

# Análisis de la tecnología de membranas para la purificación de biogás.

## Analysis of membrane technology for biogas upgrading.

Presentación: 26/10/2023

### María Julia Mendez

Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Rosario.  
[mariajuliamendezf@gmail.com](mailto:mariajuliamendezf@gmail.com)

### Resumen

En este trabajo se realiza una revisión bibliográfica sobre la utilización de membranas para la purificación de biogás. Se analizan diferentes materiales, módulos y configuraciones de flujo, así como modelos matemáticos y configuraciones de tratamiento desde el punto de vista de la ingeniería de procesos y sistemas. Se presenta el modelo de solución de difusión que describe el transporte en membranas poliméricas y se plantea la necesidad de desarrollar un modelo matemático riguroso que contemple diversas variables y permita optimizar el proceso de mejora de biogás a escala industrial.

**Palabras clave:** purificación de biogás, membranas, modelos matemáticos rigurosos

### Abstract

In this work, a literature review is conducted on the use of membranes for biogas purification. Different materials, modules, and flow configurations are analyzed, as well as mathematical models and treatment configurations from the perspective of process and systems engineering. The diffusion solution model describing transport in polymeric membranes is presented, and the need for a rigorous mathematical model that considers various variables and allows for optimization of the biogas improvement process at industrial scale is discussed.

**Keywords:** biogas upgrading, membranes, rigorous mathematical models

### Introducción

La problemática del cambio climático es un proceso que se ha descrito ampliamente en la bibliografía. Si bien, el planeta ha atravesado diversos cambios a lo largo de los años, los que han dado lugar al desarrollo de la vida y de los ecosistemas tal como se conocen en la actualidad, el cambio climático se ha acelerado en el último tiempo debido fundamentalmente a actividades antropogénicas.

El calentamiento global es una de las consecuencias de esta acelerada modificación. Dentro de los varios factores que influyen en éste, la principal causa está asociada a la elevada concentración en la atmósfera de los denominados, gases de efecto invernadero, siendo el CH<sub>4</sub> uno de los contribuyentes más importantes.

Entre las múltiples acciones destinadas a mitigar el calentamiento global, se encuentra la generación de energía a partir de fuentes sostenibles. El aprovechamiento energético de diversas fuentes de energía es un aspecto de alta relevancia para abordar los desafíos tanto ambientales como energéticos a futuro.

El biogás es un combustible generado por reacciones de biodegradación de materia orgánica en un medio anaerobio. Su composición varía según la fuente de la cual proviene, pero en líneas generales está formado por metano (50-70% vol), dióxido de carbono (25-50% vol) y trazas de otros gases (oxígeno, nitrógeno, agua, sulfuro de hidrógeno, entre otros), por lo que debe purificarse para maximizar el rendimiento energético (Spitzer et al., 2019: 43; Werkneh, 2022: 1-2; Zito et al., 2022: 1)

Se llama mejora de biogás (biogás upgrading) o purificación del biogás al proceso de remoción de impurezas de la mezcla, obteniendo un producto concentrado en metano. Si se alcanzan los niveles de pureza requeridos para cumplir los estándares de gas natural (mayor al 95%) se lo denomina biometano (Spitzer et al., 2019: 44). Se emplean diversas técnicas para la separación y purificación de gases, que incluyen la absorción, la adsorción, la destilación, la separación criogénica y la separación mediante membranas. En particular, el uso de membranas es uno de los objetos de investigación en el campo de la ingeniería y presenta ciertas ventajas respecto a las otras tales como: facilidad de operación, bajo costo operativo y de mantenimiento, baja huella de carbono, requerimiento reducido de espacio, entre otros aspectos favorables (Werkneh, 2022: 5). A pesar de la amplia gama de materiales de membranas disponibles, su utilización en la purificación de biogás a nivel industrial es un área de interés, no solo debido a desafíos como la baja eficiencia, la plastificación, el envejecimiento, entre otros, sino también en lo que respecta a la ingeniería de procesos y sistemas (PSE). Uno de los enfoques del PSE se basa en la representación del proceso utilizando modelos matemáticos para la optimización de las variables de operación y diseño del proceso para encontrar la configuración óptima que permita alcanzar la separación deseada de forma eficiente y al menor costo. La eficacia de esta separación depende tanto de las propiedades inherentes al material de la membrana como de las condiciones operativas, de diseño y la configuración del proceso.

En el presente trabajo se realiza un análisis de la bibliografía actual respecto de los avances en el uso de tecnología de membrana para la separación de gases, en particular para la mejora de biogás y su modelado. Se plantea finalmente la necesidad de desarrollar un modelo matemático riguroso para describir el fenómeno que considere diversas variables que desvían el comportamiento del ideal.

## Metodología

Se puede definir a una membrana como una barrera semipermeable que permite el paso selectivo de determinados componentes, limitando o restringiendo el paso de otros. La separación de los gases se fundamenta en que los distintos constituyentes de la mezcla gaseosa tienen diferentes velocidades de transporte a través de la misma, las cuales están relacionadas con el tamaño molecular, las propiedades del material de membrana y su configuración interna, condiciones de operación, etc. En general, se definen dos parámetros para caracterizar una membrana: permeabilidad y selectividad. Las características ideales de una membrana involucrarían una alta selectividad para las especies a separar y alta permeabilidad al componente penetrante. Sin embargo, en la práctica se observa una relación inversa entre ambos parámetros.

## *Materiales de membrana*

Para que el proceso de separación sea efectivo, el material debe reunir ciertas especificaciones tales como elevada selectividad para el compuesto deseado, operatividad y estabilidad en presencia de agua, a elevadas presiones y temperaturas, facilidad de procesamiento a gran escala (Roositalab et al., 2023). Se han estudiado diversos materiales que pueden clasificarse según su naturaleza química en membranas inorgánicas, poliméricas y de matriz mixta.

Las membranas inorgánicas están principalmente compuestas por óxidos metálicos, cerámicas, zeolitas, tamices moleculares de carbono. Las principales características que presentan son su capacidad de resistir elevados gradientes de presión, alta estabilidad térmica y química así como elevados valores de permeabilidad. No obstante su uso a gran escala se encuentra restringido principalmente debido a los elevados costos de producción y moderada resistencia mecánica (Demir et al., 2022: 2; Roositalab et al., 2023: 25). Las membranas poliméricas, pueden estar fabricadas a partir de una gran variedad de polímeros, tales como polietileno, poliamida, poliimida, polisulfona, acetato de celulosa, poliéster, etc. Este tipo de membranas presentan bajo costo de producción, facilidad para la manufactura y escalado, buena resistencia mecánica y elevada permeabilidad selectiva, por lo que se usan extensivamente (Koutsiantzi et al., 2022: 2; Roositalab et al., 2023: 25). Sin embargo, uno de los principales inconvenientes que debe ser considerado es el efecto de la plastificación, debido a la presencia de altas concentraciones de CO<sub>2</sub> que ocasiona un aumento en el volumen libre de las cadenas poliméricas produciendo un aumento en la permeabilidad y por ende

una reducción en la selectividad (Roositalab et al., 2023: 12). Las membranas de matriz mixta están formadas por una estructura orgánica continua (polímeros) combinada con compuestos inorgánicos dispersos en ella. Este diseño busca combinar la permeabilidad que presentan las membranas poliméricas junto con la selectividad de las inorgánicas, sin embargo, están en una etapa de desarrollo incipiente. En la mayoría de los trabajos analizados, diversos investigadores han utilizado membranas poliméricas para la mejora de biogás tanto a escala laboratorio como industrial (Koutsiantzi et al., 2022; Samei & Raisi, 2022; Spitzer et al., 2019; Zito et al., 2022).

### **Módulos de membrana y configuraciones de flujo.**

La unidad modular de membrana es una estructura diseñada específicamente para albergar y proporcionar soporte a las membranas en un sistema de separación, agrupándolas de manera compacta para maximizar la superficie de contacto. En la bibliografía general se presentan diversos diseños de módulos, dentro de los que se encuentran los de placa y marco, carcasa y tubo y enrollados en espiral, ofreciendo en cada caso distintas condiciones de flujo: contracorriente, co-corriente y flujo cruzado (Figura 1).

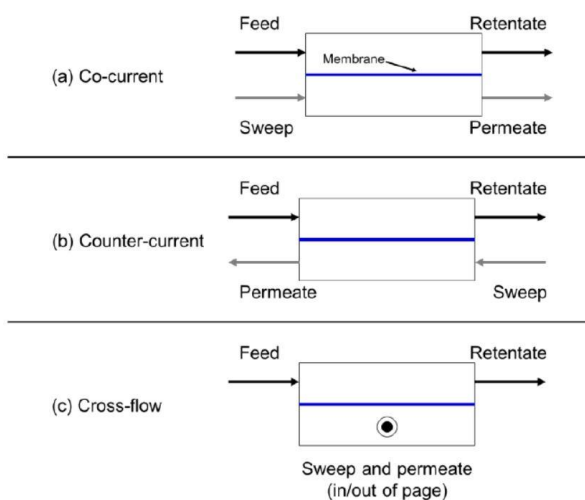


Figura 1- Configuraciones de flujo reportadas en Da Conceicao et al., 2023: 7.

La selección de un tipo de módulo está influenciada por múltiples factores relacionados con la aplicación y los requisitos del proceso. Debido a la relación entre el área de la membrana y el volumen del módulo, los dos últimos modelos son los más comúnmente empleados en la separación de gases, en particular para la mejora de biogás. Presentan frente a los módulos de placa y marco, mayor facilidad de manufactura y manejo, mayor superficie por unidad de volumen y facilidad de configuración de flujo en contracorriente lo que maximiza la productividad (Da Conceicao et al., 2023: 8; Roositalab et al., 2023: 10).

### **Mecanismos de transporte - Modelo solución difusión**

Existen diferentes mecanismos de transporte que pueden representar la separación de gases utilizando membranas, cobrará mayor relevancia uno u otro según las propiedades de la membrana, las características de los gases involucrados y las condiciones operativas (difusión de Knudsen, convección, adsorción y difusión, etc.).

Uno de los más utilizados para describir el transporte en membranas poliméricas es el de solución-difusión (Samei & Raisi, 2022; Spitzer et al., 2019). El gradiente de presión parcial es la fuerza impulsora que produce el movimiento de los gases a través de la membrana. Matemáticamente se expresa mediante la ecuación 1.

$$J_i = \frac{Q_i}{\delta} \cdot (p_{i(0)} - p_{i(\delta)}) \quad [1]$$

Donde  $J_i$  es el flujo de la especie  $i$  a través de la membrana ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ );  $Q_i$  es la permeabilidad de la especie  $i$  en la membrana ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$ );  $\delta$  es el espesor efectivo de la membrana ( $\text{m}$ );  $p_{i(0)}$  es la presión parcial de la especie  $i$  en la corriente de alimentación ( $\text{Pa}$ ) y  $p_{i(\delta)}$  es la presión parcial de la especie  $i$  en la corriente de permeado ( $\text{Pa}$ ).

La relación existente entre las diferencias de permeabilidad de dos componentes  $i$  y  $j$  se define como selectividad:

$$\alpha_{i,j} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad [2]$$

Este parámetro indica la capacidad de una membrana de realizar una separación entre gases.

La permeabilidad y la selectividad dependen tanto del material de membrana como de las condiciones de operación. A pesar de esto, en los modelos matemáticos publicados generalmente se consideran constantes para un tipo de membrana dada, sin contemplar la dependencia de su valor con la temperatura, la composición, la presión y el comportamiento real del gas (Arias et al., 2023; Samei & Raisi, 2022; Zito et al., 2022).

### ***Modelado matemático del proceso de mejora de biogás***

La ingeniería de procesos y sistemas (PSE) es una rama de la ingeniería que se centra en el diseño, análisis, operación y optimización de procesos industriales. Los ingenieros de procesos y sistemas utilizan principios de ingeniería, ciencia y matemáticas para diseñar y optimizar sistemas que convierten los materiales y la energía en productos y servicios.

Particularmente, el proceso de mejora de biogás puede ser realizado en una o varias etapas y con la utilización o no de corrientes de reciclaje que permiten mayores recuperaciones de metano. Como se mencionó anteriormente, la eficiencia dependerá no solamente de las características propias de la membrana sino también de la configuración del proceso y las variables operativas y de diseño.

En la bibliografía consultada se identificaron diversos niveles de complejidad en los modelos matemáticos que describen cada módulo de membrana. Los modelos simplificados se fundamentan en condiciones ideales, mientras que los modelos más complejos tienen en cuenta las desviaciones de dicho comportamiento. Estas desviaciones abarcan aspectos como el comportamiento real de los gases, las fluctuaciones en la presión, las variaciones de temperatura, los efectos de la polarización por concentración, la sorción competitiva y el proceso de plastificación (Da Conceicao et al., 2023: 10-11).

Desde el punto de vista del modelado, además de las ecuaciones que describen el transporte a través de la membrana, se deben incluir las correspondientes a balances de masa global y por componentes según la configuración de flujo elegida. Por otra parte, es sabido que para alcanzar elevadas purezas y recuperaciones es necesario conectar al menos dos módulos de membranas y corrientes de reciclaje en conjunto con compresores y/o bombas de vacío e intercambiadores de calor (Arias et al., 2023: 1-2; Samei & Raisi, 2022: 8). Por ejemplo, en las Figuras 2 y 3 se muestran distintas configuraciones propuestas en la bibliografía (Samei & Raisi, 2022; Zito et al., 2022). En la Figura 2, se representan dos membranas conectadas en serie con recirculación a la primera membrana. En la Fig. 2a el retenido de la primera membrana (R1) alimenta a la segunda y se recircula el permeado (P2) mientras que en la Fig. 2b el permeado de la primera membrana (P1) alimenta a la segunda y se recircula el retenido (Reciclo). En la Figura 3, la conexión es en paralelo, lo cual, entre otros beneficios, permite el tratamiento de flujos más elevados. En este caso una fracción de la alimentación (F1) ingresa a la primera membrana mientras que el resto (F2) se mezcla con la corriente de permeado (P1) para alimentar la segunda etapa. En ambos casos, es necesario emplear compresores para proporcionar la presión necesaria de operación a la alimentación.

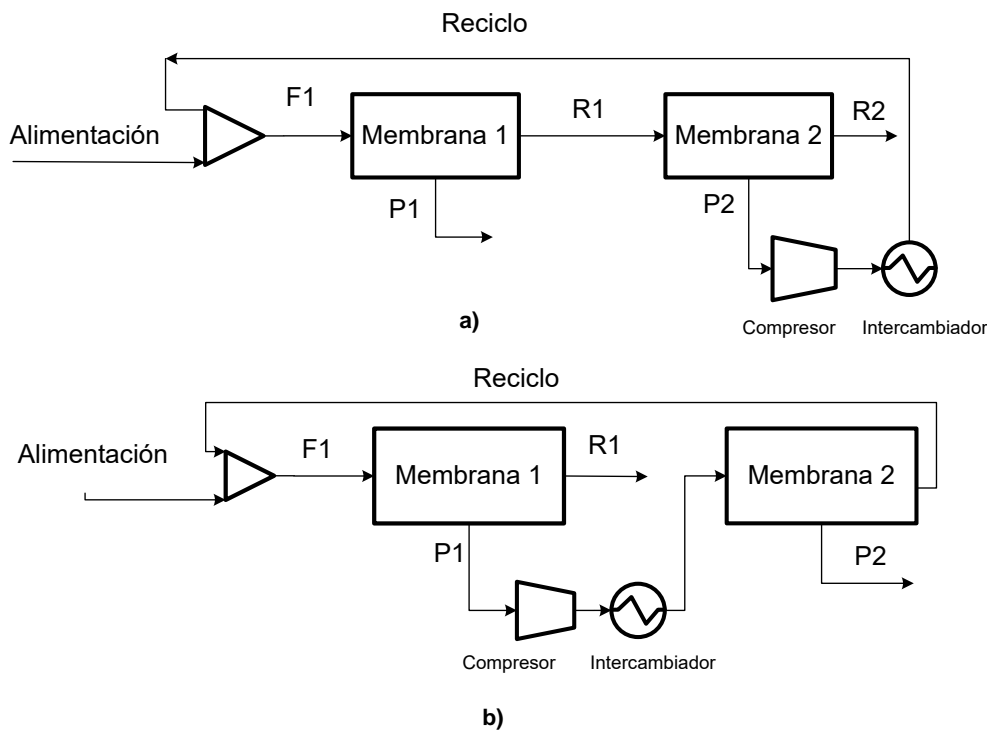


Figura 2 – Configuración de dos membranas en serie con reciclo

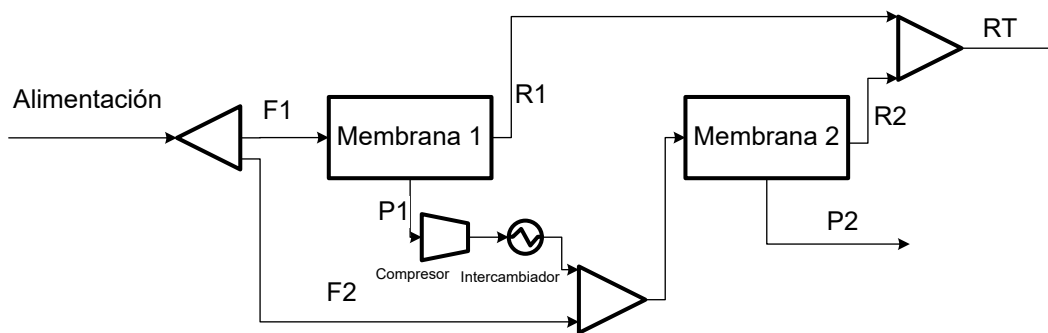


Figura 3 – Configuración de dos membranas en paralelo

Un aumento en la cantidad de pasos mejora el rendimiento de la separación y reduce el área total de membrana necesaria (Zito et al., 2022). Por otro lado, la tasa de recuperación de metano y su pureza, se ven fuertemente influenciados por la presión aplicada en el proceso y la composición de la alimentación (Koutsiantzi et al., 2022). Mayores valores de permeabilidad reducen el área de membrana mientras que selectividades más altas permiten mejores tasas de recuperación de metano (Koutsiantzi et al., 2022; Spitzer et al., 2019).

### Resultados que se esperan alcanzar

Según lo analizado, diferentes aspectos deben ser estudiados para utilizar la separación con membranas para la purificación del biogás a escala industrial. La selección del número de etapas en el proceso y la presión de operación ejercen un impacto significativo tanto en la recuperación de metano en la corriente de retenido como en la concentración de dióxido de carbono en la corriente de permeado. El equilibrio entre permeabilidad y selectividad determina la superficie de membrana requerida y la cantidad de producto obtenido. Estos factores deben ser evaluados en conjunto con los aspectos económicos y energéticos que conllevan. Se espera desarrollar, en base a modelos existentes en el grupo de investigación, un modelo matemático riguroso que incorpore las desviaciones de la idealidad antes mencionadas para su posterior aplicación al proceso de mejora de biogás explorando diferentes configuraciones y condiciones de operación a escala industrial para la optimización del proceso. A partir

de los trabajos analizados, se optará por utilizar membranas poliméricas para la purificación de biogás ya que son las más utilizadas para este proceso debido a sus ventajas, como su disponibilidad comercial (bajo costo y escalabilidad), su resistencia a condiciones operativas variables y su permeabilidad selectiva. El módulo operará en flujo contracorriente para maximizar la fuerza impulsora del proceso y aumentar así el producto obtenido por unidad de área de membrana. Como mecanismo representativo del transporte se tomará el de solución difusión.

## Conclusiones

Para abordar la purificación del biogás desde la perspectiva de PSE, se requiere en primera instancia desarrollar un modelo detallado del proceso de transporte, que considere la no idealidad de la mezcla, los efectos de plastificación y envejecimiento, así como la influencia de distintas variables en los coeficientes de transporte. Además, es necesario contemplar diferentes alternativas de configuración del proceso que optimicen tanto la eficiencia global como la recuperación al menor costo posible.

## Referencias bibliográficas

Arias, A. M., Scenna, N. J., & Mores, P. L. (2023). Membrane superstructure optimization for carbon capture from cement plants. Water content influence on optimal solution. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 129, 103964. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2023.103964>

Da Conceicao, M., Nemetz, L., Rivero, J., Hornbostel, K., & Lipscomb, G. (2023). Gas Separation Membrane Module Modeling: A Comprehensive Review. *Membranes*, 13(7), 639. <https://doi.org/10.3390/membranes13070639>

Demir, H., Aksu, G. O., Gulbalkan, H. C., & Keskin, S. (2022). MOF Membranes for CO<sub>2</sub> Capture: Past, Present and Future. *Carbon Capture Science & Technology*, 2, 100026. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100026>

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 CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub>. *Chemosphere*, 299, 134224. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134224>

Roozitalab, A., Hamidavi, F., & Kargari, A. (2023). A review of membrane material for biogas and natural gas upgrading. *Gas Science and Engineering*, 114, 204969. <https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2023.204969>

Samei, M., & Raisi, A. (2022). Multi-stage gas separation process for separation of carbon dioxide from methane: Modeling, simulation, and economic analysis. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 170, 108676. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108676>

Spitzer, S., Miltner, M., & Harasek, M. (2019). Investigation on the influence of membrane selectivity on the performance of mobile biogas upgrading plants by process simulation. *Journal of Cleaner Production*, 231, 43-53. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.105>

Werkneh, A. A. (2022). Biogas impurities: Environmental and health implications, removal technologies and future perspectives. *Heliyon*, 8(10), e10929. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10929>

Zito, P. F., Brunetti, A., & Barbieri, G. (2022). Multi-step membrane process for biogas upgrading. *Journal of Membrane Science*, 652, 120454. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120454>