



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SISTEMA FOTOBIOtecnológico A LA INTEMPERIE PARA LA  
OBTENCIÓN DE BIOMETANO CON BAJO CONTENIDO DE O<sub>2</sub>**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**TANIA TABACO ANGOA**



**Ciudad de México**

**AÑO 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** ALFONSO DURÁN MORENO  
**VOCAL:** LETICIA VALLE ARIZMENDI  
**SECRETARIO:** ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ  
**1er. SUPLENTE:** OSCAR HERNÁNDEZ MELENDEZ  
**2° SUPLENTE:** SIMÓN LÓPEZ RAMÍREZ

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

EL TRABAJO EXPERIMENTAL FUE REALIZADO EN EL LABORATORIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL DEL INSTITUTO DE INGENIERÍA DE LA UNAM QUE CUENTA CON CERTIFICADO DE CONFORMIDAD OTORGADO POR EL ORGANISMO ACREDITADO CERTIFICACIÓN MEXICANA, S.C., POR HABER IMPLEMENTADO Y MANTENER UN SISTEMA DE GESTIÓN DE LA CALIDAD DE CONFORMIDAD CON LOS REQUISITOS DE LA NORMA INTERNACIONAL ISO 9001:2015 No. DE CERTIFICADO CMX C SGC 155 2017, VÁLIDO EN EL PERÍODO DEL 09 DE NOVIEMBRE DE 2017 AL 09 DE NOVIEMBRE DE 2020.

### **ASESOR DEL TEMA:**

Dr. Armando González Sánchez

\_\_\_\_\_

### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

Dra. Mariana Franco Morgado

\_\_\_\_\_

### **SUSTENTANTE:**

Tania Tabaco Angoa

\_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

Al proyecto CEMIEBIO 247006 del fondo SENER-CONACyT.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, el apoyo económico brindado a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) a través del proyecto IT100317.

.....	1
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>6</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>9</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>10</b>
1.1 Problemática ambiental.....	10
1.2. Biogás.....	12
1.3 Composición del biogás.....	12
1.4 Usos y aplicaciones.....	13
1.5 Normatividad .....	14
1.6 Compuestos del biogás, sus efectos sobre la salud y al medio ambiente.....	16
1.7 Biometano .....	17
<b>2. Marco teórico</b> .....	<b>19</b>
2.1 Absorción de H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> .....	19
2.2 Desorción de O <sub>2</sub> .....	22
2.3 Fundamento teórico de una columna empacada .....	23
2.3.1 Empaques.....	23
2.3.2 Teoría de la transferencia de masa en una columna empacada .....	24
2.3.3 Variables que afectan la remoción o “stripping” de un componente .....	25
2.4 Tratamiento del biogás .....	28
2.5 Tecnologías fisicoquímicas y biológicas para el enriquecimiento y desulfuración del biogás .....	28
2.5.1 Fisicoquímicas .....	28
2.5.2 Biológicas.....	31
2.6 <i>Sistemas fotobiotecnológicos para la remoción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S del biogás (obtención de biometano)</i> .....	33
2.7 Contaminación del biometano por oxígeno .....	34
<b>3. Planteamiento del Problema</b> .....	<b>35</b>

<b>4. Hipótesis .....</b>	<b>35</b>
<b>5. Objetivo General.....</b>	<b>35</b>
<b>6. Objetivos Particulares.....</b>	<b>35</b>
<b>7. Materiales y métodos .....</b>	<b>36</b>
7.1 Microorganismos de estudio .....	36
7.1.1 Microalgas.....	36
7.1.2 Bacterias.....	36
7.2 Sistemas experimentales .....	36
7.2.1 Fotobiorreactor abierto.....	36
7.2.2 Sistema integral HRAP y columna de absorción de gases (HRAP-ABC)	37
7.2.3 Columna empacada (CC).....	39
7.3 Condiciones de operación .....	41
7.3.1 Flujo de líquido.....	41
7.3.2 Flujo de gas y concentración de entrada a la columna ABC.....	42
7.4 Cálculo de las concentraciones de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , y O <sub>2</sub> a la salida de la columna ABC .....	42
7.5 Metodologías analíticas e instrumentales.....	46
7.5.1 Fase líquida .....	46
7.5.2. Fase gaseosa .....	47
<b>8. Resultados .....</b>	<b>48</b>
8.1 Seguimiento del crecimiento de biomasa en un sistema HRAP-ABC.....	48
8.2 Efecto de la adición de la columna empacada al sistema HRAP-ABC a una relación L/G de 5 .....	49
8.3 Relación L/G óptima para la obtención de biometano libre de O <sub>2</sub> con la adición de una columna empacada .....	51
<b>9. Conclusiones.....</b>	<b>58</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>59</b>

## Nomenclatura

GEI	Gases de Efecto Invernadero
FAO	Food and Agriculture Organization of the UN
CH <sub>4</sub>	Metano
O <sub>2</sub>	Oxígeno
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de hidrógeno
NH <sub>3</sub>	Amoniaco
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
VOC	Compuestos orgánicos volátiles
IPCC	Intergovernment Panel on Climate Change
GWP	Global Warming Potential
$J_A$	Flux difusivo de la especie A
$-D$	Coeficiente de difusión masa $\left(\frac{\text{longitud}^2}{t}\right)$
$C_A$	Concentración molar de la especie A
$z$	Distancia en coordenadas rectangulares
$C_g$	Concentración en la fase gas
$C_l$	Concentración de saturación en el líquido
$He$	Constante de la ley de Henry, adimensional
$K_La$	Coeficiente global de transferencia de masa volumétrico ( $\text{días}^{-1}$ )
OTR	Rapidez de transferencia de oxígeno $\left(\frac{\text{mgO}_2}{L \text{ días}}\right)$

TCO	Tasa de consumo de oxígeno
OD	Oxígeno disuelto en la fase líquida $\left(\frac{mg}{L}\right)$
$He_{O_2}$	Constante de Henry del oxígeno
L/G	Líquido de recirculación/Gas entrada
CAM	Consorcio alcalófilo microalgal
BAS	Bacterias alcalófilas sulfuro-oxidantes
HRAP	High Rate Algae Pond
ABC	Columna de absorción
CC	Columna empacada
E1	Estado 1
E2	Estado 2
$C_{E1}^{N_2}$	Concentración de N <sub>2</sub> en el E1 (%v/v)
$C_{E2}^{N_2}$	Concentración de N <sub>2</sub> en el E2 (%v/v)
$C_{aire}^{N_2}$	Concentración de N <sub>2</sub> en el aire (%v/v)
$V_{E1}$	Volumen E1
$V_{E2}$	Volumen E2
$V_{aire}$	Volumen aire
$t$	Tiempo
$C_{E1}^{CO_2}$	Concentración de CO <sub>2</sub> en E1 (%v/v)
$C_{E2}^{CO_2}$	Concentración de CO <sub>2</sub> en E2 (%v/v)



$C_{E1}^{CH_4}$	Concentración de CH <sub>4</sub> en E1 (%v/v)
$C_{E2}^{CH_4}$	Concentración de CH <sub>4</sub> en E2 (%v/v)
%ER	Porcentaje eficiencia de remoción
%ER <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Porcentaje eficiencia de remoción de CO <sub>2</sub>

## Resumen

La investigación desarrollada en esta tesis propone la implementación de una columna empacada (CC) en un sistema fotobiotecnológico a la intemperie para la limpieza y enriquecimiento continuo de biogás. Una desventaja del uso del sistema biotecnológico es la producción masiva de oxígeno molecular, el cual puede contaminar el biogás cuando éste es tratado. La columna empacada mostró exitosamente disminuir el contenido de oxígeno en el biogás enriquecido o "biometano". El sistema principal está conformado por una columna de absorción ABC y un fotobiorreactor de lagunaje HRAP.

Esta tesis en una primera etapa reporta la experimentación del sistema fotobiotecnológico principal sin columna empacada y con columna empacada, a una relación L/G de 5 (referida a la columna ABC). El contenido de oxígeno en el biometano durante el periodo diurno de los días fue de 3.31%v/v sin el uso de la columna empacada mientras que con columna CC fue de 1.76%v/v. La columna CC fue capaz de promover la desorción de oxígeno, disminuyendo la concentración de oxígeno disuelto en el medio acuoso, éste último fue usado como absorbente selectivo de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S durante el tratamiento del biogás en la columna ABC. Las bajas concentraciones de oxígeno disuelto promovieron un bajo contenido de oxígeno molecular en el biometano. Sin embargo, la concentración de oxígeno molecular en el biometano fue mayor al establecido por la NOM-001-SECRE-2010 (0.2% v/v) que norma las concentraciones aceptadas para que el biometano sea un sustituto del gas natural. La segunda parte de esta tesis consistió en variar la relación líquido/gas (L/G) en un rango de 9 a 3. Los resultados obtenidos no permitieron establecer una L/G óptima. La última parte consistió en la implementación de la columna CC al sistema fotobiotecnológico principal con valores de L/G de 1 y 0.5. A una L/G de 1 y usando la columna CC resultó la mejor condición de operación del sistema fotobiotecnológico, obteniendo concentraciones de oxígeno molecular en el biometano de 0.03%v/v, eficiencias de remoción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S de 86.92±0.25 y 100% respectivamente, manteniendo un pH alrededor de 9 que favoreció el crecimiento de microorganismos alcalófilos especializados.

## **1. Introducción**

### **1.1 Problemática ambiental**

En los últimos 50 años el desarrollo industrial ha generado en los seres humanos una fuerte dependencia por el consumo de combustibles fósiles principalmente carbón, gas natural y petróleo que sirven como fuente de energía (García and Masera, 2016); sin embargo la quema de éstos combustibles junto con la destrucción de bosques, los cambios de uso de suelo y la generación de residuos aumenta las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero (GEI). Los GEI son gases que al quedar atrapados en la atmósfera retienen la radiación infrarroja emitida por el Sol aumentando la temperatura de todas las regiones de la Tierra generando destrucción de ecosistemas y efectos nocivos a la salud humana (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2016). Algunos de los principales GEI son, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) producido en mayor cantidad por la actividad humana, metano ( $\text{CH}_4$ ) liberado de la materia orgánica en descomposición o actividades ganaderas, óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) gas con mayor potencial que el  $\text{CO}_2$ , pero liberado en menor cantidad y los fluorados que se encuentran en refrigerantes y lubricantes (HFC, PSF y  $\text{SF}_6$ ). Estos gases son señalados como los principales causantes del cambio climático y sus efectos más notables se pueden observar en los océanos que están siendo gravemente afectados, debido al incremento acelerado de acidificación y elevadas temperaturas lo que ha provocado disminución en su capacidad de absorber las emisiones de  $\text{CO}_2$  (Diaz-Chavez et al., 2015)

Las fuertes tormentas, sequías, inundaciones, el aumento en la temperatura a nivel mundial, la deforestación y degradación del suelo ocasionados por el cambio climático, siendo este último fomentado por la alta demanda de energía, ha impulsado el uso de energías renovables como la geotérmica y eólica, sin embargo existe otra alternativa de energía renovable: la bioenergía, la cual se define según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) como aquella energía que se deriva de los biocombustibles los cuales son producidos directa o indirectamente de la biomasa (Diaz-Chavez et al., 2015). La biomasa proviene de residuos agrícolas y forestales, residuos animales y residuos orgánicos urbanos. Existen diferentes tratamientos de la biomasa residual, por

ejemplo, el tratamiento anaerobio de biomasa residual puede generar biogás, que es un biocombustible gaseoso.

Las ventajas principales de la bioenergía van desde su versatilidad al brindar calor, electricidad en forma de combustibles sólidos, gaseosos y líquidos, así como su capacidad de ser almacenable y escalable (García and Masera, 2016). Los impactos del aprovechamiento de la bioenergía al medio ambiente son positivos ya que mitiga emisiones de GEI, evita emisiones de CH<sub>4</sub> generados por la degradación de materia orgánica al convertirlo en energía, mejorando la calidad del medio ambiente. Por otra parte, la bioenergía permite un desarrollo social y económico abriendo una brecha importante hacia la transición energética mundial a energías limpias en sectores energético, industrial, agrícola, transporte, por mencionar los principales (Diaz-Chavez et al., 2015).

El aprovechamiento de la bioenergía se puede clasificar de acuerdo a su estado de agregación (García and Masera, 2016), al grado de procesamiento y la tecnología empleada para su aplicación final en:

- Biocombustibles sólidos: se utilizan para la producción de calor y electricidad, son quemados de forma directa o previa gasificación o pirólisis se mantienen en estado sólido hasta su uso final; algunos ejemplos son leña, carbón vegetal, residuos agrícolas y forestales. Presentan elevados porcentajes de humedad y baja densidad energética
- Biocombustibles líquidos: son obtenidos de cultivos como caña de azúcar y oleaginosas, aceite vegetal previamente usado y grasas animales; entran en esta categoría el bioetanol, biodiesel y bioturbosina destinados principalmente al sector transporte.
- Biocombustibles gaseosos: biogás y biometano. Obtenidos principalmente de residuos municipales y estiércol, generan calor en calderas y electricidad mediante motores de combustión interna. También se puede usar en ciclo combinado.

Por otra parte, las plantas o microorganismos con capacidad fotosintética utilizadas para la obtención de bioenergía, se han convertido en pieza esencial ya que no sólo ayudan en la demanda de crecimiento en el consumo de energía, también minimizan las emisiones de carbono a la atmósfera y evitan la degradación de suelo.

Así la bioenergía y los biocombustibles derivados de ella resultan ser una energía sustentable que puede ser suministrada sin daños a cultivos de alimento, mejorando la calidad ambiental y el desarrollo económico-social.

## **1.2. Biogás**

El biogás es una mezcla gaseosa que se utiliza como combustible limpio, renovable y versátil. Se obtiene de la degradación de materia orgánica en ausencia de oxígeno durante la digestión anaerobia (Bailón Allegue and Hinge, 2012). Es una fuente alternativa de energía, sus usos van desde producción de energía eléctrica y calor, combustible automotriz y como sustituto del gas natural. (García and Masera, 2016).

Los sustratos orgánicos para la producción de biogás son variados como residuos agroindustriales, aguas domésticas e industriales y fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (FORSU) entre otros. Su producción se lleva a cabo en condiciones anaerobias controladas en donde los microorganismos especializados llevan a cabo la degradación (López et al., 2017).

## **1.3 Composición del biogás**

La composición del biogás depende de la materia orgánica digerida en el proceso anaerobio además de las condiciones de operación del biorreactor anaerobio. Generalmente está compuesto por metano ( $\text{CH}_4$ , 40-70% v/v), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ , 15-60% v/v), sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$  0.005-2% v/v), vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ , 5-10% v/v), siloxanos (0-0.02% v/v), hidrocarburos saturados y halogenados (compuestos orgánicos volátiles, VOC, <0.6% v/v), amoníaco ( $\text{NH}_3$ , <1% v/v), oxígeno ( $\text{O}_2$ , 0-1% v/v), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ , <0.06% v/v) y nitrógeno ( $\text{N}_2$ , 0-2% v/v) (Muñoz et al., 2015).

## 1.4 Usos y aplicaciones

De acuerdo al Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) en el año 2100 la demanda de energía será tres veces mayor que en 1990, por lo que el uso de energías renovables será hasta de un 50% del total del consumo global de energía. El biogás al ser un combustible renovable y versátil se visualiza como una buena opción a esta transición.

El uso final del biogás determinará el grado de pureza y composición requerida, por ejemplo, para la generación de calor en calentadores y calderas se debe cumplir con un contenido mínimo de CH<sub>4</sub> de 50%vol y de H<sub>2</sub>S <1000 ppm<sub>v</sub>. En motores de combustión interna deben eliminarse el H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y siloxanos, para su uso en celdas de combustible la concentración de H<sub>2</sub>S deberá ser <1-50 ppm<sub>v</sub>; si se desea utilizar el biogás como combustible de vehículos su composición deberá ser de CH<sub>4</sub>>99% vol, H<sub>2</sub>S<5 ppm<sub>v</sub>, CO<sub>2</sub><2%vol para ser inyectado a la red de gas natural el biogás debe contener CH<sub>4</sub>>80-90% vol, CO<sub>2</sub><2-3% vol, O<sub>2</sub><0.2-0.5% vol, H<sub>2</sub>S<5-10 mg m<sup>-3</sup> (Bailón Allegue and Hinge, 2012).

En resumen, los usos finales de biogás pueden ser:

- Combustible en calderas, hornos y estufas.
- Generación de electricidad para uso local o venta para la red de energía
- Cogeneración de electricidad y calor
- Combustible alternativo en tuberías de gas natural
- Combustible vehicular

## 1.5 Normatividad

El marco normativo para el uso y aplicación del biogás, hidrocarburos y energías renovables en México está determinado por las siguientes leyes y normas:

Tabla 1.1. Normatividad y leyes mexicanas.

Artículo, Norma o Ley	Descripción
Artículo 27 Constitucional.	Tratándose del petróleo y de los hidrocarburos sólidos, líquidos o gaseosos, en el subsuelo, la propiedad de la Nación es inalienable e imprescriptible y no se otorgarán concesiones. Con el propósito de obtener ingresos para el Estado que contribuyan al desarrollo de largo plazo de la Nación...
Ley General de Cambio Climático.	Art. 2do. II. Regular las emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero para lograr la estabilización de sus concentraciones en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropógenas peligrosas en el sistema climático considerando en su caso, lo previsto por el artículo 2o. de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático y demás disposiciones derivadas de la misma;
Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente.	Artículo 1. La presente Ley es reglamentaria de las disposiciones de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos que se refieren a la preservación y restauración del equilibrio ecológico, así como a la protección al ambiente, en el territorio nacional y las zonas sobre las que la nación ejerce su soberanía y jurisdicción.
Ley para el aprovechamiento de Energías Renovables y el financiamiento de la Transición Energética.	Artículo 1. Tiene por objeto regular el aprovechamiento de fuentes de energía renovables y las tecnologías limpias para generar electricidad con fines distintos a la prestación del servicio público de energía eléctrica, así como establecer la estrategia nacional y los instrumentos para el financiamiento de la transición energética.
Ley de Hidrocarburos. Reforma energética.	Artículo 2. Esta Ley tiene por objeto regular las siguientes actividades en territorio nacional: I. El Reconocimiento y Exploración Superficial, y la Exploración y Extracción de Hidrocarburos; II. El Tratamiento, refinación, enajenación, comercialización, Transporte y Almacenamiento del Petróleo; III. El procesamiento, compresión, licuefacción, descompresión y regasificación, así como el

	<p>Transporte, Almacenamiento, Distribución, comercialización y Expendio al Público de Gas Natural;</p> <p>IV. El Transporte, Almacenamiento, Distribución, comercialización y Expendio al Público de Petrolíferos, y</p> <p>V. El Transporte por ducto y el Almacenamiento que se encuentre vinculado a ductos, de Petroquímicos</p>
NOM-001-SECRE-2010	<p>La cual establece las especificaciones que debe cumplir el gas natural que se maneje en los sistemas de transporte, almacenamiento y distribución del mismo, para preservar la seguridad de las personas, medio ambiente e instalaciones de los permisionarios y de los usuarios.</p>
NOM-047-SEMARNAT-2014	<p>La presente Norma Oficial Mexicana establece las características del equipo y el procedimiento de medición, para la verificación de los límites máximos permisibles de emisión de contaminantes provenientes de los vehículos automotores en circulación equipados con motores que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos.</p>
PROY-NOM-007-SEA-2016	<p>En este Proyecto de Norma Oficial Mexicana se establece las especificaciones técnicas y los requisitos mínimos sobre diseño, construcción, operación, mantenimiento y seguridad que deben cumplir los sistemas de transporte de gas natural, etano, biogás y gas asociado al carbón mineral por medio de ductos.</p>

Como puede observarse en la Tabla 1.1, en México ya existe un marco legal que regula y promueve el uso de energías alternativas a partir de fuentes no convencionales como el biogás.



## **1.6 Compuestos del biogás, sus efectos sobre la salud y al medio ambiente**

El CH<sub>4</sub> es un gas incoloro e inodoro, muy inflamable y explosivo, su introducción a la atmósfera mayoritariamente es de origen antropogénico, por lo tanto, debe evitarse su emisión. El volumen del CH<sub>4</sub> en la atmósfera es mucho menor que la del CO<sub>2</sub> sin embargo su potencial de calentamiento global como gas de efecto invernadero (Global Warming Potential, GWP) es 34 veces mayor, según el IPCC (Myhre et al., 2013); el GWP es el parámetro que indica la contribución al calentamiento global de una emisión de gas en comparación con el mismo volumen de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, el gas con más volumen presente en la atmósfera es el CO<sub>2</sub> y al igual que el CH<sub>4</sub> debe evitarse su emisión ya sea que provengan del biogás o tengan otro origen con el objetivo de disminuir los graves efectos causados por el cambio climático. El aprovechamiento energético del metano teóricamente reduciría 33 veces el potencial de calentamiento global del biogás.

Los efectos adversos del CO<sub>2</sub> también se presentan en el biogás cuando su concentración es mayor al 75%vol ya que ocurre una disminución en el potencial energético del CH<sub>4</sub> afectando la eficiente combustión del mismo, requiriendo mayor flujo de biogás para producir la misma energía si sólo se tuviera CH<sub>4</sub>, aumentando los costos de operación y dificultando el uso del biogás como fuente de energía (Metcalf and Eddy, 2003).

Otro de los gases presentes en el biogás es el H<sub>2</sub>S, gas de naturaleza ácida con olor característico a huevos podridos, es más denso que el aire y arde en él con flama azul pálida, además de ser un compuesto peligroso en humanos y animales, actuando directamente sobre el sistema nervioso central lo que provoca parálisis del sentido del olfato y muerte por envenenamiento cuando se exponen a concentraciones mayores de 750 ppm<sub>v</sub>. En ambientes húmedos el sulfuro de hidrogeno se oxida a ácido sulfúrico provocando corrosión de tuberías por dónde es transportado y almacenado afectando principalmente al hormigón, al cobre, al acero y a la plata que puede haber en los depósitos de tratamiento, los edificios y los equipos eléctricos. Si no se toman medidas preventivas, finalmente las tuberías expuestas a esta corrosión pueden romperse.

En equipos como calentadores, refrigeradores, compresores y motores de combustión interna, el H<sub>2</sub>S por su naturaleza corrosiva a concentraciones por encima de 1 mg/Nm<sup>3</sup>, acorta la vida útil del aceite de motor y pone en riesgo el sistema la integridad de los equipos. Además, los productos de la postcombustión de H<sub>2</sub>S como son el SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub> resultan ser especies más tóxicas que el H<sub>2</sub>S y corrosivas en presencia del agua, debido a lo anterior las emisiones de H<sub>2</sub>S también deben ser controladas. (Arellano et al., 2017; Gonz. lez-Sánchez et al., 2008)

Los siloxanos contienen un enlace Si-O y radicales orgánicos (metilo, etilo y otros grupos orgánicos) unidos al átomo de silicio, provienen de las siliconas que están presentes en materiales como shampoo, jabones, tensoactivos, aceites, productos farmacéuticos que son sometidos al proceso de digestión anaerobia. Sus propiedades más importantes son su alta compresibilidad y estabilidad térmica, son repelentes al agua y tienen baja inflamabilidad, tensión superficial, toxicidad y biodegradabilidad. La presencia de los siloxanos en el biogás puede ser en forma lineal o cíclica. Sin embargo, durante la incineración los siloxanos se oxidan a óxido de silicio que se depositan como microcristales de cuarzo en las bujías, válvulas y cámara de combustión provocando la abrasión de la superficie interior de motores y taponamientos. Resulta así importante la eliminación de los siloxanos del biogás proveniente de vertederos y del tratamiento de residuos municipales, cuando se tiene concentraciones mayores de 400 mg/m<sup>3</sup> (Arellano et al., 2017)

### **1.7 Biometano**

Con el fin de aprovechar el biogás crudo como fuente de energía limpia se han desarrollado procesos de enriquecimiento, en los cuales se aumenta la concentración de CH<sub>4</sub> y se lleva a cabo la remoción de CO<sub>2</sub>, así como también se después de estos procesos el biogás crudo es nombrado biometano.

Típicamente la composición del biometano debe ser: CH<sub>4</sub>>95%vol y 1-2%vol de CO<sub>2</sub> (Bailón Allegue and Hinge, 2012; Posadas et al., 2015).

Debido al enriquecimiento en la composición de CH<sub>4</sub> y eliminación de componentes perjudiciales, los usos del biometano resultan más amplios pues cumplen con la normatividad establecida, por ejemplo, si se desea utilizar al biometano como sustituto del gas natural e inyectarlo a la red de tuberías debe cumplir con los

parámetros establecidos en la norma mexicana NOM-001-SECRE-2010, estableciendo una composición de CH<sub>4</sub> 83%vol, CO<sub>2</sub> 3%vol y O<sub>2</sub> 0.2%vol; la composición específica que debe cumplir el biometano se indica en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Especificaciones del Gas Natural NOM-001-SECRE-2010

Especificaciones del Gas Natural					
Propiedad	Unidades	Zona Sur			Resto del País
		Hasta el 31 de Dic. 2010	Del 1 de enero de 2011 al 31 de diciembre de 2012	A partir de 1 de enero de 2013	
Metano (CH <sub>4</sub> )-Min.	% vol	NA	NA	83,00	84,00
Oxígeno (O <sub>2</sub> )-Max.	% vol	0,20	0,20	0,20	0,20
Bióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )-Max.	% vol	3,00	3,00	3,00	3,00
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )-Max.	% vol	9,00	8,00	6,00	4,00
Nitrógeno. Variación máxima diaria.	% vol	± 1.5	± 1.5	± 1.5	± 1.5
Total de inertes (CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> )-Max.	% vol	9,00	8,00	6,00	4,00
Etano-Max.	% vol	14,00	12,00	11,00	11,00
Temperatura de rocío de hidrocarburos-Max.	K (°C)	NA	271,15 (-2) <sup>(-1)</sup>	271,15 (-2) <sup>(-1)</sup>	271,15 (-2) <sup>(-1)</sup>
Humedad (H <sub>2</sub> O)-Max.	mg/m <sup>3</sup>	110,00	110,00	110,00	110,00
Poder calorífico superior-Min.	MJ/m <sup>3</sup>	35,30	36,30	36,80	37,30
Poder calorífico superior-Max.	MJ/m <sup>3</sup>	43,60	43,60	43,60	43,60
Índice Wobbe-Min.	MJ/m <sup>3</sup>	45,20	46,20	47,30	48,20
Índice Wobbe-Max.	MJ/m <sup>3</sup>	53,20	53,20	53,20	53,20
Índice Wobbe-Variación máxima diaria	%	±5	±5	±5	±5
Ácido sulfhídrico (H <sub>2</sub> S)-Max.	mg/m <sup>3</sup>	6,00	6,00	6,00	6,00
Azufre total (S)-Max.	mg/m <sup>3</sup>	150,00	150,00	150,00	150,00

(1)En los ductos de transporte y de distribución que reciben gas natural del SNG aplicará el límite máximo de 271,15 (-2 °C) a partir del 1 de julio de 2011.(NOM-001-SECRE-2010, 2010).

De la tabla 1.2 se destaca que la composición del CH<sub>4</sub> debe ser de 83% v/v en la zona sur y el 84% v/v en el resto del país. También se destaca el requerimiento de un valor de índice de Wobbe de 53.20, el cual se refiere a la relación del poder calorífico y la raíz cuadrada de la densidad del gas (NOM-001-SECRE-2010, 2010).

## 2. Marco teórico

### 2.1 Absorción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>

Los fenómenos de transporte de masa tienen una gran importancia en operaciones industriales de la ingeniería química donde se lleva a cabo la transformación de materiales de manera económica.

El objetivo de los procesos de transferencia de masa es establecer ecuaciones, métodos y procedimientos que describan el movimiento de una especie química desde una región de concentración elevada hacia otra de baja concentración (Bird et al., 2007). El transporte de masa por difusión es provocado por un gradiente de concentración, debido a que los procesos involucran mezclas y soluciones de dos o más componentes que se encuentran fuera del equilibrio.

La difusión es un proceso lento y ocurre sobre distancias pequeñas de escala microscópicas, regidas por la ley de Fick.

$$J_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Dónde

$J_A$  representa el flux difusivo de la especie A

$-D$  es el coeficiente de difusión masa  $\left(\frac{\text{longitud}^2}{t}\right)$

$C_A$  concentración molar de la especie A

$z$  distancia en coordenadas rectangulares

La ley de Fick es aplicable a soluciones diluidas de densidad constante y establece principalmente:

- Existe una tendencia natural para que cualquier soluto se difunda desde la región de alta concentración a la región de baja concentración, esta tendencia depende de la naturaleza de la mezcla (Lobo, 2004).
- Esta ley relaciona el flux difusivo con el gradiente de concentración mediante el coeficiente de difusión (Lobo, 2004).

Uno de los fenómenos de transporte es la absorción, operación unitaria de transferencia de materia que consiste en poner en contacto un gas con un líquido para que éste disuelva determinados componentes del gas, dejándolo libre de los mismos (Costa et al., 2004).

La absorción puede ser física o química, según que el gas se disuelva en el líquido absorbente o reaccione con él, dando un nuevo compuesto químico. Se emplea en la industria para la eliminación de gases ácidos como el H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> en corrientes gaseosas mediante distintas corrientes líquidas (agua, disolución de sosa, aminas) (Costa et al., 2004); la transferencia de masa se lleva a cabo por el fenómeno de difusión, el cual ocurre desde el seno del gas hasta la interfase donde alcanza su equilibrio de fases con la fase líquida (Ley de Henry, ecuación 2.2.) y desde la interfase se transporta por difusión hasta el seno del líquido. El fenómeno de la difusión tiene como fuerza motriz un gradiente de concentraciones, provocando que los componentes se muevan de un punto de concentración elevada a otro de baja concentración.

La ley de Henry establece que a temperatura constante la cantidad de gas disuelta en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido por lo tanto la solubilidad de un gas en un líquido disminuye al aumentar la temperatura. En la literatura la constante de Henry adimensional es regularmente utilizada para calcular la solubilidad de gases en concentraciones traza en H<sub>2</sub>O o aguas residuales, está escrita como:

$$He = \frac{c_g}{c_l} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Dónde

$C_g$  es la concentración en la fase gas

$C_l$  concentración de saturación en el líquido

$He$  constante de la ley de Henry, adimensional.

Entonces se dice que un gas es poco soluble en un líquido cuando tiene un valor de constante de Henry alto; algunos valores de  $He$  se muestran en la tabla 2.3

Tabla 2.3 Constantes adimensionales de la ley de Henry

Parámetro	Constante de Henry adimensional*	Constante de Henry Mol m <sup>-3</sup> Pa <sup>-1</sup> **
Dióxido de carbono	1.06	3.3x10 <sup>-4</sup>
Sulfuro de Hidrógeno	0.36	1x10 <sup>-3</sup>
Monóxido de carbono	40	8.6x10 <sup>-6</sup>
Metano	28.13	1.4x10 <sup>-5</sup>
Nitrógeno	60.16	6.3x10 <sup>-6</sup>
Oxígeno	30.75	1.3x10 <sup>-5</sup>

\*(Metcalf and Eddy, 2003); \*\*(Sander, 2015)

El valor de la constante de Henry adimensional para el CO<sub>2</sub> es de 1.06 (Metcalf and Eddy, 2003) siendo un compuesto con mediana solubilidad en sistemas líquidos, es así que en una columna de absorción donde la transferencia de masa se da en contacto directo entre dos fases inmiscibles (una corriente líquida en contacto con una corriente de gas) que no están en equilibrio, la absorción del CO<sub>2</sub> de la corriente gaseosa inicia desde el seno del gas hasta la interfase gas-líquido y posteriormente el CO<sub>2</sub> pasa de la interfase al seno del líquido.

Otro componente presente en una corriente gaseosa es el H<sub>2</sub>S con una constante de Henry de  $1 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{Pa}}$  (Sander, 2015) es también un componente fácil de absorber hacia una corriente líquida.

El potencial químico también tiene importancia en los fenómenos de transferencia dentro de una columna de absorción, definido como la tendencia de un componente a “escapar” de una fase, en este caso se aprovecha el potencial químico para separar uno o varios componentes de la fase gas, regidos también por la Ley de Henry.

## 2.2 Desorción de O<sub>2</sub>

La desorción (stripping) es la operación unitaria contraria a la absorción, en ella un gas disuelto en un líquido es arrastrado por un gas inerte, siendo eliminado del líquido (Costa et al., 2004). La transferencia de oxígeno en procesos que van de una corriente líquida hacia una corriente de gas como el aire, se da debido a que la concentración de OD es mayor que la concentración de saturación del aire.

Como se indica en la tabla 2.3 el oxígeno es un componente con un valor de constante de Henry adimensional de 30.76, esto quiere decir que el O<sub>2</sub> es más a fin a la fase gaseosa. En términos generales la solubilidad del O<sub>2</sub> en el agua es directamente proporcional a la presión e inversamente proporcional a la temperatura y a la concentración de sales disueltas.

En procesos biológicos el cálculo de la transferencia global resulta complicada ya que involucra diferentes fenómenos simultáneamente que cambian según el tipo de bioreactor y su escala; la transferencia del O<sub>2</sub> está gobernado por el coeficiente global de transferencia de masa volumétrico  $K_L a$ , parámetro que indica la resistencia o facilidad que tiene un compuesto gaseoso a transferirse a la fase líquida.

La velocidad de transferencia de oxígeno (OTR, por sus siglas en inglés) considera las propiedades físicas del gas y del líquido, las condiciones y parámetros geométricos del bioreactor, así como el consumo de O<sub>2</sub> por las células, como se describe a continuación en la ecuación 2.3.

$$TRO = K_L a \left( OD - \frac{O_2}{He_{O_2}} \right) - TCO \quad \text{Ecuación. 2.3}$$

La TRO se expresa en unidades de  $\frac{mgO_2}{L d}$

$K_L a$  es el coeficiente global de transferencia de masa volumétrico  $\left( \frac{1}{días} \right)$

OD oxígeno disuelto en la fase líquida  $\left( \frac{mg}{L} \right)$

O<sub>2</sub> concentración de oxígeno en la fase gas  $\left( \frac{mg}{L} \right)$

$He_{O_2}$  constante de Henry adimensional del oxígeno

$TCO$  tasa de consumo de oxígeno

## **2.3 Fundamento teórico de una columna empacada**

Una torre empacada es un dispositivo comúnmente utilizado para lograr la transferencia de masa a través de una interfase, mediante contacto íntimo entre una corriente de gas y una corriente líquida (Freeman and Byers, 1990)

Una torre empacada típicamente está conformada por una coraza cilíndrica o columna parcialmente llenada con un lecho de pequeñas piezas de cierto material, con flujos en contracorriente como arreglo más común, usualmente el gas o vapor ingresa por el fondo de la columna y asciende a través del área transversal libre, mientras que el fluido más denso, usualmente agua, es introducido por la parte superior de la columna. (Freeman and Byers, 1990; Treybal, 2013)

La coraza de la columna empacada tiene como objetivo proveer un depósito de agua por debajo de los empaques, permitiendo la entrada y distribución del aire en toda la sección transversal de la misma antes de conducirse hacia arriba a través de los empaques. (Freeman and Byers, 1990; Treybal, 2013)

### **2.3.1 Empaques**

Los empaques constituyen el elemento principal de estas columnas. Se clasifican según su organización en un lecho como empaques al azar y empaques estructurados, la selección del empaque depende de la resistencia a la corrosión y del costo, los más comunes son:

- Empaques de metal: son una opción en servicios no corrosivos al ofrecer mayor resistencia a la ruptura y a la compresión
- Empaques de cerámica: son utilizados en servicios que requieren inercia química aún a elevadas temperaturas.
- Empaques de plástico: ofrecen bajas cargas en el fondo de la columna y buena resistencia química. Se emplean para la remoción de contaminantes orgánicos de corrientes gaseosas y líquidas.



### 2.3.2 Teoría de la transferencia de masa en una columna empacada

La teoría de las dos resistencias, es utilizada en la predicción de operación de las torres de extracción de aire, la cual establece que dos fases en contacto, una con otra, tenderán a establecer un equilibrio en la interfase que separa a las dos fases. En la remoción de aire ("air stripping"), dado un componente en agua tenderá a migrar a través del agua hacia la interfase porque el componente está más concentrado en la fase acuosa a diferencia de la interfase. Simultáneamente el componente migrará fuera de la interfase hacia el interior de la fase aire, debido a una concentración mayor del componente en la interfase a diferencia de la concentración del componente en la fase aire, figura 2.1. (Freeman and Byers, 1990)

Ambas fases presentan una resistencia a transferir el componente, esta resistencia provoca un gradiente de concentración en cada sitio de la interfase, provocando una fuerza motriz de transferencia de masa a través de cada una de las fases.

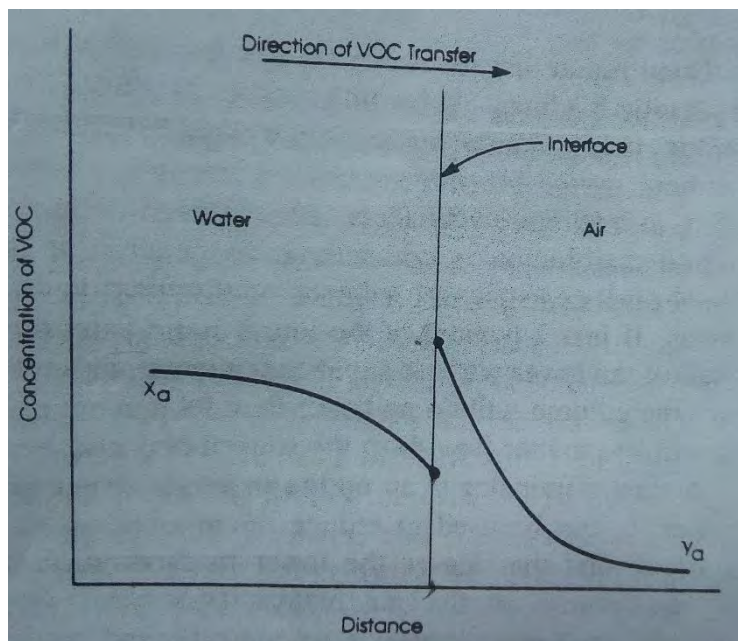


Figura 2.1 Transferencia de masa y gradiente de concentración de un componente orgánico volátil disuelto en agua.

### 2.3.3 Variables que afectan la remoción o “stripping” de un componente

- Propiedades en el equilibrio

Influenciadas por la concentración en la fase aire y en la fase agua en la interfase. La distribución está típicamente representada por la proporción de concentración de la fase vapor y la concentración de la fase líquida en el equilibrio. Una elevada proporción implica una mayor fuerza de conducción para transferir un componente del agua hacia el aire.

Para componentes escasamente solubles, hidrofóbicos o que no cuentan con un amplio rango de concentración, la rapidez de equilibrio se calcula con la ley de Henry expresada como:

$$P_a = H_a x_a \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde:

$P_a$  = presión parcial del componente a

$H_a$  = constante de Henry del componente a

$X_a$  = concentración de componente a en el líquido

- Propiedades de difusión

La segunda propiedad importante en la determinación de la velocidad de transferencia de un componente en un sistema aire-agua son las propiedades de difusión, representadas por los coeficientes de difusión de cada una de las fases.

Los coeficientes de difusión indican la velocidad a la cual un componente migrará por difusión molecular a través de cada fase bajo la influencia de la fuerza de conducción de concentración. A mayor valor de coeficiente de difusión, mayor rapidez en la velocidad de transferencia de masa o migración.

- Propiedades del sistema

En un sistema de “stripping” de aire existen otras propiedades que pueden interferir en la eficiente remoción de un componente como la temperatura, las velocidades de flujo y la geometría del sistema.

Temperatura: Una columna o torre de remoción de aire es extremadamente sensible a cambios de temperatura, afectando principalmente la constante de Henry (solubilidad) del componente.

Velocidades de flujo: son variables que afectan el dimensionamiento de la columna. Siendo el flujo de aire la variable más importante para el diseño de una torre empacada, si el flujo de aire incrementa la eficiencia remoción mejora, pero esto implica incrementos en los costos de operación.

- Geometría del sistema

Las variables básicas del sistema geométrico son el área de sección transversal de la torre, la profundidad del lecho empacado y el tamaño, forma y material de los empaques. Típicamente las torres diseñadas para “stripping” se dimensionan para proveer velocidades de carga hidráulica en un rango de 5 a 300 gal/min ft<sup>2</sup>. Generalmente una torre empacada de cumplir bajas velocidades de carga hidráulica (sección transversal amplia), alta eficiencia de remoción y bajas caídas de presión.

Algunos conceptos y ecuaciones utilizados en el cálculo del rendimiento de una torre empacada son:

- Factor de “stripping”

$$R = \left( \frac{H}{P_t} \right) \left( \frac{G}{L} \right) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Dónde:

R= factor de “stripping”

H = constante de Henry (atm/mol)

P<sub>t</sub> = presión total del sistema

G = flujo del gas (aire) (moles/h)

L = flujo del líquido (agua) (moles/h)

También se puede calcular el factor de “stripping” con la ecuación 2.6

$$R = H_c (\text{aire/agua}) \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Dónde:

$H_c$  = constante de Henry (mg/L)

Aire/agua = razón de flujo aire/agua

- Unidades de transferencia

Una unidad de transferencia es una construcción artificial del lecho empacado. La dificultad involucrada en alcanzar una eficiencia de remoción específica ésta, indicada por el número de unidades de transferencia NTU, mientras que la eficiencia relativa del lecho empacado está indicada por las unidades de transferencia de altura. El producto de estos dos parámetros predice la altura (o profundidad) del lecho empacado que se requerirá para alcanzar la eficiencia de remoción deseada.

$$Z = NTU \times HTU \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Dónde

Z = profundidad requerida del lecho empacado (ft)

NTU = número requerido de unidades de transferencia

HTU = altura de la unidad de transferencia

El cálculo del número de unidades de transferencia NTU, depende de la dificultad de remoción que se pretende alcanzar en la torre y se establece como:

$$NTU = \frac{R}{R-1} \ln \left[ \frac{(x_{in}/x_{out})^{(R-1)} + 1}{R} \right] \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Dónde:

NTU = número de unidades de transferencia

$x_{in}$  = concentración del agua en la entrada de la torre

$x_{out}$  = concentración del agua a la salida de la torre

R = factor de stripping

En el caso del HTU se calcula por correlaciones empíricas y generalmente decrece si:

Existen bajas velocidades de sobrecarga hidráulica, altas velocidades de flujo de aire, mayor superficie de área de los empaques y altos coeficientes de difusión del componente a remover.

## **2.4 Tratamiento del biogás**

Para que el biogás pueda ser usado requiere de tratamientos de limpieza previos, éstos pueden ser de modalidad fisicoquímica (sección 2.4) o biológica (sección 2.5), donde se eliminan gases ácidos, humedad y la emisión de otros contaminantes. Los diversos tratamientos de limpieza y purificación del biogás se basan en los procesos de transferencia como la absorción y desorción (descritos en la sección 2.1 y 2.2, respectivamente) dependiendo del componente que se desee remover o enriquecer del biogás.

## **2.5 Tecnologías fisicoquímicas y biológicas para el enriquecimiento y desulfuración del biogás**

### **2.5.1 Fisicoquímicas**

Las tecnologías fisicoquímicas utilizadas para la remoción de H<sub>2</sub>S están basadas principalmente en procesos de absorción, adsorción y desorción, las más importantes se describen en la tabla 2.4.

A pesar de los buenos resultados, los procesos fisicoquímicos presentan la desventaja del incremento de los costos de operación en términos de aplicación de energía y eliminación o disposición de residuos.

Tabla 2.4. Tecnologías fisicoquímicas para la remoción de H<sub>2</sub>S en el biogás.

Tecnologías fisicoquímicas para el tratamiento de biogás					
	Método	Reacción	Descripción	Ventajas	Desventajas
Remoción de H <sub>2</sub> S por metodologías fisicoquímicas	Adsorción con carbón activado	La estructura porosa del carbón activado convierte el H <sub>2</sub> S en azufre elemental	Yoduro de potasio (KI) impregnado, requiere oxígeno y agua	Costos de inversión reducidos. Método reversible	No es efectiva si se desea biogás libre de oxígeno. Elevados costos de operación.
	Adsorción usando óxidos e hidróxidos de hierro.	$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3H_2O$  $2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O$	El H <sub>2</sub> S se adsorbe por adherencia sobre un metal sólido fijo (lecho seco).	Regeneración del óxido de hierro con oxígeno	Elevados costos de absorbente y altas temperaturas de operación.
	Fe <sup>3+</sup> . Proceso Lo-Cat	$H_2S + 2Fe^{3+} \rightarrow S^0 + 2Fe^{2+} + 2H^+$  $2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-$	Los iones de hierro se encuentran complejados con EDTA evitando la precipitación	Regeneración del ion férrico mediante inyección de aire	Biogás con oxígeno.
	Desulfuración con sosa cáustica	Formación de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Eliminación de H <sub>2</sub> S a contraflujo en una columna de lavado scrubber.	Formación de carbonatos y bicarbonatos (eliminación de CO <sub>2</sub> ).	Corrosión generada por sosa cáustica.
	Eliminación con aminas.	$H_2S + R_3N \rightarrow R_3NH^+ + HS^-$	Son utilizadas las alcaolaminas como: MEA, DEA, TEA, MDEA y DGA.	Selectividad por el H <sub>2</sub> S, Menor corrosión.	Costos de operación altos.

(Arellano et al., 2017; López et al., 2017; Ryckebosch et al., 2011)

La tabla 2.4, resume tecnologías de remoción de H<sub>2</sub>S los cuales se basan en los procesos de adsorción, absorción y reacción química (Lo-cat y sosa cáustica).

Por otro lado, para la remoción del CO<sub>2</sub> del biogás existen diversas tecnologías fisicoquímicas. La remoción efectiva de CO<sub>2</sub> aumenta el poder calorífico del biometano, alcanzando un índice de Wobbe adecuado, que es un parámetro de calidad que indica que el biometano puede ser inyectado en la red de gas natural o puede ser usado como combustible vehicular. Algunos ejemplos de metodologías para la remoción de CO<sub>2</sub> del biogás son las descritas en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Tecnologías fisicoquímicas para la remoción de CO<sub>2</sub> del biogás

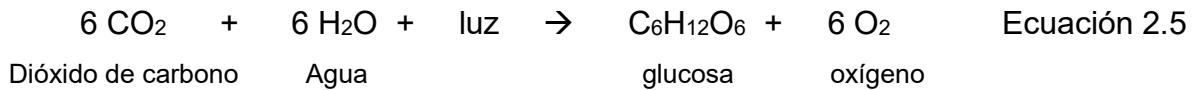
Tecnologías fisicoquímicas para el tratamiento de biogás			
	Método	Descripción	Desventajas
Remoción de CO <sub>2</sub>	Absorción con agua, aminas, soluciones químicas y orgánicas.	El flujo de gas entra en contacto con un flujo líquido (agua, solución química o alcalina) en una columna, debido a que el CO <sub>2</sub> es más soluble en agua, incrementando la concentración de CH <sub>4</sub> en el biogás.	Consumo de agua y altas presiones de operación.
	Adsorción por oscilación de presión.	Se utiliza un material adsorbente con afinidad al CO <sub>2</sub> (zeolita, carbón activado o sílica gel) como tamiz molecular permitiendo la salida del biogás y aumentando el contenido de CH <sub>4</sub> .	Baja pureza y rendimiento de CH <sub>4</sub> . Altos costes de membrana.
	Tecnología de membrana.	Algunos componentes del biogás son transportados a través de una membrana delgada, mientras otros son retenidos.	Baja pureza y rendimiento de CH <sub>4</sub> . Altos costos de las membranas.
	Separación criogénica.	Basado en que los gases licuan a diferentes presiones y temperaturas; la concentración de CH <sub>4</sub> aumenta cuando se enfría y comprime el biogás.	Requiere gran cantidad de energía debido a compresores, turbinas e intercambiadores. Altos costes de operación e inversión.

(Arellano et al., 2017; López et al., 2017; Ryckebosch et al., 2011)

Para el caso de remoción de CO<sub>2</sub>, puede verse la tabla 2.5, que se utilizan tecnologías más complejas que para el caso del H<sub>2</sub>S dado que el CO<sub>2</sub> no es un compuesto reactivo.

### 2.5.2 Biológicas

Los procesos biológicos para el tratamiento de CO<sub>2</sub> contenido en el biogás también han demostrado eficiencias económicas, de operación y viabilidad positiva con el ambiente. Los microorganismos utilizados para la remoción de CO<sub>2</sub> son quimiótrofos, heterótrofos y autótrofos. Éstos últimos utilizan el CO<sub>2</sub> como fuente de carbono para producir O<sub>2</sub> en presencia de luz en el proceso llamado fotosíntesis de acuerdo a la ecuación 2.5.



Algunos de los procesos biológicos para la remoción de CO<sub>2</sub> son los descritos en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Procesos biológicos para la remoción de CO<sub>2</sub> en el biogás.

Sistemas biológicos para el tratamiento de biogás			
	Nombre del proceso	Descripción	Desventajas
Remoción de CO <sub>2</sub>	Enriquecimiento <i>in situ</i>	Las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas usan el CO <sub>2</sub> como fuente de carbono y aceptor de electrones, contando como donador de energía el H <sub>2</sub> , convirtiendo así el CO <sub>2</sub> en CH <sub>4</sub> . Las reacciones biológicas se llevan a cabo en la fase acuosa del digestor.	Baja solubilidad del H <sub>2</sub> en soluciones acuosas, aumento en el tiempo de residencia del biogás. Baja concentración de CH <sub>4</sub> .
	Remoción biológica de CO <sub>2</sub>	Debido a la fotosíntesis las microalgas eucarióticas y las cianobacterias procarióticas tienen la capacidad de bioconvertir de manera continua el CO <sub>2</sub> contenido en el biogás.	Concentración de oxígeno en el biogás.

(Arellano et al., 2017)

Para el caso de la remoción biológica de H<sub>2</sub>S existen diversas tecnologías las cuales se describen en la Tabla 2.7.



Tabla 2.7. Tecnologías biológicas para la remoción de H<sub>2</sub>S.

Sistemas biológicos para el tratamiento de biogás				
	Sistema biológico	Descripción del proceso	Ventajas	Desventajas
Eliminación de H <sub>2</sub> S	Biofiltro	Formación de una biopelícula de microorganismos sobre el material de soporte orgánico. Eventual recirculación y alimentación de una fase líquida en contracorriente a la fase gas.	Control de la composición del medio líquido. Tratan mayores cargas sin presentar inhibición. Bajos costos de operación.	Acumulación de azufre elemental. Limitado control de pH. Bajas eficiencias de remoción.
	Biofiltro de lecho escurrido	La fase acuosa escurre a través del lecho inorgánico fijo	Remoción efectiva del H <sub>2</sub> S. Bajas caídas de presión. Bajos costos de operación.	Altas dosis de nutrientes. Obstrucción del lecho debido al crecimiento de biomasa.
	Biolavador	Separación física de olores en fase líquida realizada en una unidad de absorción y seguido de un tratamiento biológico.	Las dosis de nutrientes permiten un control de pH. Menor obstrucción del empaque debido al crecimiento reducido de la biomasa. Disminución de bioproductos tóxicos. Tiempos de residencia cortos en la corriente gaseosa.	Generación de lodos en exceso. Deficiente para compuestos poco solubles en agua debido a los cortos tiempos de residencia del biogás.
	Biorreactores giratorios de contacto	Superficies giratorias donde se adhieren biopelículas de microorganismos.	Eficiente rotación de la fase líquida debido a la rotación continua y transferencia de oxígeno alta. Su diseño compacto y cerrado evita la liberación de olores al ambiente.	Lentitud en el inicio del proceso.

(Arellano et al., 2017)

## **2.6 Sistemas fotobiotecnológicos para la remoción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S del biogás (obtención de biometano)**

Existen tecnologías que utilizan microorganismos fotótrofos y bacterias sulfuro-oxidantes que simultáneamente llevan a cabo los procesos de enriquecimiento y desulfuración para la obtención del biometano (Bahr et al., 2014)

En este tipo de tecnologías los microorganismos fotótrofos como las microalgas fijan el CO<sub>2</sub> proveniente del biogás y el O<sub>2</sub> resultado de la fotosíntesis es utilizado por las bacterias para la oxidación del H<sub>2</sub>S del biogás hasta SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, todo lo anterior promueve el aumento del contenido del CH<sub>4</sub> en el biometano producido (González-Sánchez et al., 2008; Posadas et al., 2015; Serejo et al., 2015)

Las ventajas que presentan los sistemas microalga-bacterias son la producción de biomasa microalgal, utilizada como materia prima para biocombustibles y producción de lípidos, proteínas y carbohidratos o para subproductos con valor agregado. Otra ventaja de estos sistemas es que resultan con menores costos de operación y son amigables con el ambiente en comparación a sistemas que involucran procesos físicos o químicos.

De acuerdo a lo reportado por Oswald los fotobiorreactores raceway o High Rate Algae Pond (HRAP por sus siglas en inglés) son la configuración con la mayor viabilidad técnica-económica para cultivar a gran escala microalgas-bacterias y que recientemente se han aplicado a la obtención de biometano (Franco-Morgado et al., 2017).

Los sistemas HRAP consisten en un estanque con dos canales comunicados entre sí; comparándolos con los fotobiorreactores cerrados, presentan ventajas tales como bajos costos de construcción y su operación puede ser llevada a cabo a condiciones de temperaturas en un rango de 10-40 °C y a presión atmosférica (Fernandez et al., 2012)

La fuente de energía utilizada por las microalgas para realizar su actividad fotosintética y producir biomasa microalgal proviene de la luz emitida por el sol. Otro punto importante es el mezclado hidrodinámico requerido para obtener alta productividad microalgal, mejorando la exposición de las células hacia la luz, evitar

la sedimentación de las algas, homogenizar los nutrientes, reducir la acumulación de oxígeno y mejorar el aprovechamiento de  $\text{CO}_2$  contenido en el sistema (Hadiyanto et al., 2013)

La productividad de la biomasa microalgal se ve afectada por condiciones ambientales (radiación solar, localización del sistema, lluvia) y también de las condiciones del cultivo (pH, salinidad, intensidad de luz, alcalinidad, oxígeno disuelto OD). Está reportado que alta alcalinidad y  $\text{pH} > 10$  beneficia el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , además que dificulta la contaminación con otros microorganismos (Kumar et al., 2015).

### **2.7 Contaminación del biometano por oxígeno**

Las microalgas presentes en el HRAP debido al proceso de fotosíntesis consumen el  $\text{CO}_2$  como se muestra en la ecuación 2.1 produciendo  $\text{O}_2$  que puede acumularse durante el día en el caldo de cultivo por arriba de la concentración de saturación con oxígeno del aire. Este caldo de cultivo sobresaturado de oxígeno disuelto se recircula a la columna de absorción de gases ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ), donde en contacto con el biogás en co-corriente y dada la poca solubilidad del oxígeno (Henry  $\sim 31$ , adimensional)(Sander, 2015), éste se desorbe contaminando el biometano producido y por tanto disminuyendo el contenido de  $\text{CH}_4$ .

Altas concentraciones de  $\text{O}_2$  en el biometano forman una mezcla potencialmente explosiva, por ejemplo en condiciones ideales de homogeneidad en gas natural, las mezclas metano con  $\text{O}_2$  en concentraciones entre 4.5 a 14.5% son explosivas y sólo hará falta una fuente de ignición para que se desencadene una violenta explosión (PEMEX, 2000). Por otro lado, el  $\text{O}_2$  diluye al biometano y por tanto se disminuye su potencial calorífico para su combustión, con estas características deficientes el biometano no puede ser inyectado a la red de tuberías como sustituto del gas natural de acuerdo a la NOM-001-SECRE-2010. Por lo anterior en la presente tesis, se propone la implementación de una columna empacada abierta a la intemperie conectada directamente al HRAP, la cual funcionará como desorbedor de oxígeno a una relación líquido de recirculación / gas entrada (L/G) ideal para la obtención de biometano con bajo contenido de  $\text{O}_2$  de acuerdo a la norma arriba mencionada.

### **3. Planteamiento del Problema**

El biometano obtenido por sistemas fotobiotecnológicos como los fotobiorreactores HRAP expuestos a la intemperie y en operación continua, puede estar contaminado con oxígeno, de esta forma se disminuye su potencial calorífico.

### **4. Hipótesis**

La adición de una columna empacada a una configuración fotobiotecnológica establecida para el enriquecimiento y desulfuración de biogás, permitirá la desorción de oxígeno disuelto favoreciendo la obtención de biometano de forma continua con bajo contenido de oxígeno.

### **5. Objetivo General**

Evaluar el efecto de una columna empacada de desorción de  $O_2$  y de la relación de L/G sobre el desempeño de un sistema fotobiotecnológico para el enriquecimiento y desulfuración de biogás.

### **6. Objetivos Particulares**

- Evaluar el desempeño de la adición de una columna empacada como desorbedor de  $O_2$  en una configuración establecida de un HRAP-Columna de absorción.
- Evaluar el efecto de la relación L/G en una columna de absorción sobre la composición del biometano obtenido con y sin uso de la columna de desorción.
- Determinar las mínimas relaciones L/G con y sin columna de desorción que favorecen la obtención de biometano con bajo contenido de  $O_2$ .

## **7. Materiales y métodos**

### **7.1 Microorganismos de estudio**

El consorcio de microalgas alcalófilas y bacterias sulfuroxidantes (CAM y BAS, respectivamente) fue reportado previamente por Franco-Morgado et al. (2017). Ambos microorganismos fueron crecidos en un medio mineral con la siguiente composición en g/L: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.03), NaHCO<sub>3</sub> (13.61), NaCl (1), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (1), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), CaCl<sub>2</sub> (0.04), NH<sub>4</sub>Cl (13) como fuente de nitrógeno, 1 mL MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O y 2 mL de solución de elementos traza.

#### **7.1.1 Microalgas**

El consorcio alcalófilo microalgal (CAM), fue recolectado del lago Nabor Carrillo del ex Lago de Texcoco el cual es un sitio sódico alcalino con una conductividad 12 mS cm<sup>-1</sup> y rango de pH entre 9-11 localizado al este de la Cd. de México a 19° 30 41.1" N, latitud; N98° 59' 31.6"W longitud; y una elevación por encima del nivel del mar de 2254 m (Granada-Moreno et al., 2017).

#### **7.1.2 Bacterias**

Las bacterias utilizadas fueron alcalófilas sulfurooxidantes (BAS), donadas por el grupo de investigación a cargo del Dr. Sergio Revah del Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa y caracterizado por González-Sánchez y Revah (2007).

### **7.2 Sistemas experimentales**

#### **7.2.1 Fotobiorreactor abierto**

Se utilizó un fotobiorreactor abierto y expuesto al ambiente tipo High Rate Algae Pond o HRAP por sus siglas en inglés, ubicado en la azotea del edificio 5 del Instituto de Ingeniería, UNAM (Figura 7.2) (Franco-Morgado et al., 2017) el cual contenía el cultivo de ambos microorganismos (CAM-BAS).

El sistema fue mezclado continuamente con un mezclador de paletas de acero a una velocidad de  $15 \text{ cm s}^{-1}$ . La altura del líquido fue  $0.16 \text{ m}$ , la cual permitió la penetración de luz hasta el fondo del reactor. El volumen de operación fue de  $25 \text{ L}$ .

El HRAP fue alimentado con medio mineral a la composición mostrada en la sección 7.2 a un flujo de  $1.3 \text{ L d}^{-1}$ , logrando un tiempo de residencia hidráulico (TRH) de  $21.16 \text{ d}$ .

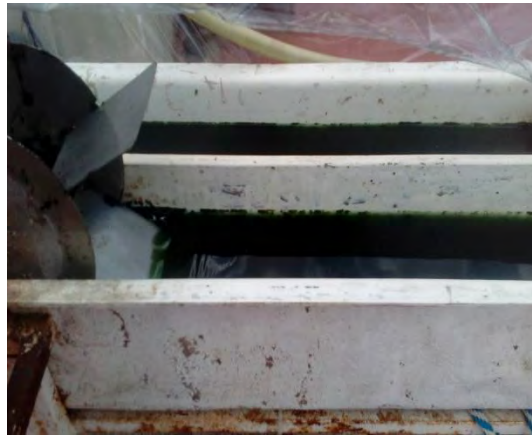


Figura 7.2 Fobiorreactor High Rate Algae Pond, de  $25 \text{ L}$  de volumen de operación.

#### 7.2.2 Sistema integral HRAP y columna de absorción de gases (HRAP-ABC)

El líquido contenido en el HARP descrito en el apartado 7.2.1 fue conducido a una columna de burbujeo donde se efectuó la absorción de gases (ABC), la columna ABC construida con policloruro de vinilo cristal y con capacidad de volumen de  $0.35 \text{ L}$  (Figura 7.3). El HRAP y la columna ABC fueron conectadas directamente para el tratamiento de biogás como se muestra en la Figura 7.4. El líquido proveniente del HRAP y el flujo de biogás a  $22 \text{ L d}^{-1}$  compuesto de  $\text{CH}_4$   $69.5\% \text{ v/v}$ ,  $\text{CO}_2$   $30\% \text{ v/v}$  y  $\text{H}_2\text{S}$   $0.5\% \text{ v/v}$  entraron en co-corriente por el fondo de la columna ABC. Las dimensiones y características de la columna ABC se describen en la tabla 7.8.

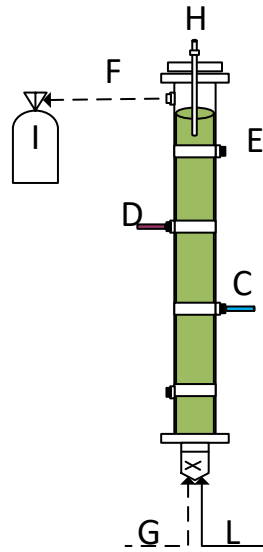


Figura 7.3 Columna de absorción de gases ABC

Tabla 7.8 Características y diseño de la columna de absorción de gases (ABC)

Largo	0.80 m
Diámetro interno	0.019 m
Volumen	0.35 L
G	Alimentación de biogás sintético
L	Recirculación líquido proveniente de HRAP
C	Electrodo ORP
D	Electrodo pH
E	Salida del líquido
F	Biometano
H	Electrodo OD
I	Bolsa Tedlar

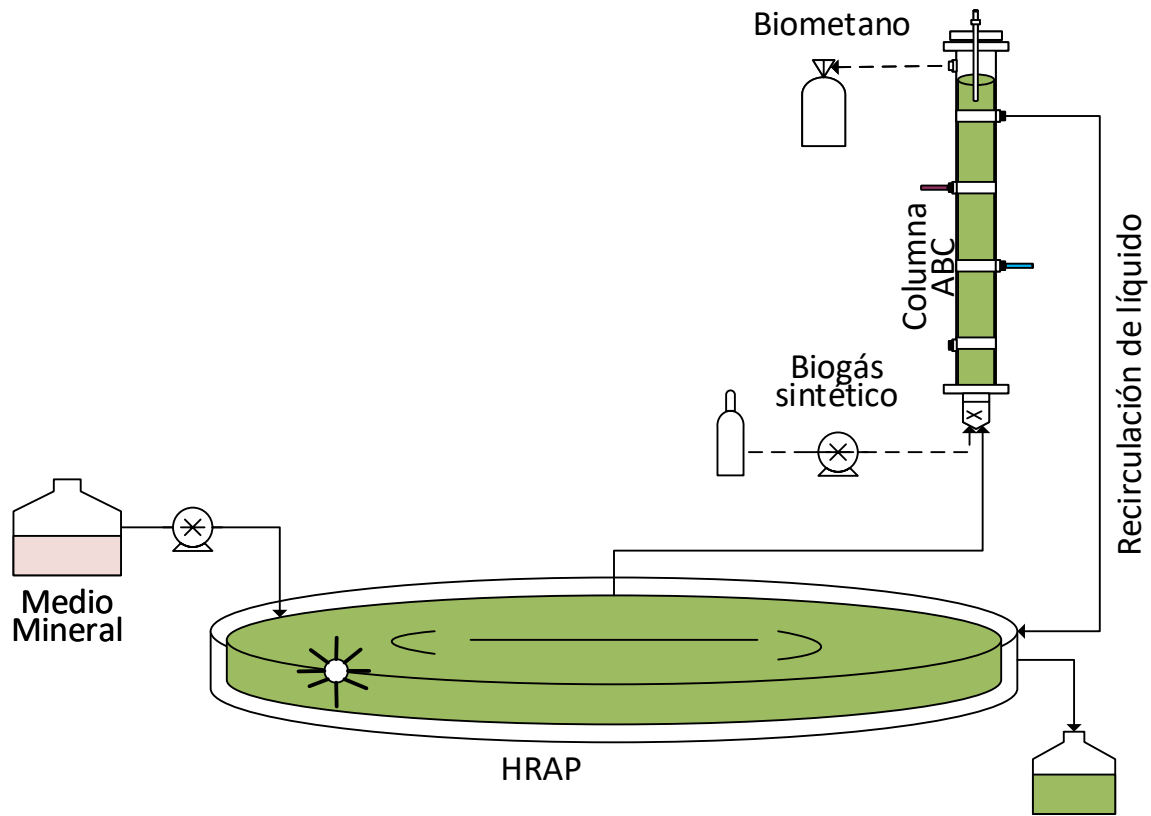


Figura 7.4 Sistema HRAP-ABC para el tratamiento de biometano

### 7.2.3 Columna empacada (CC)

Al sistema HRAP-ABC descrito en la sección 7.2.2 se le adicionó una novedosa columna abierta de 64.5 cm alto x 3.7 cm de diámetro interno, empacada con tubos de poliuretano tipo Rashing de 2cm de alto x 1cm diámetro, con un volumen de empaque de 450 mL (Figura 7.5), la relación diámetro de columna/diámetro de empaque fue de 3.7.

El sistema global para el tratamiento continuo de biogás utilizado en esta tesis es el que se muestra en la Figura 7.7.



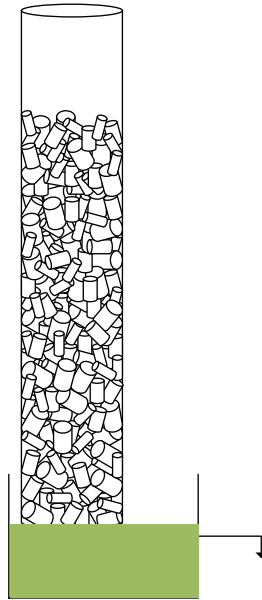


Figura 7.5 Columna empacada (CC) colocada a la salida del HRAP.

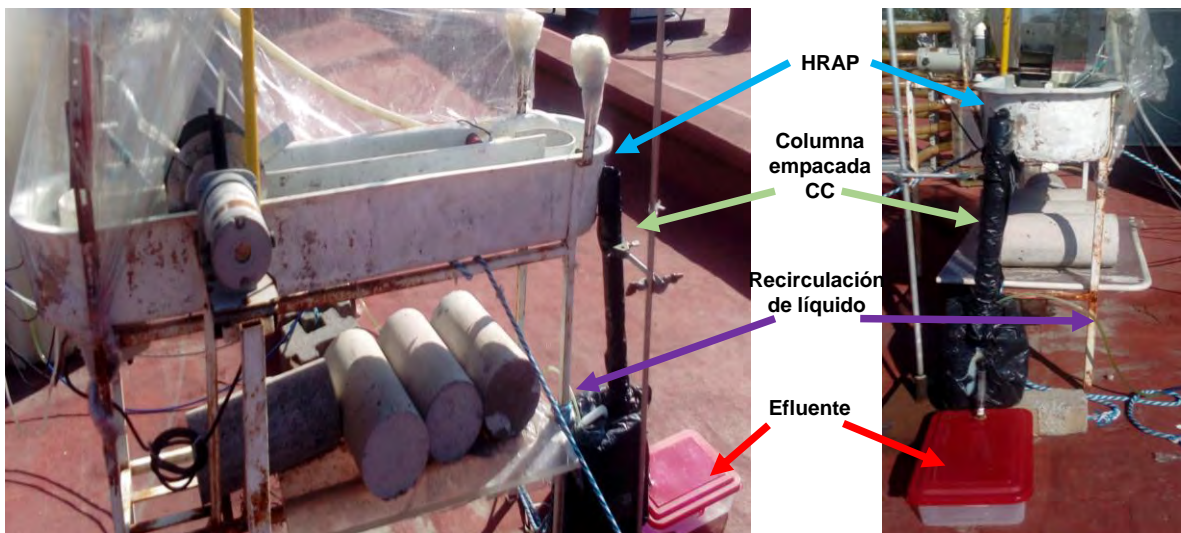


Figura 7.6 Sistema de experimentación global para la purificación y enriquecimiento de biogás.

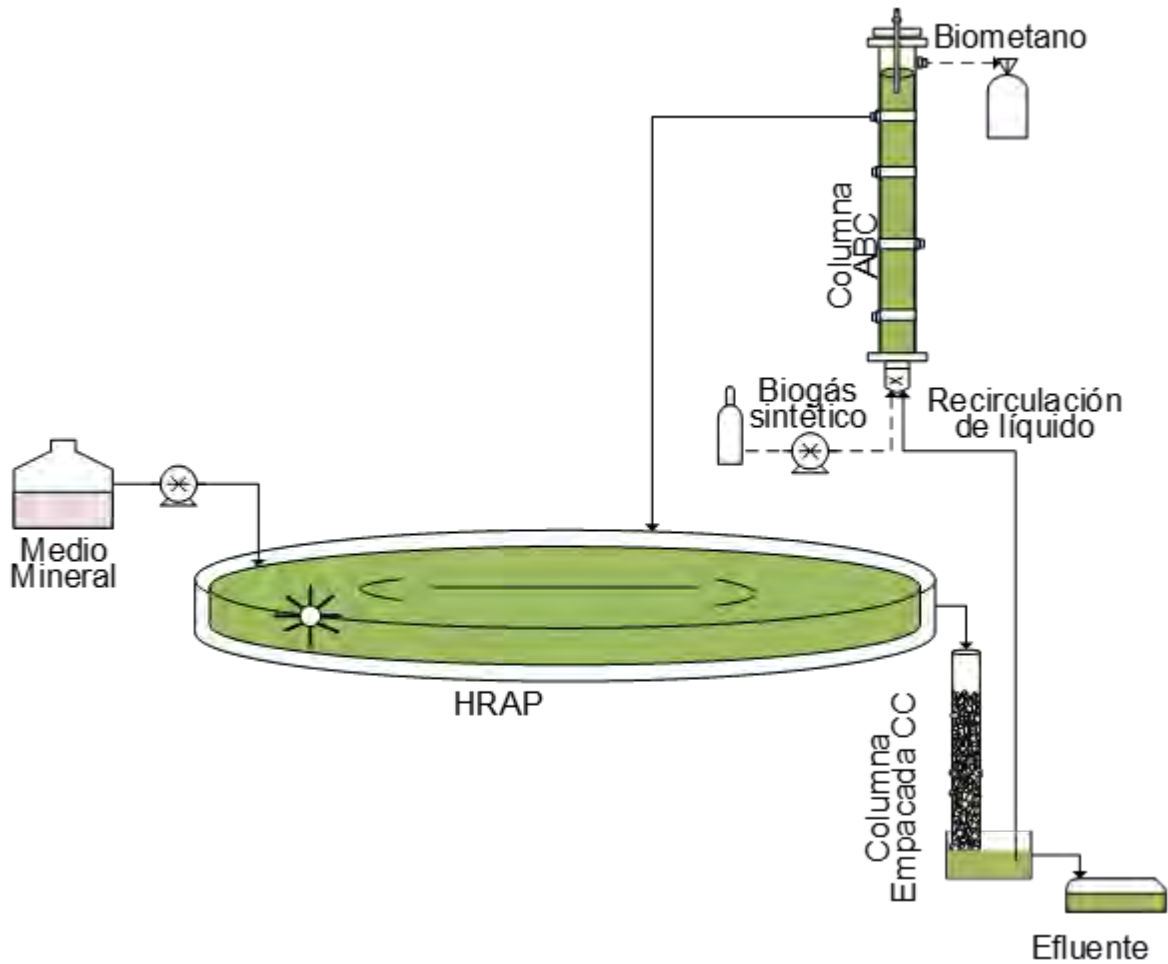


Figura 7.7 Sistema global HRAP-ABC con columna empacada (CC) para la obtención de bimetano

### 7.3 Condiciones de operación

#### 7.3.1 Flujo de líquido

Debido a la contaminación de  $O_2$  producido por los organismos fotótrofos presentes en el lagunaje del HRAP, se varió la recirculación de líquido, obteniendo diferentes valores de L/G, simultáneamente se colocó la columna empacada (CC) o no (SC) como se describe en la tabla 7.9. Las diferentes condiciones de operación se llevaron a cabo durante los ciclos de luz y oscuridad, así como alimentación de medio mineral de acuerdo a lo reportado por Franco-Morgado et al. (2017).

### 7.3.2 Flujo de gas y concentración de entrada a la columna ABC

El biogás sintético fue alimentado durante toda la experimentación a un flujo de 22 L d<sup>-1</sup> con una composición de CO<sub>2</sub> 34.2% v/v, CH<sub>4</sub> 65.6% v/v, H<sub>2</sub>S 0.5% v/v y O<sub>2</sub> 0.2% v/v y de acuerdo las condiciones mostradas en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9 Barrido de L/G con columna empacada (CC) y sin columna (SC) para la desorción de O<sub>2</sub>.

L/G	Flujo líquido L/d	Flujo gas L/d	Con columna CC	Sin columna SC	Ciclo Luz/oscuridad
9	203	22	x		x
8	180	22	x		x
6	135	22	x		x
5	113	22	x	x	x
4	90	22	x		x
3	68	22	x		x
1	24	22	x	x	x
0.5	12	22	x	x	x

### 7.4 Cálculo de las concentraciones de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, y O<sub>2</sub> a la salida de la columna ABC

Debido admisiones de aire indeseables en el sistema de captura del biometano obtenido después del tratamiento, se calcularon balances de masa con el objetivo de conocer la composición real del biometano a partir de las mediciones realizadas. El cálculo de composición para el biometano se realizó a partir del balance de materia de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> respectivamente, dónde el estado uno (E1) corresponde a las condiciones del biogás de entrada y el estado dos (E2) al biometano.

Es importante recordar que el biogás y biometano son una mezcla de gases por lo que su composición es comúnmente reportada en fracción volumen (frac.vol) que es equivalente, sólo para gases, a la fracción molar por ley de los gases ideales. Por consiguiente, las concentraciones del biogás y biometano son independientes de la Temperatura y Presión a la cual son determinadas. El cálculo del balance de masa para cada componente durante el tratamiento del biogás es válido usando el porcentaje volumen (%v/v), como se muestra a continuación.

### Balance N<sub>2</sub>

$$M_{E1}^{N_2} = M_{E2}^{N_2} - M_{aire}^{N_2} \quad \text{Ecuación 7.9 Balance general de N}_2$$

$$C_{E1}^{N_2} \cdot V_{E1} = C_{E2}^{N_2} \cdot V_{E2} - C_{aire}^{N_2} \cdot V_{aire} \quad \text{Ecuación 7.10}$$

$$V_{E2} = V_{E1} + V_{aire} \quad \text{Ecuación 7.11}$$

Dónde:

$C_{E1}^{N_2}$  Concentración de N<sub>2</sub> en el estado 1 (E1)

$C_{E2}^{N_2}$  Concentración de N<sub>2</sub> en el estado 2 (E2)

$C_{aire}^{N_2}$  Concentración de N<sub>2</sub> en el aire

$V_{E1}$  Volumen en el estado 1 (E1)

$V_{E2}$  Volumen en el estado 2 (E2)

$V_{aire}$  Volumen aire

$t$  tiempo

$F_{E2}$  Flujo ULTRAMAT (L/min)

Suponiendo  $C_{E1}^{N_2} = 0.5\% \text{ } v/v$

calculando  $V_{E2} = F_{E2} \cdot t$

Ecuación 12

Despejando de ecuación 7.11

$$V_{aire} = V_{E2} - V_{E1} \quad \text{Ecuación 7.13}$$

Sustituyendo ecuación 7.13 en ecuación 7.10

$$C_{E1}^{N_2} \cdot V_{E1} = C_{E2}^{N_2} \cdot V_{E2} - C_{aire}^{N_2} [V_2 - V_1]$$

$$C_{E1}^{N_2} \cdot V_{E1} = C_{E2}^{N_2} \cdot V_{E2} - C_{aire}^{N_2} \cdot V_{E2} + C_{aire}^{N_2} \cdot V_{E1}$$

$$V_{E1} (C_{E1}^{N_2} - C_{aire}^{N_2}) = V_{E2} (C_{E2}^{N_2} - C_{aire}^{N_2})$$

$$V_{E1} = V_{E2} \frac{C_{E2}^{N_2} - C_{aire}^{N_2}}{C_{E1}^{N_2} - C_{aire}^{N_2}} \quad \text{Ecuación 7.14}$$

### Balance CO<sub>2</sub>

$$M_{E1}^{CO_2} = M_{E2}^{CO_2} - M_{aire}^{CO_2} \quad \text{Ecuación 7.15 Balance General de CO}_2$$

$$C_{E1}^{CO_2} \cdot V_{E1} = C_{E2}^{CO_2} \cdot V_{E2} - C_{aire}^{CO_2} \cdot V_{aire} \quad \text{Ecuación 7.16}$$

$$C_{E1}^{CO_2} = \frac{C_{E2}^{CO_2} \cdot V_{E2} - C_{aire}^{CO_2} \cdot V_{aire}}{V_{E1}} \quad \text{Ecuación 7.17}$$

Dónde

$C_{E1}^{CO_2}$  Concentración de CO<sub>2</sub> en el estado 1 (E1)

$C_{E2}^{CO_2}$  Concentración de CO<sub>2</sub> en el estado 2 (E2)

### Balance CH<sub>4</sub>

$$M_{E1}^{CH_4} = M_{E2}^{CH_4} - M_{aire}^{CH_4} \quad \text{Ecuación 7.18 Balance General de CH}_4$$

$$C_{E1}^{CH_4} \cdot V_{E1} = C_{E2}^{CH_4} \cdot V_{E2} - C_{aire}^{CH_4} \cdot V_{aire} \quad \text{Ecuación 7.19}$$

Dónde

$C_{E1}^{CH_4}$  Concentración de CH<sub>4</sub> en el estado 1 (E1)

$C_{E2}^{CH_4}$  Concentración de CH<sub>4</sub> en el estado 2 (E2)

El término  $C_{aire}^{CH_4} \cdot V_{aire} = 0$  ya que no hay CH<sub>4</sub> en el aire, por lo tanto:

$$C_{E1}^{CH_4} = \frac{C_{E2}^{CH_4} \cdot V_{E2}}{V_{E1}} \quad \text{Ecuación 7.20}$$

## 7.5 Metodologías analíticas e instrumentales

### 7.5.1 Fase líquida

Se realizó un monitoreo del crecimiento de la biomasa en el HRAP mediante la determinación de sólidos suspendidos totales (SST) de acuerdo al standard methods APHA 2012; inicialmente se adicionó agua destilada al HRAP debido a las pérdidas de evaporación, posteriormente se tomó una muestra de 10 mL de líquido, fueron filtrados con filtro de 1.5  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro (Whatman®) y se realizaron lavados con agua destilada con el fin de eliminar las sales presentes en el medio de cultivo. El filtro con la torta se llevó a secado en la estufa a 105°C, durante 24 h. Se determinó la concentración de la biomasa de acuerdo a la ecuación 7.21.

En la figura 7.8 se puede observar un ejemplo del filtro con la torta de biomasa seca.

$$\frac{w_2 - w_1}{\text{Volumen de la muestra}} = \text{gL}^{-1} \quad \dots \text{ecuación 7.21}$$

Dónde  $W_1$  es el peso del filtro antes de filtrar la biomasa y  $W_2$  corresponde al filtro con biomasa seca.



Figura 7.8 Filtro Whatman con biomasa seca.

Las condiciones de la fase líquida dentro del HRAP fueron monitoreadas cada 3 minutos con un electrodo de pH, electrodo de oxígeno disuelto (OD), temperatura (T) y medición de la intensidad luminosa en unidades PAR (por sus siglas en inglés, que tuvo por objetivo medir la radiación fotosintéticamente activa).

#### 7.5.2. Fase gaseosa

Fue cuantificada la composición del gas a la entrada y a la salida de la columna ABC con un medidor de gases ULTRAMAT 23, (SIEMENS®, Alemania) para los ciclos de luz y oscuridad, con el fin de verificar el efecto de la columna empacada como desorbedor de oxígeno y así evitar la contaminación del biometano obtenido desde el sistema fotobiotecnológico.



## 8. Resultados

### 8.1 Seguimiento del crecimiento de biomasa en un sistema HRAP-ABC

En la figura 8.9 se muestra la variación del crecimiento de biomasa en valores de SST obtenidos durante toda la experimentación; el periodo que comprende de 60 a 100 días corresponde a la experimentación realizada a una relación de L/G de 1 y 0.5, en el que se obtuvo un promedio de 0.28 g/L de SST. Durante este periodo se pudo asumir que el sistema HRAP-ABC funcionó en estado estacionario con relación a la biomasa microalgal, esto es importante para la evaluación del efecto de la variación del L/G y la adición de la columna sobre el desempeño del tratamiento de biogás para la obtención de biometano.

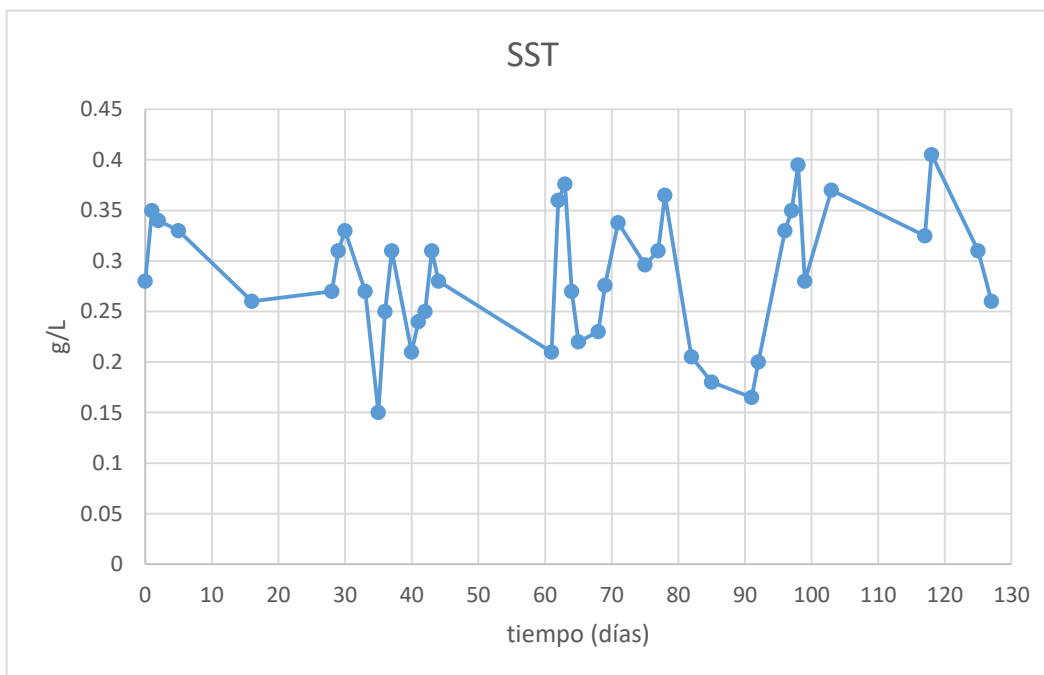


Figura 8.9 Seguimiento del crecimiento de biomasa microalgal en un sistema HRAP-ABC

## **8.2 Efecto de la adición de la columna empacada al sistema HRAP-ABC a una relación L/G de 5**

En un periodo de 5 días fue monitoreado el impacto de la columna empacada (CC) como desorbedor de oxígeno, la relación de operación de L/G fue de 5 en el sistema HRAP-ABC.

Durante este periodo, los primeros 2 días, el líquido proveniente del HRAP fue recirculado de forma directa a la columna ABC (sistema mostrado en la figura 7.4) y en los últimos 3 días de experimentación se colocó la columna CC, en la cual se hizo caer el líquido del HRAP antes de su entrada a la columna ABC y con la intención de disminuir la concentración de OD por contacto del líquido con los empaques de la columna CC (sistema mostrado en la figura 7.7). El líquido también fue contenido en un recipiente de recolección forrado (para evitar fotosíntesis de las microalgas) promoviendo aún más la disminución del oxígeno (por consumo-respiración), antes de entrar a la columna ABC.

Los resultados obtenidos en la tabla 8.10 muestran la efectividad de la columna CC como desorbedor de oxígeno en operación continua del HRAP durante el enriquecimiento de biometano. Los empaques de poliuretano contenidos en la columna CC permitieron llevar a cabo la desorción de oxígeno cuando el líquido proveniente del HRAP tuvo contacto con cada uno de ellos, este constante contacto del líquido durante su recorrido por la columna CC promovió la desorción de O<sub>2</sub> debido a su baja solubilidad en fase líquida, liberándolo hacia la atmósfera y disminuyendo la concentración de OD que entró a la columna ABC, así el líquido redujo al mínimo la contaminación de O<sub>2</sub> hacia la corriente gas, obteniendo biometano con concentraciones menores de O<sub>2</sub> durante ciclos de luz y enriqueciéndolo en CH<sub>4</sub> en un 80 ±2.4% v/v.

El contenido de CH<sub>4</sub> en ausencia y presencia de la columna CC fue de 74.3 y 82.1 %v/v respectivamente para la experimentación que se llevó a cabo durante ciclos de luz (Tabla 8.10), por lo tanto, el enriquecimiento de CH<sub>4</sub> se vio favorecido cuando la desorción de O<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante la CC. En el caso de los ciclos oscuros las composiciones de CH<sub>4</sub> obtenidas fueron de 82.8 % v/v sin columna SC y 83.2 % v/v cuando la columna CC fue colocada (Tabla 8.10).

La limpieza de la corriente gas también incluyó la eliminación de H<sub>2</sub>S, llevada a cabo en la columna ABC en donde el H<sub>2</sub>S (Henry adimensional de 0.36, Tabla 2.3) fue absorbido hacia el líquido y consumido por las bacterias sulfurooxidantes (BAS), resultando en una completa eliminación del H<sub>2</sub>S en el biometano.

Tabla 8.10 Composición de biometano, con y sin columna empacada, L/G = 5.

	Entrada biogás	Sin Columna		Con Columna	
		Biometano salida día	Biometano salida noche	Biometano salida día	Biometano salida noche
%CO <sub>2</sub>	30.5	10	10.1	9.4	9.8
%CH <sub>4</sub>	68.5	74.3	82.8	82.1	83.2
ppmvH <sub>2</sub> S	5000	0	0	0	0
%O <sub>2</sub>	0	3.31	0.71	1.76	0.72

Cuando el líquido fue recirculado directamente del HRAP a la columna ABC la composición del O<sub>2</sub> fue de 3.31±0.9% v/v a diferencia de la composición de O<sub>2</sub> cuando la columna fue colocada 1.7 ±0.16% v/ v.

En la figura 8.10 se observa el periodo completo experimental; cuando no se colocó la columna empacada a una L/G de 5, el OD de la fase líquida en el HRAP y en la columna ABC registraron concentraciones similares, aumentando la concentración de O<sub>2</sub> en el biometano producido.

Posterior al uso de la columna CC, el OD en la columna ABC (OD<sub>ABC</sub>) registró concentraciones menores comparadas con lo obtenido en el HRAP (Figura 8.10 a), lo que resultó efectivo en la disminución del contenido de O<sub>2</sub> en el biometano en los días experimentales. En la figura 8.10 (b) se puede observar que las variaciones registradas en la concentración de OD en el HRAP aumentaron respecto a la temperatura, seguramente debido a un incremento de la actividad fotosintética en una región proporcional a la temperatura, sin embargo, esta concentración disminuye sustancialmente en la columna ABC cuando la CC fue colocada, donde la alta temperatura favoreció la desorción.

(a)

(b)

Figura 8.10 Oxígeno disuelto (OD) como efecto de la adición de una columna empacada durante el proceso de enriquecimiento de biometano en un HRAP.

### **8.3 Relación L/G óptima para la obtención de biometano libre de O<sub>2</sub> con la adición de una columna empacada**

Para poder elegir la relación L/G óptima en la obtención de biometano continuo con la menor cantidad de O<sub>2</sub> durante la operación del sistema HRAP-ABC con CC, se evaluaron diferentes relaciones (Tabla 8.11). Los criterios considerados para la selección de la relación L/G óptima fueron:

- Altas eficiencias de remoción de CO<sub>2</sub> (%E.R. CO<sub>2</sub>)
- Concentración baja de O<sub>2</sub> en el biometano (O<sub>2</sub>% v/v)

Los resultados de la experimentación obtenida se muestran en la Tabla 8.11

Tabla 8.11 Variación de L/G en un sistema HRAP-ABC con columna empacada CC.

Determinación de L/G óptima				
L/G	%E.R. CO <sub>2</sub>		O <sub>2</sub> % v/v	
	día	noche	Salida día	Salida noche
3	89.03	80.65	5.05	1.06
4	84.24	86.82	4.19	7.75
5	88.06	84.52	5.76	2
6	89.39	87.14	5.7	2.6
8	91.94	92.90	5.61	2.4
9	86.13	83.87	7.14	3.18

El porcentaje mayor de ER de CO<sub>2</sub> se registró a una L/G de 8 pero presenta contaminación de O<sub>2</sub> en el biometano durante un ciclo de luz, mientras que la concentración menor de O<sub>2</sub> se registró a una L/G de 4, con una ER de CO<sub>2</sub> de 84.24%. La Tabla 8.11 no permitió elegir una condición óptima de L/G de acuerdo a los criterios establecidos.

En la Tabla 8.12 se muestra lo registrado en los últimos periodos experimentales dónde el barrido de L/G tuvo valores de 5.0, 1.0 y 0.5. El valor de L/G óptima fue la de 1.0 con %ER de CO<sub>2</sub> de 86.92 ± 25% y un pH de 9.24 durante ciclos de luz (Tabla 8.12, Figura 8.11). Para el caso de los ciclos oscuros la relación L/G de 0.5 registró las concentraciones de O<sub>2</sub> más bajas (0.0 ± 25) sin embargo también así el %ER de CO<sub>2</sub> fue menor. A medida que la relación L/G fue disminuyendo hasta un valor de 0.5 la concentración de O<sub>2</sub> contenido en el biometano fue de 0% sin embargo al permanecer más tiempo dentro de la columna ABC el líquido en contacto con el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S del biogás disminuyó el pH a 8.4 (Tabla 8.12) provocando %ER de CO<sub>2</sub> de 73.55 ± 4% v/v para el día y 78.45 ± 1% v/v para la noche, concentraciones menores comparadas con las obtenidas a una relación de 1 o a relaciones mayores (Tabla 8.11 y 8.12).

Tabla 8.12 Concentraciones de O<sub>2</sub> en el biometano y %E.R. CO<sub>2</sub> a L/G de 5.0, 1.0 y 0.5

L/G	%ER CO <sub>2</sub>		%O <sub>2</sub>		pH ABC	
	DÍA	NOCHE	DÍA	NOCHE	DÍA	NOCHE
5 CC	67.32	67.59	2.13	0.84	9.16	9.46
5 SC	65.37	65.85	2.66	0.89	9.14	9.46
1 CC	86.92	89.06	0.03	0.18	9.24	9.49
1 SC	80.67	83.15	0.56	0.06	8.89	9.23
0.5 CC	73.19	78.45	0.00	0.00	8.40	8.98
0.5 SC	73.55	76.67	0.12	0.00	8.44	8.72

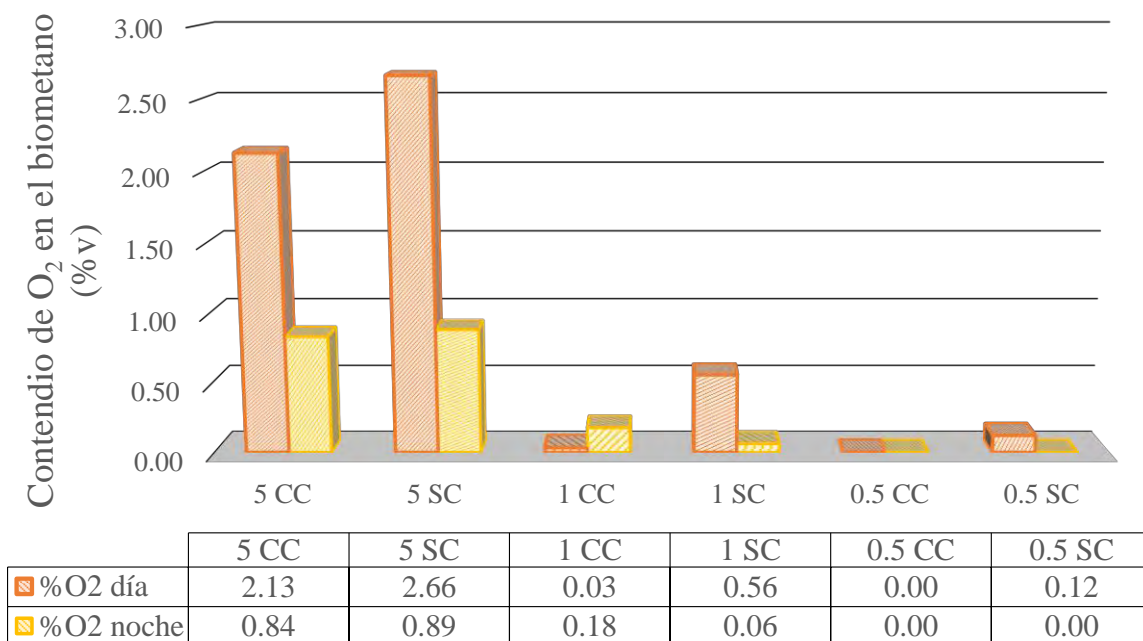


Figura 8.11 Concentración de O<sub>2</sub> % v/v cuando se adiciona una columna empacada a L/G de 5,1 y 0.5.

Se ha reportado que diferentes L/G afectan de manera significativa los fenómenos de transporte que se llevan a cabo dentro de la columna ABC, por ejemplo según lo reportado por (Serejo et al., 2015) la concentración de O<sub>2</sub> incrementa linealmente cuando la relación L/G también incrementa debido al incremento del coeficiente de transferencia volumétrico causado por las turbulencias dentro de la columna de absorción.

Es importante recordar que la finalidad de la implementación de la columna CC al sistema HRAP-ABC es para la obtención de biometano de forma continua durante los días y las noches, lo cual le concede un valor agregado a la propuesta experimental.

En este sentido, está reportado que el tratamiento de biogás puede ser llevado a cabo durante los ciclos oscuros pues se aprovecha la respiración endógena de los microorganismos, evitando la contaminación del biometano, así como la alimentación del medio de crecimiento dentro de la columna ABC (Franco-Morgado et al., 2017; Posadas et al., 2015). Sin embargo, en esta tesis se presenta una propuesta novedosa que consistió en la adición de una columna empacada como desorbedor de oxígeno lo que permitió la operación del sistema fotobiotecnológico de forma continua, obteniendo biometano con concentraciones casi de 0.0 +25% v/v de O<sub>2</sub>. Estos contenidos de oxígeno en el biometano cumplen con las normas oficiales incluso durante su operación en los ciclos luminosos.

Cabe mencionar que durante los ciclos oscuros las microalgas realizan procesos de respiración y junto con las bacterias sulfurooxidantes consumieron ambos microorganismos el O<sub>2</sub> disponible. La figura 8.11 muestra que a una L/G de 1 y 5 con columna empacada durante las noches la concentración de O<sub>2</sub> aumentó en comparación a la operación con los días, abriendo una brecha a una investigación más detallada ya que el efecto de la columna CC resultó nocivo sólo por las noches, probablemente a que el gradiente de concentración de OD en la columna CC favoreció la absorción en lugar de la desorción de O<sub>2</sub>.

La elección de L/G óptima nos lleva a considerar otros parámetros importantes para el consorcio CAM-BAS como el pH, en la figura 8.12 se observa que a una L/G de 0.5 con columna durante un ciclo luminoso el pH disminuye, lo que provocó la acidificación del líquido en la columna ABC ya que se absorbe más cantidad de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> por tiempo de residencia de la corriente líquida en la columna ABC; este mismo efecto se observa a una operación del sistema sin columna y ciclos oscuros, figura 8.13.

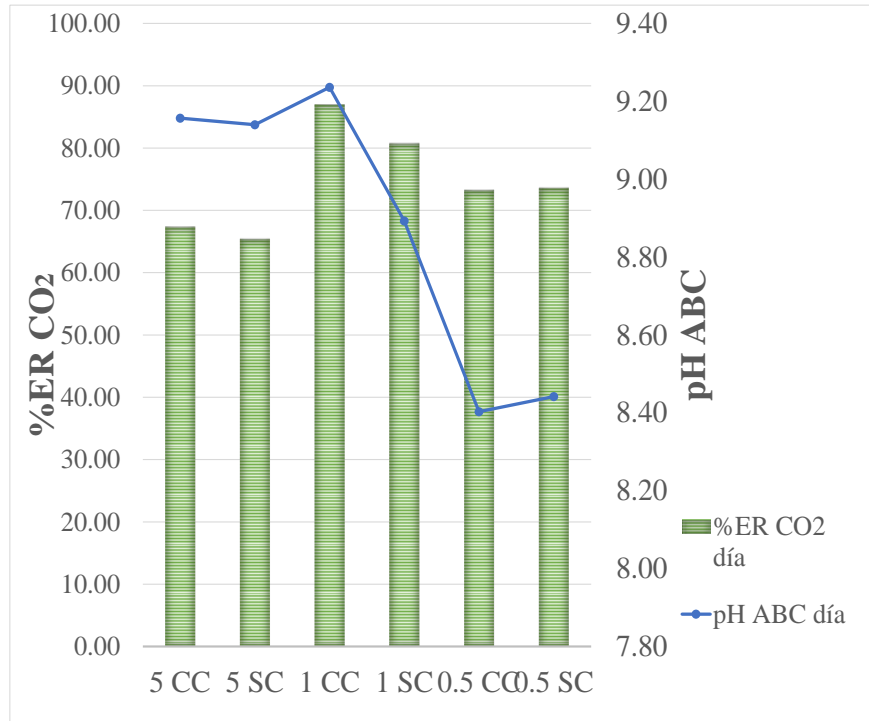


Figura 8.12 Efecto del pH en una columna de absorción al disminuir la L/G durante un ciclo luminoso.

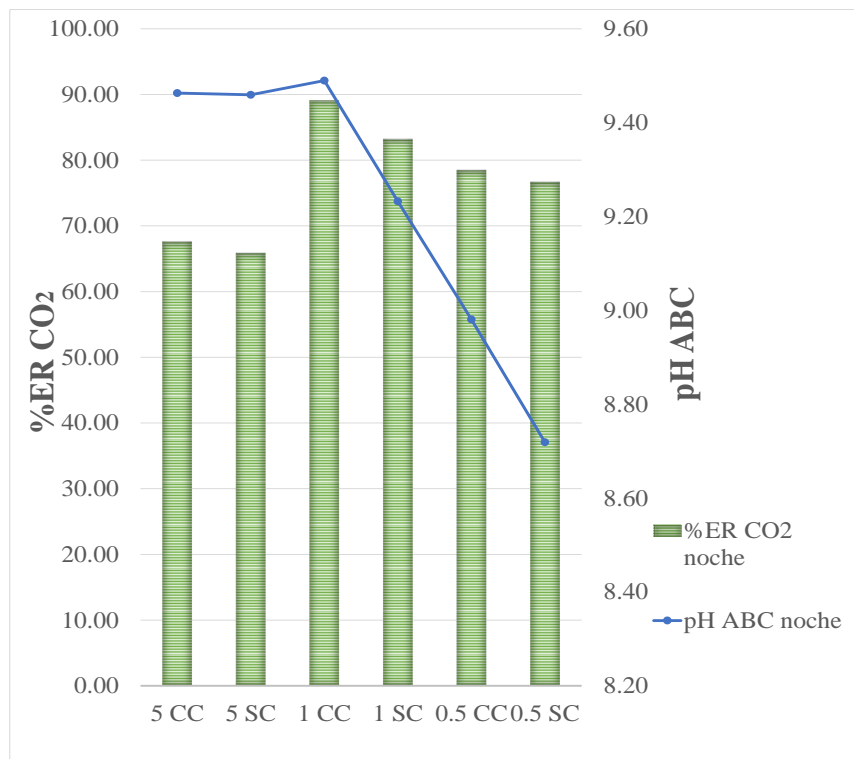


Figura 8.13 pH y %ER CO<sub>2</sub> durante un ciclo oscuro.



Otro aspecto importante para la elección de una L/G óptima son las eficiencias de remoción de CO<sub>2</sub>, que permite un enriquecimiento de CH<sub>4</sub> a la salida de la columna de absorción. La absorción de la especie CO<sub>2</sub> se ve afectada cuando la acidificación en la columna ABC aumenta, a una L/G de 0.5, limitando la transferencia del CO<sub>2</sub> al líquido y disminuyendo la eficiencia de remoción de esta especie (figura 8.13), los resultados para L/G de 1 y 0.5 se muestran en la figura 8.13 dónde se puede observar que las mejores eficiencias se obtuvieron a una L/G de 1 durante un ciclo de luz y oscuridad con valores por arriba del 80%E.R. CO<sub>2</sub>.

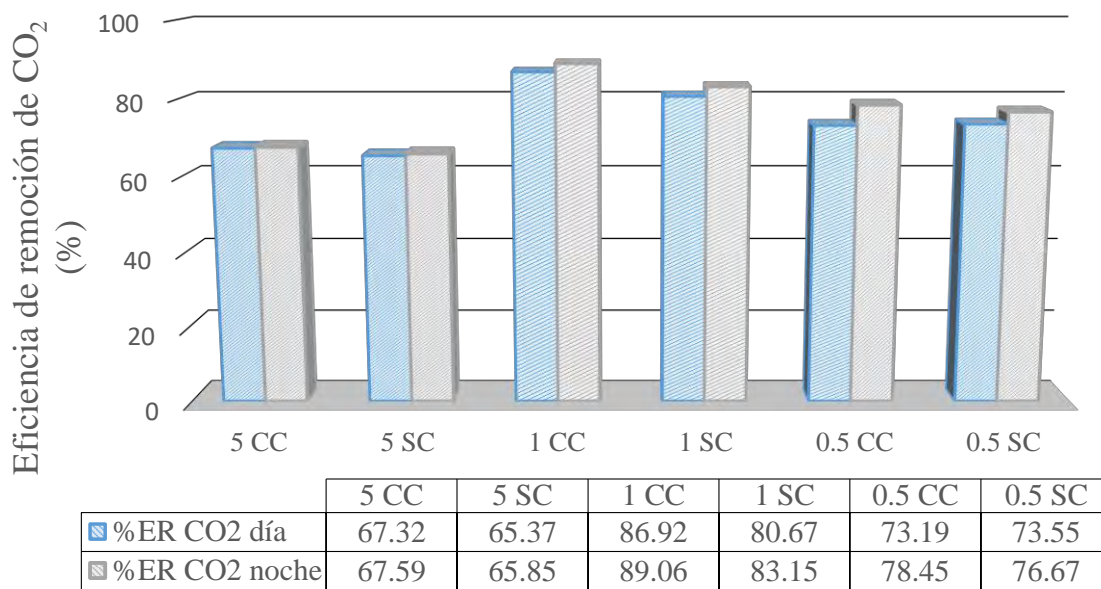


Figura 8.14 Eficiencia de remoción de CO<sub>2</sub> en un sistema HRAP-ABC con y sin columna empacada para la obtención de biometano en ciclos de luz y oscuridad.

Con base a los resultados mostrados en la tabla 8.12 se estableció como la mejor condición de operación una L/G de 1 durante los ciclos de luz, a esta condición la concentración de O<sub>2</sub> registrada en el biometano fue de 0.03 ±0.04% v/v, en el caso de eficiencia de remoción de CO<sub>2</sub> su valor fue de 86.92 ±0.25% y la remoción de H<sub>2</sub>S fue de 100%. También a una L/G de 1 el sistema mantuvo un pH adecuado de ~9.3, favoreciendo el crecimiento de los microorganismos CAM-BAS en el HRAP.

En la literatura se reporta también concentraciones de O<sub>2</sub> a diferentes L/G, como se muestra en la tabla 8.13, obteniendo en la experimentación de esta tesis un valor de O<sub>2</sub>% v/v más bajo que los reportados.

Tabla 8.13 Comparación de L/G en diferentes experimentaciones para el enriquecimiento y limpieza de biometano.

L/G	%E.R. CO <sub>2</sub>	%E.R H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub> % v/v	Referencia
1	87	100	0.03	Este estudio
10	80	100	< 2	Serejo et al., (2015)
10	72	100	0.7	Posadas et al.,(2015)

## 9. Conclusiones

El sistema HRAP-ABC con columna empacada propuesto en este estudio ha permitido enriquecer biogás y obtener biometano con una concentración de 0.03 +0.04% v/v de O<sub>2</sub>, que cumple con los límites permisibles establecidos en la NOM-001-SECRE-2010 aplicable al gas natural. La concentración obtenida de O<sub>2</sub> en el biometano permitiría su inyección a la red de tuberías de gas natural, sin presentar ningún riesgo, en lo que se refiere a la concentración de O<sub>2</sub>.

La operación del sistema HRAP-ABC puede ser continua a una L/G de 1 y con la adición de la columna empacada (CC), que durante este estudio se demostró que promovieron concentraciones casi nulas de O<sub>2</sub> en el biometano, y por lo tanto permite el enriquecimiento de biogás en el biometano durante los ciclos de luz. Durante los ciclos de oscuridad la columna CC no fue necesaria y no fue colocada, pues en los ciclos oscuros la respiración endógena (consumo de oxígeno disuelto) del consorcio microalgal cambió el gradiente de concentración favoreciendo la absorción de O<sub>2</sub> desde el aire.

## Bibliografía

- Arellano, L., Dorado, D., Marc, F., Gabriel, D., Gamisans, X., González-Sánchez, A., Hernández, S., Lafuente, J., Monroy, O., Mora, M., Revah, S., Sierra, H., 2017. Purificación y usos del biogás. Universitat Autònoma de Barcelona, España.
- Bahr, M., Díaz, I., Dominguez, A., González Sánchez, A., Muñoz, R., 2014. Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environ. Sci. Technol.* 48, 573–581. <https://doi.org/10.1021/es403596m>
- Bailón Allegue, L., Hinge, J., 2012. Biogas and bio-syngas upgrading. DTI Rep. 1–97.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2007. Transport phenomena. *Chem. ...* 905.
- Costa, J., Cervera, S., Cunill, F., Esplugas, F., Mans, C., Mata, J., 2004. Curso de Ingeniería Química. Introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte, Reverté. ed. España.
- Diaz-Chavez, R., Morese, M.M., Colangeli, M., Fallot, A., Moraes, M.A., Olényi, S., Osseweijer, P., Sibanda, L.M., Mapako, M., 2015. Social considerations, Bioenergy & Sustainability: bridging the gaps.
- Fernandez, F., Sevilla, J., Grima, E., 2012. Principles of photobioreactor desing, in: *Microalgal Biotechnology: Potential and Production*. pp. 151–179.
- Franco-Morgado, M., Alcántara, C., Noyola, A., Muñoz, R., González-Sánchez, A., 2017. A study of photosynthetic biogas upgrading based on a high rate algal pond under alkaline conditions: Influence of the illumination regime. *Sci. Total Environ.* 592, 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.077>
- Freeman, H., Byers, W., 1990. Air Stripping Technology, in: *Physical/Chemical Process Volume 2*.

- García, C.A., Masera, O., 2016. Estado del arte de la bionergía en México, Imagia Com. ed. Guadalajara.
- González-Sánchez, A., Meulepas, R., Revah, S., 2008. Sulfur formation and recovery in a thiosulfate-oxidizing bioreactor. *Environ. Technol.* 29, 847–853. <https://doi.org/10.1080/09593330801987657>
- González-Sánchez, A., Revah, S., 2007. The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme Microb. Technol.* 40, 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.04.017>
- González-Sánchez, A., Revah, S., Deshusses, M.A., 2008. Alkaline Biofiltration of H<sub>2</sub>S Odors. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7398–7404. <https://doi.org/10.1021/es800437f>
- Granada-Moreno, C.I., Aburto-Medina, A., de los Cobos Vasconcelos, D., González-Sánchez, A., 2017. Microalgae community shifts during the biogas upgrading in an alkaline open photobioreactor. *J. Appl. Microbiol.* 123, 903–915. <https://doi.org/10.1111/jam.13552>
- Hadiyanto, H., Elmore, S., Van Gerven, T., Stankiewicz, A., 2013. Hydrodynamic evaluations in high rate algae pond (HRAP) design. *Chem. Eng. J.* 217, 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.015>
- Kumar, K., Mishra, S.K., Shrivastav, A., Park, M.S., Yang, J.W., 2015. Recent trends in the mass cultivation of algae in raceway ponds. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51, 875–885. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.033>
- Lobo, R., 2004. Principios de transferencia de masa, 2da ed. Universitat Autònoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, D.F., México.
- López, J.E., Ramírez, B.L., Bayer Gomes, C., Morgan-Sagastume, J.M., 2017. Guía técnica para el manejo y aprovechamiento de biogás en plantas de tratamiento de aguas residuales, GIZ GMB. ed.
- Metcalf, Eddy, 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, 4th ed.

McGraw-Hill, New York, USA.

- Muñoz, R., Meier, L., Diaz, I., Jeison, D., 2015. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 727–759. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9379-1>
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhang, H., 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. *Clim. Chang.* 2013 Phys. Sci. Basis. Contrib. Work. Gr. I to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang. 659–740. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.018>
- NOM-001-SECRE-2010, 2010. NOM-001-SECRE-2010, Especificaciones del Gas Natural. D. Of. la Fed.
- PEMEX, 2000. Hoja de datos de seguridad para sustancias químicas. Gas Natural. PEMEX.
- Posadas, E., Serejo, M.L., Blanco, S., Pérez, R., García-Encina, P.A., Muñoz, R., 2015. Minimization of biomethane oxygen concentration during biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. *Algal Res.* 12, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.09.002>
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H., 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy* 35, 1633–1645. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>
- Sander, R., 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4399–4981. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015>
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2016. Cambio climático. Impactos, causas y opciones. 14.
- Serejo, M.L., Posadas, E., Boncz, M.A., Blanco, S., García-Encina, P., Muñoz, R.,

2015. Influence of biogas flow rate on biomass composition during the optimization of biogas upgrading in microalgal-bacterial processes. *Environ. Sci. Technol.* 49, 3228–3236. <https://doi.org/10.1021/es5056116>

Treybal, R.E., 2013. Operações de Transferência de Massa. *J. Chem. Inf. Model.* 53, 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>