para la función de deseabilidad propuesta. Mientras que en la Figura A.7 se muestra la región óptima en la que es posible trabajar para lograr las especificaciones deseadas, manteniendo la composición y la temperatura (en su valor óptimo de 12 °C) constantes. Es interesante observar, como la región óptima va variando cuando los parámetros que se mantienen constantes varían dentro de los rango seleccionados. Por ejemplo, en la Figura A.8 se observa como se modifica la región óptima cuando la temperatura varía de 5 a 40 °C (Figura A.8 (a) y (b), respectivamente), mostrando que cuando la temperatura es baja la zona óptima que cumple ambas restricciones (concentración de metano > 90% y captura de CO₂ > 95%) es mucho más amplia que cuando la temperatura es elevada.

Un comportamiento similar se observa en las Figuras A.9 donde se muestra que cuando se trabaja a presiones inferiores a 15 bar, no es posible cumplir con la función de deseabilidad propuesta. Mientras que cuando se trabaja a presiones elevadas (40 bar) la zona óptima es mucho más amplia. En la Figura A.10 se observa que a caudales inferiores a 35 m³/h no se cumplen todas las condiciones exigidas y a mayores caudales (75 m³/h) la zona óptima se amplía considerablemente.

Por último se debe confirmar que la predicción de la respuesta coincide con la propuesta proporcionada por el simulador ProMax. En la Tabla A.5 se observan las respuesta obtenidas utilizando la metodología RSM y los valores obtenidos al simular el proceso en ProMax. Se observa que la predicción es muy buena y esto se corrobora con los bajos valores de desviación obtenidos para cada respuesta.

A.1.2 Proceso de valoración con DEPG como solvente

En el proceso de valoración de biogás con DEPG, los factores considerados para el análisis fueron los mismos que en el proceso con agua. Mientras que en las respuestas de agregó además el requerimiento de energía térmica. La Tabla A.6 muestra los resultados de la matriz de diseño codificada según RSM.

El resumen de los diferentes ajustes indica que el modelo cuadrático es estadísticamente significativo para las respuesta R1: Energía eléctrica, R4: CO₂ Capturado y R5: Energía térmica. Mientras que

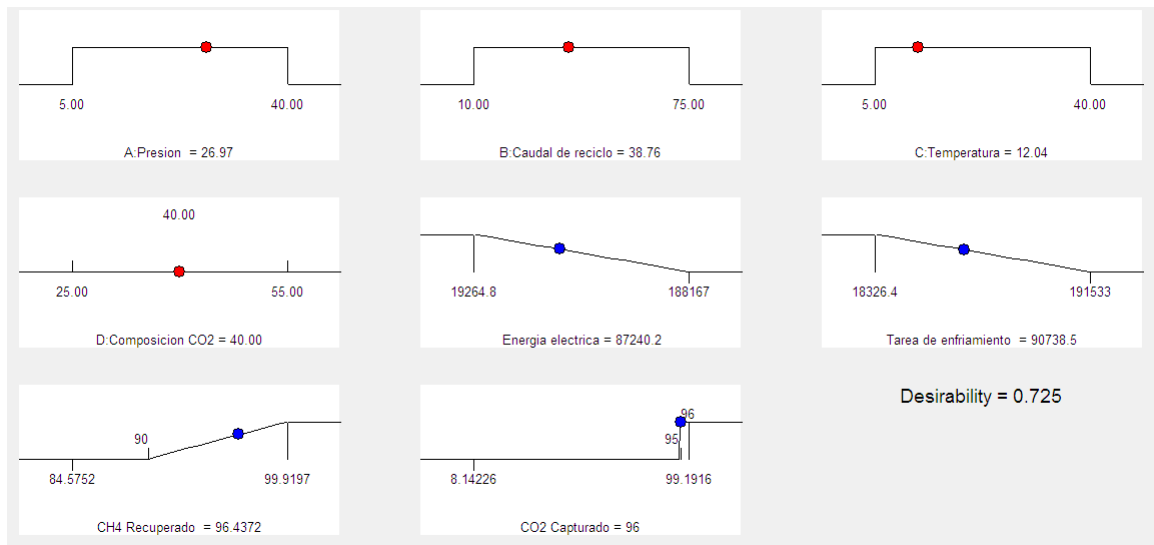


Figura A.6: Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el proceso de valoración con agua

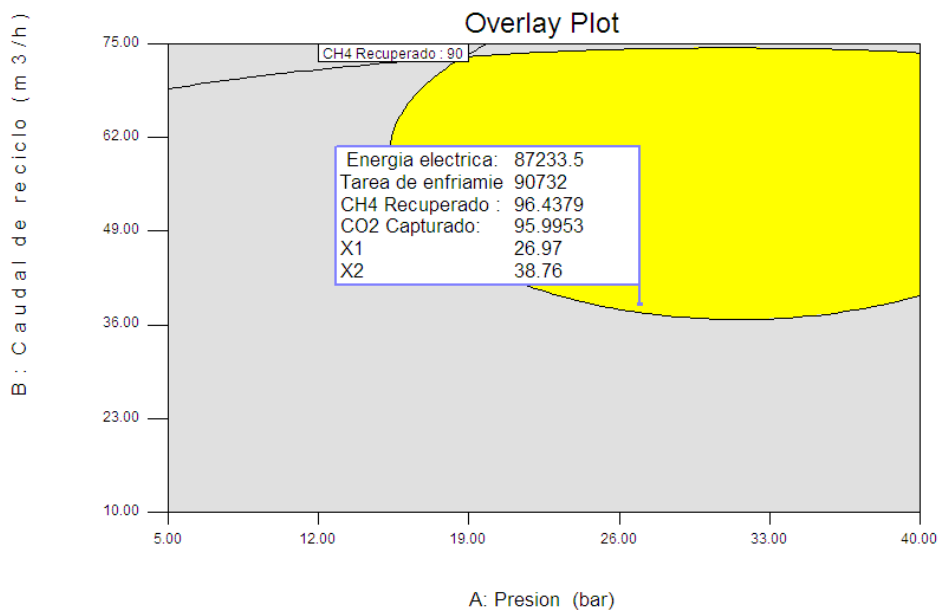


Figura A.7: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con agua (Concentración de CO2: 40%, T: 12 °C)

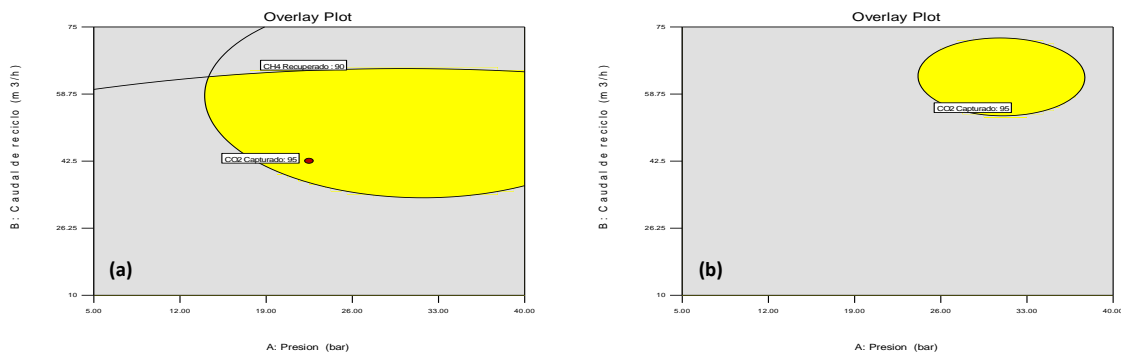


Figura A.8: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con agua (Concentración de CO₂: 40%, (a) T: 5 °C y (b) T: 40 °C

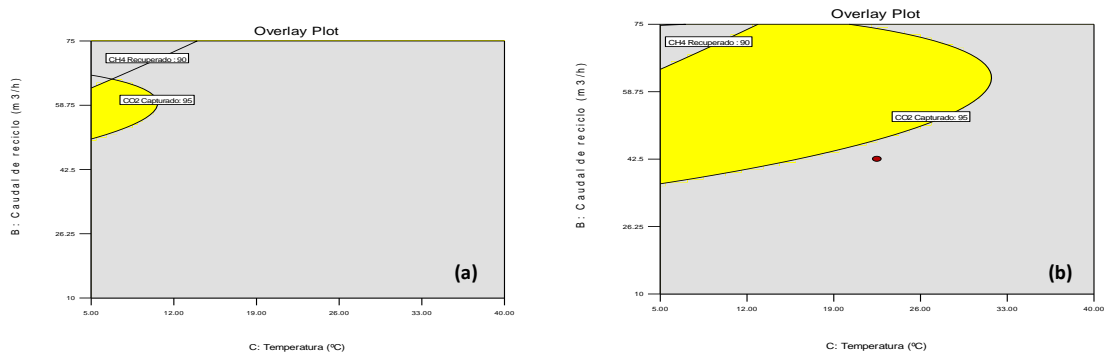


Figura A.9: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con agua (Concentración de CO₂: 40%, (a) P: 15 bar y (b) P: 40 bar

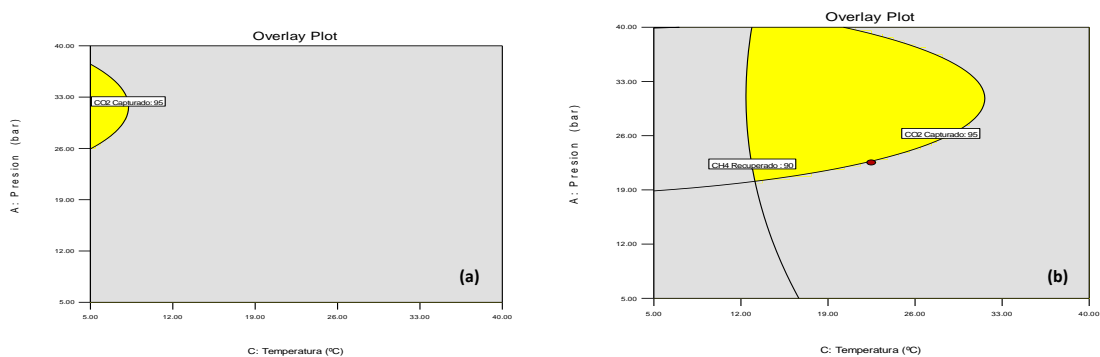


Figura A.10: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con agua (Concentración de CO₂: 40%, (a) Q: 35 m³/h y (b) Q: 75 m³/h

Tabla A.5: Respuestas obtenidas del proceso de valoración con agua utilizando RSM y ProMax

	RSM	ProMax	AD %
Presion, bar	26,97		
Caudal, m3/h	38,76		
Temperatura, °C	12,04		
Concentración CO2, %	40		
Energia electrica, W	87240,18	86081,47	0,0133
Tarea de enfriamiento, W	90738,52	90758,23	0,0002
CH4 Recuperado, %	96,437	96,46	0,0002
CO2 Capturado, %	96,00	95,90	0,0011

Tabla A.6: Matriz de diseño del proceso de valoración de biogás con DEPG

Factores				Respuestas				
A	B	C	D	R1	R2	R3	R4	R5
30	15	40	55	162791,62	190595,53	99,92	32,88	29019,56
30	15	5	55	165316,31	197179,67	99,92	35,26	30696,76
30	15	40	25	137628,28	167959,16	99,78	75,29	31065,91
30	15	5	25	143313,00	178122,11	99,81	81,05	32616,48
5	15	40	25	18569,04	57982,40	98,44	40,67	41319,87
17,5	15	22,5	40	84818,13	126200,45	99,84	59,54	41594,18
5	15	5	25	18520,96	62101,82	98,44	43,63	42434,30
5	15	40	55	20363,27	68648,99	99,49	46,95	49975,29
5	15	5	55	20261,55	71508,23	99,51	48,66	50959,95
30	38,5	22,5	40	168114,21	257533,62	95,39	99,59	88541,13
17,5	38,5	22,5	25	81613,06	181473,65	94,72	96,75	98644,92
17,5	38,5	40	40	89914,60	191086,51	95,32	97,75	102793,09
17,5	38,5	22,5	40	89610,81	197045,01	94,75	98,83	106400,39
17,5	38,5	22,5	40	90058,17	199129,63	94,55	99,09	107497,88
17,5	38,5	22,5	40	90058,17	199129,63	94,55	99,09	107497,88
17,5	38,5	22,5	40	90093,83	199315,15	94,54	99,09	107583,91
17,5	38,5	22,5	40	90093,83	199315,16	94,54	99,09	107583,92
17,5	38,5	5	40	88491,21	197988,69	94,62	99,51	107746,43
17,5	38,5	22,5	40	90174,03	199690,99	94,50	99,12	107778,01
17,5	38,5	22,5	55	103834,77	215688,21	95,52	99,65	112281,95
5	38,5	22,5	40	24029,29	143449,97	94,04	84,65	119030,83
30	62	40	25	193257,55	315893,40	90,94	98,52	121548,15
30	62	5	25	189711,12	319027,90	90,65	98,66	125925,55
30	62	40	55	231928,96	365073,66	88,93	99,86	133333,33
30	62	5	55	223099,88	363147,47	87,88	99,77	138688,00
17,5	62	22,5	40	110999,58	267743,05	89,40	99,12	155629,64
5	62	40	25	28073,45	196998,58	90,35	76,56	168591,83
5	62	5	25	28065,47	205244,38	90,13	86,11	174340,81
5	62	40	55	28775,15	209981,80	87,41	94,02	182481,93
5	62	5	55	28957,03	223008,96	86,05	98,50	192127,71

Tabla A.7: Resumen de los coeficientes de correlación de las respuestas consideradas en el proceso de valoración con DEPG

	R1	R2	R3	R4	R5
R ²	0,9979	0,9978	0,9889	0,9749	0,9994
R ² -ajustado	0,9968	0,9967	0,9830	0,9514	0,9988
R ² -predicho	0,9901	0,9904	0,9579	0,7973	0,9964
Precisión adecuada	82,0171	112,0492	41,8123	17,9077	135,1322

el modelo 2FI es estadísticamente significativo para las respuestas R2: Tarea de enfriamiento y R3: CH₄ Recuperado. En la Tabla A.7 se resume el valor de los coeficientes de correlación R² para cada respuesta, proporcionado por el análisis de varianza (ANOVA). Como se puede observar el valor de R², R²-ajustado y R²-predicho son muy cercanos a 1 en todos los casos, lo que indica que el modelos adoptado es adecuado. La precisión adecuada lograda es $\gg 4$ lo que indica una buena discriminación del modelo.

Los residuos externamente estandarizados se muestran en la Figura A.11 para cada respuesta. Dado que los residuos se distribuyen cerca de la diagonal de probabilidad normal, estas figuras indican que los modelos desarrollados son adecuados y se ajustan a los datos con una distribución normal de probabilidad.

En la Tabla A.8 se describe el valor de cada coeficiente del modelo de regresión obtenido del análisis de varianza (ANOVA), en término de los factores codificados. En esa Tabla se destacan en rojo los factores e interacciones más significativas.

En la Figuras A.12, A.13, A.15 y A.16 se muestran los gráficos de las perturbaciones e interacciones más significativas para cada respuesta. En la Figura A.12 se observa que la presión es el principal factor que afecta el requerimiento de energía eléctrica, lo cual está asociado a la demanda de los compresores y las bombas. Mientras que en la Figura A.13 se aprecia que tanto el caudal como la presión son los principales factores que afectan el consumo de energía eléctrica y la tarea de enfriamiento en el proceso de valoración con DEPG. En cuanto a la energía térmica la Figura A.14 muestra que el caudal es el factor más influyente es esa respuesta.

En la Figura A.15 se observa que el caudal es el factor que más afecta la respuesta CH₄ Recuperado. Y también se observa una leve interacción entre ese factor y la cantidad de CO₂ presente en el biogás crudo. La interacción muestra que cuando la cantidad inicial de CO₂ es elevada es necesario aumentar el caudal de DEPG para lograr los mismos niveles de remoción que cuando la concentración de CO₂ es baja.

La Figura A.16(a) muestra que el factor caudal de reciclaje es el que más afecta la respuesta CO₂ capturado y también se observa un efecto significativo del factor presión. La gráfica de las interacciones

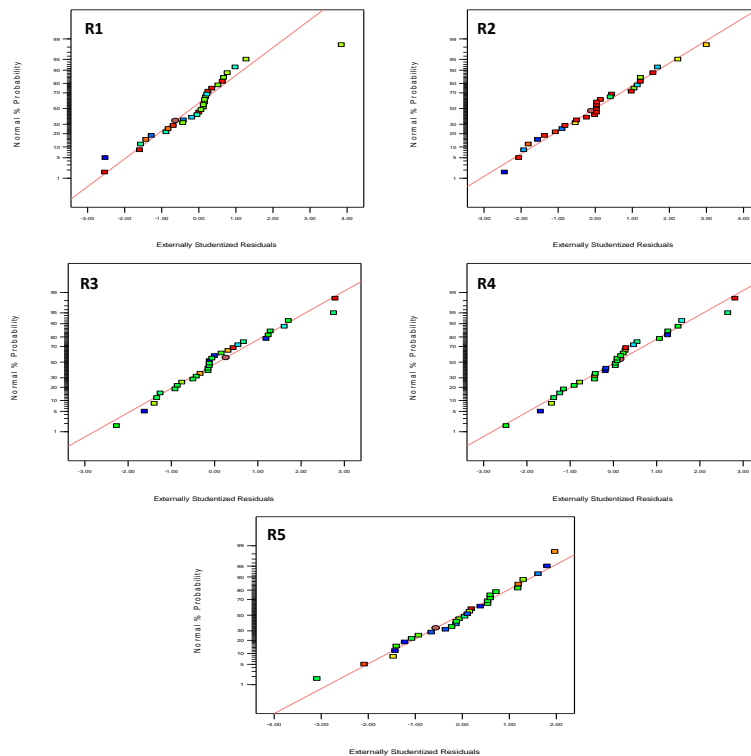


Figura A.11: Gráfico Normal de los residuos para las respuestas R1 (Energía eléctrica), R2 (Tarea de enfriamiento), R3 (CH₄ Recuperado), R4 (CO₂ Capturado) y R5 (Energía térmica) en el proceso de valoración con DEPG

Tabla A.8: Coeficientes de la ecuación final en términos de los factores codificados para cada respuesta del proceso de valoración con DEPG

Respuesta	R1	p	R2	p	R3	p	R4	p	R5	p
A	77752,5	< 0,0001	61978,2	< 0,0001	0,5205	0,0007	561815	0,0003	-16101,5	< 0,0001
B	16182,6	< 0,0001	74767,8	< 0,0001	-518875	< 0,0001	215106	< 0,0001	57943,6	< 0,0001
C	309189	0,7218	-2950,51	0,0115	0,1985	0,1407	-158992	0,2087	-1967,06	0,002
D	8143,15	< 0,0001	12223,8	< 0,0001	-0,4793	0,0015	-231668	0,0749	4615,37	< 0,0001
AB	12049,5	< 0,0001	3393,35	0,0069	0,0567	0,6837	-0,1837	0,8881	-8547,28	< 0,0001
AC	261887	0,7760	643512	0,5722	-0,0162	0,9072	0,6575	0,6160	283376	0,5125
AD	7131,17	0,0001	5260,81	0,0002	0,0225	0,8710	-793166	< 0,0001	-1767,28	0,0008
BC	1266,33	0,1816	777805	0,9453	0,1867	0,1887	-0,0797	0,9513	-1237,5	0,0104
BD	1434,5	0,1334	3892,54	0,0025	-0,8857	< 0,0001	682433	< 0,0001	2688,1	< 0,0001
CD	519153	0,5743	319895	0,7782	0,1191	0,3955	0,6202	0,6359	-304432	0,4824
A ²	5088,95	0,0387					-660919	0,0559	-2029,55	0,0724
B ²	6926,06	0,0076					-193994	< 0,0001	-7203,61	< 0,0001
C ²	-1779,89	0,4405					-0,1017	0,9750	-545765	0,6109
D ²	1741,12	0,4503					-0,5250	0,8715	-352091	0,7421
Leyenda	p < 0,01 ; 0,01 < p < 0,05 ; 0,05 < p < 0,10 ; p > 0,10									

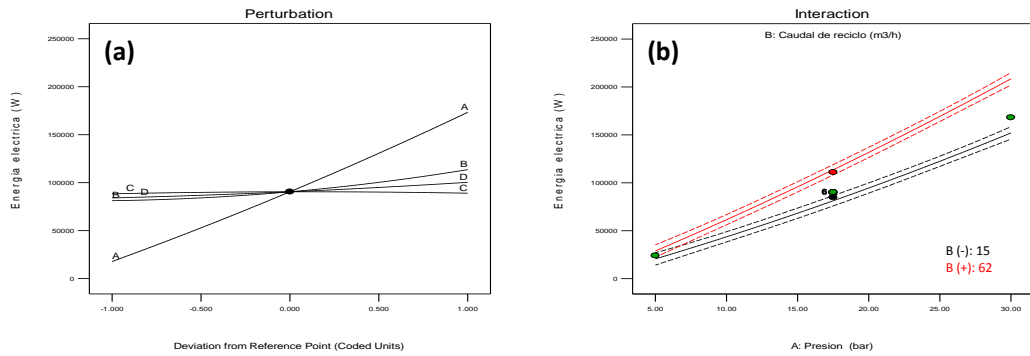


Figura A.12: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en el consumo de energía eléctrica (a) e interacción entre los factores A y B (b)

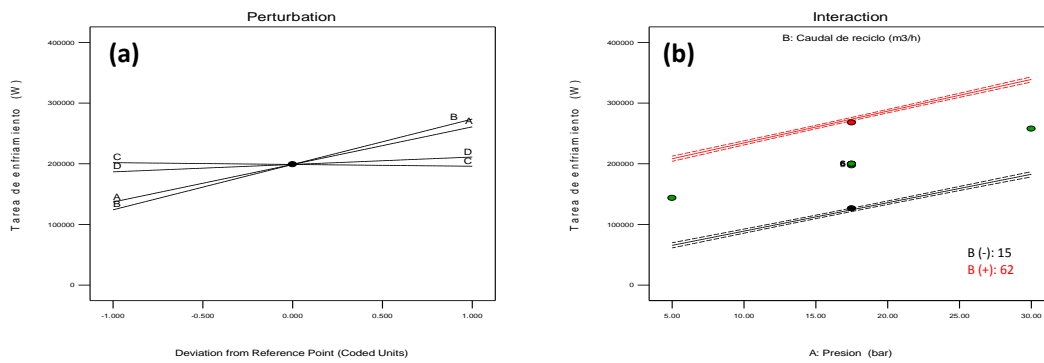


Figura A.13: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en el consumo de tarea de enfriamiento (a) e interacción entre los factores AB (b)

muestra como estos dos factores se ven influenciados por la cantidad de CO₂ presente inicialmente en el biogás. Mostrando que es necesario aumentar aún más el caudal y trabajar con menores presiones cuando la cantidad inicial de CO₂ es elevada (55%).

Optimización de las respuestas

Una optimización numérica proporcionada por Design Expert fue aplicada al conjunto de datos de la RSM para obtener el mejor nivel de los factores que maximice la función de deseabilidad. La función de deseabilidad está conformada por las cuatro respuestas estudiadas y debe cumplir las siguientes condiciones:

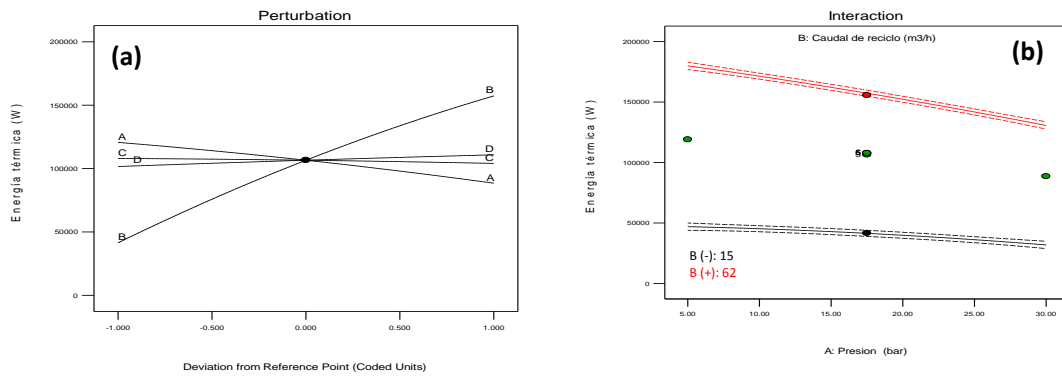


Figura A.14: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en el requerimiento de energía térmica (a) e interacción entre los factores A y B (b)

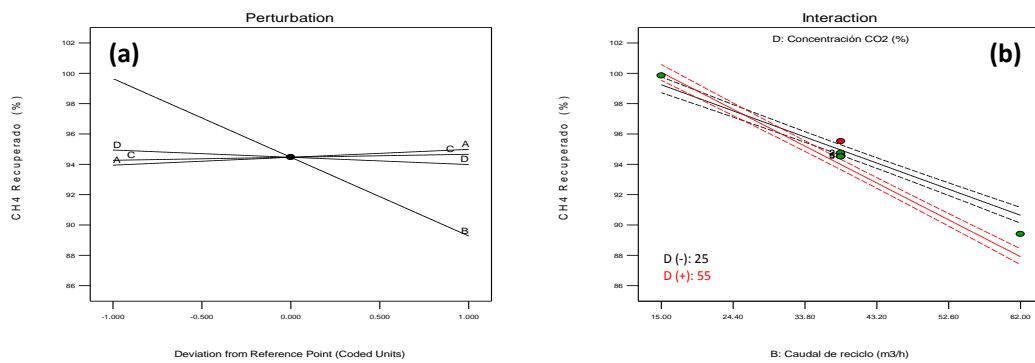


Figura A.15: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en la recuperación de CH₄ (a) e interacción entre los factores BD (b)

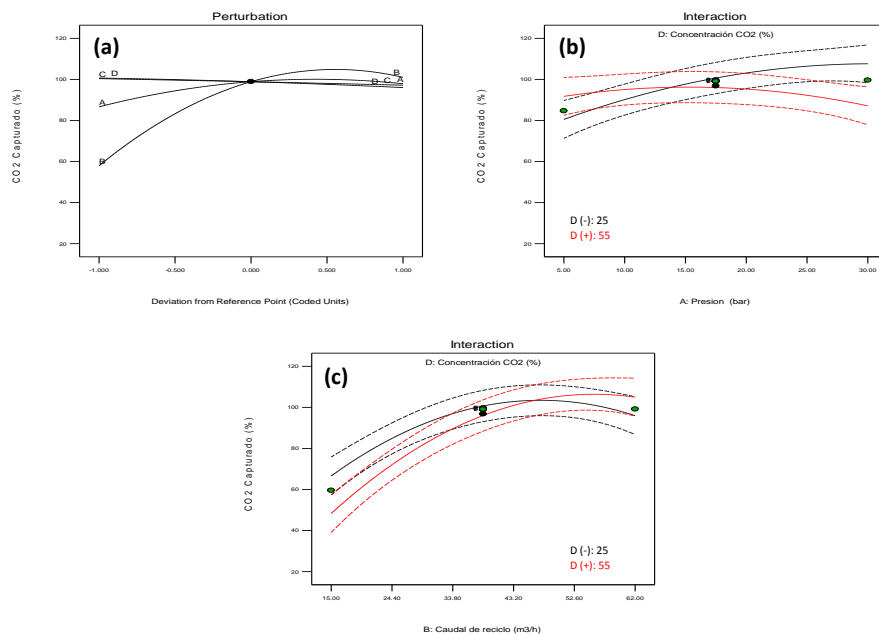


Figura A.16: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DEPG en la captura de CO₂ (a) e interacción entre los factores AD (b) y BD (c)

- Minimizar R1 (Consumo de energía eléctrica)
- Minimizar R2 (Consumo Tarea de Enfriamiento)
- Maximizar R3 (Cantidad de CH₄ Recuperado)
- Maximizar R4 (Cantidad de CO₂ Capturado)
- Minimizar R5 (Consumo de energía térmica)

Como restricciones se fijó el límite inferior aceptable de Recuperación de CH₄ en 90% y de Captura de CO₂ en 95%. Nuevamente, se fijó el punto medio de la concentración inicial de CO₂ en 40%. Todas las respuestas fueron optimizadas con el mismo nivel de importancia (nivel 3). En la Figura A.17 se observa la solución seleccionada por el programa Design Expert para la función de deseabilidad propuesta. Mientras que en la Figura A.18 se muestra la región óptima en la que es posible trabajar para lograr las especificaciones deseadas. Es interesante observar en las Figuras A.19, A.20 y A.21 como se modifica la zona óptima cuando se modifican los valores de las variables que permanecen constante. Por ejemplo, la temperatura puede ser utilizada en cualquiera de los valores del rango propuesto, aunque cuando la misma es de 5°C (Figura A.19(a)) la zona óptima es mayor y se puede trabajar a menores

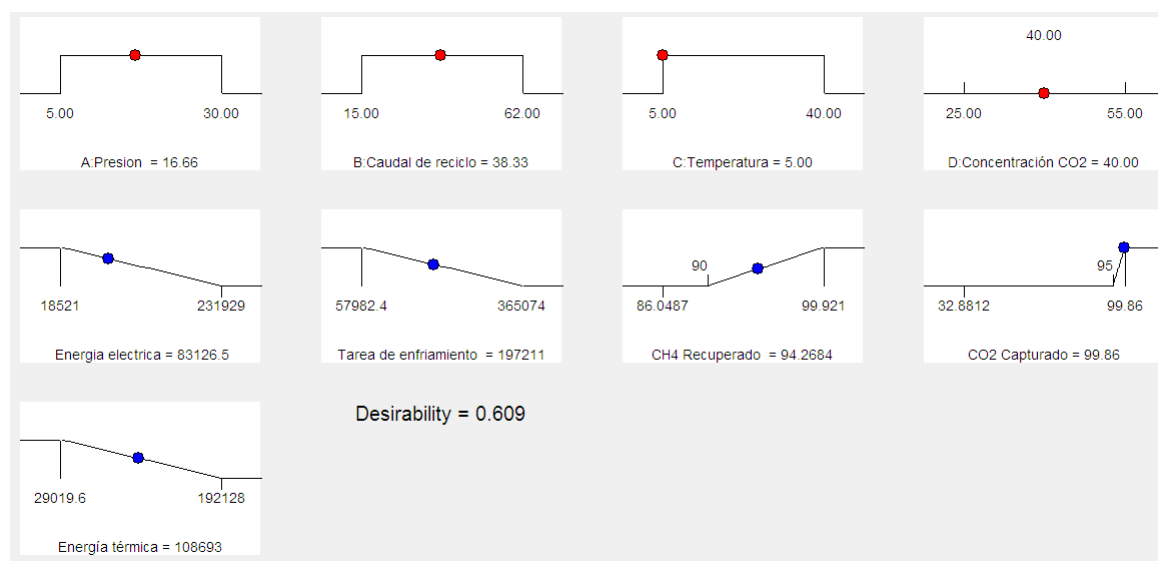


Figura A.17: Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el proceso de valoración con DEPG

Tabla A.9: Respuestas obtenidas del proceso de valoración con DEPG utilizando RSM y ProMax

	RSM	ProMax	$ AD \%$
Presion, bar	16,66		
Caudal, m3/h	38,33		
Temperatura, °C	5		
Concentración CO2, %	40		
Energía eléctrica, W	83126,53	81287,30	2,21
Tarea de enfriamiento, W	197210,80	187634,31	4,85
CH4 Recuperado, %	94,27	95,08	0,86
CO2 Capturado, %	99,86	99,33	0,53
Energía térmica, W	108692,58	104480,72	3,87

presiones. En el caso de la presión la misma debe ser superior a los 6 bar para que la captura de CO₂ sean superior al 95%, mientras que a altas presiones (Figura A.20(b)) se puede trabajar en todo el rango de temperaturas y en un amplio rango de caudales. Con respecto al caudal es necesario trabajar con valores superiores a los 34 m³/h para que cumpla con la restricción de la captura de CO₂ y a la vez debe ser inferior a los 60 m³/h para que la recuperación de metano sea superior al 90%.

El último paso consiste en confirmar la predicción de la respuesta. En la Tabla A.9 se observan las respuesta obtenidas utilizando la metodología RSM y los valores obtenidos al simular el proceso en ProMax. Se observa que la predicción es muy buena y esto se corrobora con los bajos valores de desviación obtenidos para cada respuesta.

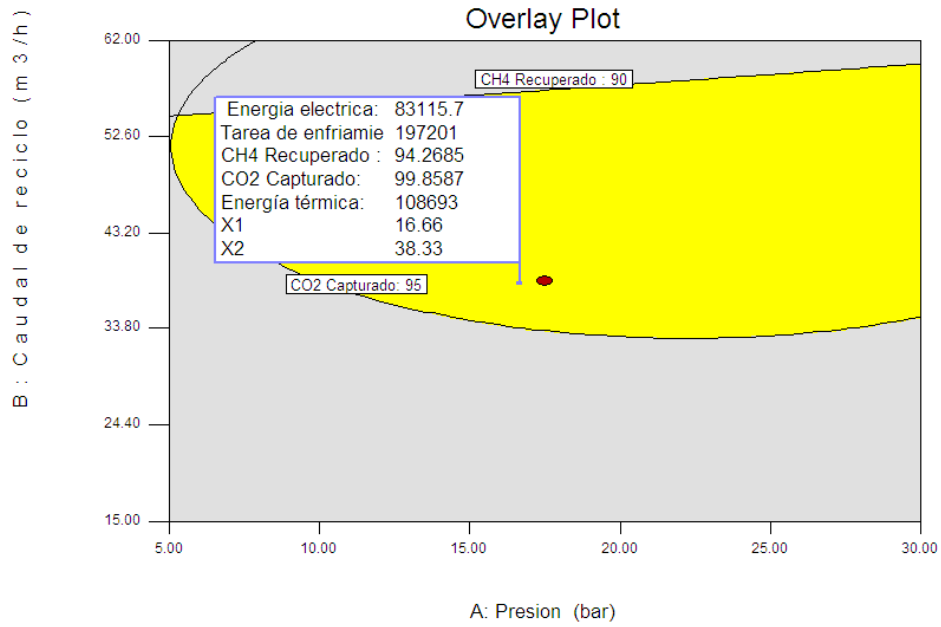


Figura A.18: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DEPG (Concentración de CO₂: 40%, T: 5 °C)

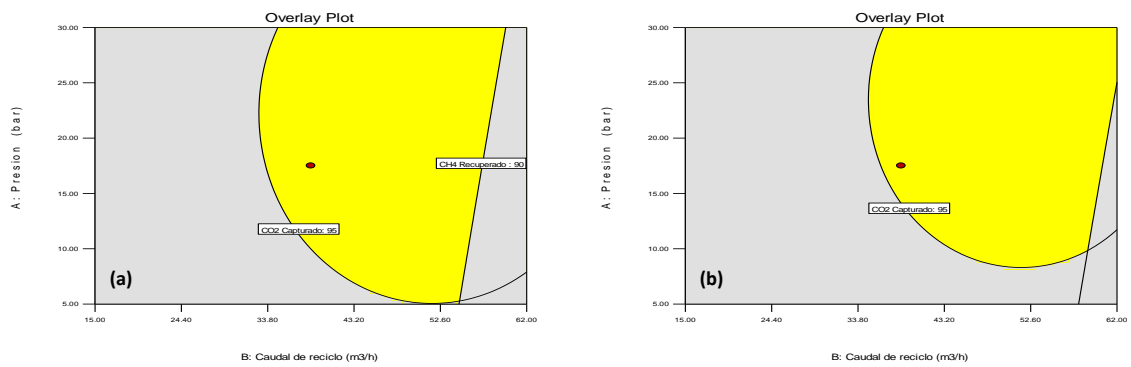


Figura A.19: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DEPG (Concentración de CO₂: 40%, (a) T: 5 °C) y (b) T: 40 °C

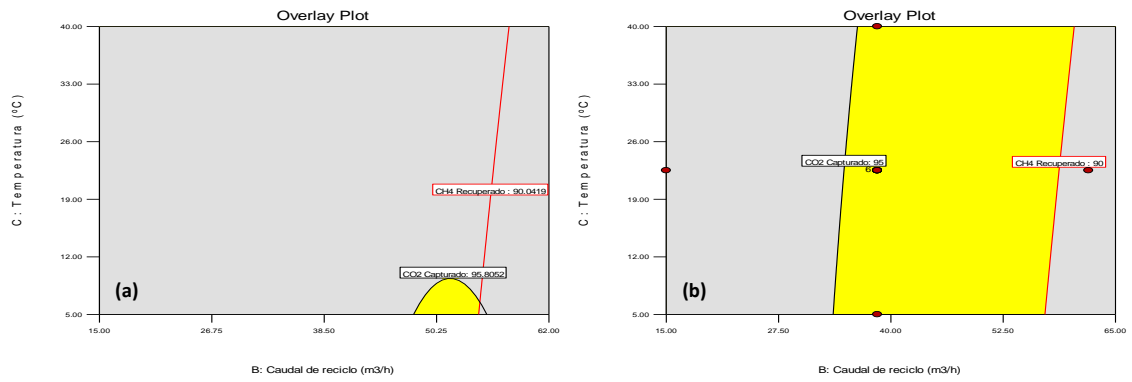


Figura A.20: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DEPG (Concentración de CO2: 40%, (a) P: 6 bar y (b) P: 30 bar

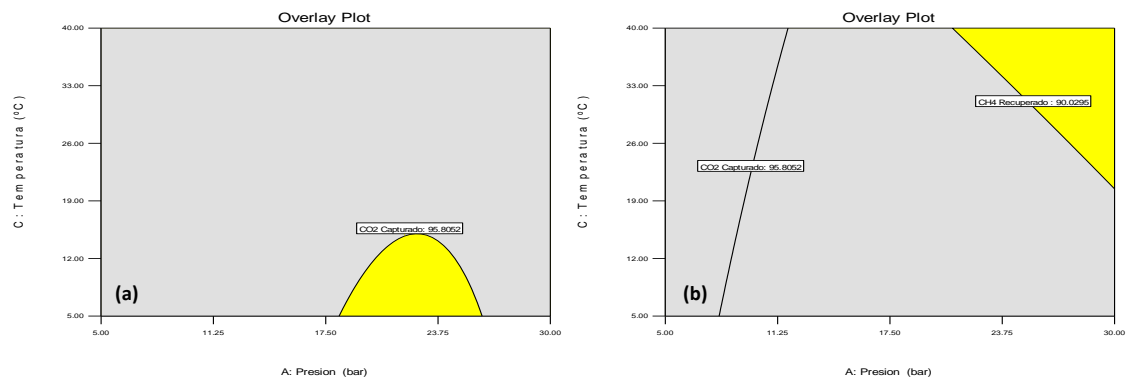


Figura A.21: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DEPG (Concentración de CO2: 40%, (a) Q: 34 m³/h y (b) Q: 60 m³/h

A.1.3 Proceso de valoración con DGA como solvente

El último proceso analizado en la valoración de biogás es el proceso que usa amina como solvente. Este proceso tiene en cuenta dos factores más que los otros dos procesos, tal como se detalló en la Tabla A.1. Las respuestas consideradas para el análisis fueron las mismas que en los dos casos anteriores y se añade solamente una respuesta, la energía térmica consumida (R5). La matriz de diseño codificada RSM para el proceso con DGA se muestra en la Tabla A.10.

Tabla A.10: Matriz de diseño del proceso de valoración de biogás con DGA

Factores						Respuestas				
A	B	C	D	E	F	R1	R2	R3	R4	R5
60	6	150	55	0,7	70	4206,91	69079,09	99,95	25,62	67319,44
140	20	150	25	1,5	15	370162,27	152180,34	99,36	99,98	480853,12
60	20	60	55	1,5	70	60366,98	447713,24	99,55	100,00	480853,12
140	20	150	55	0,7	15	89398,94	211410,98	99,40	99,97	224398,12
100	13	110	40	1,1	42,5	24096,01	243983,51	99,68	99,98	229206,66
140	20	60	25	1,5	70	134754,59	398105,60	99,32	100,00	480853,12
60	6	60	55	1,5	70	9477,44	151755,32	99,95	56,54	144255,94
140	20	150	25	0,7	15	127646,59	141805,88	99,39	99,94	224398,12
140	6	150	55	1,5	15	86194,94	118387,49	99,87	46,50	144255,94
140	13	110	40	1,1	42,5	22648,47	253086,57	99,54	99,98	229206,66
60	6	60	25	1,5	15	72010,15	98256,77	99,94	99,89	144255,94
140	20	60	25	0,7	15	127591,44	147276,72	99,38	99,94	224398,12
60	20	60	25	0,7	70	9825,80	243834,51	99,75	99,81	224398,12
140	6	60	25	0,7	15	21896,64	90179,31	99,88	86,94	67319,44
100	13	110	40	1,1	70	12085,98	256244,32	99,71	99,97	229206,66
60	6	60	25	0,7	70	5263,16	87179,15	99,95	69,79	67319,44
100	13	110	25	1,1	42,5	40121,82	227383,63	99,71	99,98	229206,66
60	20	150	25	1,5	70	133609,36	368151,70	99,73	100,00	480853,12
60	20	60	55	1,5	15	298009,68	204377,30	99,57	99,97	480853,12
100	13	150	40	1,1	42,5	25888,19	242929,26	99,71	99,98	229206,66
60	20	150	55	0,7	15	76531,61	159682,95	99,83	95,86	224398,12
140	20	150	55	0,7	70	12541,62	255588,38	99,59	80,97	224398,12
60	6	60	55	0,7	15	26844,51	60136,57	99,95	41,07	67319,44
140	20	60	55	1,5	70	59795,91	469072,96	98,96	100,00	480853,12
100	13	110	40	1,1	42,5	24095,67	243983,04	99,68	99,98	229206,66
100	13	110	40	1,1	42,5	22917,98	243983,04	99,68	99,98	229206,66
100	13	110	40	1,5	42,5	87148,90	264262,74	99,65	100,00	312554,53
100	13	110	40	1,1	42,5	22917,64	243983,16	99,68	99,98	229206,66
60	20	150	55	0,7	70	12432,99	225885,67	99,83	75,51	224398,12
60	20	60	55	0,7	70	16550,68	235505,67	99,70	99,94	224398,12
60	20	150	25	0,7	15	126124,40	117097,57	99,75	99,86	224398,12
140	6	60	25	1,5	70	7372,60	186582,30	99,84	99,96	144255,94
140	6	150	55	0,7	15	19316,29	80853,48	99,88	32,75	67319,44

140	20	60	55	1,5	15	299568,85	225746,88	99,00	99,99	480853,12
140	20	60	25	1,5	15	370225,78	157646,51	99,34	99,96	480853,12
60	6	70	55	1,5	15	73591,44	84576,23	99,95	54,76	144255,94
60	6	150	25	0,7	70	3651,73	72709,13	99,95	48,79	67319,44
140	6	60	25	1,5	15	70740,90	121675,76	99,84	99,95	144255,94
140	6	150	25	0,7	70	3594,23	103517,11	99,88	49,09	67319,44
100	13	110	40	1,1	42,5	24096,03	243983,55	99,68	99,98	229206,66
60	6	60	25	0,7	15	25842,08	62762,71	99,95	83,30	67319,44
60	6	60	25	1,5	70	7774,12	165174,25	99,93	99,91	144255,94
60	20	150	55	1,5	15	312170,19	213589,87	99,62	99,99	480853,12
140	20	60	55	0,7	15	72011,78	196745,88	99,10	99,98	224398,12
60	6	150	25	1,5	70	8147,40	135077,70	99,95	95,24	144255,94
140	6	60	55	1,5	15	65023,30	117908,77	99,88	57,83	144255,94
60	20	60	55	0,7	15	77329,87	168564,37	99,62	99,95	224398,12
60	6	150	25	1,5	15	75885,54	64797,20	99,95	89,65	144255,94
60	6	150	55	1,5	15	72597,87	55843,88	99,95	46,85	144255,94
140	20	150	55	1,5	70	62197,56	466057,26	98,90	100,00	480853,12
100	13	110	40	1,1	42,5	24095,67	243983,04	99,68	99,98	229206,66
60	6	150	55	0,7	15	23796,93	41796,78	99,95	32,80	67319,44
60	20	150	25	0,7	70	9836,05	235512,42	99,77	99,55	224398,12
140	20	60	25	0,7	70	8929,26	265781,91	99,41	99,92	224398,12
140	6	150	55	1,5	70	8298,40	166833,22	99,87	47,64	144255,94
140	6	150	25	1,5	15	91984,95	118823,22	99,86	91,29	144255,94
100	13	110	40	1,1	42,5	24095,55	243983,16	99,68	99,98	229206,66
140	6	60	55	1,5	70	8536,83	179484,88	99,88	57,76	144255,94
140	20	60	55	0,7	70	15045,65	259848,45	99,25	99,97	224398,12
60	6	150	55	1,5	70	8173,59	120753,83	99,95	49,39	144255,94
100	13	110	55	1,1	42,5	21904,95	240573,42	99,81	93,77	229206,66
140	20	150	55	1,5	15	336615,35	259583,58	98,96	99,99	480853,12
140	6	150	25	1,5	70	9293,47	173349,81	99,86	95,70	144255,94
140	6	60	55	0,7	15	22696,63	88162,04	99,88	43,35	67319,44
60	20	60	25	1,5	15	372186,79	136042,48	99,72	99,91	480853,12
60	13	110	40	1,1	42,5	23663,16	231183,89	99,82	99,96	229206,66
100	13	110	40	1,1	42,5	24096,02	243983,55	99,68	99,98	229206,66
140	6	60	55	0,7	70	5463,04	109321,37	99,88	37,36	67319,44
60	20	60	25	0,7	15	126096,54	125660,02	99,73	99,86	224398,12
60	6	60	55	0,7	70	5843,41	85609,96	99,95	35,20	67319,44
100	13	60	40	1,1	42,5	24085,98	245875,37	99,67	99,96	229206,66
100	20	110	40	1,1	42,5	60261,73	331877,71	99,44	99,99	352625,62
100	6	110	40	1,1	42,5	10149,32	125014,60	99,91	59,76	105787,69
140	20	150	25	1,5	70	134988,97	392803,85	99,33	100,00	480853,12
140	6	60	25	0,7	70	4921,04	110577,83	99,88	72,96	67319,44
100	13	110	40	0,7	42,5	15423,06	165804,73	99,82	91,39	145858,78
60	6	150	25	0,7	15	22753,73	47675,38	99,95	64,19	67319,44
140	20	150	25	0,7	70	10991,46	260327,05	99,44	99,82	224398,12
60	20	150	25	1,5	15	372205,12	127514,81	99,74	99,96	480853,12

100	13	110	40	1,1	42,5	24095,79	243983,73	99,68	99,98	229206,66
140	6	150	55	0,7	70	3890,07	102069,27	99,88	25,32	67319,44
60	20	150	55	1,5	70	60631,30	443020,47	99,59	100,00	480853,12
140	6	150	25	0,7	15	21596,83	81567,67	99,87	65,69	67319,44
60	20	60	25	1,5	70	133153,83	376528,44	99,71	99,99	480853,12
100	13	110	40	1,1	42,5	24095,67	243983,02	99,68	99,98	229206,66
100	13	110	40	1,1	15	104011,60	160163,29	99,68	99,98	229206,66

El resumen de los diferentes ajustes indica que el modelo cuadrático es estadísticamente significativo para las respuestas R1: Energía eléctrica, R2: Tarea de enfriamiento y R4: CO₂ Capturado, mientras que el modelo 2FI es estadísticamente significativo para la respuesta R3: CH₄ Recuperado. Por otro lado, el modelo lineal muestra ser el mejor ajuste para la respuesta R5: Energía térmica. En la Tabla A.11 se resume el valor de los coeficientes de correlación R² para cada respuesta, proporcionado por el análisis de varianza (ANOVA). Como se puede observar el valor de R², R²-ajustado y R²-predicho son muy cercanos a 1 en todos los casos, lo que indica que el modelos adoptado es adecuado. La precisión adecuada lograda es $\gg 4$ lo que indica una buena discriminación del modelo.

Los residuos se muestran en la Figura A.22 para cada respuesta. Dado que los residuos se distribuyen cerca de la diagonal de probabilidad normal, estas figuras indican que los modelos desarrollados son adecuados y se ajustan a los datos con una distribución normal de probabilidad. Sin embargo, en la respuesta R5: Energía Térmica se observa una pobre distribución alrededor de la recta de probabilidad normal, por lo que estos datos deberán considerarse con precaución.

Tabla A.11: Resumen de los coeficientes de correlación de las respuestas consideradas en el proceso de valoración con DGA

	R1	R2	R3	R4	R5
R ²	0,977	0,975	0,955	0,975	0,919
R ² -ajustado	0,966	0,964	0,940	0,963	0,913
R ² -predicho	0,943	0,940	0,904	0,938	0,900
Precisión adecuada	38,200	37,981	32,331	34,892	35,883

En la Tabla A.12 se describe el valor de cada coeficiente del modelo de regresión obtenido del análisis de varianza (ANOVA), en término de los factores codificados. En esa Tabla se destacan en rojo los factores e interacciones más significativas, lo que permite comparar fácilmente los coeficientes para cada respuesta.

En la Figuras A.23, A.24, A.25, A.26 y A.27 se muestran los gráficos de las perturbaciones e interacciones más significativas para cada respuesta del proceso de valoración con DGA. En las Figuras

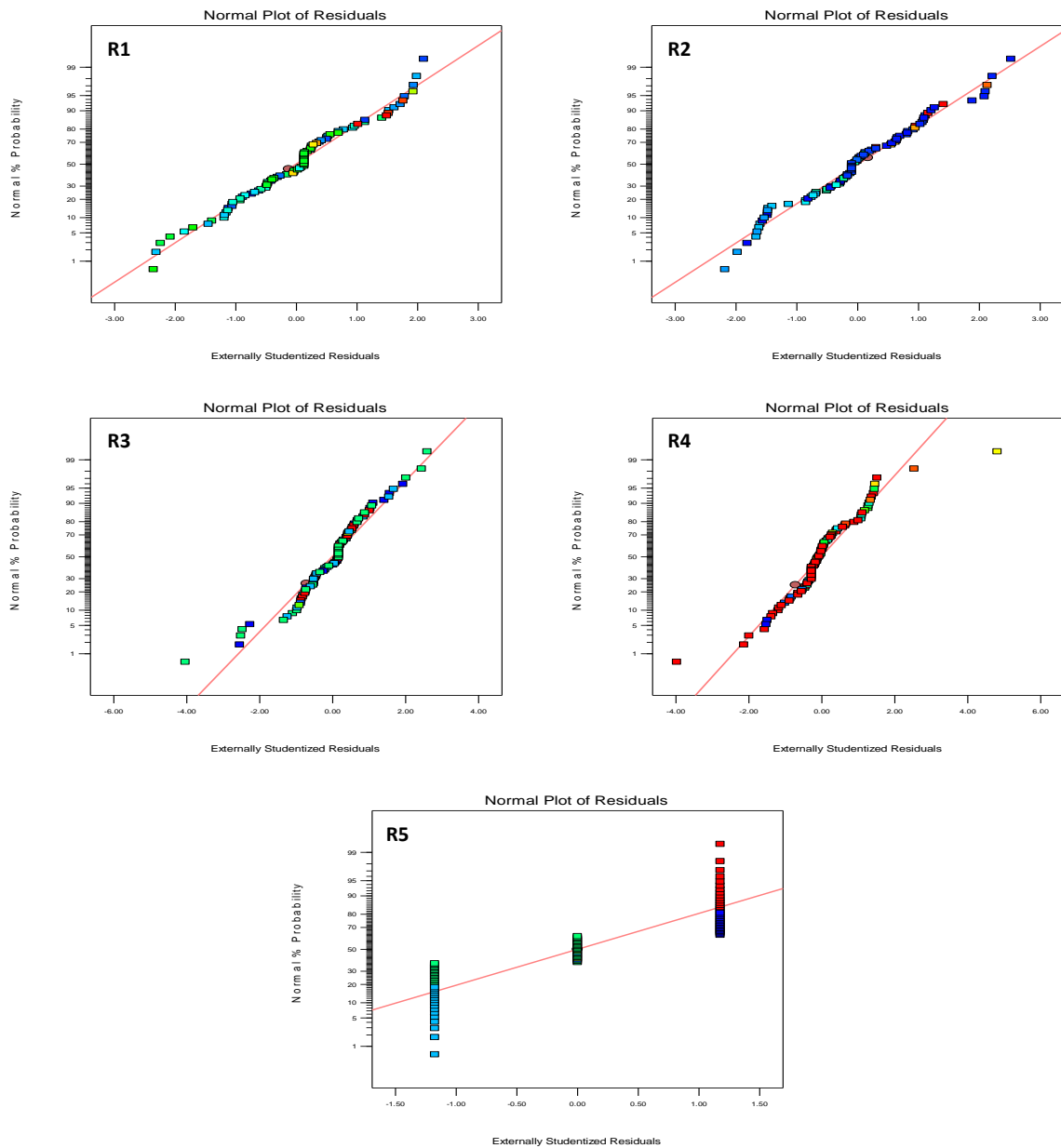


Figura A.22: Gráfico Normal de los residuos para las respuestas R1 (Energía eléctrica), R2 (Tarea de enfriamiento), R3 (CH₄ Recuperado), R4 (CO₂ Capturado) y R5 (Energía Térmica) del proceso de valoración con DGA

Tabla A.12: Coeficientes de la ecuación final en términos de los factores codificados para cada respuesta del proceso de valoración con DGA

Respuesta	R1	p	R2	p	R3	p	R4	p	R5	p
A	596216	0,786	15141,1	< 0,0001	-0,130	< 0,0001	0,415	0,454	0	10000
B	54287,3	< 0,0001	74894,7	< 0,0001	-0,216	< 0,0001	179957	< 0,0001	123419	< 0,0001
C	1492,9	0,497	-4202,9	0,078	0,018	0,023	-360443	< 0,0001	0	10000
D	-11123,1	< 0,0001	10939,1	< 0,0001	-0,033	< 0,0001	-102164	< 0,0001	0	10000
E	47227,4	< 0,0001	37153,8	< 0,0001	-0,044	< 0,0001	654745	< 0,0001	83347,9	< 0,0001
F	-52409,3	< 0,0001	51220,7	< 0,0001	0,005	0,479	-166992	0,004	0	10000
AB	475698	0,831	-1793,9	0,454	-0,091	< 0,0001	-0,106	0,850		
AC	1430,5	0,522	3070,8	0,202	0,001	0,905	-0,071	0,899		
AD	245,5	0,912	1577,5	0,510	-0,019	0,020	0,070	0,901		
AE	799418	0,720	698868	0,770	-0,018	0,028	-0,287	0,610		
AF	-578517	0,795	-1652,3	0,491	0,004	0,648	-0,078	0,890		
BC	571168	0,798	3405,8	0,158	0,017	0,031	222293	0,000		
BD	-10911,8	< 0,0001	13804	< 0,0001	-0,039	< 0,0001	898783	< 0,0001		
BE	33409,9	< 0,0001	12836,3	< 0,0001	-0,037	< 0,0001	-508925	< 0,0001		
BF	-31083,7	< 0,0001	29892,8	< 0,0001	0,005	0,522	0,483	0,391		
CD	764862	0,732	1347,8	0,574	0,011	0,162	-0,175	0,756		
CE	1631,4	0,465	-207997	0,931	-0,015	0,060	170932	0,003		
CF	-1717,3	0,442	-1378,6	0,565	-0,001	0,905	-0,548	0,331		
DE	-5790,4	0,012	6175	0,012	-0,026	0,002	-0,630	0,264		
DF	2665,6	0,234	-4437,8	0,067	0,004	0,649	-0,165	0,768		
EF	-25283	< 0,0001	23164,8	< 0,0001	-0,013	0,109	221035	0,0002		
A ²	-4543,2	0,694	2953,7	0,812			145635	0,617		
B ²	7506,5	0,516	-10735,4	0,387			-186437	< 0,0001		
C ²	-2712	0,814	5220,8	0,674			145252	0,618		
D ²	3314,4	0,774	-5203	0,675			-1639	0,573		
E ²	23586,9	0,045	-24147,8	0,055			-282695	0,333		
F ²	30349,7	0,011	-30977,8	0,015			145603	0,617		
Leyenda	p < 0,01 ; 0,01 < p < 0,05 ; 0,05 < p < 0,10 ; p > 0,10									

A.23 y A.24 se observa que tanto el caudal como la presión de regeneración y la tasa de vapor son los principales factores que afectan el consumo de energía eléctrica y la tarea de enfriamiento en el proceso de valoración con DGA.

En la Figura A.25 se observa que el caudal y la presión son los factores más significativos para la respuesta CH₄ Recuperado. Sin embargo, se puede notar que en todos los casos la cantidad de CH₄ recuperado es siempre superior al 99%, por lo que la influencia de los factores en esta respuesta no es relevante.

La Figura A.26(a) muestra que los factores caudal de reciclo, concentración de CO₂ y tasa de vapor, son los que más influencia tienen en la respuesta R4: CO₂ Capturado. Además, se observan interacciones entre estos factores, mostrando que cuando la concentración inicial de CO₂ es alta, es necesario aumentar el caudal para lograr altos niveles de remoción (Figura A.26(b)). Mientras que la Figura A.26(c) muestra que cuando la tasa de vapor es baja, también se debe aumentar el caudal para lograr altos niveles de captura de CO₂.

La Figura A.27 no contiene gráfico de interacciones ya que el modelo propuesto es lineal. En el gráfico de las perturbaciones se observa que tanto la tasa de vapor como el caudal de reciclo son los factores que más contribuyen al aumento de la energía térmica.

Optimización de las respuestas

Una optimización numérica proporcionada por Design Expert fue aplicada al conjunto de datos de la RSM para obtener el mejor nivel de los factores que maximice la función de deseabilidad. La función de deseabilidad está conformada por las cinco respuestas estudiadas y debe cumplir las siguientes condiciones:

- Minimizar R1 (Consumo de energía eléctrica)
- Minimizar R2 (Consumo Tarea de Enfriamiento)
- Maximizar R3 (Cantidad de CH₄ Recuperado)
- Maximizar R4 (Cantidad de CO₂ Capturado)
- Minimizar R5 (Consumo de energía térmica)

Como restricción se fijó el límite inferior aceptable de Captura de CO₂ en 95%, Mientras que no fue necesario restringir la Recuperación de CH₄ ya que en todos los casos fue superior al 98%. Además, dada la influencia que tiene la concentración inicial de CO₂ en la respuesta, se fijó el punto medio del mismo en 40%. Todas las respuestas fueron optimizadas con el mismo nivel de importancia (nivel 3).

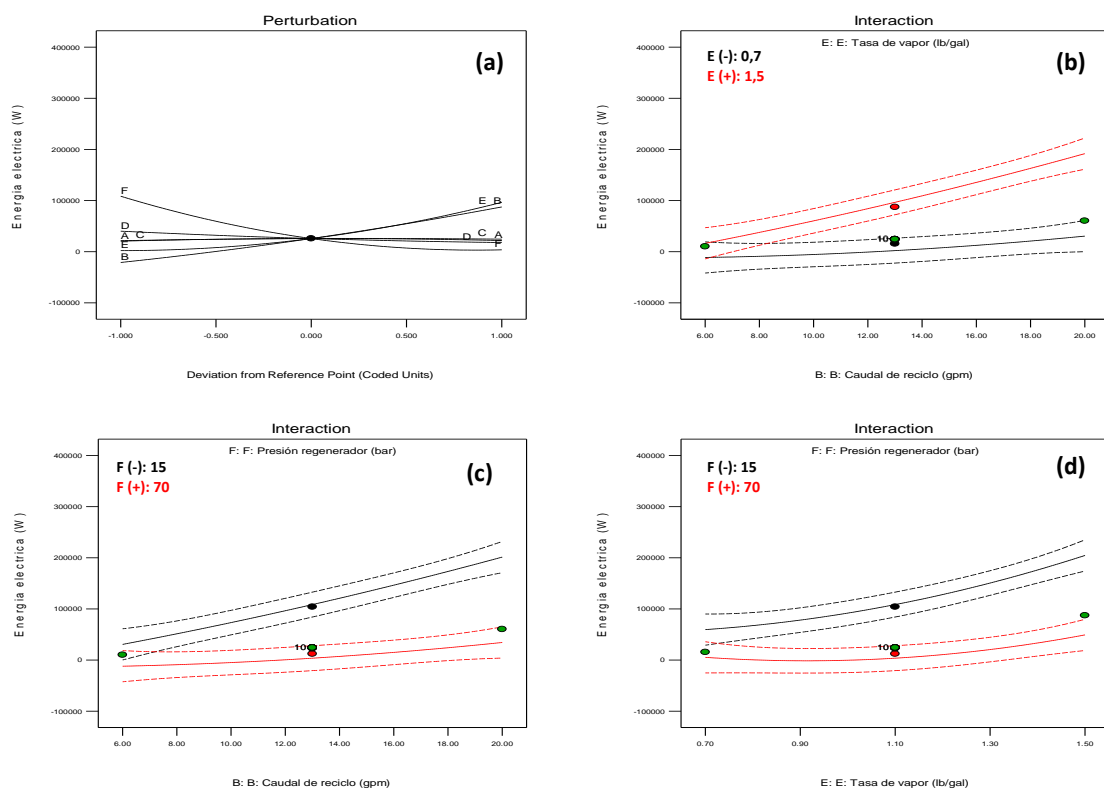


Figura A.23: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en el consumo de energía eléctrica (a) e interacción entre los factores BE (b), BF (c) y EF (d)

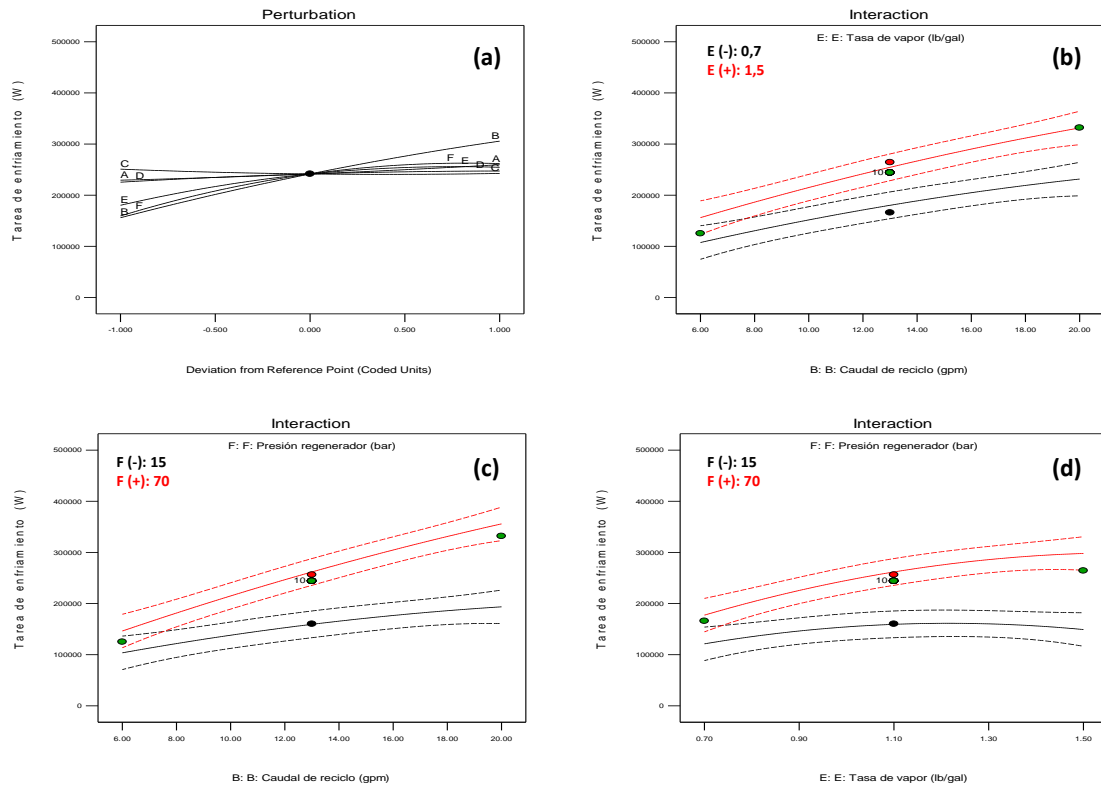


Figura A.24: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en el consumo de tarea de enfriamiento (a) e interacción entre los factores BE (b), BF (c) y EF (d)

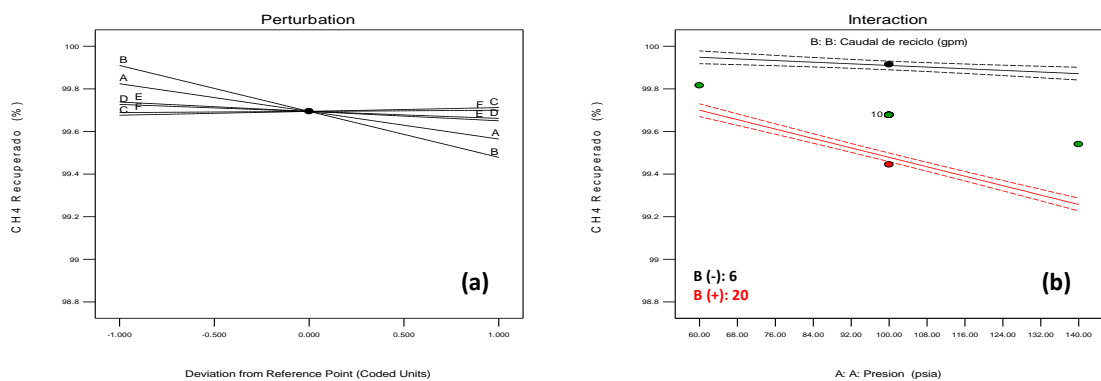


Figura A.25: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en la recuperación de CH₄ (a) e interacción entre los factores AB (b)

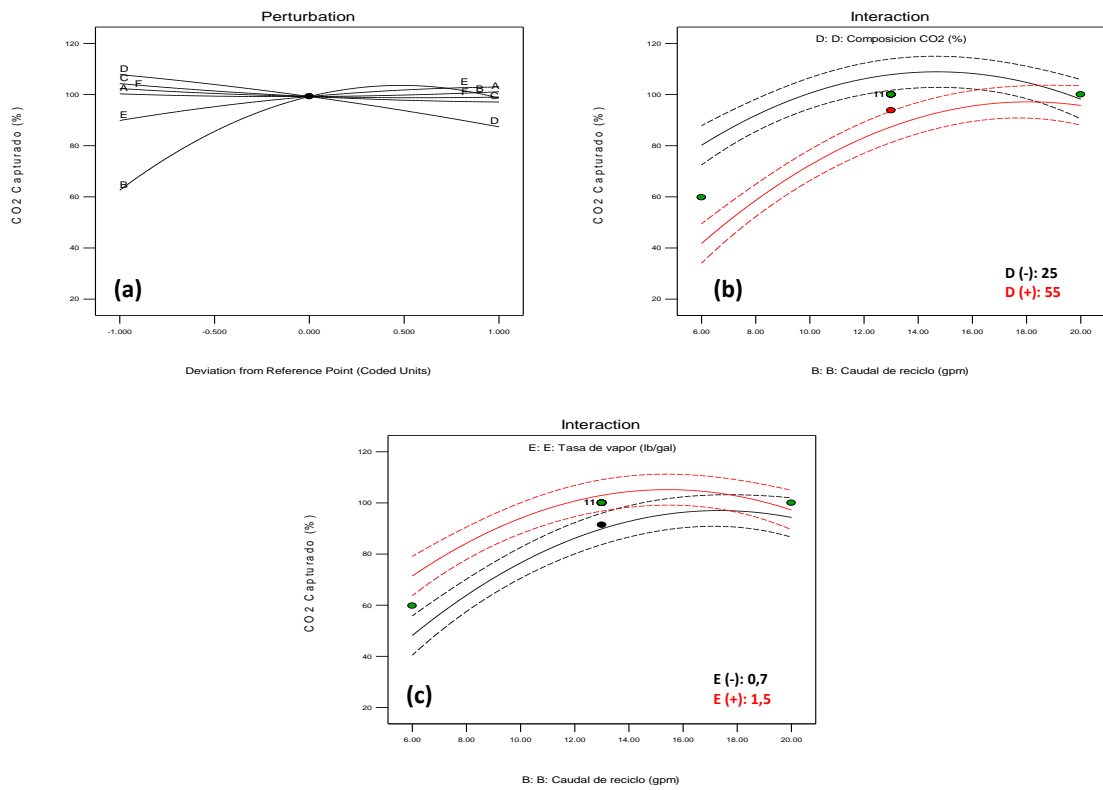


Figura A.26: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en la captura de CO₂ (a) e interacción entre los factores BD (b) y BE (c)

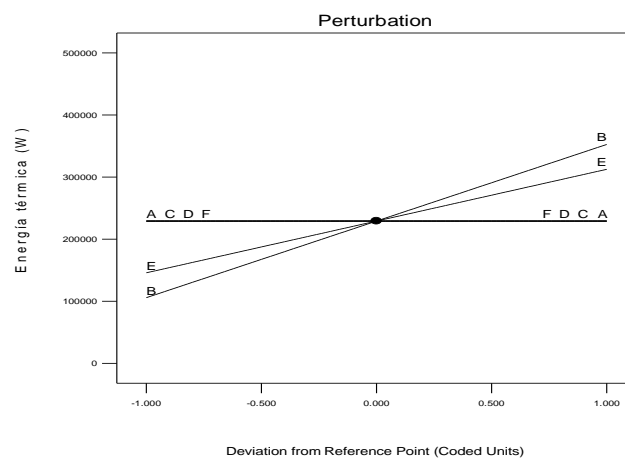


Figura A.27: Gráfico de perturbación de las variables del proceso de valoración con DGA en el consumo de energía térmica

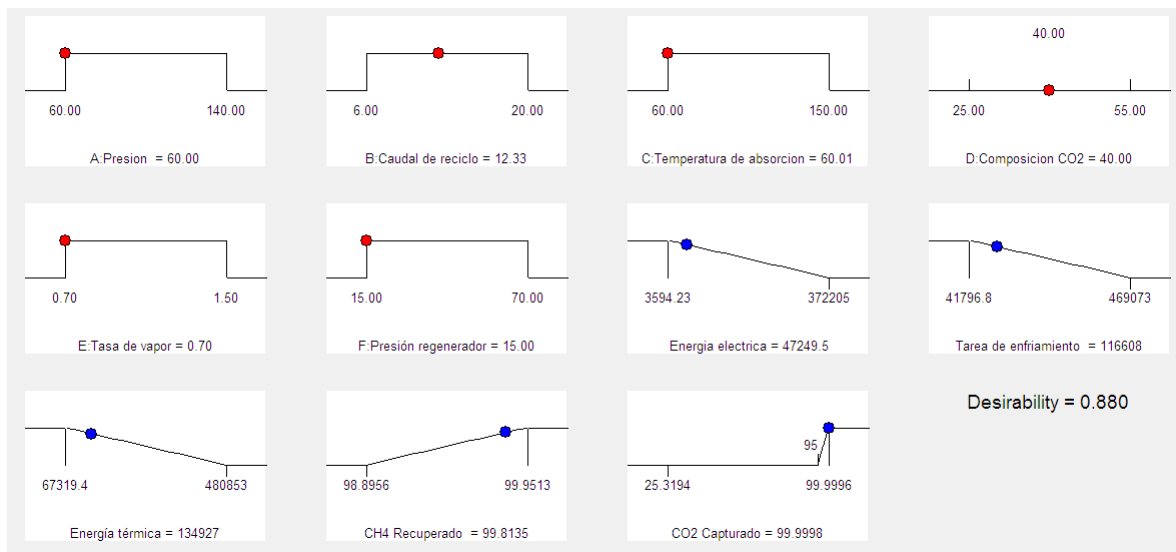


Figura A.28: Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el proceso de valoración con DGA

En la Figura A.28 se observa la solución seleccionada por el programa Design Expert para la función de deseabilidad propuesta. Mientras que en la Figura A.30 se muestra la región óptima en la que es posible trabajar para lograr las especificaciones deseadas. Debido a que en la optimización numérica todos los factores analizados (excepto el caudal) permanecen en el límite inferior propuesto, en la Figura A.29 se modifican los factores a sus niveles superiores, manteniendo los demás factores en sus valores óptimos. Es interesante observar en esa Figura que la región óptima no varía considerablemente cuando se modifican los parámetros desde su nivel mínimo al máximo considerado. Esto demuestra que en el rango de variación propuesto el proceso es muy eficiente, siendo el caudal la variable que más influye en el proceso.

El último paso consiste en confirmar la predicción de la respuesta. En la Tabla A.13 se observan las respuesta obtenidas utilizando la metodología RSM y los valores obtenidos al simular el proceso en ProMax. Se observa que la predicción es muy buena y esto se corrobora con los bajos valores de desviación obtenidos para cada respuesta.

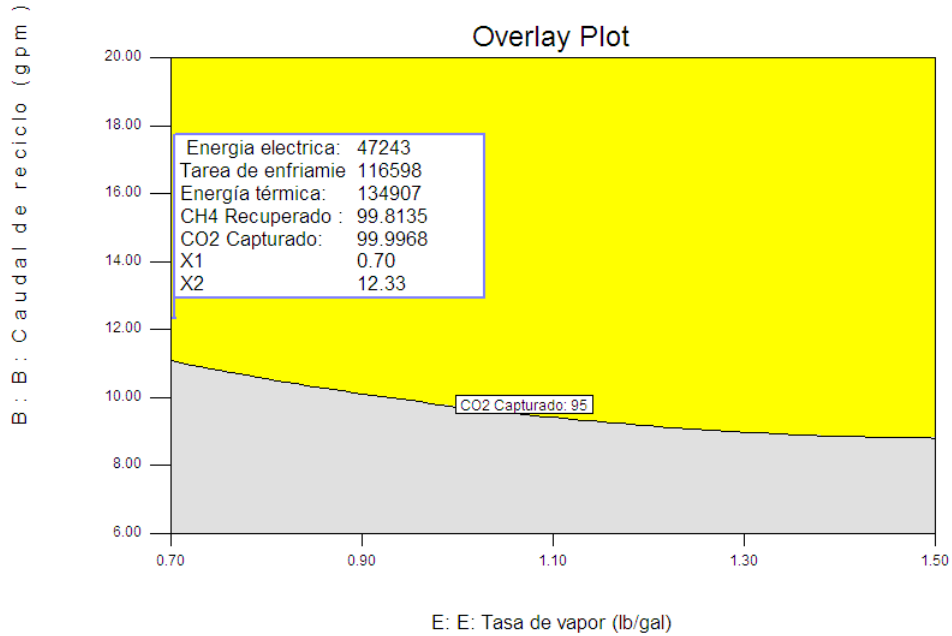


Figura A.29: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DGA (Concentración de CO2: 40%, T: 60 F, Tasa de vapor: 0,7 lb/gal, Presión regenerador: 15 psia)

Tabla A.13: Respuestas obtenidas del proceso de valoración con DGA utilizando RSM y ProMax

	RSM	ProMax	AD %
Presion, psia		60	
Caudal, gpm		12,34	
Temperatura, °F		60	
Concentración CO2, %		40	
Tasa de vapor, lb/gal		0,7	
Presión regenerador, psia		15	
Energia eléctrica, W	47249,49	50650,25	7,197
Tarea de enfriamiento, W	116608,17	111398,89	4,467
CH4 Recuperado, %	99,81	99,854	0,041
CO2 Capturado, %	100,00	99,904	0,096
Energia térmica, W	134926,67	138966,10	2,994

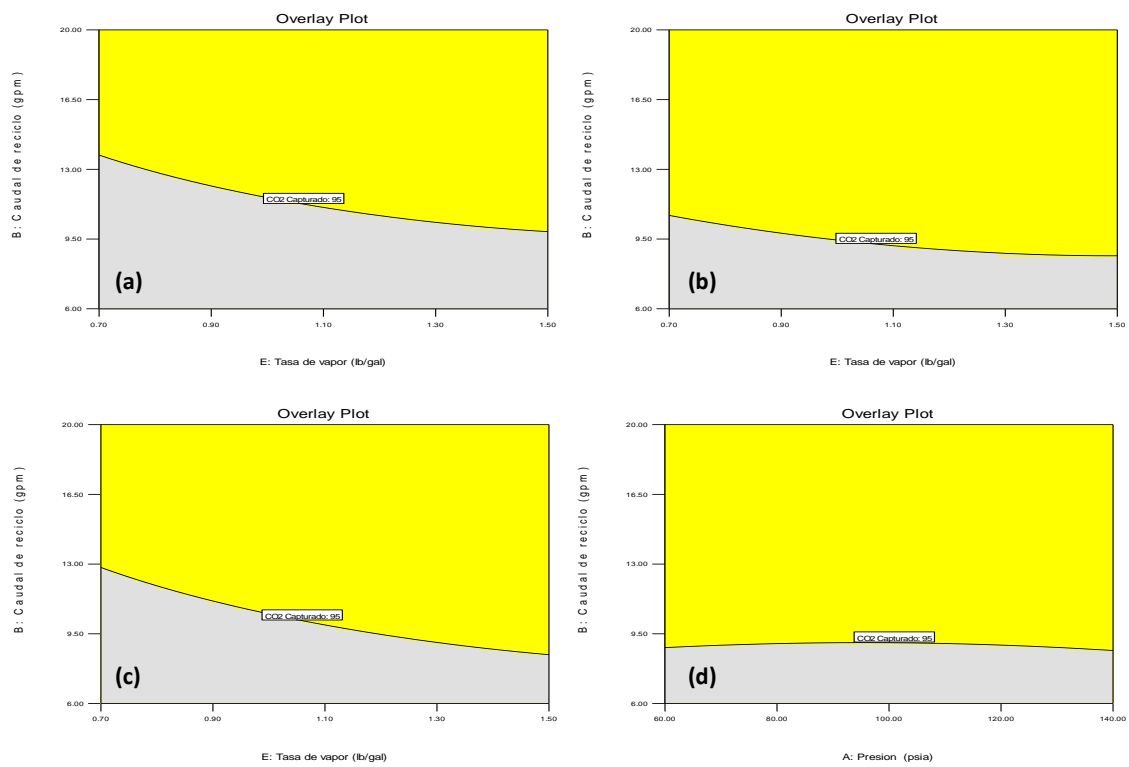


Figura A.30: Zona óptima de las respuestas analizadas para la valoración de biogás con DGA. Concentración de CO₂: 40%, (a) Variación de T: 150 F, (b) Variación de Presión de absorción: 140 psia, (c) Variación de Presión regenerador: 60 psia, (d) Variación de Tasa de vapor: 1,5 lb/gal. Manteniendo en cada caso los demás factores en su valor óptimo.

Bibliografía

- [1] D. Montgomery and G. Runger. Applied statistics and probability for engineers, third edition. *John Wiley Sons*, page 768, 2003.
- [2] Design Expert. *Stat-Ease, Inc., Minneapolis, Estados Unidos*, 2013.
- [3] R.H. Myers, D.C. Montgomery, and C.M. Anderson-Cook. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. *JohnWiley Sons, New York*, 2009.

Resultados del Análisis de Ciclo de Vida

En este Apéndice se resumen los resultados obtenidos del análisis de ciclo de vida de los diferentes procesos con biogás. Dado que en el Capítulo 6 solo se realizan comparaciones en términos relativos, en esta sección se detallaran los impactos de cada proceso en términos absolutos, expresando la cantidad de sustancias nocivas emitidas por unidad funcional de producto generado. En el título de cada Tabla se especifica la Figura en la que se usaron los datos.

Tabla B.1: Impactos ocasionados por los procesos de valoración de biogás. Datos usados en la Figura 6.4

Procesos	Categoría de impacto	Cantidad	Unidades
Agua	Acidificación potencial	0,00674562	kg SO2-Eq
	Cambio climático, 100a	1,82332414	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,00011659	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,05825925	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,13126639	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,05814821	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	29,7089834	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,00037852	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,00507388	
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	8,701E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	2,3154E-05	kg 1,4-DCB-Eq
DEPG	Acidificación potencial	0,00698292	kg SO2-Eq
	Cambio climático, 100a	1,34674433	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,00011449	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,05740677	kg 1,4-DCB-Eq

	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,12901607	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,30241594	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	29,3411009	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,00056151	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,00498367	
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	8,5606E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	2,2334E-05	kg 1,4-DCB-Eq
Amina	Acidificación potencial	0,00952227	kg SO2-Eq
	Cambio climático, 100a	1,44890232	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,00018766	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,08815453	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,1985341	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,24311295	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	54,2473883	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0001042	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,00767297	
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	1,3278E-12	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	3,4951E-05	kg 1,4-DCB-Eq

Tabla B.2: Impactos ocasionados por los procesos de generación de biogás. Datos usados en las Figuras 6.10, 6.11 y 6.12

Procesos	Categoría de impacto	Cantidad	Unidades
RSU	Acidificación potencial	0,0050	kg SO2-Eq
Opción 1	Cambio climático, 100a	0,6543	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,0001	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0553	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,1245	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0208	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	14,7009	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0049	kg antimony-Eq
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	3,16E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	8,85E-06	kg 1,4-DCB-Eq
RSU	Acidificación potencial	0,0035	kg SO2-Eq
Opción 2	Cambio climático, 100a	0,5999	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,0001	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0377	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0849	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0376	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	19,2120	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0033	kg antimony-Eq
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	5,63E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	1,50E-05	kg 1,4-DCB-Eq
Agroindustria	Acidificación potencial	0,0025	kg SO2-Eq
Opción 1	Cambio climático, 100a	0,3089	kg CO2-Eq

	Eutroficación potencial	0,0011	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0278	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0627	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0073	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	6,1688	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0025	kg antimony-Eq
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	1,13E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	3,26E-06	kg 1,4-DCB-Eq
Agroindustria	Acidificación potencial	0,0005	kg SO2-Eq
Opción 2	Cambio climático, 100a	0,0804	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,0017	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0050	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0114	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0050	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	2,5735	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0004	kg antimony-Eq
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	7,54E-14	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	2,01E-06	kg 1,4-DCB-Eq
Cervecería	Acidificación potencial	0,0005	kg SO2-Eq
	Cambio climático, 100a	0,0839	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,0102	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0052	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0118	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0052	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	30,1805	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0005	kg antimony-Eq
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	6,10E-11	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	2,40E-06	kg 1,4-DCB-Eq

Tabla B.3: Impactos causados por los procesos de generación de energía eléctrica. Datos usados en la

Figura 6.14

Procesos	Categoría de impacto	Cantidad	Unidades
Cogeneración	Acidificación potencial	0,0036	kg SO2-Eq
+ Valoración,	Cambio climático, 100a	0,7410	kg CO2-Eq
Agroindustria	Eutroficación potencial	-0,0240	kg PO4-Eq
Opción1	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0318	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0718	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0223	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	12,4599	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0001	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0028	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	3,33E-13	kg CFC-11-Eq

	Ecotoxicidad terrestre, 100a	8,98E-06	kg 1,4-DCB-Eq
Cogeneración + Valoración, Agroindustria Opción 2	Acidificación potencial	0,0026	kg SO2-Eq
	Cambio climático, 100a	0,6334	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	-0,0380	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0211	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0476	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0212	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	10,7666	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0001	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0018	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	3,15E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	8,39E-06	kg 1,4-DCB-Eq
	Cogeneración + Valoración, Agroindustria Opción 3	Acidificación potencial	0,0025
Cambio climático, 100a		0,6191	kg CO2-Eq
Eutroficación potencial		-0,0236	kg PO4-Eq
Ecotoxicidad en agua dulce, 100a		0,0202	kg 1,4-DCB-Eq
Ecotoxicidad en sedimentos, 100a		0,0455	kg 1,4-DCB-Eq
Toxicidad humana, 100a		0,0204	kg 1,4-DCB-Eq
Malos olores		10,3090	m3 air
Agotamiento de los recursos abióticos		0,0001	kg antimony-Eq
Oxidación fotoquímica		0,0018	kg formed ozone
Agotamiento del ozono estratosférico, 40a		3,02E-13	kg CFC-11-Eq
Ecotoxicidad terrestre, 100a		8,03E-06	kg 1,4-DCB-Eq
Cogeneración Agroindustria, Opción 1		Acidificación potencial	0,0015
	Cambio climático, 100a	0,1441	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	-0,0223	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0127	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0287	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0041	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	2,9902	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0000	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0011	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	5,78E-14	kg CFC-11-Eq
Ecotoxicidad terrestre, 100a	1,65E-06	kg 1,4-DCB-Eq	
Cogeneración Agroindustria, Opción 2	Acidificación potencial	0,0006	kg SO2-Eq
	Cambio climático, 100a	0,0444	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	-0,0352	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0028	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0063	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0031	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	1,4209	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0000	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0002	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	4,16E-14	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	1,11E-06	kg 1,4-DCB-Eq
	Cogeneración	Acidificación potencial	0,0006

Agroindustria, Opción 3	Cambio climático, 100a	0,0311	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	-0,0219	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0020	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0044	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0022	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	0,9968	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0000	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0002	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	2,92E-14	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	7,77E-07	kg 1,4-DCB-Eq
Energía eléctrica, red Argentina	Acidificación potencial	0,0028	kg SO2-Eq
	Cambio climático, 100a	0,4765	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,0001	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0299	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0674	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0299	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	15,2607	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0000	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0026	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	4,47E-13	kg CFC-11-Eq
Ecotoxicidad terrestre, 100a	1,19E-05	kg 1,4-DCB-Eq	

Tabla B.4: Impactos generados por el uso final del biogás (para uso doméstico) y del gas natural convencional. Datos usados en la Figura 6.15

Procesos	Categoría de impacto	Cantidad	Unidades	
Inyección red,	Acidificación potencial	0,0124	kg SO2-Eq	
Agroindustria	Cambio climático, 100a	3,8071	kg CO2-Eq	
Opción 1	Eutroficación potencial	-0,0905	kg PO4-Eq	
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,1186	kg 1,4-DCB-Eq	
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,2671	kg 1,4-DCB-Eq	
	Toxicidad humana, 100a	0,0821	kg 1,4-DCB-Eq	
	Malos olores	46,2250	m3 air	
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0005	kg antimony-Eq	
	Oxidación fotoquímica	0,0104	kg formed ozone	
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	1,23E-12	kg CFC-11-Eq	
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	3,33E-05	kg 1,4-DCB-Eq	
Inyección red, Agroindustria	Acidificación potencial	0,0088	kg SO2-Eq	
	Cambio climático, 100a	3,0420	kg CO2-Eq	
	Opción 2	Eutroficación potencial	-0,1432	kg PO4-Eq
		Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0781	kg 1,4-DCB-Eq
		Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,1761	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0780	kg 1,4-DCB-Eq	

	Malos olores	39,8502	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0005	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0068	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	1,17E-12	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	3,11E-05	kg 1,4-DCB-Eq
Gas Natural	Acidificación potencial	0,0205	kg SO2-Eq
Convencional	Cambio climático, 100a	4,4400	kg CO2-Eq
	Eutroficación potencial	0,0003	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,2292	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,5164	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0390	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	42,3823	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0002	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0203	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	6,09E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	1,86E-05	kg 1,4-DCB-Eq

Tabla B.5: Impactos ocasionados por el uso final del biogás (para uso doméstico) usando parte del biogás para producir energía eléctrica. Datos usados en la Figura 6.16

Inyección red, Agroindustria	Acidificación potencial	0,0077	kg SO2-Eq
Opción 1	Cambio climático, 100a	2,3242	kg CO2-Eq
Energía Renovable	Eutroficación potencial	-0,1379	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0584	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,1315	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0226	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	15,5272	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0005	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0051	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	3,34E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	9,35E-06	kg 1,4-DCB-Eq
Inyección red, Agroindustria	Acidificación potencial	0,0041	kg SO2-Eq
Opción 2	Cambio climático, 100a	1,5591	kg CO2-Eq
Energía Renovable	Eutroficación potencial	-0,1905	kg PO4-Eq
	Ecotoxicidad en agua dulce, 100a	0,0179	kg 1,4-DCB-Eq
	Ecotoxicidad en sedimentos, 100a	0,0404	kg 1,4-DCB-Eq
	Toxicidad humana, 100a	0,0185	kg 1,4-DCB-Eq
	Malos olores	9,1525	m3 air
	Agotamiento de los recursos abióticos	0,0004	kg antimony-Eq
	Oxidación fotoquímica	0,0016	kg formed ozone
	Agotamiento del ozono estratosférico, 40a	2,68E-13	kg CFC-11-Eq
	Ecotoxicidad terrestre, 100a	7,13E-06	kg 1,4-DCB-Eq

