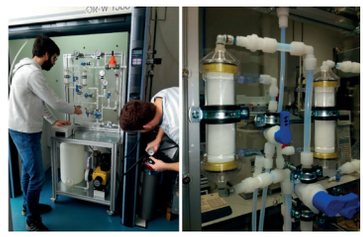
Influencia de las condiciones de operación en el refino de biogás para producir biometano mediante contactores de membrana



Influence of operating conditions on the refining of biogas to produce biomethane using membrane contactors

Dolores Hidalgo-Barrio[1,2], Sergio Sanz-Bedate[1], Jesús Martín-Marroquín[1,2], Juan Castro-Bustamante[1] y Gregorio Antolín-Giraldo[1,2]

[1] CARTIF Centro Tecnológico. Parque Tecnológico de Boecillo, 205 - 47151 Boecillo, Valladolid (España).
[2] Universidad de Valladolid. ITAP – 47010 Valladolid (España).

DOI: http://dx.doi.org/10.6036/9366 | Recibido: 02/09/2019 • Inicio Evaluación: 02/09/2019 • Aceptado: 14/10/2019

ABSTRACT

- In this paper, the behavior of micro-porous hollow fiber membrane contactors has been studied for biogas upgrading under different operational conditions. Physical solvents, as deionized water and sodium chloride solution, were initially used. In these cases, carbon dioxide absorption was dependent upon liquid phase flow. Sodium hydroxide was subsequently used as a comparative chemical absorption solvent. In this case, CO_2 mass transfer increased by increasing gas velocity which was attributed to the excess of reactive hydroxide ions present in the solvent. Under optimum conditions, with two membrane contactors operating in series, it was possible to obtain a gas stream with more than 99% of pure methane using deionized water as solvent. The same yields were obtain with NaOH as solvent, but in this case working with just one membrane module, that is, reducing by half the available surface area for molecules diffusion. At constant liquid to gas flow ratios, better separation behavior was targeted at pressures higher than 2.0 barg. When dealing with solvent reuse without regeneration, NaOH is the only absorbent allowing a high number of solvent recirculation cycles. This aspect could be very interesting for the economy of the process.
- **Keywords:** biogas, biomethane, gas-liquid absorption, membrane contactors, biogas upgrading, natural gas substitute.

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento de la tecnología de contactores de membrana de fibra hueca microporosa para el refinado o upgrading del biogás, bajo diferentes condiciones operativas. Inicialmente se utilizaron solventes físicos, como el agua desionizada y una solución de cloruro de sodio para la operación. En estos casos, la absorción de dióxido de carbono dependía del caudal de la fase líquida. Posteriormente se usó el hidróxido de sodio como solvente químico. En este caso, la transferencia de masa de CO_2 aumentó al aumentar la velocidad del gas, lo que se atribuyó al exceso de iones de hidróxido reactivo presentes en el solvente. En condiciones óptimas, con dos contactores de membrana operando en serie, fue posible obtener una corriente de gas con más del 99% de metano utilizando agua desionizada como solvente. El mismo rendimiento se obtuvo con NaOH como solvente, pero en este caso trabajando con un solo módulo de membrana, es decir, reduciendo a la mitad el área de superficie disponible para la difusión de moléculas. A ratios constantes de caudal líquido - gas, el mejor comportamiento de separación se obtuvo a presiones superiores a 2,0 barg. Cuando se trata de reutilizar solventes sin regeneración, el NaOH es el único absorbente que permite un alto número de ciclos de recirculación. Este aspecto es muy interesante para la economía del proceso. A día de hoy solo existe una planta en Europa que emplea contactores de membranas para el upgrading del biogás, por lo que la información que disponible acerca del proceso es muy limitada. Este trabajo pretende investigar esta tecnología por su gran potencial en el campo del biometano.

Palabras clave: absorción gas-liquido, biogás, biometano, contactores de membrana, upgrading, sustituto de gas natural.

1. INTRODUCCIÓN

La producción mundial de biogás está creciendo debido a la creciente instalación de digestores anaerobios para el tratamiento de residuos orgánicos, principalmente en Europa, promovida por la legislación ambiental vigente. En 2018, operaron 17,700 plantas de biogás solo en la UE [1]. La demanda de biogás y otros combustibles renovables está aumentando en todo el mundo por una creciente preocupación por los problemas ambientales relacionados con las altas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) procedentes del uso de combustibles fósiles [2, 3]. En los últimos años, también hay una creciente demanda de biogás rico en metano (biometano) ya que el uso de este producto como combustible para vehículos o su inyección en la red de gas natural se están convirtiendo en prácticas comunes [4]. Además, y según estudios previos [5], las emisiones específicas de GEI asociadas con la producción de biometano ascienden a 44.6 gCO_2eq/kWh, lo que corresponde a una reducción general de las emisiones de GEI del 82% en comparación con el gas natural. Estas cifras convierten al biometano en una opción clave en el camino hacia el suministro de energía sostenible y renovable.

Al separar el CO_2 del biogás, el valor calorífico de la corriente de gas aumenta y, como consecuencia, tanto el volumen del gas transportado como su tendencia corrosiva disminuyen [6]. Actualmente hay más de 500 plantas de refinado de biogás solo en Europa [1] y continuamente se están construyendo nuevas plantas en todo el mundo debido a la creciente demanda de biometano. En menos de 10 años habrá más de 1,000 plantas de producción de biometano operando en treinta y cuatro países del mundo [7].

Cinco tecnologías son las que se utilizan principalmente en plantas de refinado de biogás, algunas de ellas disponibles comercialmente y otras que se encuentran a nivel piloto o de demos-

tración: absorción con agua, adsorción por oscilación de presión (PSA), absorción química, absorción física y separación con membranas (Fig. (1)). La absorción con agua ha sido tradicionalmente la tecnología de upgrading más popular. En 2013, el 40% de las plantas de upgrading utilizaban esta tecnología, a la que seguían los sistemas de PSA y el lavado químico con un 20% de prevalencia cada una [8]. Sin embargo, hoy en día, la separación con membranas compite por el primer lugar con el lavado con agua.

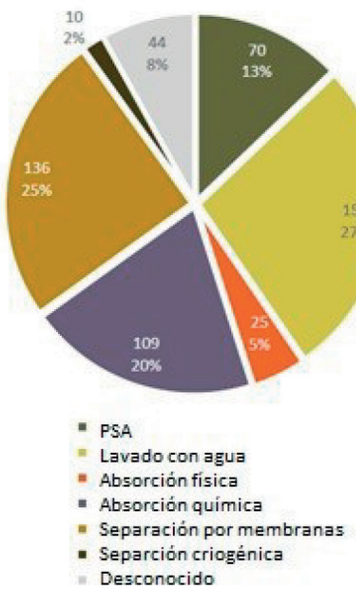


Fig 1: Uso de tecnologías de refinado de biogás en toda Europa (Fuente: Adaptado de EBA [1]

En el caso del proceso de separación del CO_2 del biogás, las principales ventajas de las tecnologías basadas en membranas son un requerimiento de energía moderado, bajo coste, operación flexible y modularidad [6]. Además, los sistemas basados en membranas son de gran interés para ser utilizados debido a la menor huella medioambiental que tienen y menor peso en comparación con los procesos de absorción [9].

Los sistemas basados en membranas gas-gas han sido ampliamente investigados para la separación de CO_2/CH_4 en el sector del gas natural [10-13]. Los sistemas de absorción basados en membranas gas-líquido, también llamados contactores de membrana, se han utilizado tradicionalmente en la industria alimentaria para los procesos de gasificación o desgasificación de líquidos, pero hoy en día esta tecnología también ofrece perspectivas prometedoras en el refinado del biogás a baja presión [14-17]. En esta modalidad se combina la operación de contacto de fases convencional en membranas con la absorción y, por lo tanto, los beneficios de ambas tecnologías se pueden aprovechar por completo [6, 18-22]. Los disolventes orgánicos, como la solución de aminas, son los más populares para aplicaciones de eliminación de CO_2 en contactores de membrana. Este solvente proporciona una alta selectividad [23], pero el uso de este tipo de solvente orgánico también tiene varios inconvenientes: la solución de aminas es corrosiva, tiene alta presión de vapor y necesita alta energía para la regeneración [24]. Esta es la razón por la cual nuevos tipos de absorbentes están atrayendo el interés de los investigadores para aplicarlos en contactores de membrana para captura de CO_2. En todos los casos se busca alta solubilidad de CO_2, alta selectividad, baja presión de vapor y alta estabilidad térmica [25]. Algunos ejemplos de propuestas interesantes son agua desionizada (DI) [18], líquidos iónicos [26], o incluso fangos residuales [13].

A diferencia de los sistemas de membrana gas-gas, los contactores de membrana tienen una selectividad muy alta, por lo que podrían aplicarse en un amplio rango de caudal y concentración de gas sin ninguna pérdida de producto [27, 28]. Además, los contactores de membrana generalmente funcionan a baja presión, por lo que los costes operativos son más bajos que para los sistemas de membrana gas-gas que funcionan a alta presión [6]. Por otro lado, estudios recientes muestran que la tecnología de upgrading con membranas es ambientalmente más conveniente que todas las otras tecnologías de refinado [29-30].

Dado que las condiciones de funcionamiento pueden afectar significativamente el rendimiento de los contactores de membrana, esto debería ser un tema de estudio profundo antes de una implementación amplia de la tecnología. Siguiendo esta línea, el presente estudio busca encontrar condiciones operativas óptimas para maximizar la separación de los dos componentes principales de biogás, metano y dióxido de carbono, utilizando contactores de membrana. Se estudiará la influencia de parámetros operativos como la superficie de intercambio de masa, la presión operativa y la relación líquido/gas. Este trabajo también evalúa el impacto de diferentes solventes (agua desionizada, hidróxido de sodio y cloruro de sodio) en la recuperación de metano y el efecto de múltiples ciclos de solvente en comparación con la operación de un solo paso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha utilizado una botella comercial de biogás sintético (metano y dióxido de carbono, 40% CO_2, 60% CH_4 v/v) para proporcionar una alimentación de gas inicial al contactor de membrana de fibra hueca (HFMC, Liqui-Cel® 1.7 x 5.5 MiniModule®) (Fig. (2)). El caudal de gas a la entrada se controló y midió utilizando un medidor de caudal. Se instaló un rotámetro de bola adaptado para CH_4 justo antes de la ventilación del gas para medir también el caudal de salida del gas. La fase líquida que se utiliza como absorbente se mantuvo a 19-21 ºC mediante control de temperatura ambiente. El absorbente se hizo pasar a través de la membrana en modo contracorriente usando una bomba dosificadora. A la salida de la bomba dosificadora, se ha instalado un sistema de pulsos para suavizar el perfil de caudal de la línea de líquido, evitando el efecto del golpe de ariete en la línea de conexión con el módulo de membrana, especialmente sensible a las ondas de presión cíclicas. También se instaló un medidor de caudal. Además, se ha diseñado una configuración de válvulas para permitir el paso de líquido a través de dos contactores de membrana dispuestos en serie o solo por uno, haciendo una derivación al segundo. La Fig. (3) recoge la planta empleada en el estudio.

Se han escogido cuatro parámetros a analizar como los más influyentes en el rendimiento del proceso de upgrading con contactores de membrana: el tipo de solvente utilizado, el número de contactores en operación, la presión de las fases líquida y gaseosa y la relación entre los caudales. En todos los diferentes ensayos, la fase líquida circulaba dentro de las fibras mientras que la fase gaseosa pasaba a través de la cubierta. Ambos fluidos fueron alimentados en contracorriente, líquido a través de fondos y gas a través de cabezales. La fase líquida se alimentó de forma general a una presión 0.4 barg superior a la fase gaseosa superior. Una válvula de contrapresión controlaba la presión en la fase líquida mientras que el rotámetro de gas aseguraba una presión de gas correcta en la planta piloto.

Se tomaron muestras de gas en bolsas Tedlar, gas bruto (biogás sisntético) en la zona de entrada a planta y gas procesado (biome-

tano) en la zona de venteo. Se utilizó un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica para analizar las muestras de gas durante toda la experimentación. También se controló el pH del absorbente a la entrada y salida del sistema.

Inicialmente se utilizó agua desionizada (DI) como solvente físico. Posteriormente se usaron soluciones 1M de cloruro de sodio (NaCl) e hidróxido de sodio (NaOH) como solventes de absorción comparativos. Ambos absorbentes se prepararon con agua desionizada utilizando NaCl 99.5% y NaOH 98.5% granulado, respectivamente.

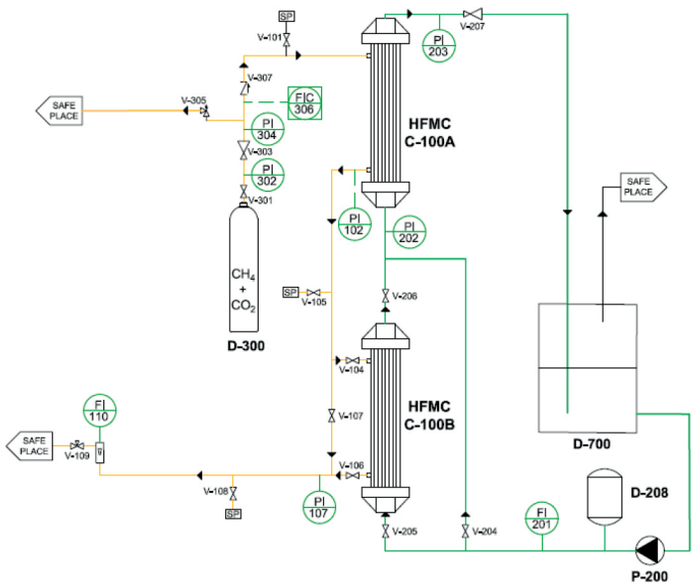


Fig 2: Esquema y fotografía de la configuración experimental (HFMC, tamaño de poro de 0.03 mm)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionado en el apartado anterior, el tipo de solvente utilizado, el número de contactores en operación, la presión de las fases y la relación entre los caudales han sido los parámetros seleccionados como claves para la caracterización del proceso de enriquecimiento de biogás en este trabajo. La temperatura también es un parámetro importante a tener en cuenta. Varios autores [12, 21] afirman que el aumento de la temperatura puede mejorar la tasa de transferencia de masa de CO_2 en los contactores de membrana. En este trabajo en particular, todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (19-21ºC) para la fase gaseosa y líquida. La influencia de la variación de la temperatura se estudiará en futuros trabajos de este grupo de investigación.

3.1. RENDIMIENTO DEL SISTEMA CON AGUA DESIONIZADA COMO SOLVENTE

Se llevó a cabo un conjunto de experimentos utilizando agua desionizada como solvente, primero con un módulo de membrana operando solo y, posteriormente, con dos módulos de membrana operando en serie, en todos los casos con un uso de solvente de un solo paso. El primer experimento consistió en mantener constante la presión del gas (Po-gas) y la presión del líquido (Pi-liq) y aumentar gradualmente la relación de caudal líquido/gas (L/G). La relación L/G varió en el rango de 0.5-2 para diferentes caudales de biogás (0.3-1.1 l/min). La presión seleccionada para la fase líquida fue de alrededor de 2 barg y para la fase gaseosa fue de aprox. 1.6 barg. Los resultados del proceso de refinado del biogás se muestran en la Fig. (3). Para todas las condiciones analizadas, el mejor rendimiento del sistema se logró con el caudal de gas más bajo (0.3 l/min) y con la relación líquido/gas más alta (L/G=2). Se muestra que las altas tasas de caudal de gas conducen a un tiempo de

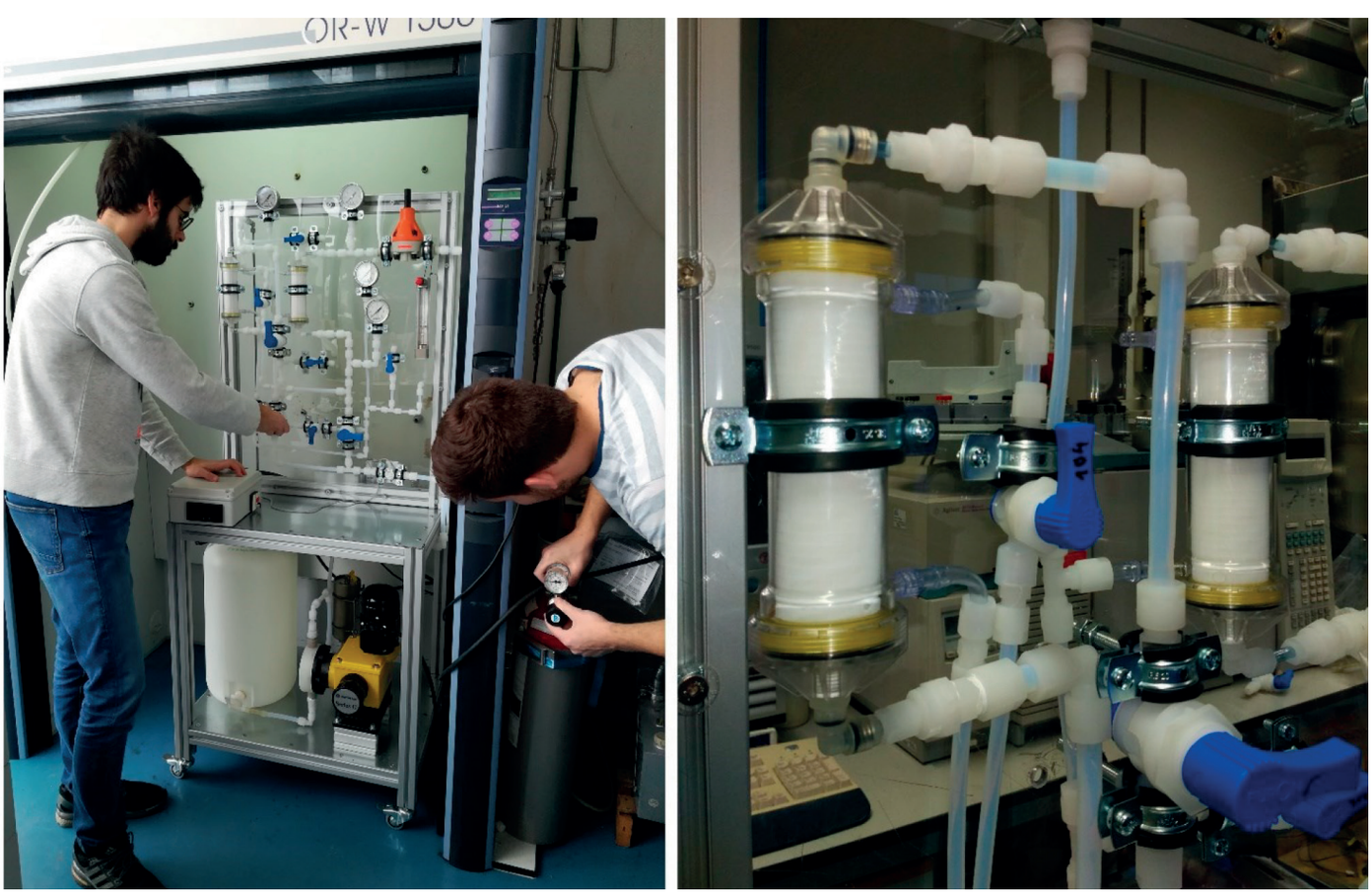


Fig. 3: Planta experimental y detalle de los dos contactores de membrana empleados

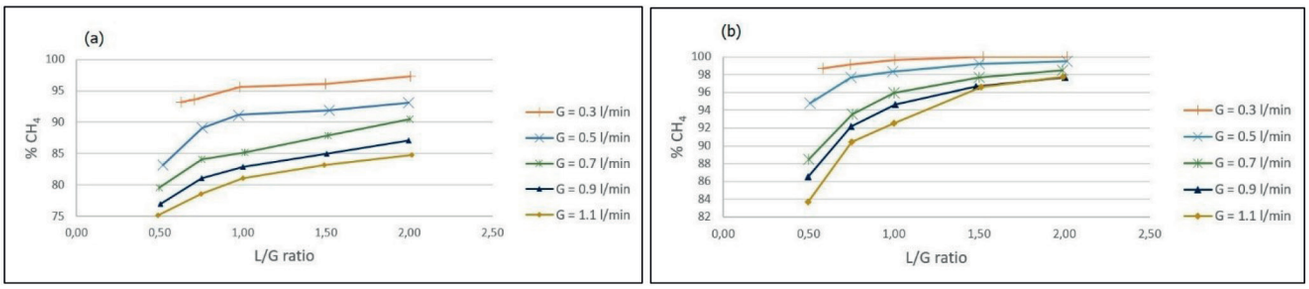


Fig 4: Contenido de metano en el gas de salida bajo presiones constantes para las fases líquida y gaseosa (Pi-liq=2 barg; Po-gas=1.6 barg): a) un contactor; b) dos contactores operando en serie

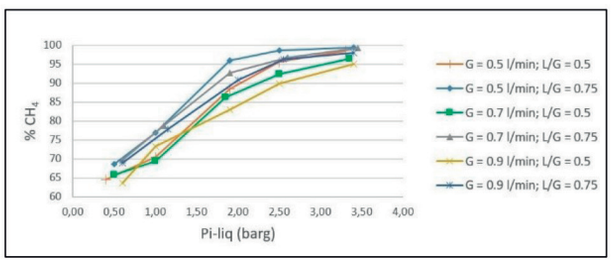


Fig 5: Contenido de metano en el gas de salida bajo una relación L/G constante a diferentes presiones operativas

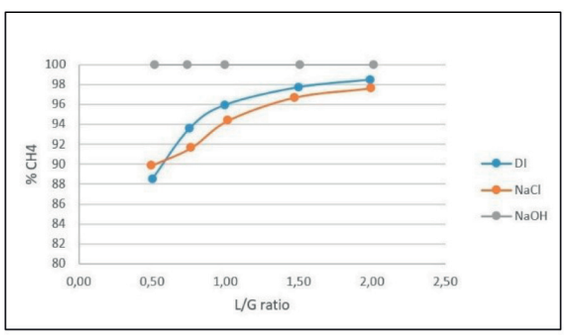


Fig 6: Rendimiento del proceso operando con dos contactores de membrana, presiones contantes (Pi-liq=2 barg; Po-gas=1.6 barg) y diferentes solventes (DI, NaOH 1M y NaCl 1M)

absorción corto y, por lo tanto, a una baja eficiencia de eliminación [31]. Por otro lado, a medida que aumenta el caudal de entrada de gas, la concentración de CO_2 será mayor, lo que aumenta el potencial de transferencia de masa [15]. Sin embargo, este aumento en la transferencia de masa no significa una mayor calidad del gas de salida en términos del porcentaje de metano alcanzado. Se observa también que la eliminación de CO_2 se incrementa con el aumento del caudal de líquido, debido probablemente al hecho de que la reducción de la resistencia a la transferencia de masa en el líquido por al aumento de su velocidad puede aumentar el rendimiento de absorción de la membrana.

Bajo estas condiciones operativas, la pureza del biometano fue del 97.34% (v/v) cuando se opera con un contactor y del 99.98% (v/v) cuando se opera con dos contactores en serie. Estos rendimientos máximos se obtuvieron cuando las velocidades de caudal de gas y solvente fueron 0.3 l/min y 0.6 l/min, respectivamente. Luego los valores disminuyeron con el aumento de la velocidad de caudal de biogás, lo que se debe principalmente a la absorción insuficiente de CO_2 por el corto tiempo de contacto a altas velocidades de caudal de gas. También está clara la influencia de la superficie de intercambio de masa disponible en el rendimiento del sistema, relacionada en este caso con el número de módulos de membrana conectados. Al pasar de uno a dos contactores se duplica la superficie activa de trabajo. El gas ya tratado en el primer contactor se vuelve a refinar en el segundo, reteniéndose parte del CO_2 que había conseguido pasar en el primer módulo, aumentándose por ello la eficiencia del proceso. Asimismo se observa que el aumento de la velocidad de caudal del absorbente a una velocidad de caudal de gas fija da como resultado un mayor contenido de CH_4 en el gas de salida, lo que sugiere un mejor rendimiento del proceso. Mayores tasas de caudal de solvente conducen a reacciones más rápidas entre las moléculas absorbentes activas libres y el CO_2 por unidad de tiempo, lo que lleva a un mejor rendimiento de absorción [31].

Un segundo experimento consistió en mantener constante la relación L/G mientras se aumentaba Pi-liq para determinar la influencia de la presión operativa en la mejora del biogás (Fig. (4)). En este caso específico, según el proveedor de los contactores de membrana utilizados, la presión máxima de operación debe ser de 4.2 barg, aunque para la economía del proceso es conveniente trabajar a la presión más baja posible siempre que el rendimiento del proceso sea aceptable.

Para la experimentación, se alimentaron 0.5, 0.7 y 0.9 l/min de gas consecutivamente en la planta piloto operada, esta vez, solo con dos contactores en serie, buscando el máximo rendimiento de la operación. El caudal de la fase líquida se ajustó en consecuencia y cada ensayo se realizó a L/G=0.5 y luego se repitió a L/G=0.75 ya que, a la vista de la Fig. (4), es el tramo donde más varía el rendimiento del proceso ante cambios en los parámetros (máxima pendiente de la curva) y donde hay mayor potencial de mejora. La presión del líquido se incrementó progresivamente desde 0.5 barg hasta 3.5 barg. Los resultados experimentales se muestran en la Fig. (4).

Como se esperaba, las bajas presiones no son adecuadas para conseguir un alto rendimiento de refinado de biogás. Una presión de líquido inferior a 2 barg da como resultado una eliminación moderada de CO_2 de la fase gaseosa. Se alcanzó una concentración de metano más alta en la corriente de gas de salida, 99.44% a la mayor Pi-liq ensayada, 3.4 barg (G=0.5 l/min y L/G=0.75). Al mismo Pi-liq, el peor rendimiento, 95.29%, se logró para G=0.9 l/min y L/G=0.5. Se observa que para los diferentes ensayos a presión de fase líquida de trabajo cercana a 3.5 barg, el contenido de metano en el biometano aumenta cuando disminuye el caudal de gas y aumenta la relación L/G. A presiones medias de fase líquida (alrededor de 2 barg) este efecto es más pronunciado. Se observa que a altas presiones (3.4 barg) los resultados convergen entre 96% y 100%, mientras que a presiones medias los resultados tienden a divergir (96.13% - 83.92%), de modo que a altas presiones el proceso de refinado del biometano es menos dependiente del caudal y del ratio entre caudales [31].

3.2. RENDIMIENTO DEL SISTEMA CON CLORURO DE SODIO E HIDRÓXIDO DE SODIO COMO SOLVENTES

Se diseñó un conjunto experimental para comparar el comportamiento del sistema cuando funcionaba con DI, NaCl 1M y

NaOH 1M como solventes en una forma de uso de solvente de un solo paso. En una primera experimentación, la planta piloto fue operada con dos contactores de membrana a Pi-liq=2 barg y Po-gas=1.6 barg. La relación L/G aumentó progresivamente de 0.5 a 2 aumentando L de 0.35 l/min a un máximo de 1.4 l/min a una G fija de 0.7 l/min. Los tres solventes se probaron consecutivamente con períodos de limpieza entre los ensayos. La Fig. (5) muestra los resultados obtenidos. La eliminación de CO_2 de la fase líquida alcanzó valores superiores a 99% incluso para valores bajos de L/G cuando se usó NaOH como solvente. Por otro lado, el NaCl fue el solvente que produjo los peores resultados. A L/G=2, por ejemplo, con NaCl se alcanzó el 97.9% de pureza de CH_4 frente al 98.5% alcanzado al usar DI y el 99.9% al usar NaOH. Está claro, por lo tanto, que para lograr una pureza de CH_4 de salida equivalente, la L/G requerida para NaOH es menor que para los solventes DI y NaCl. La sustitución de los disolventes 'físicos' DI y NaCl por un absorbente 'químico' NaOH resulta en un marcado incremento en la eliminación de CO_2 y una concentración cercana al 100% de CH_4 en el gas de salida, que permanece sin cambios cuando el caudal de la fase líquida, L, se varía. Esto muestra un estancamiento en la eliminación de CO_2 con el aumento de L, lo que indica que el proceso está controlado por la fase gaseosa en el caso de disolventes de base química, como NaOH. Sin embargo, la eliminación de CO_2 de la fase gaseosa aumenta cuando aumenta el caudal de líquido, mostrando un control de la fase líquida en el caso de solventes físicos, como agua DI y NaCl acuoso.

En una segunda serie, la planta piloto fue operada con un solo contactor de membranas. Las condiciones operativas establecidas, en este caso, fueron G=0.5 l/min, Pi-liq=2 barg y Po-gas=1.6 barg. El caudal de líquido, L, se incrementó progresivamente de 0.25 l/min a 1 l/min, aumentando así la relación L/G progresivamente de 0.5 a 2. Como se puede ver en la Fig. (6), la eliminación de CO_2 de la fase líquida alcanzó nuevamente 100% cuando se usó NaOH 1M como solvente. Estudios recientes [32] revelan que la concentración de absorbente tiene el mayor efecto sobre la eficiencia de la absorción química de CO_2, seguida de la velocidad del gas y la velocidad del líquido (absorbente). Esto se asoció con el aumento en la velocidad de reacción entre el CO_2 y el absorbente.

3.3. RECIRCULACIÓN DE SOLVENTES

Todos los ensayos anteriores se llevaron a cabo con un uso de solvente de un solo paso, pero, teniendo en cuenta la sostenibilidad del proceso desde el punto de vista económico y ambiental, se debe considerar la recirculación de solventes. Se diseñó un nuevo conjunto de experimentos para comparar el uso de solventes de un solo paso con la recirculación del solvente en la operación de múltiples pasos para así permitir una mayor utilización de la fase líquida disponible. DI, NaCl 1M y NaOH 1M fueron utilizados nuevamente como solventes. La presión del líquido de entrada y la presión de salida del gas se mantuvieron constantes a Pi-liq=2 barg y Po-gas=1.6 barg durante toda la experimentación. El caudal de líquido y el caudal de gas también se fijaron a L=1 l/min y G=0.5 l/min. El porcentaje de CH_4 en el gas de salida se comparó después de los usos posteriores de solventes sin regeneración. Los tres solventes fueron recirculados en experimentos consecutivos de cero a cinco veces. Los resultados se muestran en la Fig. (7). Se observa que, para los solventes DI y NaCl, el contenido de gas de salida en metano disminuyó rápidamente y la tendencia era cada vez más pronunciada a medida que aumentaba el número de recirculaciones del solvente. Como consecuencia, la capacidad de utilizar disolventes físicos en la absorción de múltiples pasadas sin regeneración es muy limitada, por lo que la penalización energética asociada con la regeneración de disolventes también debe tenerse en cuenta al valorar la parte económica [32]. Esto puede explicarse por la saturación del disolvente con CO_2 después de las recirculaciones. En comparación, la eliminación de CO_2 y la calidad del gas de salida registrada para la solución de NaOH después de cinco recirculaciones fue análoga a la de un solo paso, lo que demuestra un exceso sostenido de iones de hidróxido [OH^-] altamente reactivo que teóricamente permitiría un alto número de ciclos de recirculación de solventes.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

El objetivo de este estudio fue evaluar la influencia de diferentes parámetros operativos en el proceso de refinado de biogás con contactores de membrana de fibra hueca microporosa. A través de un conjunto combinado de experimentos, se han llegado a las siguientes conclusiones:

- La presión se revela como un parámetro crucial. Para el sistema piloto utilizado, las presiones inferiores a 1.5 barg no son adecuadas en el proceso de refinado del biogás. Para presiones intermedias de 1.5 - 3 barg, la purificación del biogás depende en gran medida del caudal de gas de trabajo y la relación L/G. A presiones relativamente altas, superiores a 3 barg, se obtuvieron los mejores resultados de calidad de biometano bajo diferentes condiciones de operación. El caudal de gas y líquido y la relación L/G parecen jugar, en este caso, un papel menos relevante.
- El proceso de refinado del biogás mostró un mejor rendimiento con una relación L/G más alta, pero esto implica un aumento en los costes de operación. Para reducir la relación L/G, se puede implementar alguna acción, como introducir más superficie de intercambio de masa (membranas adicionales), elevar la presión de operación o tratar caudales de biogás más bajos.

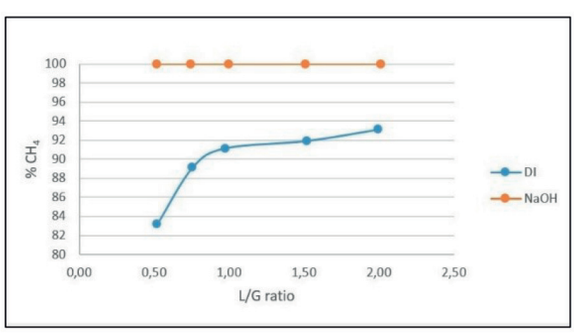


Fig 7: Rendimiento del proceso operando con un contactor de membrana, presiones contantes (Pi-liq=2 barg; Po-gas=1.6 barg) y diferentes solventes (DI y NaOH 1M)

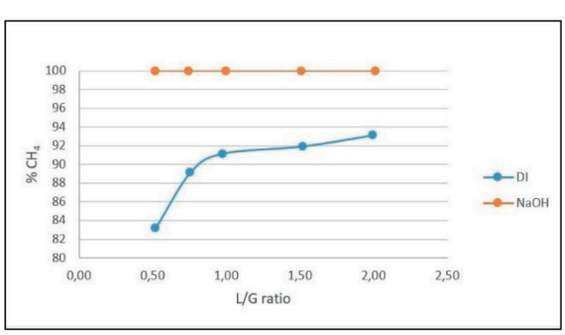


Fig 8: Rendimiento del proceso operando con dos contactores de membrana y recirculación de solvente a L = 1 l/min and G = 0.5 l/min y presiones contantes (Pi-liq=2 barg; Po-gas=1.6 barg)

- El proceso de upgrading mostró mejores rendimientos cuando se emplearon soluciones de NaOH que cuando se empleó agua DI o solución de HCl, incluso utilizando solo un contactor de membranas.
- La recirculación de solventes sin regeneración no es factible con agua DI o solución de NaCl. En estos casos, el solvente se satura rápidamente. Por contra, la solución de NaOH permitió trabajar con varios ciclos de recirculación sin mostrar degradación del solvente.
- Para solventes físicos como DI o NaCl, se manifiesta una mejora en la pureza del metano en el lado del gas cuando se incrementa el caudal de la fase líquida.
- Para solventes químicamente reactivos como NaOH, el proceso está controlado por la fase gaseosa, lo que se deduce por el gradiente insignificante registrado para la separación de CO2 después de un aumento en el caudal de fase líquida.

Como conclusión de este estudio puede decirse que los contactores de membrana de fibra hueca son una tecnología prometedora en su camino a convertirse en un proceso estable a gran escala para el refinado de biogás, pero en el que existe aún campo de mejora. En este sentido, y a opinión de los autores de este artículo, respecto a la membrana de absorción de CO_2, el desafío está en cómo mejorar su durabilidad cuando opera en presencia de contaminantes como el H_2S, generalmente presente en el biogás. Otro aspecto a investigar es el ensuciamiento de la membrana (fouling). También se debe abordar el fenómeno de humectación, evitando la penetración del líquido absorbente en los poros de la membrana para que se pueda lograr una baja resistencia a la transferencia de masa. Finalmente, durante el refinado del biogás, se producen pérdidas de metano. Al evitar este fenómeno, mejorará la eficiencia del proceso. La investigación adicional sobre pérdidas de metano y las medidas para su reducción contribuirán a la viabilidad global del proceso.

REFERENCIAS

[1] EBA. "Annual Statistical Report of the European Biogas Association" 2028. http://biogas.org.rs/wp-content/uploads/2018/12/EBA_Statistical-Report-2018_European-Overview-Chapter.pdf. Last access 24 May 2018.
[2] Pelletier C, Rogaume Y, Dieckhoff L, Bardeau G, Pons M N, Dufour A. "Effect of combustion technology and biogenic CO2 impact factor on global warming potential of wood-to-heat chains". Applied Energy 2019, Vol. 235, P. 1381-1388 (DOI: http://dx.doi.org/DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.060).
[3] Yang L, Wang J, Shi J. "Can China meet its 2020 economic growth and carbon emissions reduction targets?". Journal of Cleaner Production, 2017, Vol. 142, P. 993–1001 (DOI: http://dx.doi.org/DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.018).
[4] Ferreira S F, Buller L S, Berni M, Forster-Carneiro T. "Environmental impact assessment of end-uses of biomethane". Journal of Cleaner Production 2019, Vol. 230, P. 613-621 (DOI: http://dx.doi.org/DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.034).
[5] Adelt M, Wolf D, Vogel A. "LCA of biomethane". Journal of Natural Gas Science and Engineering 2011, Vol. 3(5), P. 646-650 (DOI: http://dx.doi.org/DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2011.07.003).
[6] Siagian U W, Raksajati A, Himma N F, Khoiruddin K, Wenten I G. "Membrane-based Carbon Capture Technologies: Membrane Gas Separation vs. Membrane Contactor". Journal of Natural Gas Science and Engineering 2019, Vol. 67, P. 172-195 (DOI: http://dx.doi.org/DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2019.04.008).
[7] Cornot-Gandolphe S. "Global biomethane market: green gas goes global". 2019. CEDIGAZ Ed.
[8] IEA. "Annual Report of the International Energy Agency". 2013. https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2013_AnnualReport.pdf. Last access 24 May 2019.
[9] Gilassi S, Taghavi S M, Rodrigue D, Kaliaguine S. "Optimizing membrane module for biogas separation". International Journal of Greenhouse Gas Control 2019, Vol. 83, P. 195-207 (DOI: http://dx.doi.org/DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.02.010).
[10] Liu G, Cadiau A, Liu Y, Adil K, Chernikova V, Carja I D, Itta A K. "Enabling fluorinated MOF-based membranes for simultaneous removal of H2S and CO2 from natural gas". Angewandte Chemie International Edition 2018, Vol. 57(45), P. 14811-14816 (DOI: http://dx.doi.org/DOI: http://dx.doi.org/10.1002/ange.201808991).
[11] Nikolaeva D, Azcune I, Tanczyk M, Warmuzinski K, Jaschik M, Sandru M, Fuoco A. "The performance of affordable and stable cellulose-based poly-ionic membranes in CO2/N2 and CO2/CH4 gas separation". Journal of Membrane Science 2018, Vol. 564, P. 552-561 (doi.org/DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.057).
[12] Sekizkardes A K, Zhou X, Nulwala H B, Hopkinson D, Venna S R. "Ionic cross-linked polyether and silica gel mixed matrix membranes for CO2 separation from flue gas". Separation and Purification Technology 2018, Vol. 191, P. 301-306 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.046).
[13] He J, Liu Y, Ma Z, Deng S, Zhao R, Zhao L. "A literature research on the performance evaluation of hydrate-based CO2 capture and separation process". Energy Procedia 2017, Vol. 105, P. 4090-4097 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.867).
[14] Belaissaoui B, Claveria-Baro J, Lorenzo-Hernando A, Zaidiza DA, Chabanon E, Castel C, Rode S, Roizard D, Favre E. "Potentialities of a dense skin hollow fiber membrane contactor for biogas purification by pressurized water absorption". Journal of Membrane Science 2016, Vol. 513, P. 236-249 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.037).
[15] Fougerit V, Pozzobon V, Pareau D, Théoleyre M A, Stambouli M. "Experimental and numerical investigation binary mixture mass transfer in a gas–Liquid membrane contactor". Journal of Membrane Science 2019, Vol. 572, P. 1-11 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.042).
[16] McLeod A, Jefferson B, McAdam EJ. "Quantifying the loss of methane through secondary gas mass transport (or 'slip') from a micro-porous membrane contactor applied to biogas upgrading". Water Research 2013, Vol. 47(11), P. 3688-3695 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.032).
[17] Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. "Techniques for transformation of biogas to biomethane". Biomass and Bioenergy 2011, Vol. 35(5), P. 1633-1645 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033).
[18] Belaissaoui B, Favre E. "Novel dense skin hollow fiber membrane contactor based process for CO2 removal from raw biogas using water as absorbent". Separation and Purification Technology 2018, Vol. 193, P. 112-126 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.060).
[19] Rongwong, W, Wongchitphimon S, Goh K, Wang R, Bae T H. "Transport properties of CO2 and CH4 in hollow fiber membrane contactor for the recovery of biogas from anaerobic membrane bioreactor effluent". Journal of Membrane Science 2017, Vol. 541, P. 62–72 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.090).
[20] Tantikhajorngosol P, Laosiripojana N, Jiraratananon R, Assabumrungrat S. "A modeling study of module arrangement and experimental investigation of single stage module for physical absorption of biogas using hollow fiber membrane contactors". Journal of Membrane Science 2018, Vol. 549, P. 283-294 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.014).
[21] Žák M, Bendová H, Friess K, Bara J E, Izák P. "Single-step purification of raw biogas to biomethane quality by hollow fiber membranes without any pretreatment–An innovation in biogas upgrading". Separation and Purification Technology 2018, Vol. 203, P. 36-40 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.024).
[22] Fulong C R P, Liu J, Pastore V J, Lin H, Cook T R. "Mixed-matrix materials using metal–organic polyhedra with enhanced compatibility for membrane gas separation". Dalton Transactions 2018, Vol. 47(24), P. 7905-7915 (DOI: http://dx.doi.org/10.1039/C8DT00082D).
[23] Capra F, Fettarappa F, Magli F, Gatti M, Martelli E. "Biogas upgrading by amine scrubbing: solvent comparison between MDEA and MDEA/MEA blend". Energy Procedia 2018, Vol. 148, P. 970-977 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2018.08.065).
[24] Babamohammadi S, Shamiri A, Aroua M K. "A review of CO2 capture by absorption in ionic liquid-based solvents". Reviews in Chemical Engineering 2015, Vol. 31(4), P. 383-412 (10.1515/revce-2014-0032).
[25] Dai Z, Noble RD, Gin DL, Zhang X, Deng L. "Combination of ionic liquids with membrane technology: a new approach for CO2 separation". Journal of Membrane Science 2016 Vol. 497, P. 1–20 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.060).
[26] Bazhenov S. Malakhov A, Bakhtin D, Khotimskiy V, Bondarenko G, Volkov V, Volkov A (2018). CO2 stripping from ionic liquid at elevated pressures in gas-liquid membrane contactor. Int J Greenhouse Gas Control 71: 293-302(DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.03.001).
[27] Klaassen R, Feron P, Jansen A. "Membrane contactor applications". Desalination 2008, Vol. 224, P. 81–87 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.083).
[28] EBA. "Biomethane in transport" 2016. http://european-biogas.eu/wp-content/uploads/2016/05/BiomethInTransport.pdf. Last access 24 May 2018.
[29] Florio C, Fiorentino G, Corcelli F, Ulgiati S, Dumontet S, Güsewell J, Eltrop L. "A Life Cycle Assessment of biomethane production from waste feedstock through different upgrading technologies". Energies 2019, Vol. 12(4), P. 718-730 (doi.org/10.3390/en12040718).
[30] Simons K, Nijmeijer K, Wessling M. "Gas–liquid membrane contactors for CO2 removal". Journal of Membrane Science 2009, Vol. 340(1), P. 214-22 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.035).
[31] He Q, Yu G, Yan S, Dumée L F, Zhang Y, Strezov V, Zhao S. "Renewable CO2 absorbent for carbon capture and biogas upgrading by membrane contactor". Separation and Purification Technology 2018, Vol. 194, P. 207-215 (DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.043).
[32] Martín-Gil V, Ahmad M Z, Castro-Muñoz R, Fila V. "Economic framework of membrane technologies for natural gas applications", Separation & Purification Reviews 2018, P. 1-27 (DOI: http://dx.doi.org/10.1080/15422119.2018.1532911).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de CYTED a este trabajo a través del acuerdo 918PTE0539 (proyecto BIOMETRANS) y a la Unión Europea a través del Programa de Investigación e Innovación Horizonte 2020 acuerdo de subvención N 776708 (proyecto HOUSEFUL).