

## Modelo optimizado de dos membranas para purificación de corriente de metano

### Two membranes optimization model to methane stream purification

**Lucila Labin**

U.T.N. Facultad Regional Rosario  
[lucilalabin@gmail.com](mailto:lucilalabin@gmail.com)

**Araceli Pierucci**

U.T.N. Facultad Regional Rosario  
[araep20@gmail.com](mailto:araep20@gmail.com)

#### Resumen

En este trabajo se modeló un proceso de dos membranas para la separación de una mezcla de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ . El mismo se implementó en GAMS (General Algebraic Modeling System), optimizando el costo total anual del proceso. Se analizó la influencia de la composición de la alimentación, la presión y la recuperación total del  $\text{CH}_4$  en el costo total, el consumo energético y el área de membranas requeridas para la separación. Un incremento en la recuperación de 90% a 95% produce un aumento de 5% del consumo energético. Al disminuir la presión de alimentación de 1,8 a 1,5 MPa el consumo de energía logra disminuirse un 8,25%; aunque el área de membrana requerida aumenta en un 21,6%. Por último, al cambiar la concentración de  $\text{CH}_4$  en la alimentación de 90% a 75% disminuye el consumo energético en 16,67% pero aumenta el costo específico un 18,12%.

#### Palabras clave:

Purificación de gases, separación con membranas, recuperación de  $\text{CH}_4$ , modelado y optimización.

#### Abstract

In this work, a two-stage membrane process for  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  separation was modeled. For this the program GAMS (General Algebraic Modeling System) was used, optimizing the total annual cost of the process. The influence of feed composition, feed pressure and total recovery of  $\text{CH}_4$  over the total cost, the energy consumption and the required membrane area for the separation was analyzed. An increase of recovery from 90% to 95% causes an increase of 5% of energy consumption. By decreasing the feed pressure from 1,8 to 1,5 MPa the energy consumption is decreased by 8,25%, although the required membrane area increases by 21,6%. Finally, if the feed composition of  $\text{CH}_4$  is changed from 90% to 75% the energy consumption decreases in 16,67%, however the specific cost increases in 18,12%.

## Key words:

Gas purification, membrane separation,  $\text{CH}_4$  recovery, modeling and optimization.

## 1. Introducción

El gas natural es uno de los combustibles más utilizados a nivel mundial, debido a su amplia variedad de aplicaciones, desde calefacción de edificios y procesos industriales hasta centrales eléctricas de alto rendimiento, como son las de ciclo combinado. Este gas se compone principalmente de metano y contiene impurezas como agua, dióxido de carbono, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno. Dichas impurezas deben ser removidas de la mezcla, debido a que pueden causar daños en equipos o efectos no deseados sobre el medio ambiente. Por ejemplo, si se vierten grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  directamente a la atmósfera no solo provocan graves problemas climáticos, sino que también pueden ser perjudiciales para la salud humana (Peng et al., 2018; Shiue et al., 2018; Tsai et al., 2018).

Normalmente para separaciones de mezclas de gases se usan torres de absorción. Esta tecnología implica costos elevados debido al tamaño de equipos utilizados para lograr la separación y un gran consumo energético para el tratamiento de recuperación y purificación de las aminas empleadas. Estas torres también pueden causar un gran impacto ambiental si se producen pérdidas del solvente. Adicionalmente se han revelado una serie de inconvenientes con este método, incluida una ocupación de gran volumen y algunos problemas operativos, como inundaciones, canalización, arrastre y formación de espuma (Ghasem et al., 2012).

Debido a estas desventajas surge la necesidad de buscar nuevas alternativas. Una que resulta atractiva es el uso de membranas, que ha sido ampliamente estudiada y desarrollada a lo largo de los últimos años. Inicialmente empleada para remover  $\text{CO}_2$  de  $\text{CH}_4$ , se han encontrado numerosas aplicaciones para las membranas en separación de gases: recuperación de hidrógeno, separación de aire, tratamiento de gas y biogás y tratamiento post combustión de  $\text{CO}_2$ ; con la capacidad de expandirse a otras áreas como separación de alcanos/alquenos, separación de vapores orgánicos y captura de  $\text{CO}_2$  a partir de gas de síntesis (Ricci et al., 2020; Ricci et al., 2021).

En este trabajo se analiza la separación de una mezcla binaria de metano y dióxido de carbono mediante membranas poliméricas a partir de optimización matemática. Se implementa en GAMS un modelo de tipo NLP, de 885 ecuaciones e inecuaciones y 681 variables, se utiliza CONOPT para su resolución. Se comparan los resultados con los reportados por Samei y Raisi (2021) para verificar la validez del modelo. Posteriormente, se plantean alternativas operativas y se analiza su impacto en variables de interés, como costo, consumo energético y tamaño de los equipos.

## 2. Desarrollo:

### 2.1 Descripción del proceso

En el presente trabajo, se adopta la estructura representada por Samei y Raisi (2021), donde se emplea un arreglo de dos membranas para realizar la separación de metano y dióxido de carbono, según se detalla en la figura 1.

Al proceso ingresa la corriente de alimentación  $F_0$  -de composición 90%  $CH_4$  y 10%  $CO_2$ - la cual se mezcla con la recirculación,  $P_{MS2}$ , para obtenerse  $F_{MS1}$ . Esta última ingresa a la primera membrana (MS1), de la cual se obtienen una corriente de descarte,  $P_{MS1}$ , y el retenido  $R_{MS1}$ . Dicho retenido alimenta la segunda membrana (MS2) donde se obtiene el producto,  $R_{MS2}$ , y el permeado,  $P_{MS2}$ . Para que  $P_{MS2}$  se encuentre en las mismas condiciones que  $F_0$  se comprime hasta alcanzar la presión  $P_0$  y luego se enfría en un intercambiador de calor hasta la temperatura  $T_0$ .

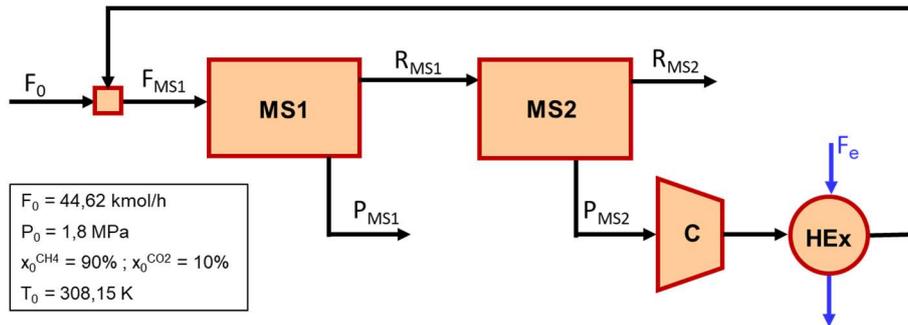


Figura 1: Diagrama del proceso (Samei y Raisi, 2021)

## 2.2 Hipótesis del modelo

Las principales hipótesis utilizadas para derivar el modelo matemático se enumeran a continuación:

- 1) Todos los componentes de la mezcla pueden permear a través de la membrana.
- 2) La presión de operación no afecta la permeabilidad del componente.
- 3) No se considera la caída de presión en los lados de retenido y permeado.
- 4) Las corrientes de alimentación y retenido están a la misma presión.
- 5) El patrón de flujo pistón se considera en ambos lados de la membrana.
- 6) Se asume una condición isotérmica en el interior de la membrana.
- 7) Se utiliza la Primera Ley de Fick para el transporte a través de las membranas.

## 2.3 Modelo matemático

Tanto el modelado del proceso de separación con membranas como el de costos se basa en los trabajos de Arias et al. (2016 y 2018). Los datos de permeanza corresponden a la membrana PDMS utilizados por Samei y Raisi (2021). A continuación, se detallan las ecuaciones de los balances de materia correspondientes al proceso mostrado en la figura 1.

$$F_0 = P_{MS1} + R_{MS2} \quad (1)$$

$$F_0 \cdot x_{0,i} = P_{MS1} \cdot y_{P,MS1,i} + R_{MS2} \cdot x_{R,MS2,i} \quad \forall i \quad (2)$$

$$F_0 + P_{MS2} = F_{MS1} \quad (3)$$

$$F_0 \cdot x_{0,i} + P_{MS2} \cdot y_{P,MS2,i} = F_{MS1} \cdot x_{MS1,i} \quad \forall i \quad (4)$$

$$F_{MS1} = P_{MS1} + R_{MS1} \tag{5}$$

$$F_{MS1} \cdot x_{MS1,i} = P_{MS1} \cdot y_{P,MS1,i} + R_{MS1} \cdot x_{R,MS1,i} \quad \forall i \tag{6}$$

$$R_{MS1} = P_{MS2} + R_{MS2} \tag{7}$$

$$R_{MS1} \cdot x_{R,MS1,i} = P_{MS2} \cdot y_{P,MS2,i} + R_{MS2} \cdot x_{R,MS2,i} \quad \forall i \tag{8}$$

donde,  $F_0$  es el caudal de alimentación del proceso, de composición  $x_{0,i}$ ;  $F_{MS1}$  es la alimentación a la primera membrana, de composición  $x_{MS1,i}$ ;  $P_{MS1}$  es el permeado de la primera membrana, de composición  $y_{P,MS1,i}$ ;  $R_{MS1}$  es el retenido de la primera membrana, de composición  $x_{R,MS1,i}$ ;  $P_{MS2}$  es el permeado de la segunda membrana, de composición  $y_{P,MS2,i}$ ;  $R_{MS2}$  es el retenido de la segunda membrana, de composición  $x_{R,MS2,i}$ . Todos los caudales están expresados en kmol/h.

### 3. Resultados:

Primeramente, se comparan los resultados del modelo propuesto en este trabajo con los de Samei y Raisi (2021) (Tabla 1). Luego, se analiza la influencia de diferentes variables de interés en el costo anual total (Tablas 2, 3 y 4).

#### 3.1. Caso de referencia.

Podemos apreciar en la tabla 1 que los resultados obtenidos en el modelo se ajustan a los resultados de Samei y Raisi (2021) para alcanzar una pureza de 98,2% y una recuperación del 92,4%.

VARIABLES	Samei y Raisi	Este trabajo	Diferencia [%]
Producto [kmol/h]	37,76	37,79	0,08
Área MS1 [m <sup>2</sup> ]	50,000	48,958	-2,08
Área MS2 [m <sup>2</sup> ]	30,000	30,599	2,00
TAC [\$1000/año]	19,680	20,417	3,74
TAC [\$ /tn CH <sub>4</sub> ]	3,605	3,737	3,66

Tabla 1: Comparación de resultados de modelo respecto al caso base

#### 3.2 Influencia de la recuperación en el costo anual total.

Al incrementar la recuperación en un 5% (de 90 a 95%) y mantener fija la presión de alimentación, el  $\Delta p$  no se modifica. En la solución óptima se evidencia un aumento en la recirculación de retenido para subsanar el incremento en la fuerza impulsora requerida para una mayor recuperación, mientras que el área de membrana se mantiene invariable.

Recuperación [%]	90	95
Producto [kmol/h]	36,81	38,85
$W_c$ [kW]	4,606	4,862
TAC [\$1000/año]	20,367	20,472
TAC [\$/tn CH <sub>4</sub> ]	3,828	3,645

**Tabla 2: Resultados para cambios en la recuperación**

Como se puede observar en la tabla 2, el costo total asciende solo un 0,51% en función del incremento del trabajo total (5,56%) asociado a un mayor caudal de recirculación que conlleva a un mayor consumo eléctrico para compresión y un aumento del consumo de agua de enfriamiento. Sin embargo, el costo por tonelada de CH<sub>4</sub> recuperado disminuye en un 4,78%, esto tiene sentido debido al aumento de producto obtenido (5,55%).

### 3.3 Influencia de la presión de alimentación en el costo anual total

En la tabla 3 se puede apreciar que al disminuir la presión de alimentación en un 16,7% (de 1,8 a 1,5 MPa), para alcanzar la pureza y recuperación definidas en el caso de referencia se incrementa el área de ambas membranas (21,63%) y, como es lógico, disminuye la energía requerida para la compresión (8,25%). De esta manera, aumenta el costo de inversión y disminuye el costo de operación, resultando en un incremento del 12,84% tanto en el costo anual total como el costo por tonelada de CH<sub>4</sub> recuperado.

$p^H$ [MPa]	1,8	1,5
Área MS1 [m <sup>2</sup> ]	48,958	59,548
Área MS2 [m <sup>2</sup> ]	30,599	37,218
Área total [m <sup>2</sup> ]	79,557	96,766
Producto [kmol/h]	37,79	37,79
$W_c$ [kW]	4,729	4,339
TAC [\$1000/año]	20,367	23,039
TAC [\$/tn CH <sub>4</sub> ]	3,737	4,217

**Tabla 3: Resultados para cambios en la presión de alimentación**

### 3.4 Influencia de la composición de alimentación en el costo anual total

En este caso se planteó la optimización de costos para una composición de 90%/10% y para una de 75%/25% (Tabla 4). Al igual que cuando se modifica la recuperación, no hay cambios en el área de equipos. Existe, en cambio, una disminución significativa de consumo energético (16,67%), ya que disminuye el flujo de producto final. Esto se traduce en una reducción del costo anual total de 1,58% mientras que el costo específico aumentó en un 18,12%.

$x_{0,CH_4}/x_{0,CO_2}$ [%/%]	90/10	75/25
Producto [kmol/h]	37,79	31,49
$W_c$ [kW]	4,729	3,941
TAC [\$1000/año]	20,417	20,096
TAC [\$/tn CH <sub>4</sub> ]	3,737	4,414

Tabla 4: Resultados para cambios en la composición de alimentación

#### 4. Conclusiones:

La aplicación de membranas resultó ser flexible al operar con diferentes concentraciones de entrada y con mayores recuperaciones de CH<sub>4</sub>. Para obtener una mayor recuperación con un mismo  $\Delta p$ , la solución óptima hallada por el modelo consistió en aumentar la recirculación (aumentando la fuerza impulsora) en lugar de incrementar el área de las membranas. En el caso de una disminución de la concentración de CH<sub>4</sub> en la alimentación, se incrementa el costo específico ya que, aun cuando el costo de compresión disminuye, se trata una corriente más diluida.

Cuando la presión de operación disminuye, se observa que el área de membranas aumenta y aumenta también el costo total anual. En síntesis, se puede concluir que en los tres casos estudiados el sistema evita incrementar el área de las membranas, y que sólo las incrementa en el caso en que se reduce la presión de operación de forma significativa.

Se puede concluir que el consumo energético juega un rol muy importante en la separación de gases con membranas, ya sea empleando compresores como en este trabajo, usando bombas para generar vacío o una combinación de ambas claramente. Como hoy en día la tendencia en la industria es disminuir el consumo energético, resulta interesante plantear estrategias tendientes a su minimización, así como la aplicación de energías renovables para alimentar los equipos mencionados.

#### 5. Agradecimientos:

Este trabajo fue realizado en el marco del proyecto PPB8453: “Modelado para el desarrollo y diseño de tecnologías sustentables: procesos de separación/purificación y re-uso de gases industriales”, en el Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería (CAIMI), de la UTN-Rosario.

#### Referencias

Arias, A.M., Mussati, M.C., Mores, P.L., Scenna, N.J., Caballero, J.A. y Mussati, S.F. (2016). *Optimization of multi-stage membrane systems for CO<sub>2</sub> capture from flue gas*. Int. J. Greenh. Gas Control 53 371–390, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.08.005>.

- Arias, A.M., Mussati, M.C., Mores, P.L., Scenna, N.J., Caballero, J.A. y Mussati, S.F. (2018). *Optimal Design of a Two-Stage Membrane System for Hydrogen Separation in Refining Processes*, MDPI, <https://www.mdpi.com/2227-9717/6/11/208>
- Ghasem, N., Al-Marzouqi, M. and Rahim, N.A. (2012). *Effect of polymer extrusion temperature on poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes: Properties and performance used as gas-liquid membrane contactor for CO<sub>2</sub> absorption*. Sep. Purif. Technol. 99: 91–103.
- Peng, X., Hao, Q., Wen, T., Ji, D., Liu, Z., Wang, Y., He, X., Li, X. and Jiang, C. (2018). *Characteristics of Organic carbon and elemental carbon in atmospheric aerosols in the urban area in Beibei, a suburb of Chongqing*. Aerosol Air Qual. Res. 18: 2764–2774.
- Ricci, E., Benedetti, F.M., Dose, M.E., De Angelis, M.G., Freeman, B.D. y Paul, D.R. (2020). *Competitive sorption in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations: the case of HAB-6FDA polyimide and its TR derivative and a general analysis of its impact on the selectivity of glassy polymers at multicomponent conditions*, J. Membr. Sci. 612, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118374>.
- Ricci, E., Di Maio, E., Degli Esposti, M., Liu, L., Mensitieri, G., Fabbri, P., Kentish, S.E. y De Angelis, M.G. (2021). *Towards a systematic determination of multicomponent gas separation with membranes: the case of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> in cellulose acetates*, J. Membr. Sci. 628, 119226, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119226>.
- Samei, M. y Raisi, A. (2021) *Multi-stage gas separation process for separation of carbon dioxide from methane: Modeling, simulation, and economic analysis*. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, Volume 170, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108676>
- Shiue, A., Hu, S.C., Tseng, C.H., Chuang, C.M. and Leggett, G. (2018). *Assessment of adsorptive filter for removal of formaldehyde from indoor air*. Aerosol Air Qual. Res. 18: 3147–3164.
- Tsai, J.H., Yao, Y.C., Huang, P.H. and Chiang, H.L. (2018). *Fuel economy and volatile organic compound exhaust emission for motorcycles with various running mileages*. Aerosol Air Qual. Res. 18: 3056–3067.