

Purificación de biogás utilizando agua a presión, óxido de calcio y carbón

Biogas purification using water under pressure, calcium oxide and charcoal.

Leitón J.

Escuela de Química. Universidad de Costa Rica,
jose.leiton@gmail.com

Recibido: julio, 2014 • Aceptado: octubre, 2014

Resumen

Los biodigestores se emplean frecuentemente en Costa Rica como una forma para cumplir con la ley de vertidos y a la vez, generar biogás y fertilizante. Sin embargo, cuando hay excedente de biogás, este se quema directamente en vez de ser purificado y comprimido. Esto motivó el diseño y construcción de un equipo portátil que elimina la mayor parte del dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, dejando biogás > 90 % puro. Se utilizó agua en contracorriente a 200 kPa de presión, seguido de un tratamiento con óxido de calcio y carbón para secar y eliminar el remanente de las impurezas. El biogás así tratado, queda listo para ser comprimido hasta 830 kPa utilizando un compresor de aire modificado.

Palabras clave: biogás, purificación, compresión, agua a presión, óxido de calcio.

Abstract

Biodigesters are frequently used in Costa Rica as a way to comply with water discharge regulations, as well as to generate biogas and fertilizer. However, when there is biogas surplus, it is burned directly instead of being purified and compressed. This motivated the design and construction of a portable equipment that eliminates most of carbon dioxide and hydrogen sulfide, leaving biogas > 90% pure. Countercurrent water was used to dry and further purify the biogas at a pressure of 200 kPa, followed by the use of calcium oxide and charcoal to dry and eliminate the remaining impurities. Once the biogas is treated, it is ready to be compressed up to 830 kPa using a modified air compressor.

Keywords: biogas, purification, compression, water under pressure, calcium oxide.

Introducción

En Costa Rica se cuenta con alrededor de 245 mil cabezas de ganado lechero que producen diariamente unas 2,500 toneladas de excremento durante su estadía en el corral, esto potencialmente se podría convertir en $6,5 \times 10^8$ m³ de biogás. Del excremento animal y de otras fuentes ya se está produciendo biogás para la generación de alrededor de 860 kW de electricidad. Para la mayoría de los ganaderos, con un hato promedio de 60 cabezas, no le es rentable instalar una planta eléctrica junto al biodigestor. Sin embargo, estos finqueros tienen el potencial de generar biogás para cocinar, contando además con un excedente que podría comercializarse como sustituto del gas licuado de petróleo (GLP) importado. Esto no solo es relevante para el país desde el punto de vista de la balanza comercial, pues las importaciones de derivados de petróleo en el 2013 fueron de US\$ 2012 millones, sino que también ayudaría a cumplir la meta de convertir a Costa Rica carbono neutral para el 2021.

Comparado con el GLP, que es líquido, el biogás tiene una baja densidad energética lo cual dificulta su comercialización. Su distribución se podría facilitar eliminando del 25% al 50% del dióxido de carbono y trazas de sulfuro de hidrógeno que son sus principales impurezas. Una vez purificado, el biogás se podría comprimir para ser envasado en recipientes de GLP que pueden soportar presiones de hasta 1,7 MPa (1 Mpa = 9,87 atm). Sin embargo, aún purificado y comprimido a 830 kPa, el biometano envasado (biogás purificado a > 90%) sigue en estado gaseoso, lo que equivale a 70 u 80 veces menos poder calórico que el mismo volumen de GLP. Si se considera el costo de la electricidad en US\$ 0,25/kWh, el costo aproximado de comprimir un metro

cúbico de biogás a 830 kPa es de US\$ 0,45 (utilizando un compresor de aire de 2HP).

Para alcanzar entre el 33% al 50% del contenido energético del GLP, se debería comprimir el biometano a una presión de 20,7 MPa y almacenarlo en tanques similares a los que se utilizan para el acetileno, oxígeno y otros gases industriales. Otra opción de almacenamiento es emplear materiales adsorbentes como carbón activado de coco, estos permiten aumentar la densidad energética a una menor presión. En estas condiciones, un compresor de una etapa podría envasar biometano a 3,5 MPa en un tanque con adsorbentes, lo cual equivale a la densidad energética del mismo volumen de biometano a 16,5 MPa en un tanque sin adsorbentes (Menon & Komarneni, 1998).

El metano tiene un coeficiente Joule-Thomson mayor que el aire, esto implica que la cantidad de calor generado durante su compresión es mayor y este debe ser liberado para disminuir costos de compresión, aumentar el volumen comprimido y disminuir los riesgos de comprimir un gas potencialmente explosivo. Desde el punto de vista energético, se utiliza el 17% del valor energético del biometano 97% puro para comprimirlo a 13,8 kPa (Kriich, K., et al, 2005).

Hay varias técnicas de purificación del biogás que comprenden el uso de tamices moleculares, membranas porosas selectivas, neutralización con bases, condensación criogénica y disolución en líquidos como el agua o aminas a presión (Beil & Hoffstede, 2010; Morero, et al., 2010; Ryckebosch, et al., 2011). Existen técnicas de purificación que son específicas para ciertos contaminantes;

por ejemplo, el H₂S reacciona con los óxidos de hierro para formar sulfuro de hierro (III) insoluble en un proceso que se puede revertir al exponer el precipitado al oxígeno del aire para formar finalmente azufre elemental de acuerdo con la reacción:

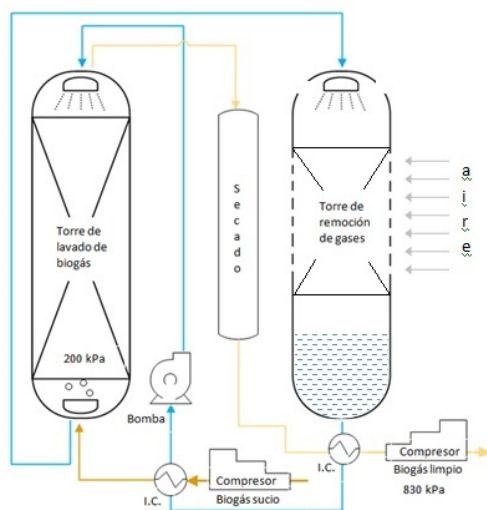
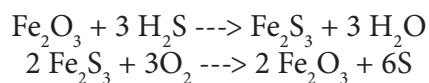


Figura 1
Esquema del equipo utilizado para la purificación de biogás con agua a presión.

El lavado de biogás con agua a presión (Figura 1) es la técnica empleada en esta investigación por ser sencilla, económica y eficiente. Como lo muestra la Tabla 1, la cantidad del dióxido de carbono disuelto

en agua aumenta a altas presiones y bajas temperaturas. Es de esperar también que a mayor caudal de agua, mayor sea la cantidad de dióxido de carbono disuelto.

El CO₂ atrapado en agua, posteriormente puede ser liberado a la atmósfera al disminuir la presión y pasar una corriente de aire por el líquido. Una de las ventajas que tiene este método es que también remueve la mayor parte del H₂S. Por otro lado, una de las desventajas es que la columna donde se realiza el lavado del biogás, puede obstruirse debido a incrustaciones y crecimiento de placa bacteriana. Por tal motivo, el equipo debe tratarse como una torre de enfriamiento, agregando biocidas al agua y purgando el equipo periódicamente para que los sólidos totales no precipiten.

Para determinar la composición del biogás hay una variedad de técnicas que incluyen cromatografía con detector de conductividad térmica la cual puede medir CO₂ y CH₄. El uso de espectrometría IR también se puede utilizar para este fin. En el caso del H₂S, se puede emplear espectrometría UV pero el uso de celdas electroquímicas se emplea comúnmente (Deublein, & Steinhauser, 2011). Por otro lado, una técnica volumétrica en donde el H₂S y el CO₂ reaccionan con una disolución alcalina da buenos resultados para ver tendencias en el proceso. La técnica antes mencionada, ha sido validada empleando cromatografía de gases (Abdel-

Tabla 1

Solubilidad del dióxido de carbono en fracción molar x 1000 para diferentes temperaturas y presiones (Carroll, et al., 1991).

Temperatura/ °C	Presión total/kPa			
	50	101	200	500
10	0,48	0,96	1,90	4,68
20	0,34	0,70	1,4	3,47
25	0,29	0,61	1,22	3,02
30	0,25	0,53	1,07	2,66

Hadi, 2008) y tiene la gran ventaja de emplear materiales de fácil acceso y de bajo precio. La desventaja que tiene esta técnica, es que agrupa los constituyentes del biogás que son solubles en la solución alcalina y los que no lo son (CH_4 , N_2 , O_2 , H_2). De estos gases insolubles en la solución alcalina, el metano es el más abundante con concentraciones que típicamente superan el 95%.

El objetivo de esta investigación fue la construcción de un equipo para ilustrar la purificación y compresión de biogás. Esto con la intención de incentivar su comercialización y su uso como sustituto del GLP importado, pues actualmente el biogás es usado únicamente en el lugar donde se produce. Dado el alto volumen de excremento animal y desechos orgánicos que se generan en Costa Rica, existe un gran potencial para la explotación comercial de biogás, pudiéndose derivar así beneficios tanto económicos como ambientales.

Materiales y métodos

Se construyó la columna de lavado de biogás (Figuras 2 y 3) utilizando tubería de PVC destinada para el manejo de agua potable. La columna tiene una altura de 168 cm de alto y 18 cm de ancho con bridas de acero en los extremos. Dos terceras partes de esta se llenó con trozos de tubo de PVC de 0,5 pulgada de diámetro y de largo. Una bomba de riego de 0,5 caballo hace que el agua a presión sea rociada desde la parte superior de la torre.

El biogás al mismo tiempo es bombeado desde la base de la columna por medio de un compresor de refrigeración de $\frac{3}{4}$ hp de potencia al cual se le sustituyó el aceite lubricante de glicol por aceite regular de compresor (Figura 4). Dicho compresor se encuentra parcialmente sumergido en un baño de agua proveniente de la torre de



Figura 2

La unidad de purificación construida es portátil.



Figura 3

La unidad de purificación utiliza materiales de uso común.

lavado de biogás, esto permite aumentar su eficiencia y a la vez acelera la eliminación del CO_2 del agua antes de ser rociada dentro de dos tambores de metal oxidados. El óxido de hierro dentro de los tambores, ayuda a la eliminación del H_2S pues este precipita como sulfuro de hierro. Los flujos de agua y biogás pueden ser regulados y se ajustaron a 25 L/min. para el agua y 20 L/min. para el biogás. Una vez lavado, el biogás pasa por una columna de secado de 134 cm de alto por 7,5 de ancho llena con 2 kg de óxido de calcio sin pulverizar y 1 kg de carbón vegetal, estos eliminan la humedad del biogás y la mayoría de los contaminantes remanentes. Bajo estas condiciones, la presión del biogás dentro del sistema alcanza 200 kPa.



Figura 4.
Compresor de refrigeración usado para inyectar el biogás a la columna de purificación.

De la salida de la columna de secado, el biogás entra al compresor de aire cuya cabeza fue modificada para dispersar el calor utilizando la misma agua que lava el biogás (Figura 5). El biogás se comprime hasta 830 kPa y se almacena en el compresor que cuenta con un filtro en su salida para atrapar trazas de aceite para que no contaminen los recipientes donde se transfiere el biogás. El compresor fue previamente purgado con nitrógeno para disminuir el riesgo de explosión.



Figura 5
Cabeza del compresor de aire modificada con tubos de cobre por donde pasa agua para enfriarla.

La composición inicial del biogás la realizó un ente externo que empleó un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica. Ese valor fue el que se utilizó para verificar la reproducibilidad con el equipo volumétrico que aparece en la Figura 6. El método volumétrico tiende a sobreestimar la cantidad de metano en un 3 % debido a que el nitrógeno e hidrógeno presentes en el biogás no son solubles en NaOH y se suman a la lectura de metano.



Figura 6
Equipo para medir la pureza del biogás.

Para operar el equipo volumétrico, este se llena con una solución de NaOH al 2% e indicador de fenolftaleína para verificar su alcalinidad. Se dejan unos 5 mL de aire en el sistema antes de tapar el extremo corto con un tapón. Al lado del tubo hay una regla que permite identificar el punto de inicio. Posteriormente, se inyecta alrededor de 10 mL de biogás y se mide la distancia que bajó la columna de gas. Al cabo de media hora, se vuelve a medir la distancia y por diferencia se calcula el porcentaje de impurezas (CO₂, H₂S). Como el diámetro del tubo es uniforme, se tiene que hay una relación lineal entre volumen y distancia recorrida. Para verificar el funcionamiento del equipo, se inyectó aire y no se observó disminución del volumen luego de una hora; posteriormente, se inyectó CO₂ puro y el gas se disolvió completamente al cabo de quince minutos. Estas verificaciones se hicieron por triplicado, determinándose que el método es reproducible y que el

mayor margen de error está en la lectura de la regla al lado del tubo. La presencia del H₂S se hizo cualitativamente al observar el oscurecimiento de papel impregnado con acetato de plomo.

Resultados

La Tabla 2 muestra las mediciones que se realizaron en el transcurso de un día, se hicieron tres mediciones sin réplicas de la concentración de metano utilizando el equipo volumétrico que aparece en la Figura 6. Las mediciones se hicieron a diferentes temperaturas y a dos horas de diferencia entre cada una, esto para permitirle al agua empleada en la purificación del biogás expulsar el exceso de dióxido de carbono y alcanzar el equilibrio. La prueba con acetato de plomo dio negativa para la presencia de H₂S luego de que el biometano pasara por la torre de lavado y la torre de secado en ruta al compresor.

Tabla 2

Concentración de metano del biodigestor.

Corrida	Concentración de metano inicial del biogás sin purificar	Concentración de metano luego del lavado con agua	Concentración de metano luego de pasar por torre de secado	Temperatura del agua
1	66%	87%	91%	24 °C
2	68%	89%	93%	23 °C
3	69%	85%	93%	26 °C

Discusión

Si la torre de lavado recibe 25 L/min, esto equivale a 1,39 X 10³ mol/min. De la tabla 1, la fracción molar de CO₂ que se puede disolver en agua a 25 °C y 200 kPa es de 1,22 X 10⁻³ mol de CO₂ por mol de H₂O. Para el caudal de agua empleado, se pueden disolver 1,69 mol de CO₂/min.; de estos, se podrían

perder 0,86 mol/min al despresurizarse y airearse el agua proveniente de la torre.

Si el biogás se alimenta a 20 L/min. y se considera que aproximadamente el 30% de este volumen es CO₂, utilizando la ecuación del gas ideal, se tiene que esto equivale a 0,5 mol/min. Inicialmente, el agua de lavado va a contener muy poco CO₂, pero eventualmente

se va a alcanzar un estado estacionario en donde esta cantidad se sumaría al CO_2 que aún permanece en el agua luego de ser aireada. Este fenómeno se manifiesta con la caída del pH del agua que pasa de 6,3 a 5,6 luego de una hora de operación. Aún así, el caudal de agua empleada posee suficiente capacidad para seguir eliminando CO_2 del biogás. La remoción del CO_2 no es del 100% debido a factores de diseño del equipo que incluyen tamaño de las gotas de agua, empaquetado de las columnas y tiempo de contacto. Estos valores se podrían mejorar aumentando el intercambio de gases y ampliando el reservorio del agua que se recircula. El equipo diseñado tiene la capacidad de purificar $9,6 \text{ m}^3$ de biogás en una jornada de 8h, suficiente para atender un biodigestor mediano de 5000 L que opera en condiciones termofílicas de 65°C . La pureza del biogás obtenida al final del proceso de secado es adecuada para ser comprimida y la ausencia de H_2S , la hace apta para utilizarse en motores de combustión interna donde las tolerancias para este gas están usualmente por debajo de 200 ppm aunque algunos equipos pueden tolerar hasta 1000 ppm (Greer, 2010).

Todos los materiales de construcción se pueden encontrar fácilmente; lo único que se debió importar directamente de China, fueron medidores de flujo para el biogás y el agua, aunque estos se pueden construir artesanalmente para luego ser calibrados. El compresor de aire que se utilizó para comprimir el biogás al final del proceso tiene una vida útil muy corta, lo ideal sería contar con compresor de diafragma que es más robusto y no contamina el biometano con trazas de aceite, sin embargo, este equipo no se consigue fácilmente en el mercado nacional. De no encontrar un compresor diseñado para comprimir biogás, la cabeza del compresor, que usualmente es de aluminio, debería ser reemplazada por

una de acero con camisa del mismo metal para que pueda ser enfriada por agua y aire.

Para la comercialización del biometano, su precio se debe fijar considerando el precio del sustituto más cercano, que en este caso es el GLP y cuyo precio a granel en abril del 2014 es de US\$ 0,62/L. Tomando en cuenta la equivalencia calórica del GLP con el biometano al 90% de pureza y a una presión de 830 kPa, su precio debería ser de US\$ 6,4/ m^3 . Este precio, debería ser aún más bajo considerando el inconveniente que tiene su baja densidad energética, esto se traduce en una mayor frecuencia de llenado de un tanque de biometano comprimido comparado con un tanque de GLP. Este inconveniente, se podría minimizar si el biometano se pudiera entregar directamente por tubería a un consumidor cercano al biodigestor o si se envasara a 20,7 MPa pero el equipo necesario es caro y requiere de operarios calificados para su manejo.

Esta investigación demostró que es posible purificar y comprimir biogás utilizando materiales y equipos de fácil acceso. Como muchos de los materiales y equipo fueron reciclados, su precio es difícil de calcular pero se estima que con menos de mil dólares se puede construir uno similar.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Carlos Bochini por su apoyo durante la construcción del equipo. Al Dr. Julio F. Mata Segreda, Coordinador del Programa Institucional de Fuentes Alternativas de la UCR, por el apoyo financiero en la compra de equipo. Esta investigación fue posible gracias al patrocinio de la Vicerrectoría de Investigación de la UCR que brindó el presupuesto para la construcción del equipo y a la Escuela de Química de la UCR que cedió la carga académica para contar con el tiempo para la investigación.

Referencias

- Abdel-Hadi, M.A. (2008). A simple apparatus for biogas quality determination. *Misr Journal of Agricultural Engineering*, 25(3), 1055-1066.
- Beil, M., & Hoffstede, U. (2010). Technical success of the applied biogas upgrading methods. Recuperado de <http://www.biogasmax.eu/>.
- Carroll, J., Slupsky, D. & Mather, A. (1991). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(5), 1201-1209.
- Deublein, D., & Steinhauser, A. (2011).. *Biogas from Waste and Renewable Resources*. (2da. ed., pp. 228-229). Weinheim, Alemania:Wiley-VCH.
- Kriich, K., et al. (2005) Biomethane from Daily Waste. Recuperado de <https://www.americanbiogascouncil.org/pdf/biomethaneFromDairyWaste.pdf>.
- Greer, D. (2010). Biogas conditioning and upgrading in action. Part II. *BioCycle*, 51(3),53-56.
- Menon, V.C & Komarneni, S. (1998). Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage : A Review. *Journal of Porous Materials*, 5, 43-58.
- Morero, B., Gropelli, E., & Campanella, E. (2010). Revisión de las principales tecnologías de purificación de biogás. *Ciencia y Tecnología*, 10, 187-201.
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35, 1633–1645.