

Análisis del impacto de variables de operación y diseño en el proceso de mejora de biogás a partir de una mezcla binaria.

Analysis of the impact of operational and design variables on the biogas upgrading process from a binary mixture.

Presentación: 26/10/2023

Rocío Victoria ASAD

Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería (CAIMI), Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Rosario
rocioasad@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo, se expone un modelo matemático de membrana en contracorriente utilizado en el proceso de recuperación de metano para la mejora de biogás. El mismo es implementado en GAMS (General Algebraic Modeling System), y posee como objetivo simular la separación de una mezcla $\text{CO}_2|\text{CH}_4$. Se realiza un análisis paramétrico del comportamiento de las variables de eficiencia de la separación como ser la recuperación y pureza de CH_4 en el retenido, y el stage-cut. Se varían, a partir de un caso base, la presión de alimentación, el área de membrana, la composición en la alimentación, la permeancia de CO_2 y selectividad de $\text{CO}_2|\text{CH}_4$. En todos los casos se logra alcanzar elevados valores de recuperación y pureza de CH_4 en el retenido (>70%), observándose una mayor influencia de la presión que del área de membrana en las variables de eficiencia de la separación. También se observa que a mayor permeancia se obtiene más pureza.

Palabras clave: Mejora de Biogás, Separación con Membrana, Modelado Matemático.

Abstract

In the present work, a mathematical model of a countercurrent membrane used in the methane recovery for biogas upgrading is presented. This model is implemented in GAMS (General Algebraic Modeling System), and its objective was to simulate a $\text{CO}_2|\text{CH}_4$ mixture separation. A parametrical analysis of the behavior of the efficiency variables of the separation such as CH_4 recovery and purity on the retentate, and stage-cut. Starting from a base-case, the feed pressure, the membrane area, the feed composition, CO_2 permeance and $\text{CO}_2|\text{CH}_4$ selectivity are varied. In every case high CH_4 recoveries and purities (>70%) are obtained, while a greater influence of the pressure than the membrane area on the separation efficiency variables is observed. It is also observed that the greater the permeance the greater the purity.

Keywords: Biogas Upgrading, Membrane Separation, Mathematical Modeling.

Introducción

El biogás es una mezcla de gases que deriva de la fermentación anaeróbica de residuos orgánicos. La composición del mismo depende de la materia prima que se utiliza en el proceso, sin embargo, sus componentes mayoritarios son el metano, presente en un porcentaje 50-70% y el dióxido de carbono en un 30-50%. El poder calorífico del biogás está determinado por la cantidad de metano presente, por lo tanto, la separación de CH_4 de CO_2 es de vital importancia para la valorización del mismo y para cumplir con los estándares de concentraciones establecidos para su inyección a la red.

Existen diversas tecnologías destinadas a la separación y purificación de biogás dentro de las que se pueden mencionar: absorción, adsorción, destilación, destilación criogénica, y separación por membranas. La utilización de membranas para realizar este proceso presenta, frente a los otros métodos, aspectos favorables tales como facilidad de operación, de instalación, y bajo consumo energético.

La eficiencia de separación de una membrana está determinada principalmente por dos parámetros: la selectividad y la permeabilidad de la misma. Por otro lado, el rendimiento del proceso está influenciado, además, por las condiciones operativas del mismo.

Trabajos de investigación a escala laboratorio como el de Koutsiantzi et al. (2022), concluyen que tanto la concentración de metano como las tasas de recuperación del mismo en la corriente de retenido se encuentran influenciadas principalmente por la composición de la alimentación y la presión de operación, mientras que el valor definido de stage-cut afecta la pureza de metano obtenido.

Zito et al. (2022) concluyen que, en relación a los parámetros principales de una membrana, elevados valores de permeabilidad resultan en una menor área de membrana mientras que una alta selectividad conduce a mayor recuperación de metano en el retenido y corrientes de permeado con alta concentración de dióxido de carbono.

En el presente trabajo se analiza la influencia de las condiciones operativas y de diseño en la separación de una mezcla binaria constituida por CH_4 y CO_2 aplicando un modelo matemático de una única etapa de membrana, para analizar el comportamiento del mismo frente a diferentes escenarios de aplicación.

Metodología

Descripción del modelo

Se analizó el comportamiento de un modelo de una única membrana con flujos en contra corriente, desarrollado anteriormente en el centro de investigación por Arias et al. (2016).

En la Figura 1 se representa la membrana dónde F es el caudal de alimentación, R el caudal de retenido, P es el caudal de permeado, P_h es la presión alta, P_l es la presión baja, X la fracción molar, y j los puntos discretos.

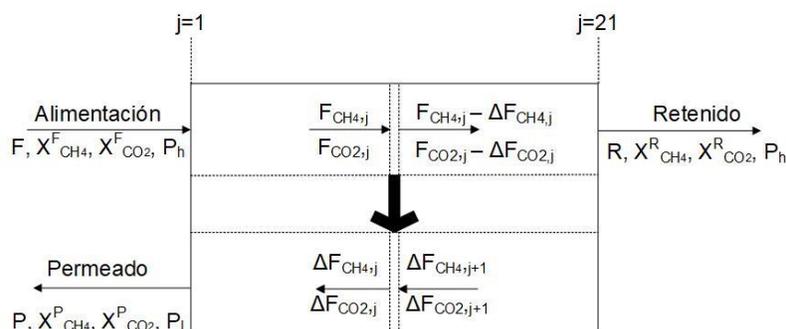


Figura 1. Diagrama de una membrana operando en contracorriente.

Hipótesis del modelo

A continuación, se enumeran las hipótesis de modelado.

- 1) Modelo de membrana en contra corriente de tipo fibra hueca, con distribución de flujo pistón.
- 2) Se asume una condición isotérmica, y un modelo de transporte solución-difusión representado por la Primera Ley de Fick, en el interior de la membrana.
- 3) El gas a tratar consiste en una mezcla binaria de CH₄ y CO₂ de comportamiento ideal.
- 4) La permeabilidad del componente no se ve afectada por la presión de operación, se considera que la permeancia y la selectividad son constantes, y corresponden a las características de una membrana de polisulfona (PSF) (Seong et al., 2020).
- 5) La corriente de permeado se encuentra a presión atmosférica (P₁), las corrientes de alimentación y retenido están a la misma presión, la cual es mayor a la atmosférica (P_h). La caída de presión a ambos lados de la membrana se considera despreciable.

Modelo matemático

A continuación, se listan las ecuaciones de balances de masa, las de recuperación y pureza del metano en el retenido, y la del stage-cut (θ). El stage-cut representa la fracción de alimentación que permea a través de la membrana.

$$F = P + R \quad (1)$$

$$F \times X_i^F = P \times X_i^P + R \times X_i^R \quad \forall i \quad (2)$$

$$F_{i,j} = F_{i,j+2} + PZA_i \times 2 \times \Delta A \times DF_{i,j+2} \quad \forall i, j = 1 \quad (3)$$

$$F_{i,j+1} = \frac{F_{i,j} + 3 \times F_{i,j+2} + PZA_i \times 2 \times \Delta A \times DF_{i,j+2}}{4} \quad \forall i, 1 < j < 19 \quad (4)$$

$$\text{Recuperación} = \frac{R \times X_{CH_4}^R}{F \times X_{CH_4}^F} \times 100\% \quad (5)$$

$$\text{Pureza} = X_{CH_4}^R \times 100\% \quad (6)$$

$$\theta = \frac{P}{F} \times 100\% \quad (7)$$

F es el caudal de alimentación, P es el caudal de permeado y R es el caudal de retenido expresados en kmol/h, X es la fracción molar, PZA es la permeancia en GPU, ΔA la diferencia de área en m², y DF es la fuerza impulsora calculada como la diferencia entre las presiones parciales altas y bajas en MPa. Por otra parte, i representa los componentes de la mezcla, y j los puntos discretos.

El modelo matemático posee 725 variables y 820 restricciones de igualdad y desigualdad, es de tipo no lineal (NLP); es implementado en el software GAMS (General Algebraic Modelling System) y resuelto utilizando CONOPT. El modelo aplica el método de discretización de diferencias finitas (BFDm), y se utiliza para el análisis del comportamiento de las variables que lo conforman, las tendencias y relaciones de compromiso entre las mismas.

Resultados y discusión

Comparación con datos experimentales reportados en la bibliografía

En la Tabla 1 se detallan los resultados del modelo para diferentes flujos, composiciones, presiones y áreas de membrana, y se comparan con los reportados en Koutsiantzi et al. (2022) y Lock et al. (2015). Se observan diferencias aceptables con los datos experimentales.

Tabla 1 Comparación con resultados experimentales.

F [kmol/h]	$X_{CH_4}^F$	A [m ²]	Ph [MPa]	Pur. [%]		Error [%]	Rec. [%]		Error [%]
				Ref.	Este trabajo		Ref.	Este trabajo	
0.0127	0.645	0.38	0.91	90.00 ⁽¹⁾	90.44	0.48	91.00 ⁽¹⁾	91.10	0.11
0.0046	0.599	1.40	0.20	94.22 ⁽²⁾	94.22	0.00	42.46 ⁽²⁾	42.46	0.00
0.0054	0.699	1.40	0.17	91.06 ⁽²⁾	91.00	0.07	48.93 ⁽²⁾	49.00	0.14
0.0057	0.549	1.40	0.25	99.82 ⁽²⁾	99.80	-0.02	5.36 ⁽²⁾	5.30	1.12

(1) Lock et al. (2015) - (2) Koutsiantzi (2022)

Caso de estudio

Se utiliza como base el caso de estudio detallado en la Tabla 2.

Tabla 2 Caso de estudio (Seong et al., 2020).

Alimentación [m ³ /h]	Fracción volumétrica de CH ₄ (%)	Presión Alta [MPa]	Presión Baja [MPa]	Área [m ²]	Permeanza [GPU]	Selectividad CO ₂ CH ₄
100	70	0.40528	0.10132	500	103.4	39.3

Se analizan a continuación los resultados obtenidos variando paraméricamente: la presión de la alimentación, el área de membrana, la composición de entrada, la permeanza de CH₄ y la selectividad de CO₂|CH₄, manteniendo el resto de las variables fijas.

Influencia de la presión de alimentación y del área de membrana en la recuperación de metano

En la Figura 2. (a) se pueden observar los resultados de variar la presión de 0.20264MPa hasta 0.60792MPa. El caudal de permeado aumenta, lo cual se aprecia en el aumento del stage-cut en un 39% y, por ende, disminuye el caudal de retenido. Es decir, a mayor presión, mayor cantidad de caudal es forzado a través de la membrana. También, se puede observar que la recuperación de metano en el retenido disminuye un 21%, y la pureza del mismo aumenta un 27%.

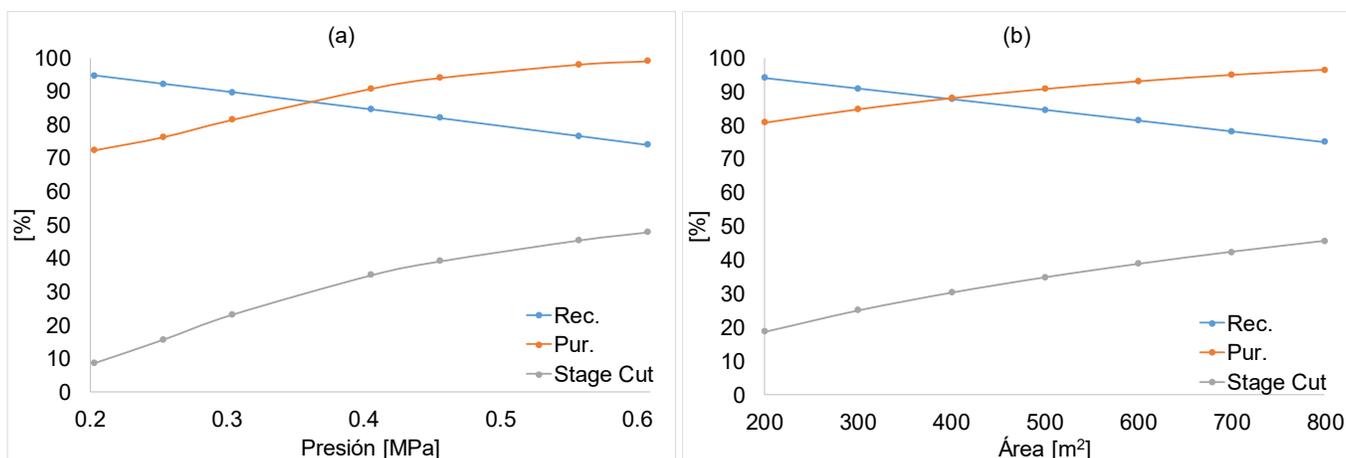


Figura 2. (a) Influencia de la variación de Presión, (b) Influencia de la variación de Área

En la Figura 2. (b) se presentan los resultados obtenidos al variar el área de membrana. En este caso, la presión se mantuvo en 0.40528MPa, y se varió el área de 200 m² a 800 m². Al aumentar la misma, el caudal de permeado también lo hace,

reflejándose en el incremento del stage-cut en un 27%, y disminuye así el caudal de retenido. Al igual que en el caso de la presión, la recuperación disminuye, pero esta vez en un 19%, y la pureza aumenta, en un 16%. El impacto de la variación del área sobre la recuperación de CH₄ es prácticamente el mismo que el obtenido al variar la presión, de aproximadamente un 20%, siendo 11.1% mayor el impacto de la presión (26.8%) sobre la pureza del CH₄ retenido, con respecto al área (15.6%).

Además, en ambas figuras, se puede observar un punto donde la recuperación de metano y la pureza en el retenido se igualan. Este ocurre a un stage-cut de aproximadamente 29.5%, dando un 87% de recuperación de metano y pureza en el retenido, en el caso de la variación de presión se da a 0.35828MPa (Figura 2. (a), 500m²), y en el de la variación del área se da a 387m² (Figura 2. (b), 0.40258MPa). Esto pone de evidencia la relación de compromiso existente entre área y presión, demostrando que para una misma performance en la separación a menor presión se requiere una mayor área y viceversa. Estos valores de stage-cut, retenido y pureza podrían utilizarse en futuros trabajos como punto de partida para realizar la optimización del proceso.

Influencia de la composición de alimentación la recuperación de metano

En la Figura 3. se analiza la performance de la membrana cuando se varía la composición de la alimentación para una permeanza de CO₂, selectividad de CO₂|CH₄ y área de membrana y dos presiones de operación diferentes. Se puede observar que, trabajando a una presión alta (0.40528 MPa) un aumento en la fracción molar de metano (de 30% a 90%) en la alimentación provoca una caída marcada (65%) del stage-cut, lo que se traduce en un menor caudal de permeado. Del mismo modo, se observa un incremento de un 22% en la recuperación de metano, mientras que la pureza se mantiene prácticamente constante (variación del 7%). Cuando se trabaja a una presión menor (0.20264 MPa), la caída en el stage-cut resulta algo menor (44%), no se observan grandes variaciones en la recuperación (5%) y se evidencia un aumento del 42% en la pureza. Al trabajar a altas concentraciones, la fuerza impulsora crece en gran medida favoreciendo la obtención de altas purezas y recuperaciones con una misma membrana. Si se trabaja con el doble de presión, se logran obtener valores de pureza mucho mayores desde bajas concentraciones.

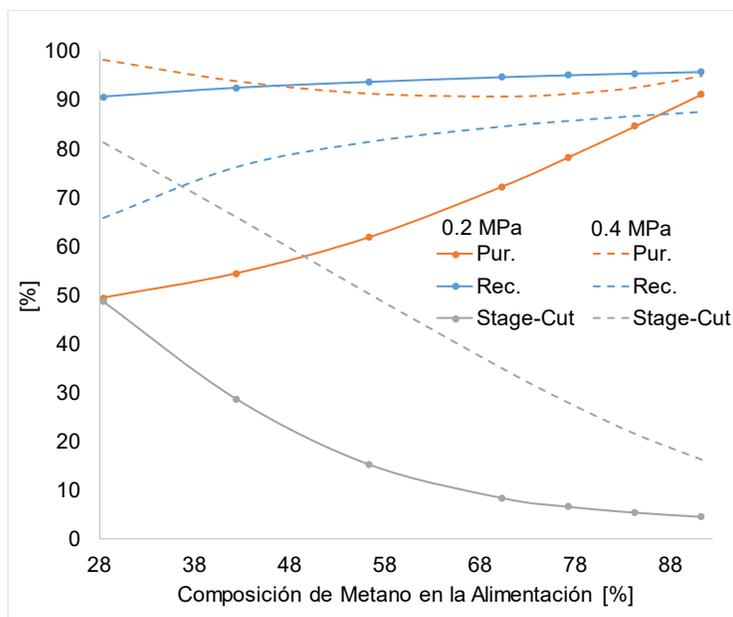


Figura 3. Influencia de la Composición de Metano en la Alimentación en las variables de Recuperación, Pureza y stage-cut. P=0.20264 MPa y P=0.40528 MPa.

Influencia de permeanza y selectividad en la recuperación de metano

Otros factores que influyen en la performance de la separación son la permeancia y la selectividad de los componentes. En este caso se varía paramétricamente la permeancia del CO₂ y la selectividad del CO₂|CH₄. En la Figura 4, se observa que a mayor selectividad de CO₂|CH₄ se produce una disminución del stage-cut, ya que se traduce en una mayor resistencia de la membrana al flujo de CO₂ a través de ella, disminuyendo así la cantidad de permeado. De este modo, se aprecia una mayor recuperación, y consecuentemente menor pureza de CH₄. Por el contrario, a mayor permeancia de CO₂ y selectividad de CO₂|CH₄, disminuye el caudal de retenido, y aumenta el caudal de permeado, lo que se refleja en el aumento del stage-cut. Además, la recuperación de metano disminuye y su pureza aumenta.

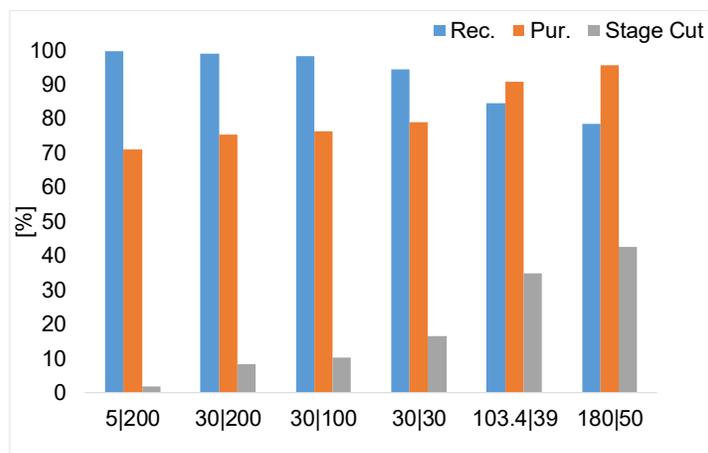


Figura 4. Influencia de la permeancia y selectividad en las variables de Recuperación, Pureza y stage-cut.

Conclusiones

El modelo matemático de membrana implementado permite observar las tendencias de cada variable, para distintas condiciones de operación. Se puede destacar de los resultados obtenidos que, la variación de presión genera un mayor impacto que variaciones del área y de la composición de la alimentación en la pureza del retenido. De los casos analizados se observa una mayor pureza y stage-cut cuanto mayor sea la permeancia, y sucede lo opuesto para la recuperación.

En un futuro, se buscará ampliar el modelo a procesos de separación multicomponentes, relajando algunas de las hipótesis adoptadas en búsqueda de una representación más cercana a los gases reales.

Referencias bibliográficas

Arias, A. M., Mussati, M. C., Mores, P. L., Scenna, N. J., Caballero, J. A., & Mussati, S. F. (2016). Optimization of multi-stage membrane systems for CO₂ capture from flue gas. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 53, 371-390.

Koutsiantzi, C., Mitrakas, M., Zouboulis, A., Kellartzis, I., Stavropoulos, G., & Kikkinides, E. S. (2022). Evaluation of polymeric membranes' performance during laboratory-scale experiments, regarding the CO₂ separation from CH₄. *Chemosphere*, 299, 134224.

Lock, S. S. M., Lau, K. K., Ahmad, F., & Shariff, A. M. (2015). Modeling, simulation and economic analysis of CO₂ capture from natural gas using cocurrent, countercurrent and radial crossflow hollow fiber membrane. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 36, 114-134.

Seong, M. S., Kong, C. I., Park, B. R., Lee, Y., Na, B. K., & Kim, J. H. (2020). Optimization of pilot-scale 3-stage membrane process using asymmetric polysulfone hollow fiber membranes for production of high-purity CH₄ and CO₂ from crude biogas. *Chemical Engineering Journal*, 384, 123342.

Zito, P. F., Brunetti, A., & Barbieri, G. (2022). Multi-step membrane process for biogas upgrading. *Journal of Membrane Science*, 652, 120454.