

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Ingeniería Civil



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

**Absorción química de CO₂ para la obtención de una corriente de metano,
procedente del biogás generado en el proceso de digestión anaerobia de
una depuradora de aguas residuales urbanas.**

**Chemical absorption of CO₂ to obtain a methane stream, from the biogas
generated in the anaerobic digestion process of an urban wastewater
treatment plant.**

Tesis Doctoral

Mercedes Sánchez Bas

Marzo 2023

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL

Programa de Doctorado en Ingeniería Civil



UNIVERSIDAD
DE GRANADA

**ABSORCIÓN QUÍMICA DE CO₂ PARA LA OBTENCIÓN DE UNA
CORRIENTE DE METANO, PROCEDENTE DEL BIOGÁS GENERADO EN
EL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA DE UNA DEPURADORA DE
AGUAS RESIDUALES URBANAS.**

-

**CHEMICAL ABSORPTION OF CO₂ TO OBTAIN A METHANE STREAM
FROM THE BIOGAS GENERATED IN THE ANAEROBIC DIGESTION
PROCESS OF AN URBAN WASTEWATER TREATMENT PLANT.**

MERCEDES SÁNCHEZ BAS

**TESIS DOCTORAL
PARA LA OBTENCIÓN DE GRADO DE DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

Directores:

DR. FRANCISCO OSORIO ROBLES

DR. JUAN CARLOS TORRES ROJO

GRANADA, MARZO 2023

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: María Mercedes Sánchez Bas
ISBN: 978-84-1117-895-2
URI: <https://hdl.handle.net/10481/82549>

La doctoranda **M. Mercedes Sánchez Bas** y los directores de la tesis **Francisco Osorio Robles y Juan Carlos Torres Rojo**.

Garantizamos, al firmar esta tesis doctoral, que el trabajo ha sido realizado por la doctoranda bajo la dirección de los directores de la tesis y hasta donde nuestro conocimiento alcanza, en la realización del trabajo, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Guarantee, by signing this doctoral thesis, that the work has been done by the doctoral candidate under the direction of the thesis supervisor/s and, as far as our knowledge reaches, in the performance of the work, the rights of other authors to be cited (when their results or publications have been used) have been respected. Lugar y fecha / Place and date:

Granada, 7 de marzo de 2023

Director/es de la Tesis / Thesis supervisor/s;

Doctorando / Doctoral candidate:

Firma / Signed

Firma / Signed

AGRADECIMIENTOS

A la Empresa Municipal de Aguas y Saneamiento de Murcia, EMUASA, por haberme ofrecido tantas y tan variadas oportunidades de formación y desarrollo profesional.

A la memoria de Pepe Albaladejo quien me permitió el uso de los datos de este proyecto para la elaboración de la TESIS.

A Eva y Nati, mis amigas y mis compañeras durante tantos años de trabajo, compartiendo vivencias personales y el transcurrir de nuestras vidas mientras trabajamos juntas en una infinidad de proyectos. Por tantos recuerdos y por esa alegría que derrochábamos, siempre acompañada de complicidad y carcajadas.

A mis directores de TESIS, Juan Carlos y Paco, por haberme animado durante tantos años y en tantas ocasiones a no desistir. Por esa frase tan vuestra y que he llevado en la cabeza, “ánimo Mercedes que casi lo tienes. Esto está hecho”.

A Antonio, por haberme ayudado tanto estos últimos meses.

A la memoria de mi padre Carlos, porque tenías la seguridad de que lo conseguiría y hoy estoy aquí, papá.

A mi madre Isabel, por haberme inculcado la tenacidad en el trabajo y haberme apoyado a tomar decisiones laborales que me han permitido crecer. Por ti y por las oportunidades laborales que nunca tuviste por ser mujer.

A mis hijos, Inés, Javier y Jaime, mi trío de ases, por haber entendido siempre y sin palabras el espacio que necesitaba para trabajar y la dedicación que suponía.

Y a ti, y gracias a ti.

ÍNDICE

0. RESUMEN	13
1. INTRODUCCIÓN	17
1.1. Justificación de la Tesis	20
2. OBJETIVOS	23
3. ESTADO DE LA TÉCNICA.....	25
3.1. Alternativa energética: el biogás.....	25
3.1.1. Problemática energética mundial	25
3.1.2. Utilización de biogás como fuente de energía	29
3.1.3. Biogás en la industria de la depuración de aguas residuales	34
3.2. Generalidades del biogás	35
3.2.1. Principios de la fermentación anaeróbica.....	36
3.2.2. Parámetros de diseño de la digestión anaeróbica	39
3.2.3. Composición y características del biogás	51
3.3. Técnicas de purificación del biogás.....	54
3.3.1. Métodos de absorción	56
3.3.2. Métodos de adsorción	60
3.3.3. Separación mediante la técnica de enfriamiento: criogenia o condensación	64
3.3.4. Eliminación de siloxanos	65
3.4. Proceso de absorción química del CO ₂	67
3.4.1. Absorción con reacción química	70
3.5 Estudio y selección de aminas.....	76
3.5.1. Monoetanolamina (MEA).....	77
3.5.2. Dietanolamina (DEA)	79
3.5.3. Trietanolamina (TEA).....	80
3.5.4. Metildietanolamina (MDEA)	81
3.5.5. 2 amino-2 metil-1 propanol (AMP)	82
3.6. Comparativa de aminas basada en el análisis bibliográfico.....	83
3.6.1. Conclusiones de la comparativa de aminas, tras el análisis bibliográfico.....	88
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	90
4.1. Estación Depuradora de Aguas Residuales Murcia Este	90
4.1.1. Línea de agua.....	90
4.1.2. Línea de fangos.....	94

4.1.3. Línea de gas	97
4.2. Descripción de la planta piloto de biogás de la EDAR Murcia Este	98
4.2.1. Fase ABICEC	101
4.2.2. Fase AMEB	106
4.2.3. Fase de compresión	113
4.3. Protocolo del procedimiento de operación de la planta piloto de biogás	114
4.4. Equipos utilizados en la experimentación de la fase AMEB	116
4.4.1. Equipos principales	116
4.4.2. Equipos auxiliares	126
4.5. Descripción y características de los reactivos empleados durante el proceso de absorción química	134
4.5.1. Monoetanolamina (MEA)	134
4.5.2. Dietanolamina (DEA)	135
4.5.3. Metildietanolamina (MDEA)	136
4.5.4. Comparativa experimental entre aminas	136
4.6. Métodos analíticos desarrollados para la caracterización del biogás	140
4.6.1. Tubos colorimétricos	140
4.6.2. Cromatógrafo de gases (PFPD)	144
4.6.3. Cromatógrafo de gases-Espectrómetro de masas (GC-MS)	148
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	154
5.1. Resultados y discusión de la Fase ABICEC	154
5.2. Caracterización del biogás efluente de la fase ABICEC (entrada AMEB)	155
5.2.1. Estudio para la eliminación del sulfuro de hidrógeno	156
5.2.2. Estudio analítico de la eliminación de compuestos traza del biogás	183
5.3 Resultados y discusión de la fase AMEB	200
5.3.1. Reactivos considerados. Fases de trabajo	200
5.3.2. Optimización de las condiciones de operación	212
5.4. Optimización del proceso de absorción-desorción de la fase AMEB	219
5.4.1. Estudio de la eficacia del número de torres de relleno a usar en la torre de absorción y del caudal óptimo de amina introducido en la torre	222
5.4.2. Estudio de las temperaturas óptimas en la torre de desorción en función de la temperatura fijada en el calderín precalentador de amina	236
5.5. Resultados y discusión de la producción de BIOEDAR generado	258
5.6. Costes de la planta piloto	269

6. CONCLUSIONES GENERALES	270
6.1. Conclusiones sobre la etapa ABICEC	270
6.2. Conclusiones sobre la etapa AMEB	273
6.3. Conclusiones sobre la etapa de Compresión de BIOEDAR: producción de biocombustible	277
7. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	279
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	281

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Vista general EDAR Murcia Este.....	21
Figura 2: Suministro de la energía total global en cada escenario y las fuentes de suministro de energía de bajas emisiones desde 2010 – 2030 (IEA., 2021).	27
Figura 3: Emisiones e intensidad de CO₂ globales en cada escenario entre 2020 – 2030 (IEA., 2021).	28
Figura 4: Porcentaje de energía renovable suministrada con respecto al consumo energético total de todos los países miembros de la IEA en 2018 (IEA., 2021).	29
Figura 5: Porcentaje de la electricidad generada a partir de energías renovables con respecto a la generación total de electricidad de todos los países miembros de la IEA en 2019 (IEA., 2021).	29
Figura 6: Número de plantas de biometano en Europa (2021) (EBA., 2021).	33
Figura 7: Esquema de las fases metabólicas de la digestión anaeróbica (Thiruselvi et al., 2021).	39
Figura 8: Digestor anaeróbico de la EDAR Murcia – Este.	40
Figura 9: Evolución de la producción de biogás en función de la temperatura (Hilbert., 2003).	44
Figura 10: Evolución de la producción de biogás en función del tiempo de residencia (Hilbert., 2003).	45
Figura 11: Curva característica del crecimiento bacteriano dentro de un biodigestor (Cajas & Estrada., 2009).	48
Figura 12: Emisiones de gases de efecto invernadero relacionadas con la energía desde 2000 - 2021 (IEA., 2021).	53
Figura 13: Proceso de absorción - desorción. Diagrama de flujo básico (Nguyen et al., 2021).	58
Figura 14: Membranas de separación y absorción de gases (Stagnaro, 2005).	60
Figura 15: Proceso de adsorción (Staudt., 2006).	61
Figura 16: Esquema de una unidad PSA para la separación de CH₄/CO₂ del biogás (Thiruselvi et al., 2021).	63
Figura 17: Esquema del sistema de separación con membranas (Pueyo Jiménez, 2004).	64
Figura 18: Perfiles de concentración en el método de absorción con reacción química (Bethancourth, 2007).	72
Figura 19: Perfil de concentración sin reacción química (Bethancourth, 2007).	74
Figura 20: Perfil de concentración con reacción química (Bethancourth, 2007).	75
Figura 21: Estructura de las aminas utilizadas en el tratamiento de gases (Hernández Ramírez, 2007).	77
Figura 22: Altura desde el fondo de la columna de absorción frente a la concentración de CO₂. (Relación 0,25 mol /mol CO₂).	84
Figura 23: Altura desde el fondo de la columna de absorción frente a la concentración de CO₂. (Relación 0,40 mol /mol CO₂).	85
Figura 24: Eficiencia de extracción de CO₂.	86

Figura 25: Coeficiente de transferencia de masa de algunas aminas.	87
Figura 26: Área efectiva de transferencia (m^2/m^3).	88
Figura 27: Índice de transferencia relativo a la MEA.	88
Figura 28: Diagrama de operaciones de la línea de agua de la EDAR (Fuente: elaboración propia).	91
Figura 29: Diagrama de operaciones de la línea de fangos de la EDAR Murcia-Este (Fuente: elaboración propia).	95
Figura 30: Vista general planta de tratamiento de biogás.	99
Figura 31: Fases que constituyen la planta piloto de biogás de la EDAR Murcia-Este (Fuente: elaboración propia).	100
Figura 32: Diagrama de proceso ABICEC (Fuente: elaboración propia).	103
Figura 33: Vista general de la planta de limpieza de biogás.	104
Figura 34: Vista general de las torres de lavado químico ABICEC.	105
Figura 35: Separación de las corrientes gaseosas de metano y dióxido de carbono. Fase AMEB (Fuente: elaboración propia).	108
Figura 36: Diagrama de proceso de la fase AMEB. (Fuente: elaboración propia).	109
Figura 37: Vista general de la planta de absorción de CO_2, AMEB.	112
Figura 38: Imagen de la antorcha de la planta piloto de biogás.	112
Figura 39: Almacenamiento de BIOEDAR.	113
Figura 40: Dispensador de BIOEDAR y llenado depósito del vehículo.	114
Figura 41: Diagrama de flujo de la etapa de absorción química del CO_2 de la corriente de biogás. (Fuente: elaboración propia).	119
Figura 42: Torre de absorción de CO_2.	120
Figura 43: Depósitos de amina.	121
Figura 44: Intercambiador de calor a la salida del biogás.	122
Figura 45: Diagrama de flujo de la etapa de desorción química de CO_2 de la corriente de amina saturada. (Fuente: elaboración propia).	123
Figura 46: Torre de desorción de CO_2.	124
Figura 47: Calderín precalentador de amina.	125
Figura 48: Imagen del equipo analizador en continuo Ultramat 23, instalado en la planta piloto.	129
Figura 49: Panel de control del analizador de gases en continuo Ultramat 23 (SIEMENS, consultado en 2021).	130
Figura 50: Esquema de realización del registro de temperaturas en la torre de desorción (Fuente: elaboración propia).	133
Figura 51: Diagrama de flujo del proceso de absorción química con aminas (Fuente: elaboración propia).	137
Figura 52: Tubos colorimétricos y bomba de aspiración (Fuente: elaboración propia).	141
Figura 53: Características de los tubos de medición de H_2S utilizados, (Fuente: Draeger, consultado en 2021).	143
Figura 54: Imagen del cromatógrafo de gases CP-3800 (Fuente: elaboración propia).	145
Figura 55: Curva de calibración del benceno.	148

Figura 56: Recta de calibrado para las fracciones D4 y D5 de siloxanos.	151
Figura 57: Esquema de los puntos de muestreo en la planta piloto de limpieza del biogás (Fase ABICEC). (Fuente: elaboración propia).	155
Figura 58: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres de lavado químico; todos los datos.	159
Figura 59: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); todos los datos.	160
Figura 60: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 1. ..	161
Figura 61: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); Fase 1.	161
Figura 62: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres lavado químico; Fase 2.	162
Figura 63: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); Fase 2.	163
Figura 64: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 3. ..	164
Figura 65: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); Fase 3.	164
Figura 66: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 4. ..	165
Figura 67: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); Fase 4.	166
Figura 68: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 5. ..	167
Figura 69: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); Fase 5.	167
Figura 70: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 6. ..	168
Figura 71: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); Fase 6.	169
Figura 72: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 7. ..	170
Figura 73: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); Fase 7.	170
Figura 74: Concentración de entrada H ₂ S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 8. ..	171
Figura 75: Rendimiento eliminación H ₂ S (%); Fase 8.	172
Figura 76: Gráfico de Medias para concentración de salida H ₂ S en ppm.	175
Figura 77: Gráfico de Medias para rendimientos de eliminación de H ₂ S en %.	177
Figura 78: Análisis de varianza para concentración de salida.	179
Figura 79: Prueba de rango múltiple para concentración de salida.	179
Figura 80: Gráfico de Medias de la concentración de salida en ppm, comparativa Fases 1 y 5.	180
Figura 81: Análisis de varianza para el rendimiento de eliminación.	181
Figura 82: Prueba de rango múltiple para el rendimiento de eliminación.	181
Figura 83: Gráfico de Medias del rendimiento de eliminación, comparativa Fases 1 y 5.	182
Figura 84: Medición del caudal de amina de entrada al proceso de absorción y la suministrada a cada torre.	201
Figura 85: Evolución de los rendimientos vs temperatura en el proceso de absorción química de CO ₂ con MEA al 20%.	204
Figura 86: Evolución de los rendimientos vs temperatura en el proceso de absorción química de CO ₂ con MEA al 40%.	207
Figura 87: Evolución de los rendimientos con la temperatura en el proceso de absorción química de CO ₂ con MDEA al 20%.	210
Figura 88: Evolución de los rendimientos vs temperatura en el proceso de absorción química de CO ₂ con MDEA al 40%.	212

Figura 89: Evolución del rendimiento del proceso de absorción de CO ₂ con la temperatura para todas las opciones valoradas.	213
Figura 90: Evolución del consumo energético con la temperatura para las disoluciones de MEA al 20 y al 40%.	215
Figura 91: Rendimiento de absorción CO ₂ frente a consumo energético para la MEA al 20%.	216
Figura 92: Rendimiento de absorción de CO ₂ y riqueza de la corriente de CH ₄ (BIOEDAR) para la MEA al 20%.	217
Figura 93: Composiciones de la corriente de entrada al proceso AMEB y de BIOEDAR resultante el proceso de desorción con MEA al 20% y fijando Tdesorción= 98 °C.	219
Figura 94: Comparativa de los porcentajes de composición del biogás de salida de la fase AMEB para distintos caudales de amina usados para la torre de absorción.	226
Figura 95: Comparativa de los porcentajes promedio de composición del biogás de salida de la fase AMEB para la utilización de un distinto número de torres con un caudal de amina de 200 L/h en cada torre.	229
Figura 96: Porcentajes promedio de composición del biogás de entrada y salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados con los valores óptimos de caudal de amina, 200 L/h, y número de torres óptimo, dos torres.	233
Figura 97: Comparativa de los porcentajes de composición del biogás de salida de la fase AMEB para la utilización de dos torres con distintos caudales de amina.	235
Figura 98: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y del %CO ₂ generado en la corriente gaseosa liberada en la desorción.	237
Figura 99: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y del %CO ₂ generado en la desorción.	241
Figura 100: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO ₂ generado de la desorción.	242
Figura 101: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO ₂ generado de la desorción.	245
Figura 102: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO ₂ generado de la desorción.	246
Figura 103: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO ₂ generado de la desorción.	250
Figura 104: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO ₂	251
Figura 105: Evolución temporal de las temperaturas TIR832 y TIRreserva y %CO ₂ , por la acción única de las resistencias de la torre de desorción.	255
Figura 106: Evolución temporal de las temperaturas TIR832 y TIRreserva y %CO ₂ usando únicamente el calderín precalentador de amina.	257
Figura 107: Riqueza del CH ₄ antes y después de la Fase 2 para cada amina.	260
Figura 108: Eficiencia de absorción del CO ₂ de cada amina.	260
Figura 109: Comparativa consumo energético de cada amina.	267

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Caracterización de los distintos tipos de aguas residuales (Kundu et al., 2022).	41
Tabla 2: Rangos de temperatura óptimos para el desarrollo de los distintos tipos de bacterias (Hilbert., 2003).	43
Tabla 3: Diferentes tipos de sustancias inhibidoras del proceso y rangos de concentración que afectan al mismo (Cajas & Estrada., 2009).	50
Tabla 4: Composición volumétrica (%) del biogás procedente de diferentes tipos de biomásas (Moncayo Romero., 2017).	51
Tabla 5: Principales características energéticas del biogás, en función de su composición química (Moncayo Romero., 2017).	52
Tabla 6: Comparativa de las composiciones del biogás antes y después de su purificación (Iglesias et al., 2021).	55
Tabla 7: Comparación entre las distintas tecnologías de biogás "upgrading" (Khan et al., 2021).	68
Tabla 8: Resumen de la MEA, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).	78
Tabla 9: Resumen de la DEA, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).	79
Tabla 10: Resumen de la TEA, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).	80
Tabla 11: Resumen de la MDEA, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).	81
Tabla 12: Resumen de la AMP, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).	82
Tabla 13: Clasificación de las aminas según diversos parámetros (Fuente: elaboración propia).	88
Tabla 14: Valores medios de composición del biogás de entrada a la fase AMEB (verano).	106
Tabla 15: Ficha general de equipos principales de la fase AMEB.	116
Tabla 16: Principales equipos utilizados en el proceso de absorción química.	118
Tabla 17: Principales equipos utilizados en el proceso de desorción química.	122
Tabla 18: Codificación de los equipos auxiliares de la fase AMEB.	126
Tabla 19: Propiedades físico-químicas de la MEA (Fuente: elaboración propia).	134
Tabla 20: Propiedades físico-químicas de la DEA (Fuente: elaboración propia).	135
Tabla 21: Propiedades físico-químicas de la MDEA (Fuente: elaboración propia).	136
Tabla 22: Comparación de parámetros tipo de diseño para unidades de absorción con aminas (Fuente: elaboración propia).	138
Tabla 23: Selectividad y capacidad teórica de las aminas valoradas (Fuente: elaboración propia).	138
Tabla 24: Rangos recomendados de concentración de amina (Fuente: elaboración propia).	139
Tabla 25: Índices de corrosión para disoluciones de aminas a distintas concentraciones (Fuente: elaboración propia).	139
Tabla 26: Características del cromatógrafo de gases CP-3800.	144
Tabla 27: Patrones de gases.	146
Tabla 28: Información de las fracciones D4 y D5 de siloxanos.	151
Tabla 29: Información de los hidrocarburos lineales, desde C7 a C10.	152
Tabla 30: Información de los hidrocarburos lineales, desde C11 a C25.	152

Tabla 31: Fases de trabajo de la desulfurización del biogás.	156
Tabla 32: Datos de la fase experimental de desulfurización del biogás.....	157
Tabla 33: Procedimiento de comparación múltiple para concentración de salida.....	173
Tabla 34: Procedimiento de comparación múltiple para rendimientos de eliminación.	176
Tabla 35: Compuestos analizados del biogás.	183
Tabla 36: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del primer muestreo.....	185
Tabla 37: Concentraciones volumétricas de hidrocarburos lineales (ppm) del primer muestreo.	185
Tabla 38: Concentraciones volumétricas de hidrocarburos aromáticos (ppm) del primer muestreo.....	186
Tabla 39: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m ³) del primer muestreo. ...	186
Tabla 40: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del segundo muestreo.....	187
Tabla 41: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del segundo muestreo.....	187
Tabla 42: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del segundo muestreo.....	188
Tabla 43: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m ³) del segundo muestreo.	188
Tabla 44: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del tercer muestreo.....	189
Tabla 45: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del tercer muestreo.....	189
Tabla 46: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del tercer muestreo.....	190
Tabla 47: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m ³) del tercer muestreo.....	191
Tabla 48: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del cuarto muestreo.....	191
Tabla 49: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del cuarto muestreo.....	191
Tabla 50: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del cuarto muestreo.....	192
Tabla 51: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m ³) del cuarto muestreo.....	193
Tabla 52: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del quinto muestreo.....	193
Tabla 53: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del quinto muestreo.....	193
Tabla 54: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del quinto muestreo.....	194
Tabla 55: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m ³) del quinto muestreo.....	195
Tabla 56: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del sexto muestreo.....	195

Tabla 57: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del sexto muestreo.....	195
Tabla 58: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del sexto muestreo.....	196
Tabla 59: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m ³) del sexto muestreo.....	197
Tabla 60: Concentraciones volumétricas medias de los compuestos organosulfurados (ppm).	197
Tabla 61: Concentraciones volumétricas medias de los hidrocarburos lineales (ppm).	197
Tabla 62: Concentraciones volumétricas medias de los hidrocarburos aromáticos (ppm). ..	198
Tabla 63: Concentraciones volumétricas medias de los siloxanos (mg/m ³).	199
Tabla 64: Parámetros de operación fijados en los ensayos desarrollados con MEA al 20%. 202	
Tabla 65: Caudales y composiciones de cada una de las corrientes en los ensayos realizados con MEA al 20%.	203
Tabla 66: Consumo energético y rendimientos del proceso de absorción química de CO ₂ con MEA al 20%.	203
Tabla 67: Parámetros de operación fijados en los ensayos desarrollados con MEA al 40%. 205	
Tabla 68: Caudales y composiciones de cada una de las corrientes en los ensayos realizados con MEA al 40%.	205
Tabla 69: Consumo energético y rendimientos del proceso de absorción química de CO ₂ con MEA al 40%.	206
Tabla 70: Parámetros de operación fijados en los ensayos desarrollados con MDEA al 20%.	208
Tabla 71: Caudales y composiciones de cada una de las corrientes en los ensayos realizados con MDEA al 20%.	208
Tabla 72: Consumo energético y rendimientos del proceso de absorción química de CO ₂ con MDEA al 20%.	209
Tabla 73: Parámetros de operación fijados en los ensayos desarrollados con MDEA al 40%.	210
Tabla 74: Caudales y composiciones de cada una de las corrientes en los ensayos realizados con MDEA al 40%.	211
Tabla 75: Consumos energéticos y rendimientos del proceso de absorción química de CO ₂ con MDEA al 40%.	211
Tabla 76: Consumos energéticos asociados a los ensayos con MEA al 20 y al 40%.	215
Tabla 77: Resumen de las condiciones de uso y resultados obtenidos con la amina seleccionada.	217
Tabla 78: Resumen de ensayos realizados durante la experimentación de la Fase AMEB con la MEA 20%.	220
Tabla 79: Porcentajes de composición del biogás de entrada y salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados utilizando 3 torres (Fase 1).	225
Tabla 80: Porcentajes de composición del biogás de salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados con un caudal de amina de 200 L/h en cada torre (Fase 2).	228

Tabla 81: Porcentajes de composición del biogás de entrada y salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados con los valores óptimos de caudal de amina, 200 L/h y número de torres óptimo, dos torres (Fase 3).	232
Tabla 82: Porcentajes de composición del biogás de salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados utilizando dos torres a distintos caudales (Fase 3).....	234
Tabla 83: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO ₂ (%CO ₂) en función del tiempo.	237
Tabla 84: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO ₂ (%CO ₂) en función del tiempo.	239
Tabla 85: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO ₂ (%CO ₂) en función del tiempo.	242
Tabla 86: Valores de las temperaturas TIR832 y TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO ₂ (%CO ₂) en función del tiempo.	243
Tabla 87: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO ₂ (%CO ₂) en función del tiempo.	246
Tabla 88: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO ₂ (%CO ₂) en función del tiempo.	248
Tabla 89: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO ₂ (%CO ₂) en función del tiempo.	251
Tabla 90: Datos de temperatura y %CO ₂ con la utilización únicamente de las resistencias de la torre de desorción.	253
Tabla 91: Datos de temperatura con la utilización únicamente del calderín precalentador de amina.	256
Tabla 92: Resumen de referencias con distinta metodología.....	260
Tabla 93: Costes de inversión y de mantenimiento de la planta piloto de limpieza y absorción del CO ₂ del biogás.....	269

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Reacción de hidrólisis.	36
Ecuación 2: Reacción de acidogénesis.	37
Ecuación 3: Reacción de acetogénesis.	37
Ecuación 4: Reacción de metanogénesis.	38
Ecuación 5: porcentaje de sólidos totales.....	46
Ecuación 6: porcentaje de sólidos volátiles.	46
Ecuación 7: Poder calorífico del biogás.....	56
Ecuación 8: Reacción del carbonato de sodio con el CO ₂	58
Ecuación 9: Reacción irreversible.....	71
Ecuación 10. Transferencia en la fase gas.....	72
Ecuación 11. Transferencia en la fase líquida.....	72
Ecuación 12. Efecto de la reacción química.....	73
Ecuación 13. Concentraciones por difusión.....	73
Ecuación 14. Ecuaciones involucradas en la absorción química con reacción.	76
Ecuación 15. Reacciones de la MEA con CO ₂ y H ₂ S.....	79
Ecuación 16. Reacciones de la DEA con CO ₂ y H ₂ S.....	80
Ecuación 17. Reacciones de la MDEA.....	82
Ecuación 18. Estequiometría de absorción del CO ₂ con MEA.	110
Ecuación 19. Rendimiento del proceso de absorción química del CO ₂ en la corriente de BIOEDAR.....	137
Ecuación 20: Principio de reacción del H ₂ S en los tubos colorimétricos Dräger.	142
Ecuación 21: Conversión de Vol. % a ppm.	144

O. RESUMEN

El biogás es una mezcla de gases compuesta mayoritariamente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2) que se origina como un subproducto en muchas actividades donde se gestionan residuos orgánicos. Se produce por la digestión anaeróbica (en condiciones de ausencia de oxígeno) o fermentación de la materia orgánica y presenta un elevado poder calorífico (21 – 25 MJ/m^3).

El objetivo principal de esta Tesis es la obtención de un biogás rico en CH_4 , que hemos denominado BIOEDAR, para emplearlo como biocombustible en vehículos. Para ello, se debe aislar el CH_4 del resto de gases contaminantes, que disminuyen el potencial energético del biogás o dañan los motores, mediante técnicas de purificación.

Para lograr este objetivo, en primer lugar, es preciso aplicar un proceso de limpieza de las impurezas, presentes en pequeñas concentraciones, como el nitrógeno (0 - 3%), amonio (0 – 200 mg/m^3), H_2S (0 – 10.000 ppm), vapor de agua (5 – 10 %), oxígeno (0 – 1%) y siloxanos (0 – 40 mg/m^3). Este proceso ha consistido en lavado químico mediante torres con material de relleno o scrubbers.

Esta primera fase de la investigación se ha centrado en la desulfurización del biogás, optimizando el funcionamiento de las tres torres de lavado: T1, Torre ácida (H_2SO_4), T2, torre oxidativa (NaClO) y T3, Torre básica (NaOH). Se ha concluido con la recomendación de uso exclusivo de la Torre básica T3, trabajando en un rango de pH de 10,5-11. Se ha realizado una caracterización completa del biogás tratado, y se concluye que las concentraciones de los 40 compuestos traza analizados están por debajo de los límites de detección de los equipos analíticos. Por tanto, en este punto, el biogás contiene básicamente solo CH_4 y CO_2 .

En una segunda fase, es preciso retirar el CO_2 , ya que aunque éste no causa daños a motores, reduce el potencial energético del biogás. Para este fin, se ha aplicado un proceso de absorción

química del CO₂ mediante aminas, a bajas presiones. Para poder llevar a cabo el proceso en continuo, hay que conseguir el equilibrio entre la absorción y la desorción posterior de la disolución de amina. Las principales variables consideradas del proceso fueron la dosis óptima de amina y la temperatura del proceso de desorción.

Tras una revisión bibliográfica sobre la eficiencia de las aminas, y teniendo en cuenta criterios económicos, las soluciones utilizadas como absorbentes de CO₂ fueron la monoetanolamina (MEA) y metildietanolamina (MDEA), ambas al 20% y al 40%. Fue evidente la superioridad de la MEA sobre la MDEA porque ambas soluciones, al 20 y 40 %, lograron una riqueza de CH₄ de aproximadamente el 96% a la salida de las columnas de absorción de CO₂, en comparación con las soluciones de MDEA, que apenas alcanzan el 75%. Finalmente, tras optimizar el proceso, se obtiene el caudal de amina óptimo, con MEA 20%, y el número de torres de relleno a utilizar. En cuanto al proceso de desorción de CO₂ de la amina, se consigue con una temperatura óptima de 85 °C en el calderín precalentador, y utilizando las dos resistencias térmicas de la torre de desorción que aseguran temperaturas superiores a 92 °C.

En relación con el biocombustible, por cada 100 m³/h de biometano se obtuvieron 62 Nm³/h netos, suficientes para abastecer a cuatro vehículos con una autonomía de 420 km cada uno. Comparando los valores de emisión de CO₂, los vehículos del proyecto que funcionaban con este BIOEDAR generaban 138 g CO₂/km, mientras que un vehículo diesel convencional emite 170 g CO₂/km de media. Con este dato, y considerando la autonomía del vehículo objeto de estudio, se deduce que los vehículos del proyecto que funcionaban con BIOEDAR generan 14 Kg CO₂ menos que un vehículo convencional en ese rango de autonomía. Este aspecto es crucial para la aproximación hacia un futuro más sostenible en el que se pretende disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero y apostar por un sistema energético renovable.

En la presente Tesis, se demuestra la posibilidad de establecer un modelo de economía circular en una EDAR por medio de la valorización energética de lodos, por un lado, y el aprovechamiento energético del biogás como biocombustible que es el objeto de este trabajo, promoviendo sistemas de producción y consumos más eficientes, estableciendo ciclos continuos y consiguiendo reducir el consumo de materias primas, energía, generación de residuos y emisiones.

ABSTRACT

Biogas is a mixture of gases composed mainly of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2) that is generated as a by-product in many activities related with organic waste management. It is produced by anaerobic digestion (in the absence of oxygen) or fermentation of organic matter and it has a high calorific value (21 - 25 MJ/m³).

The main objective of this thesis is to obtain a biogas rich in CH_4 , which we have called BIOEDAR, for use it as biofuel in vehicles. To do this, CH_4 must be isolated from other pollutant gases, which reduce the energy potential of biogas or damage engines, by means of purification techniques.

To achieve this objective, first of all, it is necessary to apply a cleaning process to remove impurities, present in small concentrations, such as nitrogen (0 - 3%), ammonium (0 - 200 mg/m³), H_2S (0 - 10,000 ppm), water vapor (5 - 10%), oxygen (0 - 1%) and siloxanes (0 - 40 mg/m³). This process consisted of chemical scrubbing using towers with filler material or *scrubbers*.

This first stage of the research focused on the desulphurization of biogas, optimizing the operation of the three scrubbing towers: T1, acid tower (H_2SO_4), T2, oxidative tower (NaClO) and T3, basic tower (NaOH). It has been concluded that the exclusive use of the basic tower T3, working in a pH range of 10.5-11 was the best choice. A complete characterization of the treated biogas has been carried out, and it is concluded that the concentrations of the 40 trace compounds analyzed are below the detection limits of the analytical equipment. Therefore, at this point, the biogas contains basically only CH_4 and CO_2 .

In the second stage, the CO_2 has to be removed, because although it does not cause damage to engines, it reduces the energy potential of the biogas. For this purpose, a process of chemical absorption of CO_2 by means of amines at low pressures has been applied. In order to carry out

the process continuously, a balance between absorption and subsequent desorption process of the amine solution must be achieved. The main considered process variables were the optimum amine dosage and the temperature of the desorption process.

After a literature review about the efficiency of amines, and taking into account economic criteria, the solutions used as CO₂ absorbers were monoethanolamine (MEA) and methyldiethanolamine (MDEA), both at 20% and 40%. The superiority of MEA over MDEA was evident because both MEA solutions, at 20 and 40 %, achieved a CH₄ richness of approximately 96 % at the outlet of the CO₂ absorption columns, compared to the MDEA solutions, which barely reach 75 %. Finally, after optimizing the process, the optimal amine flow rate is obtained, with MEA 20%, and the number of packed towers to be used. In relation to the CO₂ desorption process of the amine, it is achieved with an optimal temperature of 85 °C in the preheater boiler, and using the two thermal resistances of the desorption tower that ensure temperatures above 92 °C.

In regards to biofuel, for every 100 m³/h of biomethane, net 62 Nm³/h were obtained, enough to supply four vehicles with a range of 420 km each. Comparing the CO₂ emission values, the project vehicles running on this BIOEDAR generated 138 g CO₂/km, while a conventional diesel vehicle emits 170 g CO₂/km on average. With this data, and considering the range of the vehicle under study, it can be deduced that the project vehicles running on BIOEDAR generate 14 kg CO₂ less than a conventional vehicle in that range. This aspect is crucial to the approach towards a more sustainable future in which the aim is to reduce greenhouse gas emissions and commit to a renewable energy system.

This thesis proves the possibility of establishing a circular economy model in a WWTP through the energy recovery of sludge, and on the other hand, the energetic use of biogas as biofuel, which is the subject of this work, promoting more efficient production and consumption systems, establishing continuous cycles and managing to reduce the consumption of raw materials, energy, waste generation and emissions.

1. INTRODUCCIÓN

El biogás es una mezcla de gases compuesta mayoritariamente por metano y dióxido de carbono que se origina como un subproducto en muchas actividades donde se gestionan residuos orgánicos. Se produce por la digestión anaeróbica (en condiciones de ausencia de oxígeno) o fermentación de la materia orgánica y presenta un elevado poder calorífico (21 – 25 MJ/m³) (Zhao et al., 2021).

Las tecnologías basadas en el tratamiento de residuos orgánicos a partir de la digestión anaerobia utilizan como sustrato varios tipos de residuos: fracción sólida de residuos urbanos en vertederos, residuos agroalimentarios, residuos forestales y lodos de aguas residuales tanto industriales como urbanas. La selección del tipo de residuo condiciona el diseño y las condiciones del proceso (Adnan et al., 2019).

En la mayoría de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), el lodo generalmente es estabilizado mediante digestión anaerobia. En este proceso la materia orgánica se estabiliza mediante la acción de microorganismos que participan en una serie de reacciones y fases metabólicas que desembocan en la generación de biogás como producto final. Dicho biogás se compone mayoritariamente de metano (60 - 70%) y CO₂ (30 - 40%), aunque también contiene impurezas en menores concentraciones que pueden afectar a las propiedades del biogás como el nitrógeno (0 - 3%), amonio (0 – 200 mg/m³), H₂S (0 – 10.000 ppm), vapor de agua (5 – 10 %), oxígeno (0 – 1%) y siloxanos (0 – 40 mg/m³) (Nguyen et al, 2021). Dicha composición varía en función de la naturaleza del sustrato, la tecnología de fermentación empleada y de las condiciones de operación del digestor anaeróbico (Vilardi et al., 2020).

El interés de esta Tesis se basa en la búsqueda de un proceso continuo, con el fin de obtener energía a partir del biogás de una manera productiva y eficiente. Para ello, se debe aislar el CH₄ del resto de gases contaminantes que disminuyen el potencial energético del biogás mediante

técnicas de purificación. Entre estos gases traza destaca el sulfuro de hidrógeno (H_2S) por su naturaleza corrosiva, ya que puede dañar seriamente los equipos de cogeneración, las máquinas de combustión internas y los gasoductos. Por otro lado, el vapor de agua también debe eliminarse por la acumulación potencial de condensados en las tuberías.

El CO_2 debe ser eliminado en el caso de que se desee convertir el biogás en gas natural estándar o combustible para automóviles, ya que se requiere una alta concentración de CH_4 (superior al 95%) y, adicionalmente, el CO_2 reduce el poder calorífico, la eficiencia económica del uso directo del biogás y puede causar congelaciones en los puntos de mediciones y válvulas (Katariya., 2021). La fase por la cual se separa el CO_2 del CH_4 se conoce como “biogas upgrading”, obteniéndose como producto final biometano. Una vez enriquecido, el biometano obtenido de los lodos es un gas inflamable, incoloro e inodoro que es más ligero que el aire (un factor clave en el efecto invernadero). Dado que se consigue eliminar las impurezas del biogás bruto y obtener una mayor densidad de metano, su poder calorífico asciende de 20 – 25 MJ/m^3 a 35 – 36 MJ/m^3 (Nguyen et al., 2021).

Existen varios métodos para mejorar el biogás. Entre ellos, los más comunes son: absorción física, absorción química, adsorción por variación de presión y separación por membrana. Recientemente, están comenzando a emerger otros métodos bastante prometedores como la separación criogénica, procesos biológicos y tecnologías in situ. No obstante, de entre la clasificación de procesos de purificación de gases revisados en bibliografía, se ha elegido la absorción química con reacción reversible, ya que destaca por alta selectividad del CO_2 , rápida tasa de absorción y baja pérdida de CH_4 . Todas estas ventajas son cruciales para conseguir como producto final biometano con una alta concentración de CH_4 (Rajiman et al., 2021). Adicionalmente, es posible reducir la concentración de CO_2 del gas de salida hasta valores muy bajos. Sin embargo, se requieren torres de absorción con grandes dimensiones debido a la reacción química tan enérgica que se produce en el solvente.

Este tipo de absorción implica una reacción química exotérmica que permite la generación de enlaces covalentes entre el componente gaseoso a eliminar y la fase líquida que actúa como absorbente. En el caso de la absorción de CO_2 mediante aminas, se debe realizar un control correcto de la presión y temperatura en la torre de absorción para conseguir que las moléculas de CO_2 queden retenidas en la solución acuosa. Posteriormente, la solución de amina

absorbente queda saturada de CO_2 y se somete a un proceso de desorción en el que se incrementa la temperatura con el fin de romper los enlaces covalentes entre las moléculas gaseosas de CO_2 y la amina. De esta forma, la amina queda regenerada y lista para volver a recircularse a la torre de absorción, comenzando de nuevo el proceso (Nguyen et al., 2021).

Es cierto que en las últimas décadas el biogás no poseía el reconocimiento que tiene hoy en día, pero con el avance tecnológico y científico ha llegado a ser una de las primeras opciones en los planes internacionales de energía (Rafiee et al., 2021). De hecho, la Unión Europea (UE) estima un incremento en la producción de energía derivada de la biomasa y residuos orgánicos de 140 Mton (generada en 2015) a 250 Mton en 2050, de las cuáles en torno a 54 – 71 Mton serán de biogás (Iglesias et al., 2021).

Así pues, la inclinación mundial por el tránsito hacia un modelo económico circular, sustentado en tecnologías eficientes para la obtención de bioenergía, ha impulsado el aprovechamiento del biogás en una alternativa de gran interés. Adicionalmente, como resultado de la crisis entre Ucrania y Rusia, la Comisión Europea pretende incrementar la producción de biometano hasta 35 billones de m^3 para el 2030 con el fin de reforzar el sistema energético de cara a próximas crisis de combustibles fósiles (Hosseini, 2022).

El proceso de producción de biogás presenta varias ventajas y ofrece una gran flexibilidad en términos económicos y operativos. En primer lugar, se consigue disminuir la emisión de gases contaminantes a la atmósfera, ya que se aprovecha ecológicamente el metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Luego, ambos gases pueden reutilizarse de forma independiente como productos en distintos usos y así cumplir con el enfoque económico circular. Por ello, los residuos orgánicos reciben un tratamiento sostenible debido a que se consideran nuevos recursos en la cadena de producción (Rafiee et al., 2021).

La motivación de abordar este tema nace del total alineamiento con un modelo de gestión de empresa basado en el desarrollo sostenible, compromiso con la Agenda 2030 y la consecución de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) definidos en 2015 por la ONU, así como, el convencimiento de la necesidad de articular un nuevo modelo de crecimiento, sustentado en la economía circular, para garantizar la disponibilidad de recursos naturales para las generaciones futuras.

1.1. Justificación de la Tesis

La Empresa Municipal de Aguas y Saneamiento de Murcia, S.A. (Aguas de Murcia) es la empresa de servicios que gestiona el ciclo integral del agua en el municipio de Murcia. Creada en 1989 por el Ayuntamiento y el Grupo Agbar, como sociedad mixta, presta servicio a una población de 462.979¹ habitantes censados en el Municipio repartidos entre el núcleo urbano, la huerta y pedanías a lo largo y ancho de más de 890 km. La empresa gestiona todos los procesos que componen el ciclo integral del agua, desde la captación y potabilización hasta el tratamiento y depuración. Aproximadamente un tercio del agua total que se abastece al municipio es potabilizada en la planta de La Contraparada, mientras que el agua residual es tratada en un total de 15 plantas para devolverla finalmente a la naturaleza cumpliendo los parámetros de calidad ambiental establecidos en el RD 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. Para ello, Aguas de Murcia ha desarrollado los mecanismos necesarios para valorar y minimizar los impactos de sus operaciones, utilizando la tecnología y los procesos adecuados.

Entre las instalaciones que Aguas de Murcia explota se encuentra la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) Murcia-Este, una de las más grandes de España; es una planta de tratamiento de las aguas residuales urbanas generadas en los sistemas de colectores de saneamiento de la ciudad de Murcia. En la **Figura 1** se muestra una fotografía aérea de la EDAR Murcia-Este. La planta está proyectada para un caudal de diseño de 100.000 m³/día y la depuración se realiza mediante un proceso biológico de fangos activados y línea de fangos con digestión anaerobia.

1 Citas oficiales de población resultantes de la revisión del Padrón municipal a 1 de enero de 2022. Fuente, INE.



Figura 1: Vista general EDAR Murcia Este.

La descarbonización es un proceso que cobra cada día más importancia cuando hablamos de afrontar los retos medioambientales de las sociedades modernas. Cada vez estamos más convencidos de la necesidad de sustituir las fuentes energéticas fósiles tradicionales y más contaminantes por aquellas opciones que resulten más sostenibles y limpias para todos.

Partiendo de los principios de la Economía Circular, el biogás generado en la EDAR no se considera un residuo, sino que se gestiona como un recurso con el que se puede obtener un producto valioso. A este objeto, AGUAS DE MURCIA mantiene una firme apuesta por la reducción de emisiones, la economía circular y la optimización en el uso de los recursos naturales, en este caso, la revalorización del biogás como fuente de combustible de automoción para la alimentación de vehículos. Para alcanzar tal propósito, se construyó una planta piloto de purificación y mejora del biogás que se alimentaba directamente del biogás bruto generado en los digestores anaeróbicos de la EDAR Murcia Este. El objetivo de dicha planta es eliminar y separar todas las impurezas contenidas en el biogás bruto para alcanzar la máxima

concentración de CH₄, con el propósito de revalorizarlo energéticamente como biocombustible de automoción en vehículos de la empresa.

Las energías renovables, como la biomasa o la solar, y otras alternativas como el biogás resultan, sin duda, menos contaminantes que los combustibles fósiles y, por tanto, ayudan a preservar los recursos disponibles y a lograr la descarbonización.

El sistema de aprovechamiento de biogás llevado a cabo en estaciones depuradoras de aguas residuales proporciona beneficios a los explotadores de dichas instalaciones, a actividades terceras productoras de biogás, a la sociedad en conjunto y al medio ambiente en general, ofreciendo las siguientes ventajas:

- 1) Utiliza un residuo generado en estaciones depuradoras (biogás) como materia prima para la obtención de un combustible de automoción.
- 2) Evita las emisiones que contribuyen al efecto invernadero: una tonelada de gas metano liberada a la atmósfera afecta en la misma medida que 21 toneladas de dióxido de carbono para un horizonte temporal de 100 años (Rafiee et al, 2021).
- 3) Elimina las emisiones de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y otros contaminantes.
- 4) Evita la producción de olores que provienen de la emisión de compuestos de azufre.
- 5) Sustituye una fuente de energía fósil por una renovable.

En su mayoría, los gases de los que está compuesto el biogás son gases de efecto invernadero (GEI). Por tanto, el aprovechamiento del biogás origina también un beneficio medioambiental. De esta manera la planta piloto tiene un doble objetivo, por un lado, el logro de la sostenibilidad con el medioambiente reduciendo o eliminando los gases originados por el tratamiento de lodos y, por el otro, la obtención de un combustible ecológico.

En la presente Tesis, se demuestra la posibilidad de establecer un modelo de economía circular en una EDAR por medio de la valorización energética de lodos, por un lado, y el aprovechamiento energético del biogás como biocombustible que es la cuestión de este estudio. Promoviendo sistemas de producción y consumos más eficientes, estableciendo ciclos continuos y consiguiendo reducir el consumo de materias primas, energía, generación de residuos y emisiones.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de la Tesis es el estudio del proceso de absorción química del CO_2 de la corriente de biogás mediante aminas con el propósito de obtener biometano y emplearlo como biocombustible en vehículos.

Los objetivos globales de la Tesis son:

1. Eliminación de las sustancias nocivas e indeseadas presentes en la corriente, perjudiciales para los equipos, con el fin de acondicionar el biogás de cara a fases posteriores y facilitar el proceso de upgrading.
2. Separación de las corrientes de CH_4 y CO_2 para obtener dos corrientes distintas y aumentar la concentración de CH_4 , aumentando el potencial calorífico del biogás y, por tanto, el rendimiento energético.
3. Compresión del CH_4 , al objeto de almacenarlo correctamente para su disponibilidad a la hora de inyectarlo como combustible en vehículos.

Los objetivos específicos son los siguientes:

1. Caracterización de la corriente de biogás bruto producida en la EDAR Murcia-Este. Este paso resulta esencial para conocer a qué se enfrenta el proceso de purificación. El ajuste de parámetros en el proceso de purificación va a depender de las concentraciones de las sustancias nocivas en el biogás bruto.
2. Operación en planta piloto de experimentación para:
 - a. Limpieza y eliminación de compuestos indeseados presentes en la corriente de biogás.

- b. Valorización energética del biogás, estableciendo los procesos más adecuados para la purificación del metano presente, de forma que lo haga apto para su uso como combustible primario.
- 3. Optimización del proceso de absorción química mediante aminas. La elección de los agentes químicos absorbentes y las dosis empleadas es fundamental para separar las corrientes de CO_2 y CH_4 de la forma más eficiente posible.
- 4. Valoración de los consumos energéticos para conocer costes de operación y seleccionar la mejor configuración para generar los mayores volúmenes posibles de BIOEDAR.

3. ESTADO DE LA TÉCNICA

3.1. Alternativa energética: el biogás

3.1.1. Problemática energética mundial

Actualmente, la demanda energética mundial está volviendo a sus niveles normales tras la finalización de la pandemia del COVID-19 con un aumento del 4%. A medida que los países comenzaron a terminar gradualmente los confinamientos, se comenzaron a registrar repuntes en la demanda de combustibles y tecnologías. El lado negativo es que estos efectos ocasionados por la vuelta a la normalidad están eclipsando los avances y cambios estructurales del sector energético. Particularmente, el aumento de energías renovables y la producción de vehículos eléctricos (IEA., 2021).

En 2021 comenzaron a registrarse tensiones en los mercados energéticos debido a múltiples factores, como el repunte económico excesivamente rápido tras la pandemia, condiciones meteorológicas registradas en varias partes del mundo, aplazamientos de trabajos de mantenimiento sobre la infraestructura energética por la pandemia del COVID-19 y reducción de inversiones por parte de compañías de petróleo y gas. Pero, la situación se intensificó brutalmente hasta convertirse en una crisis energética global en toda regla debido al conflicto entre Rusia y Ucrania en febrero de 2022. El precio del gas natural alcanzó sus máximos históricos y, como resultado, también lo hizo el precio de la electricidad (IEA., 2021).

En cuanto a las estimaciones futuras sobre la energía, emisiones y utilización de energías renovables como el biometano, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) contempla tres tipos de escenarios:

- Net Zero Emissions by 2050 Scenario (NZE)

En este escenario la IEA muestra un camino complicado pero alcanzable, ya que se pretende que el sector energético mundial consiga cero emisiones netas para 2050.

- Announced Pledges Scenario (APS)

En este caso se tiene en cuenta todos los compromisos climáticos asumidos por los gobiernos del mundo, así como los objetivos de cero emisiones netas. En este escenario se asume que dichos compromisos que cumplen en su totalidad y al tiempo en el que se acordaron.

- Stated Policies Scenario (STEPS)

El escenario STEPS proporciona un punto de referencia más conservador para el futuro, ya que no garantiza que los gobiernos mundiales cumplirán con los objetivos marcados en las reuniones climáticas.

El impacto del crecimiento económico y demográfico se verá equilibrado por una disminución anual de la intensidad energética como consecuencia del efecto combinado de los cambios estructurales en la economía, los avances tecnológicos y el incremento del coste de la energía.

Según las proyecciones efectuadas, durante el período 2020-2030 la demanda mundial de energía aumentará a un ritmo aproximado del 1,3% y del 1% por año en STEPS y APS respectivamente. En cambio, el escenario NZE tendrá un crecimiento de la demanda inferior, situándose en torno al 0,7% por año (**Figura 2**).

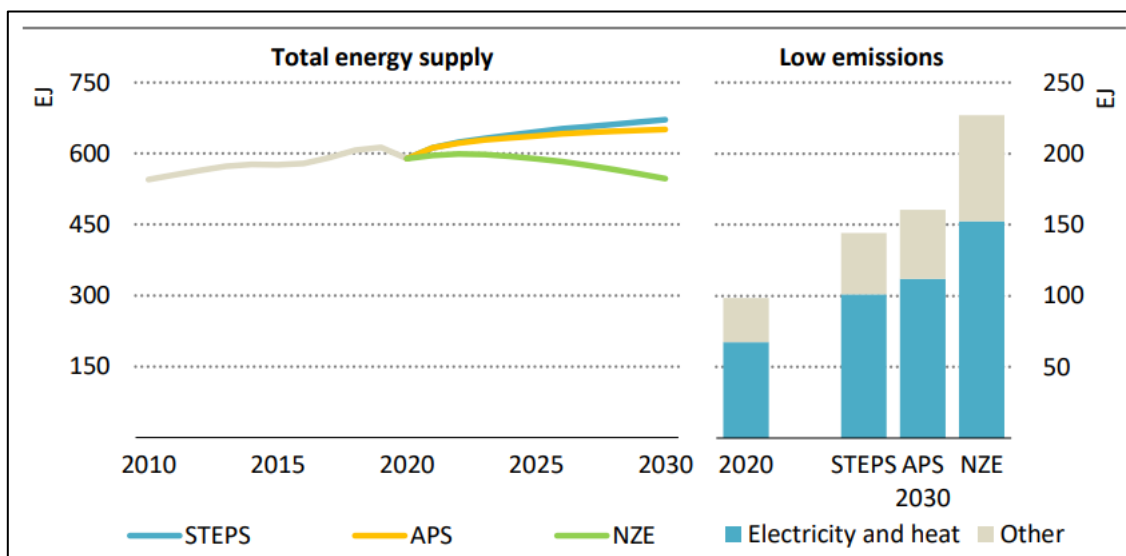


Figura 2: Suministro de la energía total global en cada escenario y las fuentes de suministro de energía de bajas emisiones desde 2010 – 2030 (IEA., 2021).

Por otra parte, el uso de combustibles fósiles para obtener energía, sobre todo la eléctrica, trae como consecuencia la emisión de sustancias tóxicas al aire, al agua y a los suelos, dañando la naturaleza a corto, medio y largo plazo. Específicamente, las emisiones de CO₂ son la mayor amenaza para el cambio climático ya que es el principal gas de efecto invernadero. No obstante, lograr el objetivo de cero emisiones netas para 2050 requiere una transición del sistema a una velocidad y escala sin precedentes. La IEA estima que con las medidas actuales (escenario STEPS), las emisiones de CO₂ se incrementarán en un 6% para 2030, con respecto a las emisiones registradas en 2020. Por otro lado, en el escenario APS, las emisiones incrementarán levemente a lo largo de la próxima década, pero volverá a los niveles registrados en 2019. Ambos escenarios están lejos de la trayectoria del NZE, donde se reduciría las emisiones globales de CO₂ hasta aproximadamente 21 gigatoneladas para 2030 (**Figura 3**).

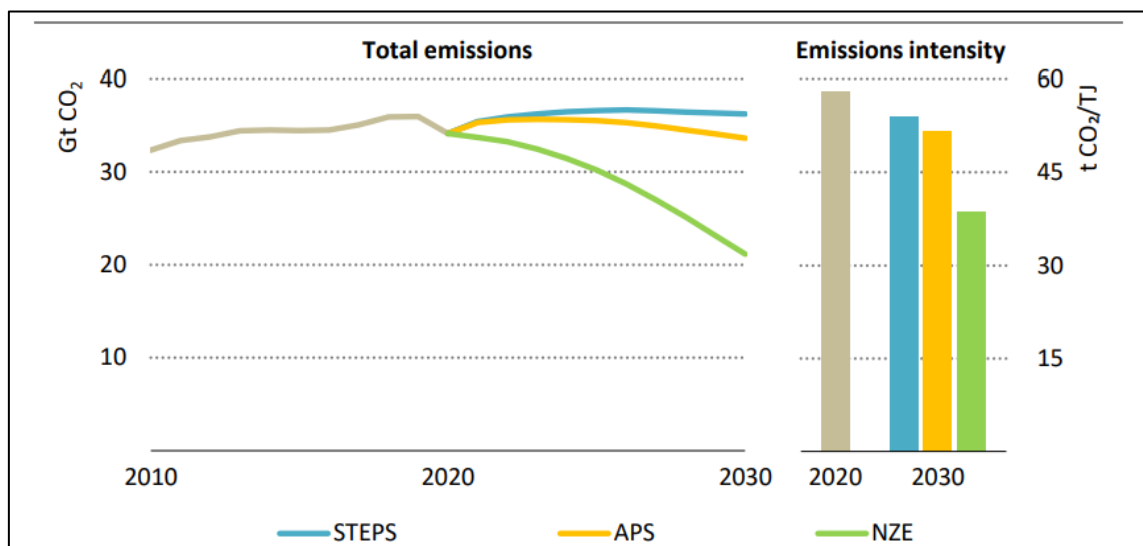


Figura 3: Emisiones e intensidad de CO₂ globales en cada escenario entre 2020 – 2030 (IEA., 2021).

El impacto ambiental ejercido es preocupante debido a que los combustibles fósiles representan el 80% del consumo energético global (Rafiee et al, 2021). Frente a esta situación y en un futuro no muy lejano, parece clara la necesidad de una transición en las fuentes de energía desde su dependencia actual de los hidrocarburos a nuevas fuentes de energías renovables y cada vez más ecológicas. La Unión Europea ha intentado potenciar el crecimiento de energías renovables desde los 2000s. En los comunicados de la UE de 2014 y 2016 se propuso alcanzar la reducción de las emisiones de gases de efectos invernaderos en un 40% para 2030 con respecto a los niveles de emisión que existían en 1990. Y, por otro lado, incrementar en un 27% el uso de energías renovables. Concretamente, los miembros de la UE se pusieron de acuerdo en conseguir un incremento anual del 1% de uso de energías renovables en el sector de la calefacción y del 14% en transporte para 2030 (Lombardi & Francini., 2020).

En comparación a otros miembros de la IEA, España se sitúa por encima del porcentaje de la energía renovable media consumida (16%) con respecto a la demanda energética total (**Figura 4**). Cuando se trata de electricidad generada a partir de energías renovables, España también se halla en torno a la media (38%) (**Figura 5**) (IEA., 2021). Estos datos indican que se debe seguir potenciando e invirtiendo en el mercado de energías renovables para cumplir con los objetivos climáticos e la UE.

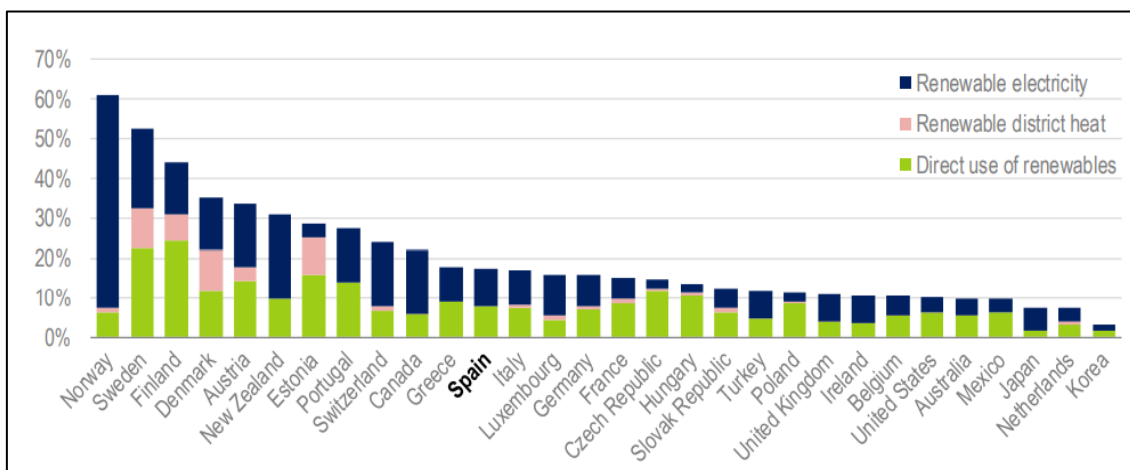


Figura 4: Porcentaje de energía renovable suministrada con respecto al consumo energético total de todos los países miembros de la IEA en 2018 (IEA., 2021).

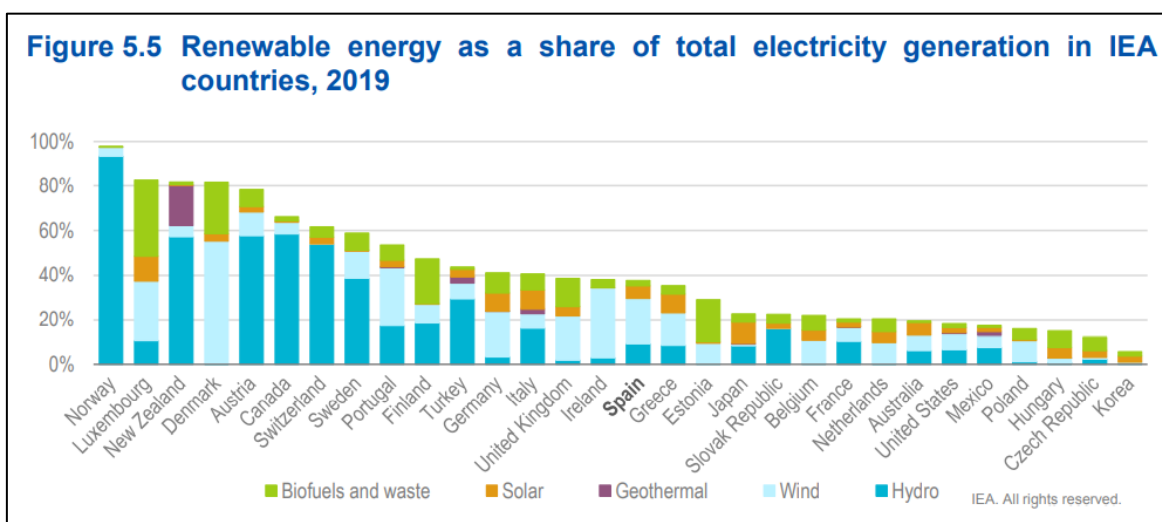


Figura 5: Porcentaje de la electricidad generada a partir de energías renovables con respecto a la generación total de electricidad de todos los países miembros de la IEA en 2019 (IEA., 2021).

3.1.2. Utilización de biogás como fuente de energía

Dentro de las alternativas energéticas renovables fomentadas se encuentra el biogás. La generación de esta mezcla de gases como subproducto en muchas actividades industriales, el efecto contaminante que su emisión tiene sobre la atmósfera y el gran potencial energético que

posee hace de su aprovechamiento una inmejorable aportación a la sostenibilidad con el medioambiente. Además, se trata de una opción que abarca una amplia gama de desechos orgánicos de biomasa, materias primas de insumo, que de otro modo podrían destinarse a vertederos y contribuir negativamente en emisiones de gases de efecto invernadero y procesos de lixiviación (Khan et al., 2021). Esto puede contribuir a los ambiciosos objetivos establecidos por la UE sobre residuo cero (“zero – waste”) mientras se consigue una fuente de energía renovable rica en metano (Adnan et al., 2019).

La producción del biogás se lleva investigando desde principios del siglo XX en Europa. En 1920, Imhoff puso en práctica el primer biodigestor en Alemania. Desde entonces el conocimiento y la tecnología para el aprovechamiento de este subproducto han avanzado mucho. En España desde 1978 se han construido diferentes tipos de instalaciones de tratamiento anaerobio para vertidos y residuos de carácter biodegradable que se generan en los procesos industriales.

España tiene un potencial enorme por explotar el biogás, fundamentalmente en el sector agroindustrial. Un país como el nuestro cuenta con la mayor cabaña porcina de Europa, una importante cabaña de vacuno y avícola, y una de las industrias agroalimentarias más potentes de Europa, que genera centenares de miles de toneladas de residuos. De hecho, este tipo de residuos representan el 31% de todos los sustratos que se emplean en técnicas de digestión anaerobia (Iglesias et al., 2021). Además, un país como España que cuenta con la mayor parte de su superficie con problemas de aridez y escasez de agua no puede permitirse que la gestión incorrecta de residuos orgánicos como los purines de agroindustrias lleguen al medioambiente y contaminen fuentes de abastecimiento de agua.

La agricultura y la industria del fertilizante se encuentran en un proceso de transición hacia una agricultura más sostenible, con preeminencia de la fertilización orgánica. Ya no se fertiliza la planta, sino el suelo, y es la materia orgánica la clave de un suelo saludable, donde los nutrientes estén disponibles para las plantas. En este campo, intervienen las tecnologías capaces de producir biogás, ya que otro producto generado a partir del proceso de digestión anaerobia es el digestato. Se trata del lodo o residuo orgánico estabilizado (reducción de actividad microbiana) tras la fermentación anaeróbica que puede ser utilizado como fertilizante tras un proceso de compostaje.

España es un país moderno, consecuente con los compromisos medioambientales de sus socios europeos. Las tecnologías de digestión anaerobia y de biogás “upgrading” están totalmente maduras, y la estructura empresarial española lista para ser capaz de promover, construir y operar las plantas de biogás. Por ello, la postergación del biogás en nuestro país ha sido un fenómeno extraño que no debe alargarse mucho en el tiempo.

El sector del biogás forma parte de la industria de tratamiento de residuos orgánicos mediante la instalación de plantas de metano. La producción de biogás tiene como punto de partida el aprovechamiento de cuatro tipos de residuos biodegradables, fundamentalmente:

- Residuos ganaderos
- Lodos procedentes de EDARs
- Efluentes industriales
- Residuos sólidos urbanos (RSU) en vertederos

La aplicación de procesos de digestión anaerobia en residuos ganaderos sólo es tecnológicamente viable si se dispone de un número elevado de cabezas de ganado procedentes de explotaciones intensivas, siendo actualmente el nivel de aprovechamiento energético de estos residuos bajo. En cambio, el biogás producido a partir de la fracción orgánica de RSU procedentes de vertederos controlados está siendo una aplicación en aumento, de hecho, el 80% de la energía primaria generada en forma de biogás en España proviene de la desgasificación de vertederos a través de pozos de captación.

Aunque es necesario potenciar la digestión anaerobia en biodigestores que incluyan la codigestión con lodos de depuradoras. Un apreciable grado de aplicación se observa ya en el biogás producido a partir de los lodos de depuradoras de aguas residuales y el procedente de los residuos de instalaciones industriales. Al combinar distintos tipos de residuos en un proceso de codigestión, la producción de biogás se puede incrementar desde 2 a 4,5 veces en comparación con una fase de digestión únicamente con lodos de EDARs (Nguyen et al., 2021).

La transformación del biogás en energía aprovechable se lleva a cabo con elevada eficiencia por medio de centrales de cogeneración para la producción combinada de energía eléctrica para el autoconsumo de la explotación industrial o la exportación a la red eléctrica pública y de energía térmica. Estas instalaciones responden a un esquema que incluye una zona de adecuación del

residuo biodegradable, otra de biometanización y una última de aprovechamiento energético del biogás, donde se acondiciona el gas como paso previo a la entrada de éste en un motor. La electricidad generada por los motores de cogeneración puede aplicarse en la propia instalación para autoabastecerse o ser vendida a la red. Para ello, en primer lugar, el biogás debe pasar por un proceso de desulfuración para eliminar el contenido en H_2S (Mertins & Wawer., 2022), ya que es un elemento altamente corrosivo para los equipos de cogeneración. Dentro del marco que proporciona el régimen especial de producción de energía eléctrica, el calor del circuito de refrigeración del motor es aprovechado para el calentamiento de los digestores, evacuándose a la atmósfera el calor de los gases de escape.

En el campo de la innovación tecnológica, Europa cuenta con una amplia experiencia en el desarrollo de instalaciones de aprovechamiento energético del biogás producido, tanto en instalaciones de desgasificación de vertederos como en el tratamiento de residuos biodegradables de lodos de depuradoras o de origen industrial. Las perspectivas de evolución de la tecnología de aprovechamiento energético del biogás se dirigen a aumentar el rendimiento de la tecnología de digestión anaerobia para la producción de biogás. Y, adicionalmente, se pretende optimizar y mejorar los procesos de depuración y limpieza del biogás para eliminar todas sus impurezas y transformarlo en biometano, aumentando su poder calorífico. En este sentido, la puesta en marcha de plantas de biometano en Europa está en constante crecimiento. En 2021, según el mapa del biometano elaborado por la EBA (European Biogas Association), se contaban con alrededor de 994 plantas, lo cual supuso un aumento bastante considerable con respecto a 2018 (500 plantas). Sin embargo, se puede apreciar que España cuenta únicamente con tres plantas, (**Figura 6**). Estos números tan pequeños reflejan que se necesitan mayores inversiones por parte de los gobiernos hacia instituciones de investigación y compañías privadas con el fin de expandir el uso del biometano (Franco et al., 2021).

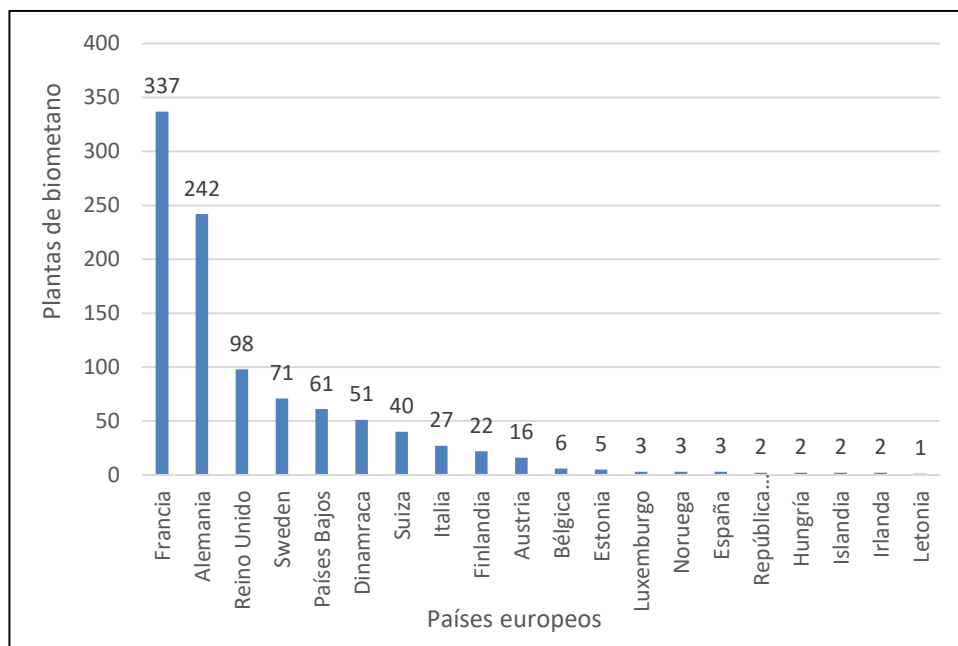


Figura 6: Número de plantas de biometano en Europa (2021) (EBA., 2021).

Las redes de gas aportan un mecanismo clave para suministrar energía a los consumidores, entregando generalmente más energía que las redes eléctricas y ofreciendo una valiosa fuente de flexibilidad. Desde la perspectiva de la seguridad energética, las redes paralelas de gas y electricidad pueden ser activos complementarios. Desde la perspectiva de la transición energética, el gas puede generar beneficios a corto plazo al sustituir a combustibles más contaminantes. Una cuestión clave a largo plazo es si las redes de gas pueden suministrar energía verdaderamente de cero o bajas emisiones de CO₂, como el hidrógeno o el biometano. El hidrógeno de bajas emisiones está despertando una ola de interés, pero de momento es relativamente caro de producir. Incorporarlo a las redes de gas sería una manera de ampliar las tecnologías de suministro y reducir costes. La evaluación por parte de la IEA sobre el potencial sostenible del suministro de biometano (producido a partir de restos y residuos orgánicos) sugiere que podría cubrir el 20% de la demanda de gas actual en un futuro. Reconocer el valor de las emisiones de CO₂ y metano evitadas contribuiría en gran manera a mejorar la competitividad en términos de costes de ambas opciones (IEA., 2021).

3.1.3. Biogás en la industria de la depuración de aguas residuales

El uso y explotación de los recursos naturales, ha llevado al desarrollo de diversas tecnologías para su adecuada utilización. No obstante, hoy en día el desarrollo en el campo de la depuración necesariamente incorpora el estudio e implementación de soluciones, frente a la problemática del impacto ambiental que puedan generarse de su actividad y los residuos derivados de ésta.

En el ámbito de las acciones generales de Investigación y Desarrollo (I+D) se fomentan e incentivan las actuaciones relativas al tratamiento y depuración del biogás para volúmenes pequeños, la optimización de procesos en función de las características de la materia orgánica, y la valorización de nuevos recursos biodegradables.

Inicialmente, las EDARs estaban diseñadas dentro de un enfoque económico lineal, basado únicamente en depurar el agua residual con el fin de generar un efluente que cumpliera con la legislación. No obstante, en los últimos años, se está comenzando a implantar los principios de una economía circular en la que los residuos reciben la categorización de nuevas materias primas en la cadena productiva, (Kundu et al., 2022). Dotadas de un tratamiento biológico, generan lodos que se consideran un subproducto de la actividad y contienen la mayor parte de los elementos contaminantes eliminados del agua. Hoy día en las EDARs actuales se dispone de tecnología propia para el tratamiento integral de los lodos, que minimizan las emisiones reduciendo el volumen inicial de lodos en un 70% y obteniendo el máximo aprovechamiento de la planta de cogeneración y la exportación de los excedentes eléctricos producidos a la red de distribución. Por tanto, la digestión anaerobia persigue dos objetivos fundamentales:

- Aprovechamiento energético del biogás

Se utiliza el biogás producido en la digestión anaerobia de los efluentes tratados en las depuradoras, cuyo contenido en metano alcanza el 65% - 75% y que tiene un poder calorífico entre 5.000 y 6.000 kcal/Nm³ como combustible en los grupos de cogeneración, que lo transforman en energía eléctrica. Tradicionalmente, parte de esta energía es consumida por la propia planta y el resto exportada a la red, con la consiguiente reducción de los costes de

explotación. Sin embargo, con el actual desarrollo sobre la mejora del biogás, se podría generar mucha más energía, gracias a la producción de biometano, y se podría destinar a nuevos usos como la automoción en vehículos a gran escala.

- Estabilización de lodos para su deshidratación

Como consecuencia de la construcción de nuevas depuradoras y el incremento del volumen de agua tratada, durante la última década se ha producido un enorme incremento en la producción de lodos de depuradora. Esta generación de lodos lleva consigo un problema importante tanto socioeconómico como medioambiental debido a su alto contenido en materia orgánica. Por ello, se trata un tipo de biomasa con la capacidad de generar grandes cantidades de metano, aproximadamente $0,35 \text{ m}^3$ por cada kg de Demanda Química de Oxígeno (DQO), que es un excelente combustible, al ser digeridos anaeróbicamente durante el proceso de tratamiento del residuo.

Por otro lado, el control y utilización del biogás es esencial, ya que tiene efectos perjudiciales para la salud de los trabajadores del centro donde se genere, la vegetación y para el medioambiente global. El elevado contenido en metano supone un peligro potencial de riesgo de incendios además del gran potencial de efecto de calentamiento global de los gases que mayoritariamente constituyen esta mezcla, su emisión a la atmósfera, incluso después de su combustión, contribuiría en gran medida a la degradación medioambiental por su efecto invernadero sobre la atmósfera. Su utilización para la obtención de energía como combustible para producir calor o electricidad permite, por una parte, evitar la emisión de gases, como el metano, a la atmósfera al mismo tiempo que se aprovecha un recurso renovable.

3.2. Generalidades del biogás

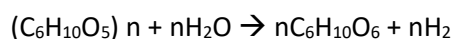
Tal y como se describió en la introducción, el biogás es la mezcla de gases resultantes del proceso de digestión anaerobia, compuesta principalmente por CH_4 y CO_2 . En los siguientes apartados, se explican todos los detalles del proceso.

3.2.1. Principios de la fermentación anaeróbica

El proceso de fermentación anaeróbica se realiza a través de una serie de reacciones bioquímicas donde están involucrados un complejo número de microorganismos. Estas reacciones transcurren de forma consecutiva en distintas etapas, así como de forma simultánea, y se pueden dividir en cuatro etapas que ocurren de manera consecutiva: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. La producción de metano se realiza en la última parte del proceso y no ocurre si no han actuado los primeros dos grupos de microorganismos. Las cuatro etapas de la fermentación anaeróbica se describen a continuación (Mitraka et al., 2022):

- Hidrólisis

Las bacterias de esta primera etapa toman la materia orgánica virgen con sus largas cadenas de estructuras carbonadas, tales como lípidos, proteínas e hidratos de carbono, que se encuentran en suspensión o disueltas, y las van rompiendo y transformando en cadenas más cortas y simples (monómeros y oligómeros) liberando hidrógeno y dióxido de carbono. Por ello, la hidrólisis es bastante dependiente del tipo y caracterización del agua residual. Este trabajo es llevado a cabo por un complejo de microorganismos de distinto tipo que son en su gran mayoría anaerobios facultativos. Este metabolismo anaerobio lo realizan bacterias de crecimiento rápido, que fermentan los polisacáridos (celulosa, almidón, etc.), los lípidos (grasas) y las proteínas que son reducidos a moléculas más simples. El pH de la operación suele ser inferior a 7.

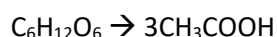


Ecuación 1: Reacción de hidrólisis.

- Acidogénesis

Posteriormente, los compuestos hidrolizados son metabolizados por bacterias fermentativas y forman ácidos grasos volátiles (AGV) (por ejemplo, ácido acético, propanoico o butírico), alcoholes, amonio e hidrógeno. Las bacterias acidogénicas son facultativas por lo que pueden vivir en presencia de bajo contenido de oxígeno, tienen una alta tasa reproductiva, son poco sensibles a los cambios de acidez y temperatura. Estas bacterias fermentativas tienen la

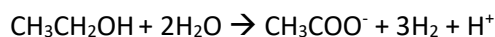
capacidad de vivir rangos amplios de pH (entre 4 – 8,5), permitiéndoles producir diferentes componentes tras la metabolización en función de las condiciones.



Ecuación 2: Reacción de acidogénesis.

- Acetogénesis

Seguidamente, los productos generados en la fase de acidogénesis son oxidados a acetato e hidrógeno (H_2). Esta reacción de oxidación es catalizada obligatoriamente por una bacteria productora de hidrógeno. Esta reacción es endotérmica y es posible gracias a la estrecha relación simbiótica entre las bacterias acetogénicas y metanogénicas, las cuales sustraen el H_2 y minimizan su concentración en la cercanía de las bacterias acetogénicas. Esta baja concentración de productos finales es la que activa la reacción y actividad de estas bacterias, haciendo posible la degradación manteniendo el equilibrio energético.



Ecuación 3: Reacción de acetogénesis.

- Metanogénesis

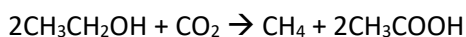
Finalmente, las bacterias metanogénicas utilizan el H_2 o el acetato como sustratos para formar metano. Básicamente, se puede generar metano a partir de dos vías:

- Con H_2 y CO_2 , por lo que se elimina el compuesto que ralentizaba el proceso de acetogénesis y bajaba el pH, a la vez que se genera metano y se establece un equilibrio en el digestor anaeróbico.
- Con acetato y agua.

Dentro de las bacterias degradativas, las metanogénicas constituyen el último eslabón de la cadena de microorganismos encargados de digerir la materia orgánica y devolver al medio los elementos básicos para reiniciar el ciclo. Estas bacterias (anaeróbicas estrictas) son esenciales para esta digestión, por ser los únicos microorganismos que pueden catalizar anaeróbicamente

el ácido acético e hidrógeno para dar productos gaseosos en ausencia de energía lumínica y oxígeno.

La formación de biogás está relacionada linealmente con el crecimiento celular de las bacterias metanogénicas. La producción de metano es un resultado directo de la reducción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) dentro del sistema metanogénico, que actúa en la digestión de la materia orgánica, en nuestro caso del lodo, para la degradación de biomasa, con lo cual se está eliminando parte del lodo residual y a su vez se está generando metano como resultado del metabolismo de los microorganismos.



Ecuación 4: Reacción de metanogénesis.

La **Figura 7** muestra el esquema completo de todas las fases descritas anteriormente.

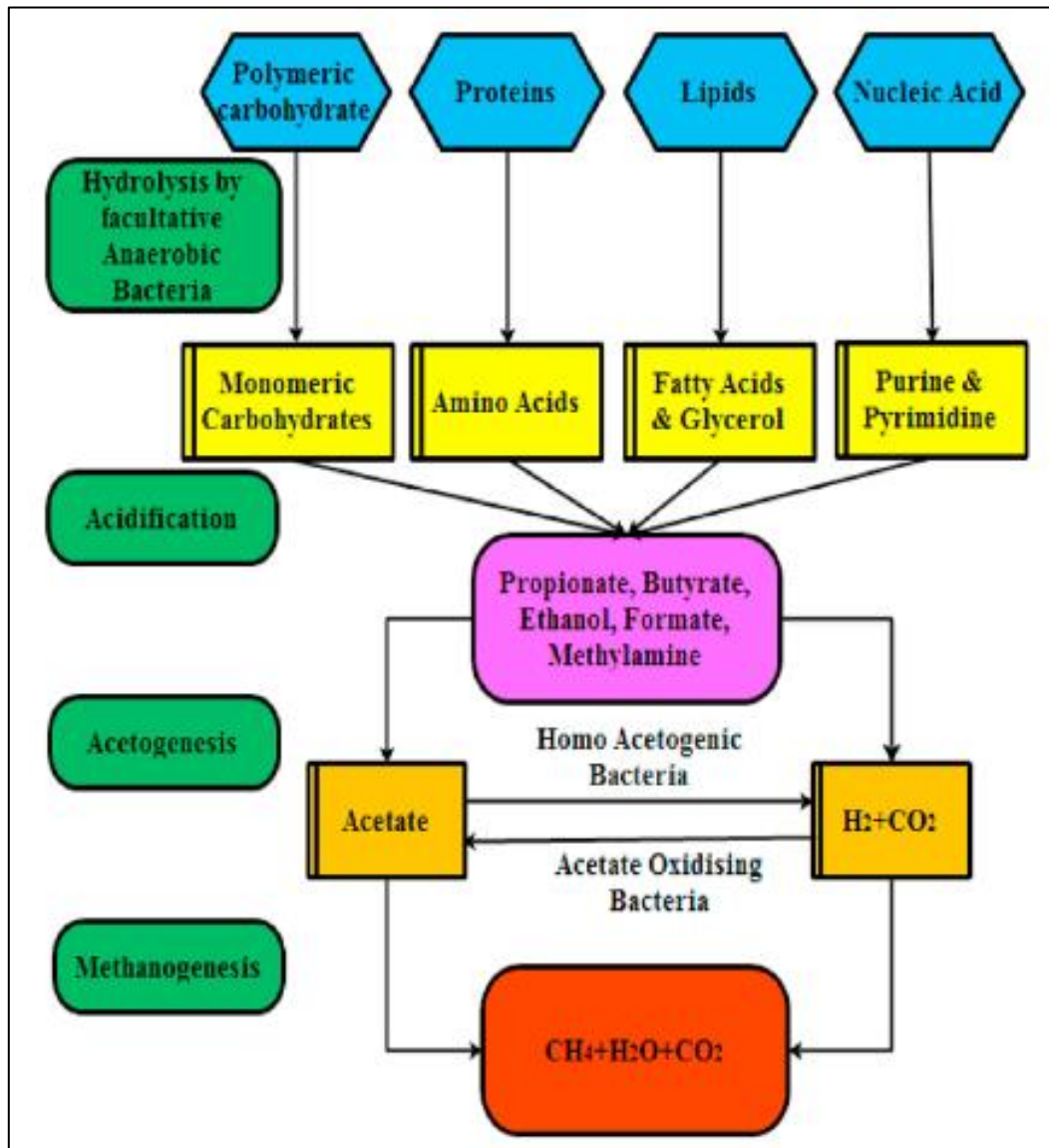


Figura 7: Esquema de las fases metabólicas de la digestión anaeróbica (Thiruselvi et al., 2021).

3.2.2. Parámetros de diseño de la digestión anaeróbica

Las bacterias metanogénicas, productoras de metano, son estrictamente anaeróbicas y por lo tanto sólo podrán sobrevivir en ausencia total de oxígeno. Estas bacterias son altamente sensibles a los cambios ambientales, por lo que es necesario un mantenimiento constante de los parámetros básicos del sistema, entre ellos la temperatura. Una alteración en las condiciones

de fermentación afectará negativamente sobre la fase metanogénica, lo cual significará una merma importante en la producción de biogás y una acidificación del contenido, pudiéndose llegar al bloqueo total de la fermentación. Debido a la lenta velocidad de recuperación de las bacterias metanogénicas, la estabilización de un digestor “acidificado” es muy lenta, de aquí la importancia del cuidado de los parámetros que rigen el proceso y que posteriormente se detallarán.

A nivel industrial se puede controlar la reacción de digestión anaerobia y recoger la energía química (en forma de metano) que se desprende de dicha reacción. El proceso de digestión del lodo que ocurre en el interior del biodigestor (o digestor) en un medio ambiente anaerobio permite el desarrollo de las comunidades metanogénicas responsables de las transformaciones y que éstas transcurran con una velocidad significativa.

En la **Figura 8** se muestra una fotografía de uno de los biodigestores de la Estación depuradora de Aguas Residuales (EDAR) Murcia-Este.



Figura 8: Digestor anaeróbico de la EDAR Murcia – Este.

El biodigestor es un depósito cerrado o tanque que puede estar construido con diversos materiales como ladrillo y cemento, metal o plástico. Es de forma cilíndrica o esférica posee un

conducto de entrada a través del cual entran los lodos, y un conducto de salida del material ya digerido por la acción bacteriana que abandona el biodigestor. Las corrientes de fangos que se introducen y abandonan el biodigestor se denominan afluente y efluente, respectivamente. En los tanques se homogeniza la biomasa y se controla el tiempo de residencia en su interior, la temperatura y otros parámetros.

Existen multitud de factores que intervienen no sólo en la cantidad de biogás generado, sino también en la velocidad de generación o en el rendimiento de los sistemas de recuperación de biogás (Hilbert., 2003).

Entre los factores más importantes a tenerse en cuenta se desarrollarán los siguientes:

- Tipo de sustrato
 - Temperatura
 - Caudal volumétrico
 - Tiempo de residencia
 - Humedad y pH
 - Contenido de sólidos
 - Adición de inoculantes y concentración de sustrato
 - Grado de mezcla
 - Presencia de compuestos inhibidores del proceso
-
- **Tipo de sustrato**

Las materias primas fermentables abarcan un amplio espectro de distintos tipos de biomasa como aguas residuales orgánicas urbanas e industriales (producción de alcohol, procesado de frutas, verduras, lácteos, carnes, alimenticias en general), restos de cosechas y basuras de diferentes tipos, como los efluentes de determinadas industrias químicas. Cada una de ellas presenta diferentes características en su composición, lo cual influirá en el proceso de digestión. Un claro ejemplo de ello son los distintos tipos de aguas residuales (**Tabla 1**).

Tabla 1: Caracterización de los distintos tipos de aguas residuales (Kundu et al., 2022).

Tipo de agua residual	Sólidos totales (mg/L)	Fósforo total (mg/L)	Nitrógeno total (mg/L)	DBO (mg O₂/L)	DQO (mg O₂/L)
Procesado de alimentos		3	50	600–4.000	1.000–8.000
Procesado de azúcar	6.100	2,7	10		6.600
Procesado de lácteos	250–2.750		32,874	650–6.250	400–15.200
Procesado de vino	150–200	40–60	310–410		18.000–21.000
Destilería	140.160–170.000	31,57–73,31	1.100,5–1.380,7	27.600–42.921	126.000–167.534
Papel y cartón	3.158	1.782	215	8.964	26,974
Textil	1.000–26.200	89,3		2.270–60.000	5.000–90.000
Urbanas	350–1.220	5 a 10	20 a 50	100 a 400	200 a 700

El proceso microbiológico no solo requiere de fuentes de carbono y nitrógeno, sino que también deben estar presentes en un cierto equilibrio sales minerales (azufre, fósforo, potasio, calcio, magnesio, hierro, manganeso, molibdeno, zinc, cobalto, selenio, tungsteno, níquel y otros menores). Así que la fermentación anaeróbica va a depender de los nutrientes disponibles del sustrato de partida. Normalmente las sustancias orgánicas, como los estiércoles y lodos residuales, presentan estos elementos en proporciones adecuadas. Sin embargo, en la digestión de ciertos desechos industriales puede presentarse el caso de ser necesaria la adición de los compuestos enumerados o bien un post-tratamiento aeróbico.

- **Temperatura**

Se trata del factor más importante en cualquier proceso biológico, ya que, a mayor temperatura, mayor será la actividad biológica. Sin embargo, temperaturas demasiado elevadas podrían desnaturalizar las proteínas de las bacterias implicadas en el proceso y eliminarlas. Se debe buscar una temperatura óptima en la que las bacterias tengan el mayor rendimiento posible y puedan desarrollarse sin problemas. (Chang et al., 2023) Generalmente, se realiza una diferenciación en tres rangos de temperatura de acuerdo al tipo de bacterias que predominan en la actividad metabólica (**Tabla 2**). Generalmente, a partir de los 50 °C comienza a disminuir la variabilidad de especies en la población bacteriana debido a que hay menos tipos de bacterias capaces de soportar tales niveles de temperatura por el empeoramiento de su rendimiento o incluso la inhibición de la misma (Chang et al., 2023). En el biodigestor la población de microorganismos predominante debe ser de bacterias metanogénicas.

Tabla 2: Rangos de temperatura óptimos para el desarrollo de los distintos tipos de bacterias (Hilbert., 2003).

BACTERIAS	RANGO DE TEMPERATURAS	SENSIBILIDAD
Psicrofílicas	$T < 20\text{ °C}$	$\pm 2\text{ °C/hora}$
Mesofílicas	$20\text{ °C} \leq T \leq 40\text{ °C}$	$\pm 1\text{ °C/hora}$
Termofílicas	$T > 40\text{ °C}$	$\pm 0,5\text{ °C/hora}$

La actividad biológica y por lo tanto la producción de biogás aumenta con la temperatura. La **Figura 9** muestra la evolución de la producción de biogás en función de la temperatura según diferentes estudios bibliográficos:

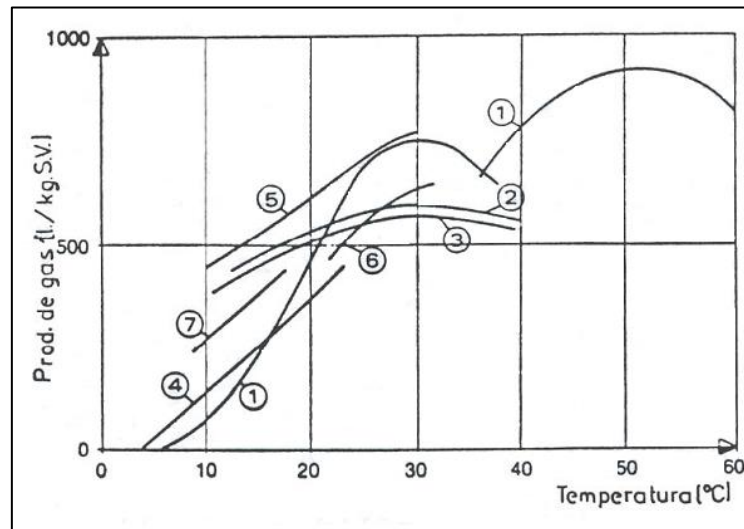


Figura 9: Evolución de la producción de biogás en función de la temperatura (Hilbert., 2003).

En el rango termofílico, dada la mayor sensibilidad que presentan las bacterias termofílicas a las pequeñas variaciones térmicas, el cuidado en el mantenimiento deberá extremarse a medida que se aumente la temperatura (Campos et al., 2001).

En el rango termofílico, se produce más cantidad de gas que en el rango mesofílico a igual tiempo de digestión. Sin embargo, por cuestiones de costes energéticos y estabilidad del proceso, en general es mucho más eficiente trabajar en condiciones mesofílicas y el nivel óptimo estará entre 34-39 °C (Campos et al., 2001).

Los digestores que trabajan a temperaturas mesofílicas y termofílicas poseen generalmente sistemas de calefacción, aislamiento y control los cuales son obviados en digestores rurales económicos que trabajan a bajas temperaturas (Cajas & Estrada., 2009).

- Tiempo de retención hidráulico (TRH)

La temperatura está íntimamente relacionada con los tiempos que debe permanecer la biomasa dentro del digestor para completar su degradación. A medida que aumenta la temperatura disminuye el TRH y en consecuencia se necesitará un menor volumen de reactor para digerir una misma cantidad de biomasa (**Figura 10**). Comúnmente, los digestores mesofílicos trabajan con TRH de alrededor 30 días, mientras que los termofílicos rondan TRH de 20 días.

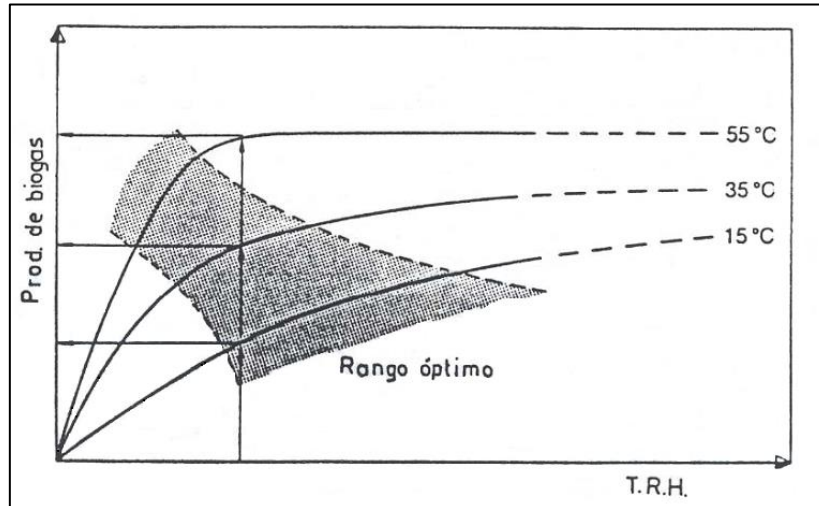


Figura 10: Evolución de la producción de biogás en función del tiempo de residencia (Hilbert., 2003).

- **Caudal volumétrico**

Con este término se designa al volumen de sustrato orgánico alimentado diariamente al digestor. El caudal volumétrico tratado es inversamente proporcional al tiempo de retención, a medida que aumenta la carga volumétrica disminuye el tiempo de retención.

Existen diferentes formas de expresar este parámetro siendo los más comunes: kg de material/día, kg de materia seca/día, kg de sólidos volátiles/día todos expresados por metro cúbico de digestor.

Las cantidades de sólidos y sólidos volátiles se extraen atendiendo a las cantidades en kg de material cargado con los porcentajes de sólidos o sólidos volátiles que se obtiene por análisis.

Se obtiene el porcentaje de sólidos sometiendo al sustrato a desecación, 105 °C hasta peso constante y calculando el siguiente coeficiente:

$$\frac{\text{Peso húmedo} - \text{Peso seco}}{\text{Peso húmedo}}$$

Ecuación 5: porcentaje de sólidos totales.

Y el porcentaje de sólidos volátiles se obtiene sometiendo la muestra seca a la mufla, 560 °C durante tres horas y obteniendo el siguiente coeficiente:

$$1 - \frac{\text{Peso seco} - \text{Peso ceniza}}{\text{Peso seco}}$$

Ecuación 6: porcentaje de sólidos volátiles.

Un factor importante para tener en cuenta en este parámetro es la dilución utilizada, debido a que una misma cantidad de material biodegradable podrá ser alimentado con diferentes volúmenes de agua (Cajas & Estrada., 2009).

- **Tiempo de residencia**

Este parámetro sólo puede ser claramente definido en los “sistemas discontinuos o batch” donde el tiempo de residencia (TR) coincide con el tiempo de permanencia del sustrato dentro del digestor. En los digestores continuos y semicontinuos el tiempo de residencia se define como el valor en días del cociente entre el volumen del digestor y el volumen de carga diaria.

De acuerdo con el diseño del reactor, el mezclado y la forma de extracción de los efluentes pueden existir variables diferencias entre los tiempos de residencia de líquidos y sólidos debido a lo cual suelen determinarse ambos valores.

El TR está íntimamente ligado con dos factores: el tipo de sustrato y la temperatura. La selección de una mayor temperatura implicará una disminución en los tiempos de residencia requeridos y consecuentemente serán menores los volúmenes de reactor necesarios para digerir un determinado volumen de material. La relación coste - beneficio es el factor que finalmente determinará la optimización entre la temperatura y el TR, ya que varían los volúmenes, los sistemas paralelos de control, la calefacción y la eficiencia. El límite mínimo de los TR está dado por la tasa de reproducción de las bacterias metanogénicas debido a que la continua salida de

efluente del digestor extrae una determinada cantidad de bacterias que se encuentran en el líquido. Esta extracción debe ser compensada por la multiplicación de las bacterias que permanecen dentro del reactor. Por esta razón en los diseños de cámaras de digestión se procura lograr grandes superficies internas sobre las cuales se depositan como una película las bacterias u otros sistemas que logran retener a las bacterias metanogénicas pudiendo lograr de este modo TR menores.

- **Humedad y pH**

Un alto contenido de humedad favorece el transporte de nutrientes, así como un nivel constante de pH. Esto permite una disminución en la concentración de agentes tóxicos. En la operación normal de un biodigestor, el pH fluctúa entre 6,8 y 7,6 para tener un buen índice del equilibrio ecológico. Un aumento en el pH es indicativo de exceso de amoníaco; en tanto que una disminución en el pH significa un aumento en el contenido de ácidos grasos volátiles, lo que provoca una menor producción de biogás.

Las desviaciones de los valores normales indican un fuerte deterioro del equilibrio entre las bacterias de la fase ácida y las metanogénicas, provocado por severas fluctuaciones en alguno de los parámetros que rigen el proceso. Es importante controlar el nivel de pH en el digestor, ya que las bacterias metanogénicas son especialmente sensibles a fuertes cambios. El pH óptimo para este tipo de bacteria es neutro, alrededor de 6, mientras que un medio más ácido causa la inhibición de las bacterias metanogénicas. Por tanto:

- $\text{pH} < 6,2 \rightarrow$ Inhibición de las bacterias metanogénicas
- $\text{pH} < 4,5 \rightarrow$ Inhibición de todas las bacterias
- $\text{pH} > 8,5 \rightarrow$ Inhibición de todas las bacterias

- **Contenido de sólidos**

La movilidad de las bacterias metanogénicas dentro del sustrato se ve crecientemente limitada a medida que se aumenta el contenido de sólidos y por lo tanto puede verse afectada la eficiencia y producción de gas. Por otro lado, podemos encontrar en la literatura datos de producciones de gas importantes logradas en rellenos sanitarios (vertederos) con un alto contenido de sólidos.

En este punto tampoco existen reglas fijas, según mediciones realizadas utilizando distintas mezclas de estiércoles animales en agua han determinado que para digestores continuos el porcentaje de sólidos óptimo oscila entre el 8% y el 12% (Cajas & Estrada., 2009).

- **Adición de inoculantes y concentración de sustrato**

El crecimiento bacteriano dentro de los digestores sigue desde su arranque la curva típica representada en la **Figura 11**.

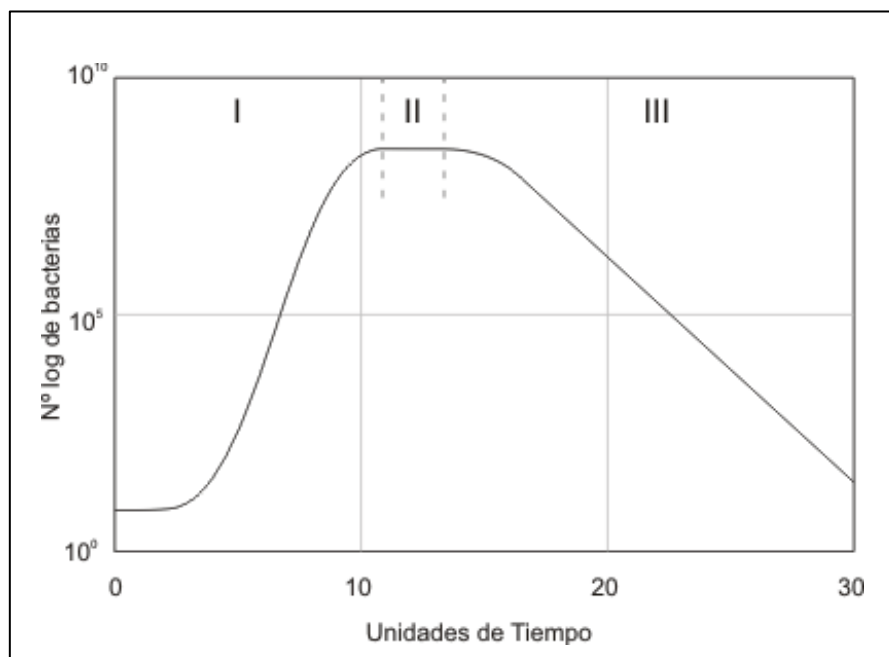


Figura 11: Curva característica del crecimiento bacteriano dentro de un biodigestor (Cajas & Estrada., 2009).

En la **Figura 11** pueden distinguirse tres zonas claramente diferenciadas: la de arranque (I), la de estabilización (II) y la de declive (III).

La primera etapa puede ser acortada mediante una recirculación de un determinado porcentaje de material de otro digestor o del mismo rico en bacterias que se encuentran en plena actividad. Esto es particularmente importante en los digestores discontinuos que deben ser arrancados frecuentemente.

Al llegar de forma más rápida a la estabilización puede incrementarse la producción de gas por kg de material tratado.

Los dos factores para tener en cuenta en la inoculación de un biodigestor son la proporción en que se agrega y la “edad” del mismo. Cuanto mayor sea la proporción y menor la edad mayor será la eficacia.

- **Grado de mezcla**

Con una buena agitación se obtiene:

- Una distribución uniforme de los metabolitos producidos por las bacterias metanógenas
- Un buen grado de mezcla del sustrato fresco con la población bacteriana
- Se evita la formación de incrustaciones dentro del digestor
- Y evita también la existencia de espacios “muertos” sin actividad biológica

En la selección del sistema de agitación se debe contemplar la frecuencia e intensidad de esta, puesto que el proceso fermentativo involucra un equilibrio simbiótico entre varios tipos de bacterias. La ruptura de ese equilibrio en el cual el metabolito de un grupo específico servirá de alimento para el siguiente implicará una merma en la actividad biológica y por tanto una reducción en la producción de gas (Cajas & Estrada., 2009). Como conclusión, en la elección de un determinado sistema se tendrá siempre presente tanto los objetivos buscados como el perjuicio que puede causar una agitación excesiva debiéndose buscar un punto medio óptimo.

Existen varios mecanismos de agitación utilizados desde los más simples que consisten en la agitación manual o el provocado por la entrada y salida de los líquidos, hasta sofisticados equipos que involucran agitadores con hélice, recirculadores de sustrato e inyectores de gas.

- **Presencia de compuestos inhibidores del proceso**

La presencia de metales pesados, antibióticos y detergentes en determinadas concentraciones pueden inhibir e incluso interrumpir el proceso fermentativo.

Cuando es demasiado alta la concentración de ácidos volátiles, más de 2.000 partes por millón en volumen (en adelante ppm) para la fermentación mesofílica y de 3.600 ppm para la

termofílica se inhibirá la digestión. También un incremento de la concentración de nitrógeno y amoníaco destruyen las bacterias metanogénicas.

En la **Tabla 3** se muestran los valores de concentraciones de ciertos inhibidores comunes, valores que deben ser tomados como orientativos del proceso, dado que las bacterias que intervienen pueden con el tiempo adaptarse a condiciones que en un principio les afectaba marcadamente.

Tabla 3: Diferentes tipos de sustancias inhibidoras del proceso y rangos de concentración que afectan al mismo (Cajas & Estrada., 2009).

INHIBIDORES	CONCENTRACIÓN INHIBIDORA
Sulfatos (SO_4^{-2})	5.000 ppm
NaCl	40.000 ppm
Nitratos (según el contenido en nitrógeno)	0,05 mg/ml
Cu	100 mg/l
Cr	200 mg/l
Ni	200 - 500 mg/l
CN^- (después que se han estabilizado las bacterias metanogénicas a 2 - 10 mg/ml)	25 mg/l
ABS (detergente sintético)	20-40 mg/l
Na^+	3.500 - 5.500 mg/l
K^+	2.500 - 4.500 mg/l
Ca^{+2}	2.500 - 4.500 mg/l
Mg^{+2}	1.000 - 1.500 mg/l

3.2.3. Composición y características del biogás

El biogás está compuesto fundamentalmente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), y en menor proporción por otros compuestos como vapor de agua, ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno (H_2S), compuestos de nitrógeno y azufre, siloxanos, compuestos aromáticos (fracción BTX) y compuestos orgánicos volátiles (COV's).

La composición del biogás es variable en función de su procedencia. En la **Tabla 4** se muestra la composición del biogás derivado de diversas biomásas:

Tabla 4: Composición volumétrica (%) del biogás procedente de diferentes tipos de biomásas
(Moncayo Romero., 2017).

GASES	DESECHOS AGRICOLAS	LODOS CLOACALES	DESECHOS INDUSTRIALES	RELLENOS SANITARIOS	PROPIEDADES
Metano	50 - 80%	50 - 80%	50 - 70%	45 - 65%	combustible
CO_2	30 - 50%	20 - 50%	30 - 50%	34 - 55%	ácido, asfixiante
Vapor Agua	saturación	Saturación	Saturación	saturación	corrosivo
Hidrógeno	0 - 2%	0 - 5%	0 - 2%	0 - 1%	combustible
H_2S	100 – 7.000ppm	0 - 1%	0 - 8%	0,5 - 100ppm	corrosivo, olor, tóxico
Amoniaco	trazas	Trazas	Trazas	trazas	corrosivo
CO	0 - 1%	0 - 1%	0 - 1%	trazas	tóxico
Nitrógeno	0 - 1%	0 - 3%	0 - 1%	0 - 20%	Inerte
Oxígeno	0 - 1%	0 - 1%	0 - 1%	0 - 5%	corrosivo
Compuestos Orgánicos	trazas	Trazas	Trazas	5ppm	corrosivos, olor

El biogás es un combustible con alto poder calorífico, de 4.700 a 5.500 kcal/m³. El aporte calorífico fundamental lo ofrece el metano cuyas características fisicoquímicas son:

- Peso específico 1 kg/m³
- Incoloro

- Es más ligero que el aire (importante en el efecto invernadero)
- Inodoro
- Inflamable
- El valor calorífico del metano puede llegar hasta 8.600 kcal/m³ con una combustión limpia (sin humo)
- Capacidad de generar energía es de 5 Kwh/Nm³

Las características generales del biogás se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5: Principales características energéticas del biogás, en función de su composición química (Moncayo Romero., 2017).

CARACTERÍSTICAS	CH ₄	CO ₂	H ₂ - H ₂ S	Otros	Biogás 60/40
Valor Calórico (MJ/m ³)	35,8	-	10,8	22	21,5
Valor Calórico (kcal/m ³)	9.024	-	2.581	5.258	5.140
Ignición (% en aire)	5 - 15	-	-	-	6 - 12
Temp. ignición (°C)	650 - 750	-	-	-	650 - 750
Presión crítica (MPa)	4,7	7,5	1,2	8,9	7,5 - 8,9
Densidad Absoluta (g/L)	0,7	1,9	0,08	-	1,2
Densidad relativa (g/L)	0,55	2,5	0,07	1,2	0,83
Inflamabilidad Vol. en % aire	5-15	-	-	-	6-12

Para que el proceso de obtención de energía a partir del biogás sea eficiente, tanto energética como económicamente, antes es necesario refinar este gas y, para ello, hay que separar el CO₂ y todas las demás trazas de sustancias que disminuyen su calidad en su aprovechamiento. Por ello, para mejorar el poder calorífico del biogás y poder obtener una cantidad considerable de energía es preciso eliminar todos los compuestos que acompañan al metano en esa mezcla de gases.

Además de ser menos productivo por un alto porcentaje de impurezas que le restan poder energético, otro factor importante por el cual es necesaria la purificación del biogás es la

contaminación causada por la emisión de los compuestos que lo forman. Considerando el gran potencial de efecto de calentamiento global de los gases que mayoritariamente constituyen esta mezcla, su emisión a la atmósfera, incluso después de su combustión, contribuiría en gran medida a la degradación medioambiental por el denominado “efecto invernadero”, que se plantea actualmente como un problema a nivel global. Entre los gases de efecto invernadero (GEI) principales se considera el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), así como el hexafluoro de azufre (SF_6), los hidrofluorocarbonos (HFC) y perfluorocarbonos (PFC), atribuyéndole a cada uno su potencial específico de contribución al calentamiento global. Según la IEA, el aumento de las emisiones de CO_2 relacionadas con la energía impulsó los gases de efecto invernadero en general a su nivel más alto en 2021. El total de las emisiones de gases de efecto invernadero alcanzaron 40,8 Gt de CO_2 equivalente (CO_2eq) en 2021 cuando se utilizó (Figura 12) (IEA., 2021).

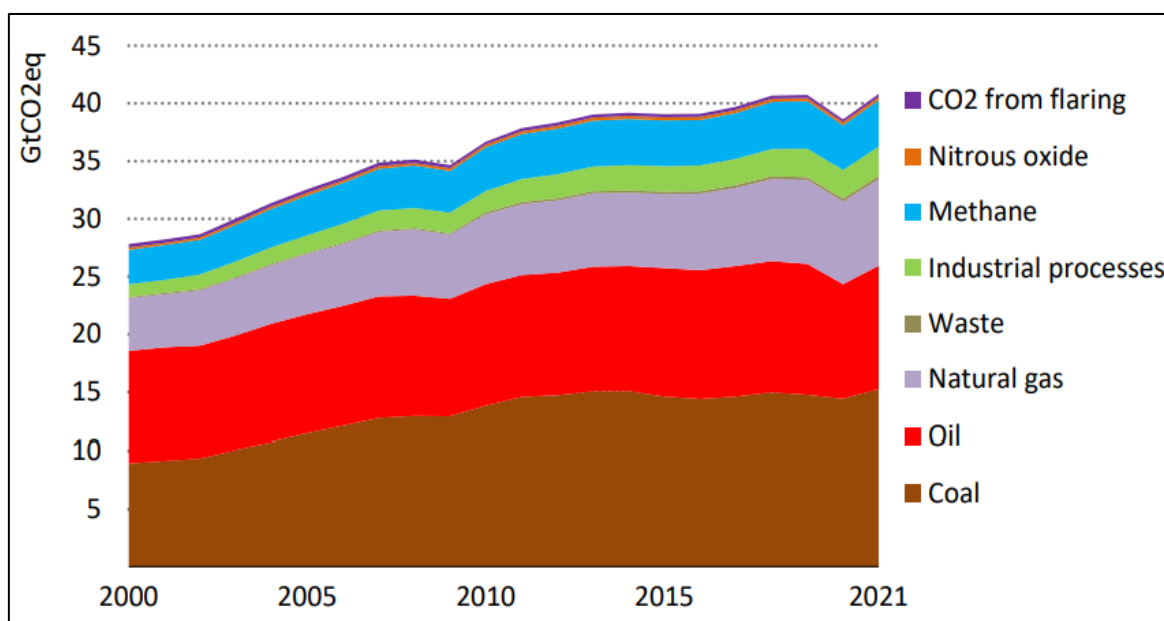


Figura 12: Emisiones de gases de efecto invernadero relacionadas con la energía desde 2000 - 2021 (IEA., 2021).

La utilización del biogás para la producción de energía como combustible para producir calor o electricidad permite, por una parte, evitar la emisión de GEI al mismo tiempo que se aprovecha como una energía alternativa.

En la composición del biogás tiene una especial importancia el contenido en ácido sulfhídrico (H_2S) debido a que posee un alto poder de corrosión de los equipos encargados de transformar ese gas en energía y a que es un gas muy nocivo, su emisión a la atmósfera es tóxica para el medioambiente. Es un gas inflamable, incoloro con un olor característico a huevos podridos. Es extremadamente nocivo para la salud, bastan entre 20 y 50 ppm en el aire para causar un malestar agudo que lleva a la sofocación y la muerte por sobreexposición. Debido a su toxicidad, está ubicado directamente abajo del ácido cianhídrico (HCN). Su combustión produce cantidades de humos, gases y óxidos de azufre altamente tóxicos, principalmente SO_2 , más peligroso que H_2S . La combustión transforma el H_2S en un contaminante atmosférico debido a la formación de SO_x , altamente corrosivos. Todo ello hace que sea imprescindible su eliminación por completo.

También será necesario eliminar agua a causa del potencial de acumulación del condensado en la línea de gas; y, finalmente, la eliminación de CO_2 será requerida si el biogás necesita ser mejorado a gas natural estándar o a combustible de vehículo. En efecto, el CO_2 diluye la energía que contiene el biogás (Rajiman et al., 2021).

3.3. Técnicas de purificación del biogás

La purificación del biogás es imprescindible para poder optimizar la posterior valorización energética ya que será menos productiva si el biogás contiene un alto porcentaje de impurezas que le resten poder energético, como pueden ser el CO_2 , H_2S , siloxanos o el vapor de agua. Y al mismo tiempo se evita el perjuicio medioambiental que provoca la emisión y combustión de estos gases.

En la purificación del biogás normalmente se usa la combinación de distintos tratamientos selectivos en función del tipo de compuesto a eliminar para aumentar la proporción de metano en la corriente gaseosa final obtenida, eliminando los compuestos que lo acompañan. Además, la elección del tipo de tratamiento dependerá de los costes en términos de inversión y mantenimiento, consumo energético y eficiencia de depuración, siendo este último aspecto el que condiciona el rendimiento de CH_4 generado (Katariya & Patolia., 2021).

Las técnicas usadas habitualmente son: separación por membranas, adsorción por cambios de presión (PSA), lavado químico con agua, absorción química, separación criogénica y procesos biológicos de conversión. Aunque recientemente están comenzando a emerger técnicas más novedosas como métodos químicoautotróficos y fotosintéticos para la mejora de biogás. (Ahmed et al., 2021).

Con la purificación del biogás se obtienen mejoras significativas en la composición del gas, hasta tal punto que se puede aproximar a la composición del gas natural. En la **Tabla 6** se muestran las posibles mejoras en composición que se pueden obtener mediante el refinado del biogás.

Tabla 6: Comparativa de las composiciones del biogás antes y después de su purificación
(Iglesias et al., 2021).

COMPONENTES	GAS SIN REFINAR	GAS REFINADO
Metano (CH ₄)	50% - 70 %	85 - 95 %
Dióxido de carbono (CO ₂)	30% - 50 %	<1%
Nitrógeno (N ₂)	<3 %	<2%
Oxígeno (O ₂)	<10.000 ppm	<0,5 %
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)	<10.000 ppm	<10 ppm
Agua (H ₂ O)	5 – 10 %	<0,03 g/Nm ³
Hidrocarburos	<200 mg/m ³	<1 mg/m ³
Siloxanos	<40 mg/m ³	<2 mg/m ³

El enriquecimiento de un gas consiste en aumentar, mediante procesos fisicoquímicos, el porcentaje de un determinado compuesto mediante la eliminación del resto de componentes no deseados. Para el caso del biogás, el objetivo es la separación del metano de los demás componentes asociados.

Los principales constituyentes de este biogás son: vapor de agua, CH₄, CO₂, H₂S, compuestos halogenados y otros compuestos como los siloxanos.

El biogás contiene concentraciones de H₂S que le dan un carácter contaminante ya que aún en muy pequeñas cantidades resulta ser tóxico y corrosivo, constituyéndolo en un potencial agresor ambiental por lo que hace necesaria su eliminación. El CO₂ a pesar de que no es considerado altamente tóxico o corrosivo le resta poder calorífico al biogás y hace que pierda atractivo como combustible. Una forma de depuración del biogás es eliminar al máximo su contenido en CO₂, H₂S, siloxanos y vapor de agua. El metano le confiere la característica de combustible, el valor energético estará determinado en función de su concentración. El poder calorífico inferior (PCI) del biogás será:

$$\text{PCI biogás} = \% \text{CH}_4 \cdot \text{PCI metano}$$

Ecuación 7: Poder calorífico del biogás.

Son varias las técnicas utilizadas para obtener un gas con un elevado porcentaje de metano a base de eliminar el resto de los componentes del biogás, CO₂, H₂S y otros gases. Y no es solamente el interés por aumentar la calidad del combustible por lo que se lleva a cabo esta técnica, sino porque con este procedimiento se obtiene como subproducto (en nuestro caso en particular) gas CO₂, producto muy utilizado en la industria en general.

La elección de un método para purificar el biogás depende de la naturaleza química del componente a eliminar. De acuerdo con la bibliografía, existen varios procesos, química y físicamente diferentes, entre los cuales se cuentan: la absorción física y química, la adsorción, el enfriamiento (criogénico o condensación) entre otros.

3.3.1. Métodos de absorción

Estos métodos se basan en la transferencia de masa entre la sustancia gaseosa a depurar y un líquido denominado absorbente en el que el CO₂ y otras impurezas contenidas en el biogás son

solubles (Mulu et al., 2021). La absorción está acompañada de una reacción química en la cual el material a eliminar reacciona y forma un compuesto que posteriormente es retirado.

a) Absorción con lavado de gases

La absorción, o penetración íntima de un gas en el seno de un líquido o un sólido, es la opción idónea para la extracción de gases ácidos (CO_2 entre otros), y puede ser utilizada también para purificar gases que contengan pequeñas cantidades de otros componentes, como amonio, hidrocarburos pesados, agua, y compuestos orgánicos de azufre. Existen diversos métodos basados en la absorción para la recuperación de la fracción de dióxido de carbono contenido en dichos gases. Para lo cual existen varios procesos como el de absorción – desorción mediante aminas y el de carbonato de sodio que se describen a continuación.

- Método de absorción - desorción

El más común de los procesos para retirar dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S), consiste en la absorción de los gases en una solución acuosa de amina, formando un complejo a bajas temperaturas, posteriormente este complejo pasa por una columna de vapor donde, con calentamiento, los gases ácidos son retirados, regenerando la amina y posteriormente retornando a la columna de absorción. Este proceso permite obtener un metano de alta pureza. En la **Figura 13** se presenta el diagrama general del proceso.

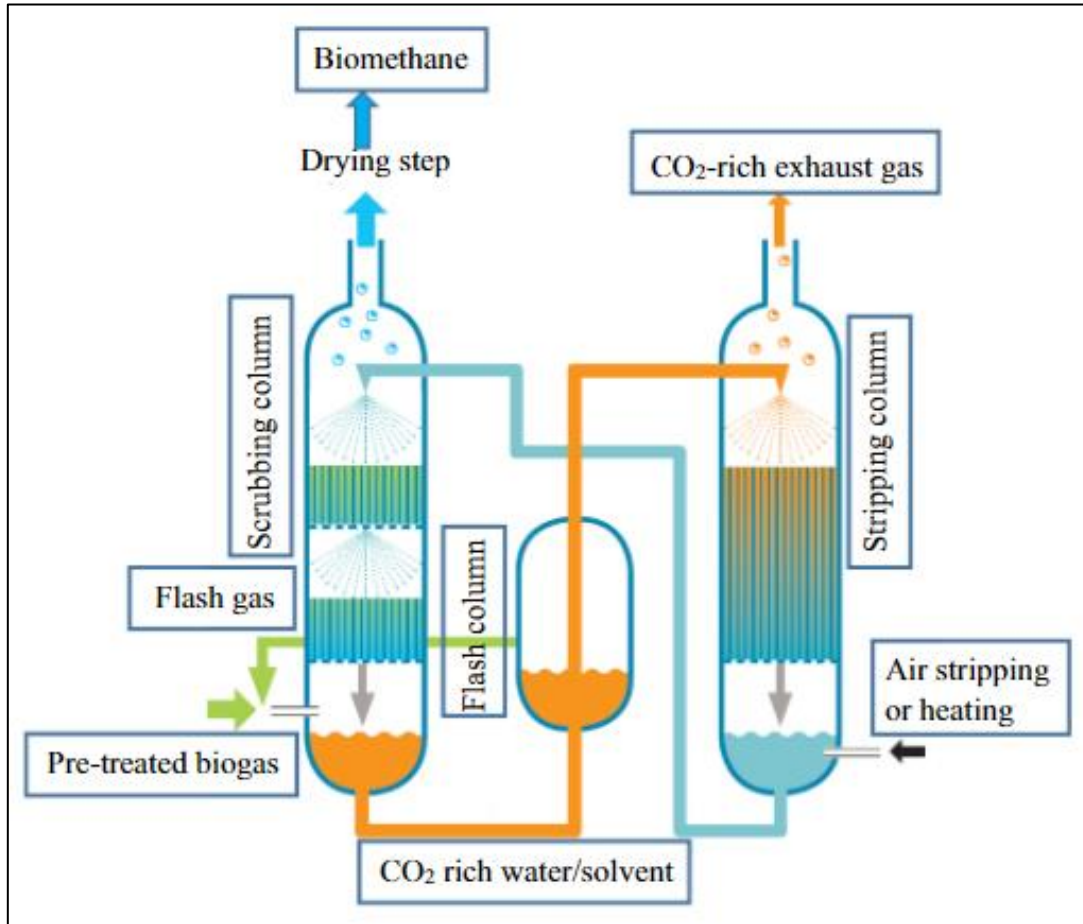
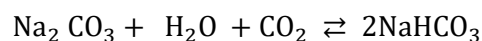


Figura 13: Proceso de absorción - desorción. Diagrama de flujo básico (Nguyen et al., 2021).

La eliminación del H_2S puede realizarse mediante unidades de absorción de carbón activo, limadura de hierro (método más utilizado) u otros métodos. Para permitir un funcionamiento continuo, se suele disponer de más de una unidad, de modo que mientras una o varias están funcionando, se puede realizar el mantenimiento o regeneración de otras.

- Proceso con carbonato de sodio

Este proceso se basa en la reversibilidad de la siguiente reacción:



Ecuación 8: Reacción del carbonato de sodio con el CO_2 .

Esta reacción se desplaza a la derecha a temperaturas bajas y tiene lugar en el absorbedor mientras se hacen pasar los gases que contienen el dióxido de carbono en contracorriente con esta disolución. La cantidad de CO_2 absorbido en la disolución depende de la temperatura, presión, presión parcial del CO_2 en el gas, y la concentración de la solución. La reacción se desplaza hacia la izquierda cuando se le aplica calor, pudiéndose recuperar el carbonato sódico.

b) Filtración mediante membranas

Se han usado diferentes tipos de membranas para la separación de sulfuro de hidrógeno del gas. Los equipos y la operación del método son simples, sin embargo, la eficiencia de la separación por membrana es baja y el costo de esta elevado, adicionalmente requiere grandes presiones y trabaja a bajas velocidades.

Este proceso se basa en la difusión de algunos compuestos que pasan a través de una membrana selectiva. Con el objetivo de facilitar la difusión, se emplea un portador. La permeabilidad del gas a través de la membrana es función de su solubilidad y difusividad en dicho material.

Las membranas utilizadas pueden ser de diferentes tipos de material, las más utilizadas son las poliméricas, aunque también se ha descrito el uso de membranas cerámicas. Las membranas compuestas de polímeros porosos son extremadamente finas (del orden de los micrones), se utilizan solamente en procesos donde el flujo es suficientemente grande para justificar la inversión.

Las membranas para la separación de gases dependen de las diferencias, tanto físicas como químicas, entre la interacción de los gases y el material de la membrana. El resultado es que un componente pase a través de la membrana más rápido que el otro.

En la **Figura 14** se muestra las membranas de separación y absorción de gases.

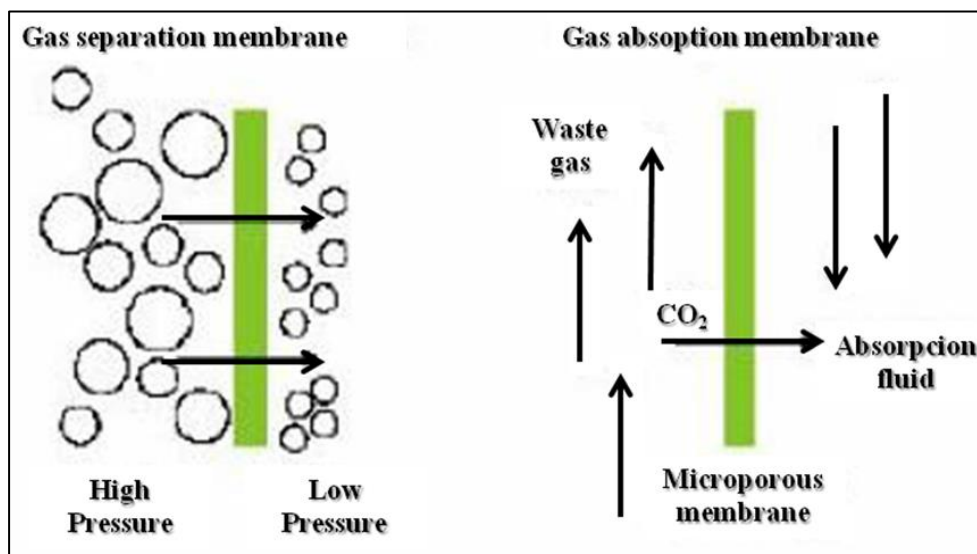


Figura 14: Membranas de separación y absorción de gases (Stagnaro, 2005).

c) Membranas de absorción de gases

Las membranas de absorción de gases son membranas sólidas con microporos que son usadas como forma de contacto entre la corriente de gas y la de líquido. El gas a retener se difunde a través de la membrana y es eliminado selectivamente por el líquido absorbente del otro lado de la membrana. Al contrario que las membranas de separación de gas, aquí es el líquido absorbente (no la membrana) el que da al proceso su selectividad.

3.3.2. Métodos de adsorción

Estos se basan en la captura selectiva de las impurezas del gas por medio de materiales sólidos granulados, los cuales contienen una gran superficie específica. Estos procesos tienen una serie de ventajas, dentro de las cuales se encuentran: una gran estabilidad térmica, proporcionan un servicio prolongado, para su ejecución se emplea un simple equipamiento, son de fácil operación del sistema de purificación y proporciona la posibilidad de una elevada selectividad en la eliminación de sulfuro de hidrógeno.

Su desventaja reside en la necesidad de utilizar grandes volúmenes de material granulado para procesar mayores flujos de gases y que el proceso de regeneración requiere de un gas (vapor seco o aire caliente) que no sea retenido por el material granulado y que elimine las impurezas de este.

Las fuerzas intermoleculares entre los gases tales como el CO_2 y la superficie de ciertos materiales sólidos permiten la separación por adsorción. La adsorción selectiva de los gases depende de la temperatura, presiones parciales, fuerzas en la superficie y del tamaño de poro del adsorbente.

Los adsorbentes sólidos, como el carbón activo, se encuentran normalmente como lechos empaquetados de partículas esféricas. El proceso es un ciclo repetitivo cuyas dos etapas básicas son la adsorción y la regeneración. En la etapa de adsorción, el gas es alimentado sobre el lecho de sólidos, que adsorbe el CO_2 y deja pasar el resto de los gases. El esquema del concepto básico de la técnica de adsorción se muestra en la **Figura 15**.

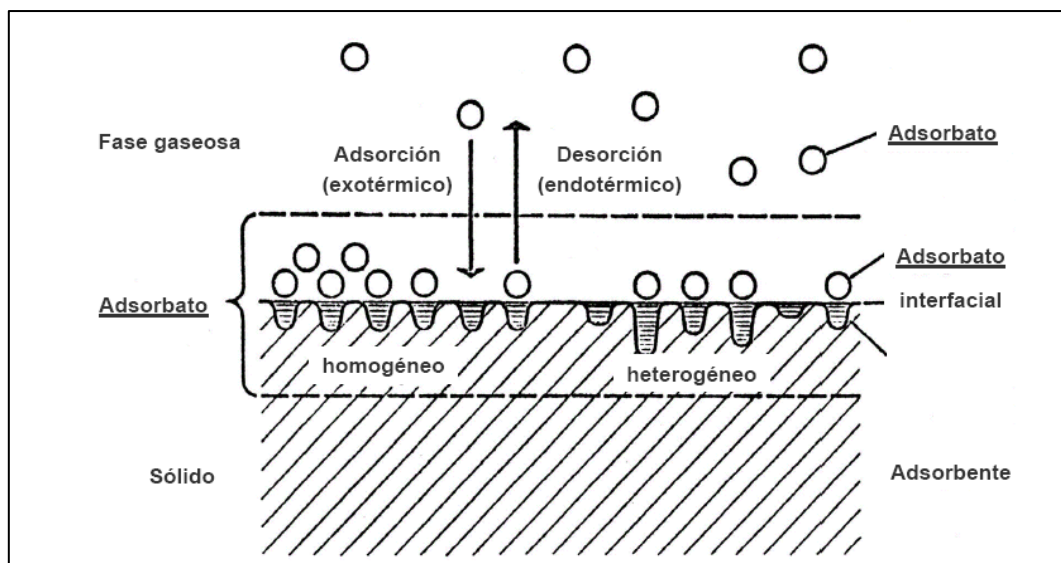


Figura 15: Proceso de adsorción (Staudt., 2006).

Cuando el lecho llega a su capacidad máxima de adsorción de CO_2 , la alimentación es enviada a otro lecho limpio mientras se procede a la regeneración del primero, extrayéndole el CO_2 que ha sido adsorbido previamente. Aquí es donde se distingue entre:

a) Adsorción con variación de presión (PSA)

Este método se basa en el principio de que el CH_4 y el CO_2 actúan de forma distinta en un proceso de adsorción en función de la naturaleza de la superficie adherente o adsorbentes.

El adsorbente es regenerado mediante la reducción de la presión. Se han utilizado diferentes procesos basados en la tecnología de "Pressure Swing Adsorption" (PSA) en la recuperación de CO_2 . En el proceso PSA, el CO_2 se separa del biogás utilizando procesos de adsorción/desorción del CO_2 mediante materiales sólidos como zeolitas, carbones activos u óxidos de calcio a diferentes presiones. Estos materiales se caracterizan por ser porosos y tener una alta área superficial para potenciar la capacidad de adsorción.

Se dispone de cuatro recipientes llenos de material adsorbente. Durante el proceso, cada recipiente sigue un ciclo de Adsorción – Despresurización – Desorción - Presurización.

Para poder realizar el proceso correctamente es necesario comprimir el biogás a 2 – 7 bares y enfriarlo sobre 70 °C. Tras ello, el biogás entra por la parte inferior del recipiente, a medida que asciende el material adsorbente capta tanto el CO_2 como el O_2 y el N_2 en mayor medida, hasta expulsar un gas con un 97% de metano. Esto se debe a que la molécula de CH_4 tiene un peso molecular mayor. Cuando el material adsorbente de un recipiente está completamente saturado de los gases CO_2 , O_2 y N_2 , la adsorción en ese recipiente deja de funcionar, el biogás pasa al siguiente recipiente, el cual previamente ha sido regenerado mediante despresurización a presión atmosférica.

Para el diseño de este tipo de lechos es necesario conocer las densidades, porosidades isotermas de adsorción y cinética del material adsorbente, y las propiedades dinámicas del lecho fijo. Estos datos no son siempre fáciles de encontrar, por lo que el diseño preliminar se realiza de una manera muy aproximada. La unidad de PSA se muestra esquemáticamente en la **Figura 16** (Thiruselvi et al., 2021).

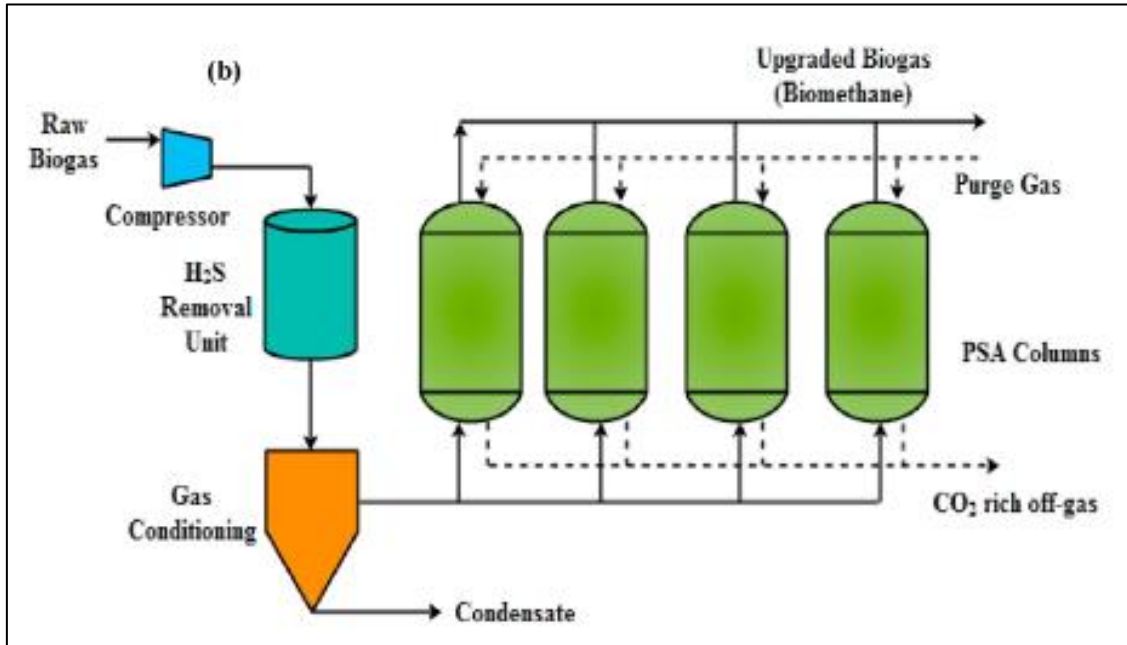


Figura 16: Esquema de una unidad PSA para la separación de CH_4/CO_2 del biogás (Thiruselvi et al., 2021).

La técnica de PSA asegura eficacias altas (hasta el 98%), pero es un proceso relativamente costoso. Cabe destacar que existen dos variantes en función de la regeneración del adsorbente:

- Adsorción con variación de temperatura (TSA): el adsorbente es regenerado mediante el aumento de su temperatura.
- Adsorción mediante corriente eléctrica (ESA): la regeneración tiene lugar al hacer pasar una corriente de bajo voltaje por el adsorbente.

b) Adsorción por separación mediante membranas de zeolitas

Las membranas inorgánicas microporosas se presentan como una alternativa a las membranas poliméricas debido a su mayor estabilidad química y térmica. Dentro de este grupo se encuentran las membranas de zeolitas. Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados con propiedades específicas de adsorción, intercambio iónico y que poseen un tamaño de poro definido del orden del de las moléculas.

La capa de zeolita selectiva se encuentra en el exterior de un tubo cerámico, varios de estos tubos se introducen en una carcasa. Por el interior de los tubos cerámicos circula un gas de barrido. Por el exterior de los tubos, interior de la carcasa, circula la mezcla de gases CH_4/CO_2 a separar, como se muestra en la **Figura 17** a través de la membrana permea preferentemente el CO_2 .

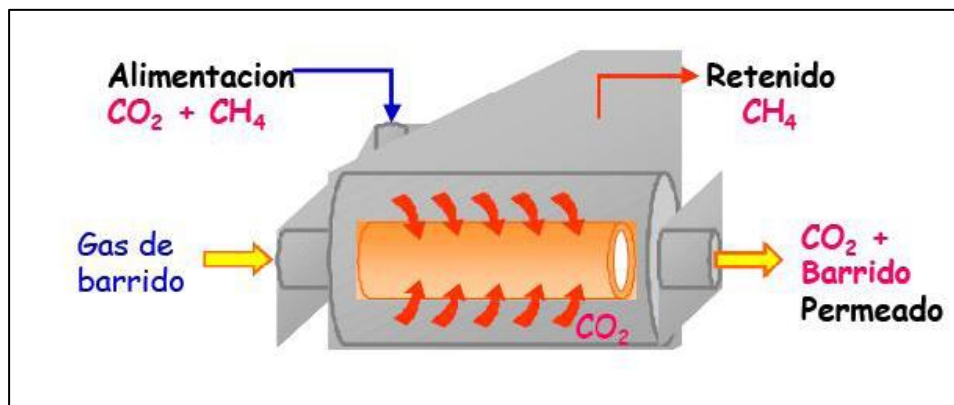


Figura 17: Esquema del sistema de separación con membranas (Pueyo Jiménez, 2004).

Los compuestos clorados generalmente se eliminan en unidades de adsorción de carbón activo, que puede ser regenerado periódicamente mediante el flujo de aire caliente o vapor sobrecalentado. Al igual que con los compuestos sulfurados, es habitual tener más de una unidad que funcione alternativamente.

3.3.3. Separación mediante la técnica de enfriamiento: criogenia o condensación

Se trata de una tecnología que aplica distintos puntos de ebullición / sublimación de los diferentes gases en una mezcla para separarlos (Mulu et al., 2021). La separación criogénica es muy utilizada comercialmente para la purificación de CO_2 procedente de corrientes que ya tienen una elevada concentración de CO_2 (>50%). No es utilizada en la recuperación de CO_2 procedente de gases de la combustión de carbón o gas natural debido a que es económicamente inviable. La ventaja que tiene es que proporciona una producción directa de CO_2 líquido, el cual

es necesario para un transporte económico. Las aplicaciones más importantes de esta técnica pueden llegar a ser la separación de CO₂ de gases a alta presión (como en los procesos de precombustión), o la combustión con oxígeno o aire enriquecido, en la cual la alimentación contiene altas concentraciones de CO₂.

En cuanto a la condensación como técnica para la purificación de gases, su interés primario se centra en la eliminación de compuestos volátiles orgánicos (COV's) procedentes de gases de combustión. El proceso consiste en enfriar la corriente de gas a una temperatura tal que el componente orgánico tenga una baja presión de vapor, y recoger el condensado.

3.3.4. Eliminación de siloxanos

Este apartado es específico para la eliminación de siloxanos ya que las concentraciones de estos compuestos fueron analizadas en el biogás generado en la EDAR Murcia-Este durante esta experimentación.

Existen ciertos compuestos en los residuos sólidos urbanos como las siliconas, que se encuentran presentes en sellos o tuberías que se transforman durante su fermentación en siloxanos. Cuando estos compuestos, organo-silicatos, alcanzan altas temperaturas (como por ejemplo dentro de motores y turbinas), se produce una ruptura de los siloxanos dando lugar a compuestos más estables como: SiO₂, CO₂ y H₂O.

Los siloxanos, en el proceso de combustión del motor de gas, se convierten en silicatos y cuarzo microcristalino. Generalmente se suelen formar en la parte superior de los cilindros de los motores.

Estos compuestos formados en la combustión hacen disminuir el volumen de la cámara de combustión a la vez que aumentan la relación de compresión y la tendencia a la detonación. Así mismo, también contribuyen a la abrasión del interior del motor.

Los compuestos de sílice más comunes en el biogás son:

- Trimetilsilanol

- Hexametilciclotrisiloxano (D3)
- Octametilciclotrisiloxano (D4)
- Decametilciclotetrasiloxano (D5)
- Dodecametilciclohexasiloxano (D6)
- Tetrametilsiloxano
- Pentametildisiloxano
- Hexametildisiloxano (L2)
- Octametiltrisiloxano (L3)
- Decametiltetrasiloxano (L4)

Dichos compuestos se encuentran en concentraciones de hasta 50 mg/m³ o mayores. Estas, están lejos de los 15 mg/m³ recomendados por los fabricantes de motores (OEM, Original Equipment Manufacturer, o sea, fabricante de equipo original).

Las dos técnicas más utilizadas para la eliminación de los siloxanos son la filtración y la condensación. También se ha usado, aunque sin obtener grandes resultados, la refrigeración y desecación.

a) Adsorción

- Carbón activo:

En algunos casos, el carbón activado es usado para reducir el contenido de compuestos de sílice, pero como los siloxanos son difíciles de desorberse de dicho material, estos lechos adsorbentes, deben ser cambiados regularmente.

- Otros adsorbentes:

Otros adsorbentes usados para la eliminación de los siloxanos, incluye filtros moleculares y lechos poliméricos y sílica gel.

b) Absorción

Otro método para la eliminación de los siloxanos es la absorción física utilizando disolventes orgánicos con alto punto de ebullición.

El mayor inconveniente es que es muy complicado conseguir la completa eliminación de los compuestos de sílice por lo altamente volátiles que son los siloxanos, éstos se separan del disolvente a elevadas relaciones de flujo de gas.

c) Refrigeración

Los siloxanos también pueden ser eliminados mediante la condensación de estos. De todas formas, al ser los siloxanos químicamente inertes, no biodegradables y debido a que son adsorbidos muy poco por disolventes orgánicos, la mejor forma de eliminarlos suele ser mediante filtros de aceite.

Todas las técnicas anteriormente vistas se pueden mejorar mediante el uso de técnicas paralelas como es la adición de sales férricas en el biorreactor, con la finalidad de acomplejar los compuestos azufrados y así disminuir la formación de H_2S en el efluente gaseoso. Otra técnica es la optimización de las reacciones microbianas mediante: adición de nutrientes, aumento de temperatura del biorreactor, hasta conseguir la etapa mesofílica, y eliminar competencia a las bacterias metanógenas.

3.4. Proceso de absorción química del CO_2

La absorción es la operación unitaria que consiste en la separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa a través del contacto con un solvente líquido con el cual forman disolución, también se denomina lavado de gases. La absorción de uno o más componentes de una mezcla de gases por un líquido adecuado es la operación de ingeniería química que ocupa el segundo lugar en importancia entre las que están basadas en la transferencia de materia en una interfase controlada en gran parte por las velocidades de difusión. Por ejemplo, la acetona puede recuperarse de una mezcla de aire-acetona haciendo pasar la corriente de gas a través de agua, en la que se disuelve la acetona. De forma parecida, el amoníaco puede separarse también de una mezcla aire-amoníaco mediante absorción en agua. En cada uno de estos

ejemplos el proceso de absorción del gas en el líquido puede tratarse como un proceso físico, sin que la reacción química tenga ningún efecto apreciable. Sin embargo, cuando los óxidos de nitrógeno se absorben en agua para dar ácido nítrico, o cuando el dióxido de carbono se absorbe en una disolución de carbonato sódico, tiene lugar una reacción química cuya naturaleza ejerce una influencia sobre la velocidad real de absorción. Resulta por tanto conveniente dividir los procesos de absorción en dos grupos, aquellos en los que el proceso es únicamente físico, y aquellos en los que tiene lugar una reacción química. Nos centraremos en el proceso de absorción asociada a reacciones químicas que es la que tiene lugar en las instalaciones donde se ha desarrollado esta Tesis.

Así pues, el propósito de escoger el método de absorción – desorción química es para separar el CO₂ contenido en la corriente de biogás. En términos químicos, se trata de una serie de reacciones en equilibrio que permiten la generación de enlaces covalentes entre moléculas gaseosas de CO₂ con las moléculas de la disolución acuosa de amina (Vilardi et al., 2020). Cabe destacar que la presencia de H₂S en el biogás implicaría un aumento notable de la temperatura en el proceso de absorción, por lo que se debe realizar obligatoriamente una fase de pretratamiento que elimine este tipo de impurezas y se trabaje con una mezcla de gases compuesta mayormente por CH₄ y CO₂ (Petersson & Wellinger, 2009).

Es cierto que la absorción química es una de las tecnologías con mayor coste con respecto al resto de tecnologías de biogás “upgrading” descritas anteriormente. Sin embargo, esta tecnología posee las menores pérdidas de biometano, lo cual es un factor determinante si se desea mejorar el biogás para obtener biometano y emplearlo como biocombustible con un alto contenido energético. Además, también posee una de las menores demandas energéticas entre todas las tecnologías (**Tabla 7**). Factor más que decisivo en una sociedad que está atravesando una de las mayores crisis energéticas de la historia.

Tabla 7: Comparación entre las distintas tecnologías de biogás "upgrading" (Khan et al., 2021).

Parámetros	Separación por membrana	Adsorción por cambios de presión	Lavado químico con agua	Absorción química	Lavado con solventes orgánicos
------------	-------------------------	----------------------------------	-------------------------	-------------------	--------------------------------

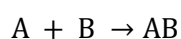
Pretratamiento de biogás recomendado	SI	SI	SI	SI	SI
Necesidad de desulfuración previa	SI	SI	NO	SI	NO
Demanda de agua	NO	NO	SI	SI	NO
Eliminación de N ₂ y O ₂	Parcial	Posible	NO	NO	NO
Necesidad de emplear químicos	NO	NO	NO	SI	SI
Presión de operación (bares)	6 – 8	4 – 10	4 – 10	Atmosférica	4 – 8
Presión exterior (bares)	4 – 6	4 – 5	7 – 10	4 – 5	1,3 – 7,5
Demanda calorífica	NO	NO	NO	100 – 180 °C	55 – 80 °C
Demanda energética (kWh/m ³ biometano)	0,25 – 0,43	0,46	0,46	0,27	0,49 – 0,67
Coste de puesta en marcha (€)	81.750	187.250	110.000	134.500	-
Coste de inversión (€)	233.000	680.000	265.000	353.000	-
Coste de mantenimiento (€/año)	25.000	56.000	15.000	59.000	39.000
Pérdidas de metano (%)	< 1,5	< 2	< 2	< 0,1	< 2

Máxima capacidad regenerativa (%)	96 – 98	> 96	> 97	> 99,5	> 99
Viabilidad técnica (%)	98	94	96	91	-

Desde el punto de vista tecnológico, el proceso ocurre en primer lugar en una torre de absorción donde ocurre la reacción química entre el CO₂ gas y las moléculas de la amina a una presión de 1–2 bares aproximadamente. A medida que transcurre el proceso, la disolución de amina se va saturando de CO₂, por lo que tiene que ser transportada hacia una torre de desorción donde, mediante un elevado incremento de la temperatura (12–160 °C), se consigue romper los enlaces covalentes y desorber el CO₂. Además, como consecuencia de aumentar excesivamente la temperatura se genera vapor que actúa como un gas de barrido para extraer el CO₂ (Luis, 2016). De esta forma, se puede empezar un nuevo ciclo con la solución de amina (completamente libre de CO₂) cuando se recircule hacia la torre de absorción tras una fase de enfriamiento, dada por un intercambiador de calor (Abdeen et al., 2016).

3.4.1. Absorción con reacción química

En los procesos químicos de absorción el gas reacciona químicamente con un componente de la fase líquida. Por ejemplo, en la absorción de dióxido de carbono por sosa cáustica ambos compuestos reaccionan en la fase líquida haciendo más complejo el proceso de absorción. Otro ejemplo podría ser la absorción de CO₂ en disolución de etanolamina. En estos casos la película en la fase gas es del tipo de las de absorción física, pero en la fase líquida hay una película líquida seguida de una zona de reacción. Este proceso de difusión y reacción puede representarse todavía por una extensión de la teoría de película, según un método debido a Hatta (Bethancourth, 2007). En el caso considerado, la reacción es irreversible y del tipo en el que un componente A se absorbe de una mezcla por una sustancia B en la fase líquida, que se combina con A, de acuerdo con la reacción:



Ecuación 9: Reacción irreversible.

Conforme el gas se aproxima a la interfase líquida, se disuelve y reacciona inmediatamente con B. El nuevo producto AB formado (si no es volátil), se difunde hacia el seno de la fase líquida. La concentración de B en la interfase disminuye. Esto se traduce en la difusión de B desde el seno de la fase hacia la interfase. Si la reacción química es rápida, B se elimina muy rápidamente, de forma que el gas A debe difundirse a través de parte de la película líquida antes de encontrarse con B. Por lo tanto, hay una zona de reacción entre A y B que se separa de la interfase gas-líquido, situándose en algún lugar hacia el seno de la fase líquida. La posición final debe ser tal que la velocidad de difusión de A desde la interfase gas-líquido iguale la velocidad de difusión de B desde el seno de la fase líquida. Cuando se alcanza el régimen estacionario, la situación se puede representar tal y como se muestra en la **Figura 18**. La interfase gas-líquido corresponde a la línea U, la zona de reacción a la zona R y la línea S representa el límite de la película líquida. El gas se difunde a través de la película gaseosa por acción de la fuerza impulsora $p_G - p_i$, y se difunde hacia la zona de reacción por la fuerza impulsora C_i en la fase líquida. El componente B se difunde desde el seno de la fase líquida a la zona de reacción por la fuerza impulsora q , y el componente AB se difunde hacia el seno del líquido por la fuerza impulsora $m-n$. Evidentemente, en el seno de la fase líquida no hay componente A.

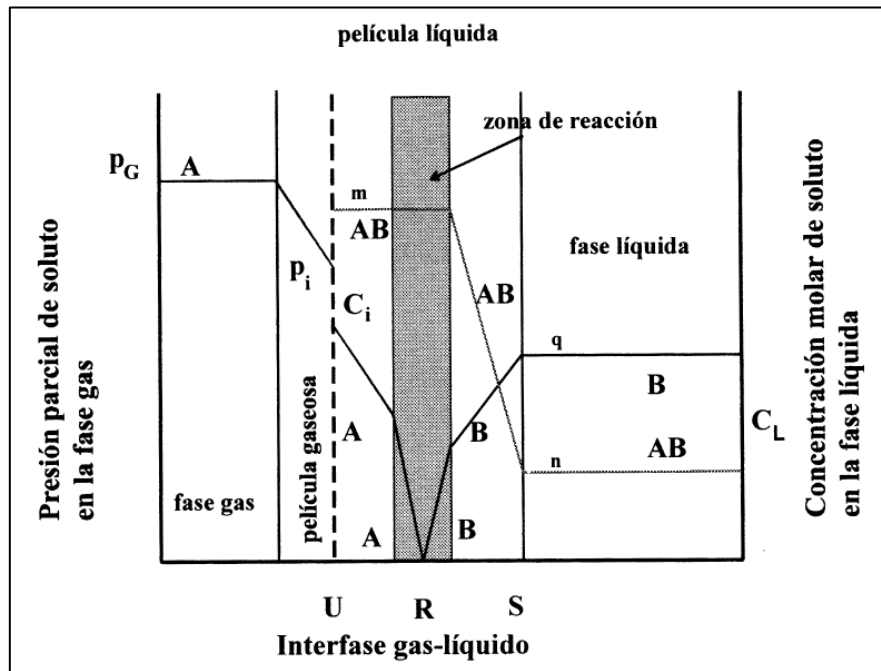


Figura 18: Perfiles de concentración en el método de absorción con reacción química (Bethancourth, 2007).

Para visualizar la diferencia entre la absorción física y la combinada con una reacción química se han utilizado los esquemas simplificados de los perfiles que se muestran en la **Figura 19** y la **Figura 20**. En la primera de ellas se recoge el perfil de absorción física y en la segunda el perfil modificado por la reacción química.

Para la transferencia en la fase gas:

$$N'_A = K_G \cdot (p_G - p_i)$$

Ecuación 10. Transferencia en la fase gas.

y para la fase líquida:

$$N'_A = K_L \cdot (C_i - C_L)$$

Ecuación 11. Transferencia en la fase líquida.

El efecto de la reacción química es acelerar la eliminación de A de la interfase, y suponiendo que en estas condiciones es r veces mayor:

$$N_A'' = r \cdot K_L \cdot (C_i - C_L)$$

Ecuación 12. Efecto de la reacción química.

En la **Figura 19** el perfil de concentración a través de la película líquida de espesor z_L , está representado por una línea recta tal que $k_L = D_L/z_L$. En la **Figura 18**, el componente A es eliminado por la reacción química, de forma que el perfil se curva. La línea de puntos muestra el perfil de concentraciones que se obtendría si A fuese eliminado a la misma velocidad, pero sólo por difusión. El camino efectivo de difusión es por tanto $1/r$ veces el espesor total z_L .

$$N_A'' = \frac{rD_L}{z_L} (C_i - C_L) = rk_L (C_i - C_L)$$

Ecuación 13. Concentraciones por difusión.

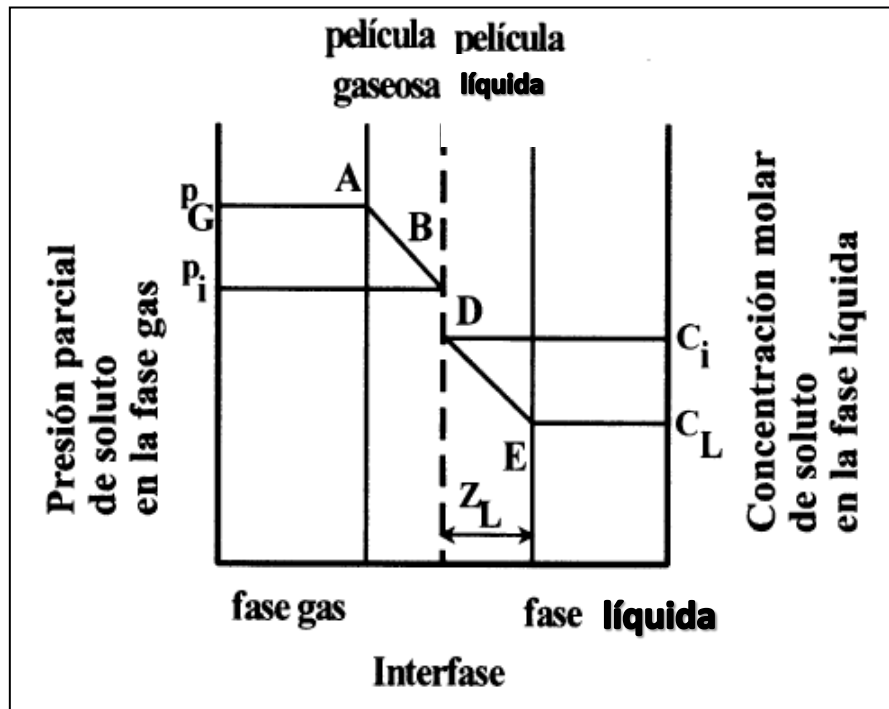


Figura 19: Perfil de concentración sin reacción química (Bethancourth, 2007).

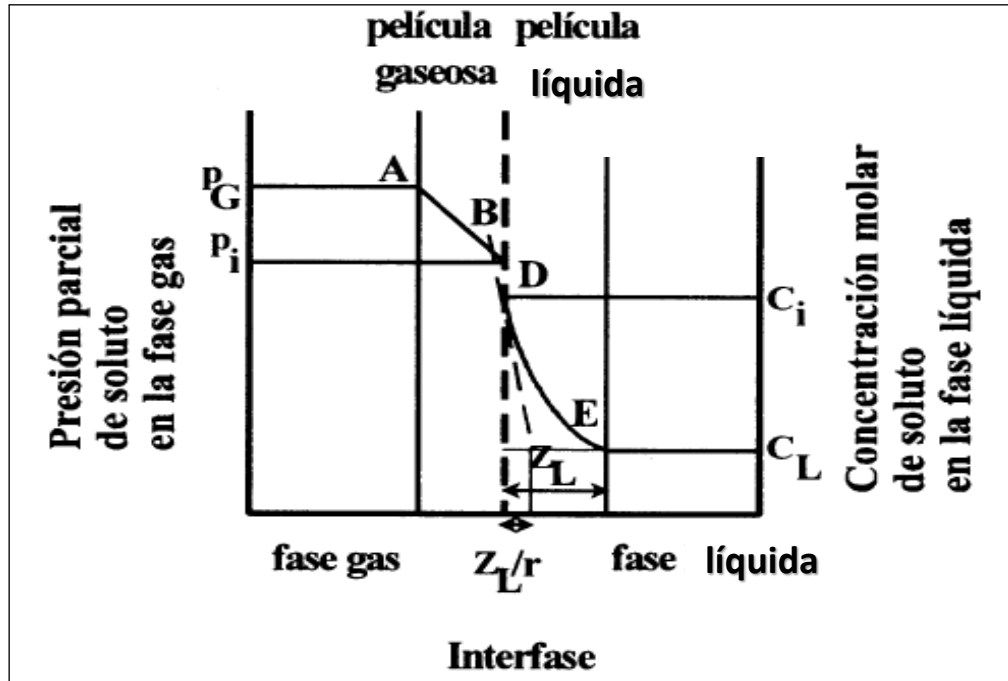


Figura 20: Perfil de concentración con reacción química (Bethancourth, 2007).

Van Krevelen ha mostrado que este factor se puede relacionar con C_i , D_L , k_L , la concentración de B en el líquido C_{BL} y la constante de velocidad de la reacción química, j . Establece tres condiciones:

- Para valores muy pequeños de j , r es aproximadamente 1, y las condiciones son muy próximas a la absorción física.
- Si j es muy grande, r es aproximadamente igual a $C_{BL}/(iC_i)$, y la velocidad del proceso está determinada por el transporte de B hacia la fase límite (i representa los moles de B que reaccionan con un mol de A).
- Si j tiene un valor intermedio, r es aproximadamente igual a $(jD_L C_{BL})^{1/2}/k_L$, y la velocidad del proceso está determinada por la velocidad de reacción.

Así pues, de la ecuación anterior se puede escribir:

$$N_A''' = \frac{k_L (C_i - C_L) (j \cdot D_L \cdot C_{BL})^{1/2}}{K_L} = (C_i - C_L) (j \cdot D_L \cdot C_{BL})^{1/2}$$

Ecuación 14. Ecuaciones involucradas en la absorción química con reacción.

3.5 Estudio y selección de aminas

Los solventes de aminas son bases débiles que tienen una alta densidad de electrones y están compuestos básicamente por átomos de N, O y C y son capaces de reaccionar con gases ácidos como el CO₂ y el H₂S para formar complejos o enlaces (Shimekit & Mukhtar, 2012). Una de las razones por las que se escogen las aminas en lugar de soluciones alcalinas (NaOH, KOH, Ca (OH)₂) es por su capacidad regenerativa en el proceso de desorción (Tippayawong & Thanompongchart, 2010). Las aminas pueden ser clasificadas en tres grupos en función del número de átomos de H unidos con el átomo de N: primarias, secundarias y terciarias (Ooi et al., 2020). Dentro de esta clasificación, las más utilizadas en el mercado son la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) (Nguyen et al., 2021). Luego, también existen otras opciones interesantes como la diglicolamina (DGA), piperazina (PZ), aminometil propanol (AMP), trietanolamina (TEA) y diisopropanolamina (DIPA) (**Figura 21**) (D. B. B. Morero et al., 2011). Los criterios generales de selección de aminas han variado a lo largo de los años. Hasta 1970, la monoetanolamina (MEA) era la amina tipo considerada para cualquier unidad de tratamiento de gases. A partir de 1970, la MEA se sustituyó por la dietanolamina (DEA), obteniéndose mejores resultados. En los últimos años, metildietanolamina (MDEA), diglicolamina (DGA) y las mezclas de aminas han ido incrementando su popularidad. Las aminas primarias, MEA y DGA no ofrecen selectividad en unidades normales de operación, absorbiendo tanto el CO₂ como el H₂S. Las aminas secundarias y terciarias, dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA) y metildietanolamina (MDEA) son las aminas más selectivas y las más eficientes en aplicaciones de alta presión (>300 psi, 0,2 bar).

La elección de la amina absorbente depende las variables operacionales del proceso de absorción química requeridas, como la presión y temperatura. Al igual que los niveles de purificación que se pretendan alcanzar. Un aspecto esencial a tener en consideración es la fuerza

básica relativa de cada amina (pKa), ya que marca su potencial para absorber moléculas de gases ácidos. De acuerdo a esto, las aminas se pueden ordenar en función de su potencial reactivo de la siguiente manera: MEA = DGA > DEA > MDEA (Luis, 2016).

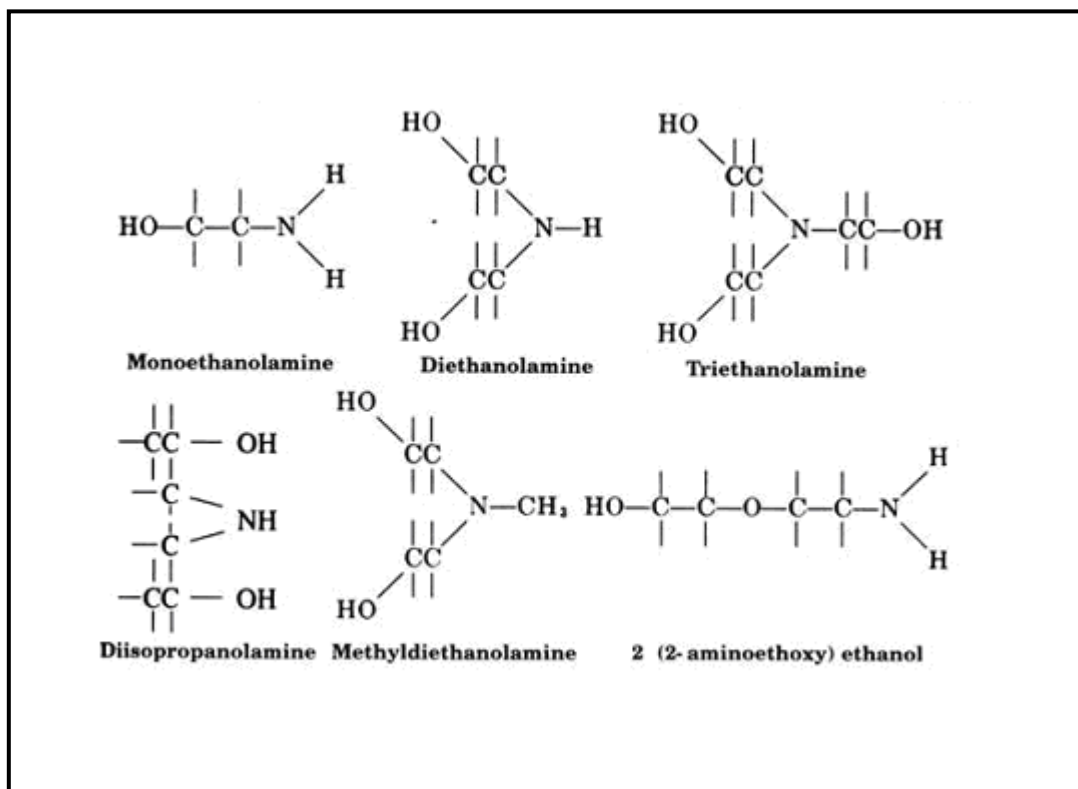


Figura 21: Estructura de las aminas utilizadas en el tratamiento de gases (Hernández Ramírez, 2007).

Para realizar la selección de aminas con las que trabajar, ha sido necesario realizar un barrido bibliográfico y un análisis comparativo acerca de las aminas objeto de estudio.

3.5.1. Monoetanolamina (MEA)

La MEA es todavía el solvente preferido para el tratamiento de corrientes de gas que contienen bajas concentraciones de H_2S y CO_2 , y poca concentración de contaminantes minoritarios tales como el COS y CS_2 . Esto es especialmente cierto cuando el gas tiene que ser tratado a baja

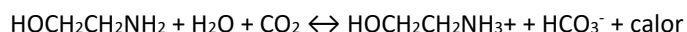
presión, y se exige una eliminación máxima de los gases ácidos. En la **Tabla 8** se presenta las ventajas y desventajas de este solvente.

Tabla 8: Resumen de la MEA, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Alta reactividad, excelente estabilidad, facilidad de recuperación y bajo precio.	Alta pérdida de solución debido a que posee una presión de vapor relativamente alta, lo que ocasiona altas pérdidas de vaporización.
Se utiliza habitualmente en disoluciones con agua en un rango de concentraciones comprendido entre el 10 y el 20% en peso.	Da lugar a productos (en presencia de COS y CS ₂) procedentes de reacciones irreversibles.
Especialmente para la absorción de CO ₂ , se han desarrollado inhibidores que permiten la utilización de soluciones de MEA hasta un 30 %.	Las soluciones de monoetanolamina son más corrosivas que otras soluciones de aminas, especialmente cuando su concentración es superior al 20% (en peso) y las soluciones absorben grandes cantidades de gases ácidos.
	Elevado calor de reacción con el CO ₂ y el H ₂ S (un 30% superior a la dietanolamina para ambos gases). Esto da lugar a la necesidad de un mayor gasto energético en la etapa de desorción.

Aunque la MEA por sí misma no se considera especialmente corrosiva, sus productos de degradación son especialmente corrosivos. La MEA reacciona con agentes oxidantes (COS, CS₂, SO₂, SO₃ y O₂) para dar lugar a productos solubles que deben ser eliminados del sistema para evitar serios problemas de corrosión. A continuación, se muestran las reacciones de la MEA con el CO₂ y H₂S (**Ecuación 15**).





Ecuación 15. Reacciones de la MEA con CO₂ y H₂S.

3.5.2. Dietanolamina (DEA)

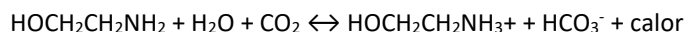
Las soluciones acuosas de DEA han sido usadas durante muchos años para el tratamiento de gases de refinería que contienen normalmente apreciables cantidades de COS y CS₂, además de H₂S y CO₂. En la **Tabla 9** se presenta las ventajas y desventajas de este solvente.

Tabla 9: Resumen de la DEA, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Amina secundaria mucho menos reactiva con COS y CS ₂ que las aminas primarias y, por ello, los productos de reacción no son excesivamente corrosivos.	No es recuperable en muchos casos debido a que, a presión atmosférica, se descompone por debajo de su punto de ebullición y la regeneración resulta poco fiable, pero tiene una ventaja importante con respecto a la MEA y es que las pérdidas de solución no son tan altas pues tiene una presión de vapor menor.
Los productos de degradación de la DEA son mucho menos corrosivos que los de la MEA. La exposición a oxígeno produce ácidos corrosivos y COS y CS ₂ podrían reaccionar con DEA en cierto grado. El calor de reacción de la DEA con respecto al CO ₂ es de 0,36 Kcal/g, lo que representa aproximadamente un 25% menos que la MEA. Para el H ₂ S sería de 0,282 Kcal/g H ₂ S.	
Habitualmente es utilizada en un rango de concentraciones del 25-35 % en peso. La carga	

ácida total para la DEA está limitada a 0,3-0,35 mol de CO₂/ mol de amina para instalaciones de acero al carbono. En instalaciones de acero inoxidable, es posible alcanzar cargas próximas al equilibrio (1 mol de CO₂/ mol de amina).	
--	--

Como conclusión, las principales ventajas asociadas al uso de la DEA frente a otras aminas son su mayor resistencia a la degradación por COS y CS₂ y las menores pérdidas por evaporación, y las desventajas son su más baja reactividad, que implica que sea necesario poner mayores caudales en juego y, por tanto, mayor costo.



Ecuación 16. Reacciones de la DEA con CO₂ y H₂S.

3.5.3. Trietanolamina (TEA)

En la **Tabla 10** se presenta las ventajas y desventajas de este solvente.

Tabla 10: Resumen de la TEA, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).

VENTAJAS	DESVENTAJAS
La relación estequiométrica con el CO ₂ es de 1 mol de CO ₂ absorbido por mol de TEA.	Se observa formación de espuma (a 5wt %) durante la absorción del CO ₂ .
Desorción rápida.	Por su débil basicidad (pKa = 7,76 a 25 °C) parece que disminuye su tasa de absorción.

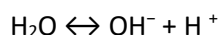
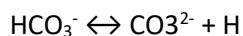
3.5.4. Metildietanolamina (MDEA)

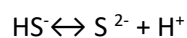
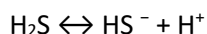
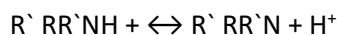
La MDEA es una amina terciaria que puede ser utilizada a concentraciones superiores a las aminas anteriormente valoradas, comúnmente entre un rango de 20 y 50%. Para idénticos caudales de disolución, la MDEA tiene una mayor capacidad de reaccionar con CO₂, ya que puede utilizarse a mayores concentraciones. Ha sido utilizada a bajas concentraciones en aplicaciones altamente selectivas o a muy bajas presiones. En la **Tabla 11** se presenta las ventajas y desventajas de este solvente.

Tabla 11: Resumen de la MDEA, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Son posibles cargas ácidas elevadas, del orden de 0,7-0,8 mol/mol en instalaciones de acero al carbono, debido a que el reactivo presenta una baja capacidad corrosiva.	Las reacciones de MDEA con oxígeno dan lugar a ácidos corrosivos que, si no son eliminados del sistema, pueden provocar la acumulación de sulfuro de hierro.
Baja presión de vapor, bajo calor de reacción (600 BTU/lb CO ₂), alta resistencia a la degradación.	Es selectiva al H ₂ S en presencia de CO ₂ .
Bajo consumo de energía para su regeneración.	Tiene una menor área de transferencia, tarda más en reaccionar con el CO ₂ .

A continuación, se muestran las reacciones que tienen lugar con la MDEA en presencia de CO₂ y H₂S (R corresponde al grupo metil y R' al grupo etanol)





Ecuación 17. Reacciones de la MDEA.

La MDEA presenta ventajas frente a las aminas primarias y secundarias asociadas a su baja presión de vapor, el bajo calor de reacción (0,33 Kcal/g CO₂ y 0,29 Kcal/g H₂S), mayor resistencia a la degradación, menores problemas de corrosión. Esto implica una mayor efectividad de las instalaciones ya existentes, menores costes de inversión para nuevas instalaciones y menores costes de operación. Además, dependiendo de la aplicación, algunas de estas ventajas tendrán una gran importancia, por ejemplo, debido a su bajo calor de reacción, la MDEA puede utilizarse para la eliminación de CO₂ en instalaciones que trabajen a presiones muy variables. Las principales desventajas que presenta la MDEA es la tendencia a formar espuma a altas concentraciones y el mayor coste del reactivo.

3.5.5. 2 amino-2 metil-1 propanol (AMP)

En la **Tabla 12** se presenta las ventajas y desventajas de este solvente.

Tabla 12: Resumen de la AMP, ventajas y desventajas (Fuente: elaboración propia).

VENTAJAS	DESVENTAJAS
La relación estequiométrica con el CO ₂ es de 1 mol de CO ₂ absorbido por mol de AMP. Baja energía requerida para su regeneración.	El coeficiente de transferencia de masa es menor que el de la MEA por lo que requerirá torres más altas para aumentar el tiempo de residencia.
Es muy eficiente en la absorción del CO ₂ , incluso para bajos caudales.	Es selectivo de H ₂ S en presencia de CO ₂ .

La regeneración es un 80% más rápida que en el caso de la MEA.	
--	--

3.6. Comparativa de aminas basada en el análisis bibliográfico

A continuación, se comentan algunas figuras comparativas que servirán como base y punto de referencia para escoger las soluciones de aminas más adecuadas en relación al estudio de la presente Tesis. De la **Figura 22** se extrae que la absorción de CO_2 en la solución de MEA requiere una altura de 0,75 m desde el fondo de la columna, mientras que para DEA y AMP se necesita una altura de 1,75 y 2,00 m respectivamente para absorber la misma cantidad debido a la diferente eficiencia de extracción. Se puede comprobar también la pérdida de eficiencia de extracción para relaciones mayores de mol Amina/mol CO_2 .

Mientras que en la **Figura 23** se puede observar la altura de columna relativa para la absorción del CO_2 . Cogiendo como base 1 la MEA se requiere una columna 34,4 veces más grande para la MDEA.

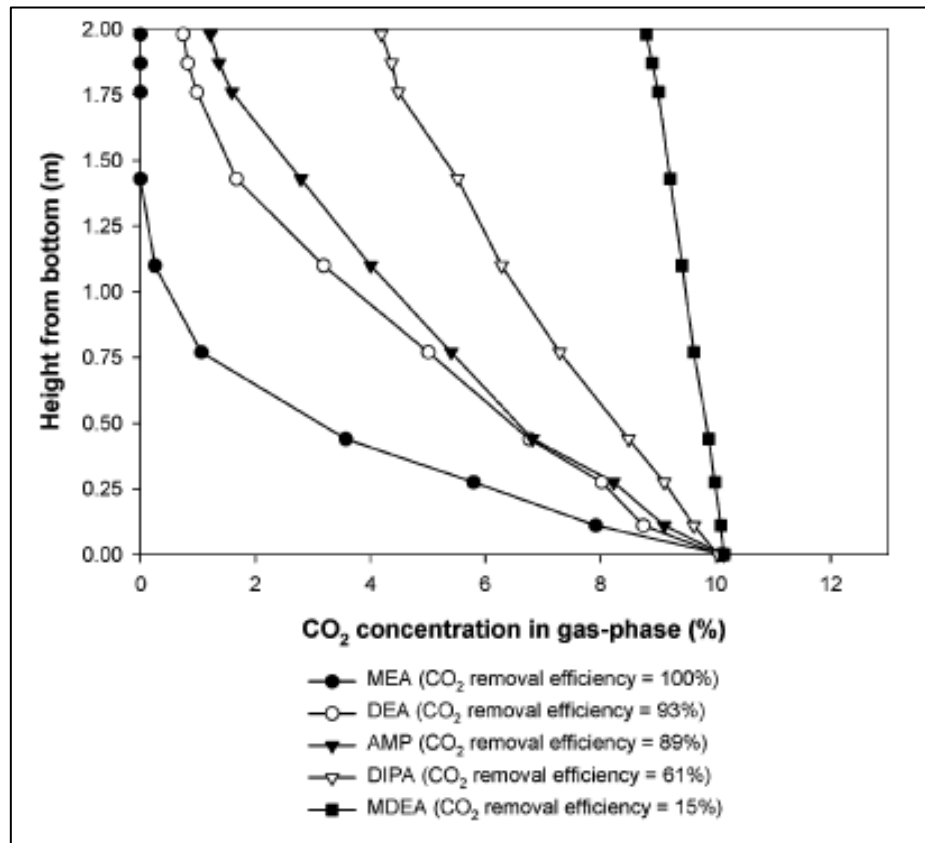


Figura 22: Altura desde el fondo de la columna de absorción frente a la concentración de CO₂. (Relación 0,25 mol /mol CO₂).

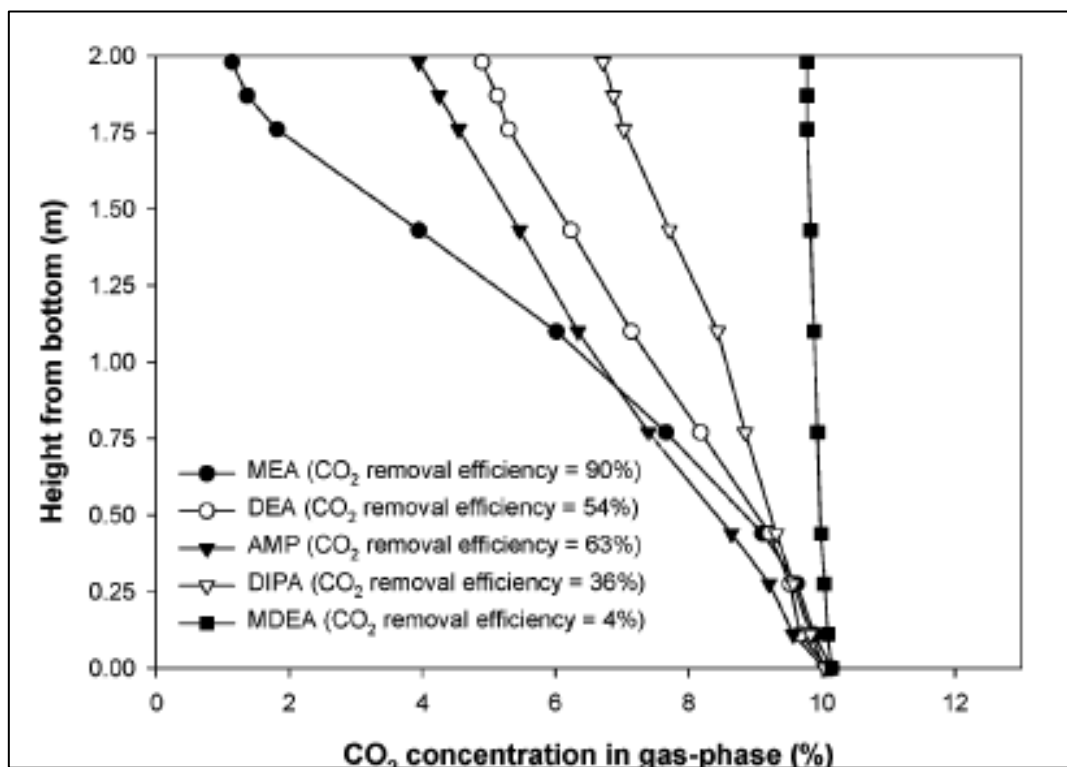


Figura 23: Altura desde el fondo de la columna de absorción frente a la concentración de CO₂. (Relación 0,40 mol /mol CO₂).

A continuación, en la **Figura 24** se puede observar la eficiencia para algunos solventes:

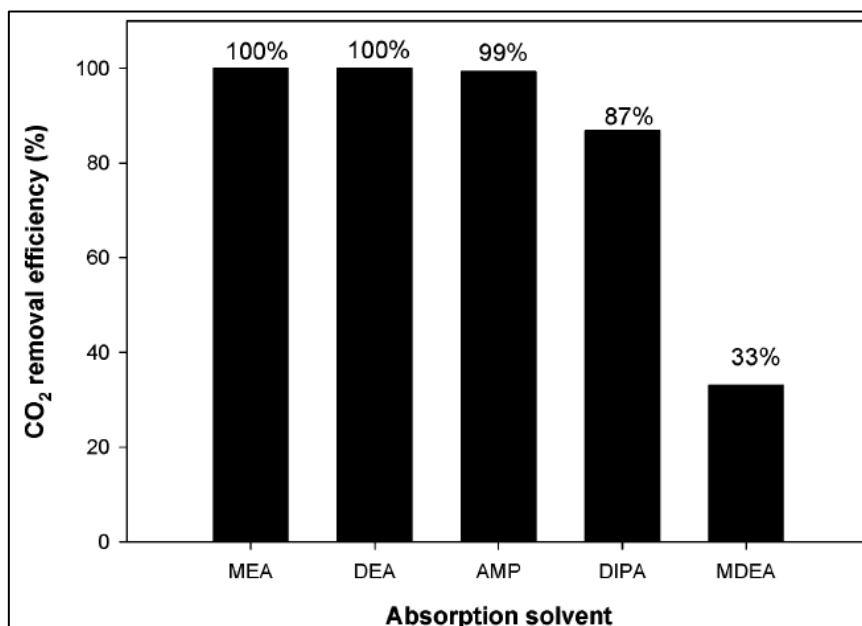


Figura 24: Eficiencia de extracción de CO₂.

Esta eficiencia viene determinada por la capacidad de absorción de las aminas. En la **Figura 25** se puede observar el coeficiente de transferencia de masa para algunas aminas que da un valor parcial de la eficiencia de la amina, ya que cuanto mayor sea este coeficiente mayor será ésta.

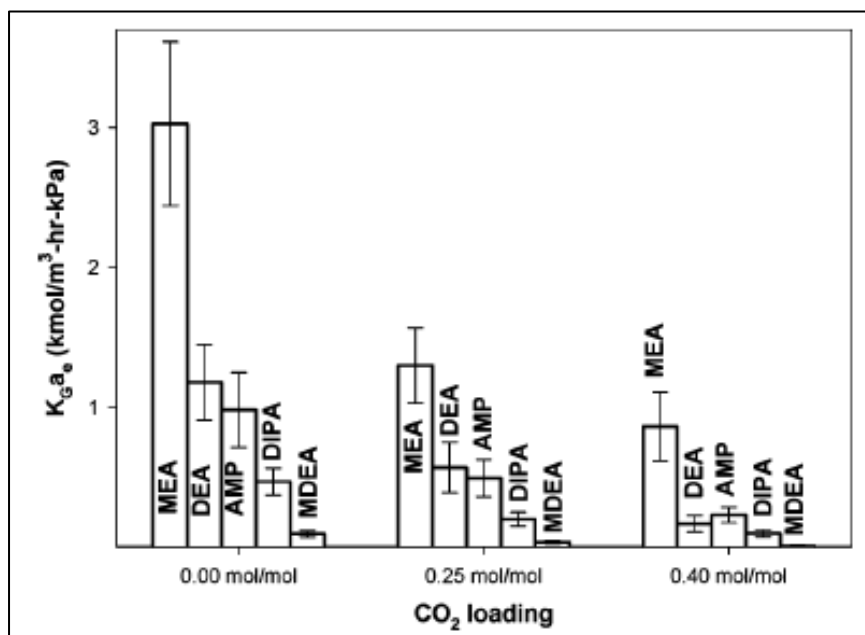


Figura 25: Coeficiente de transferencia de masa de algunas aminas.

En la **Figura 26** se puede ver el efecto del aumento de caudal con el área de transferencia efectiva. En el caso de la MEA, no por aumentar el caudal aumenta el área de transferencia efectiva.

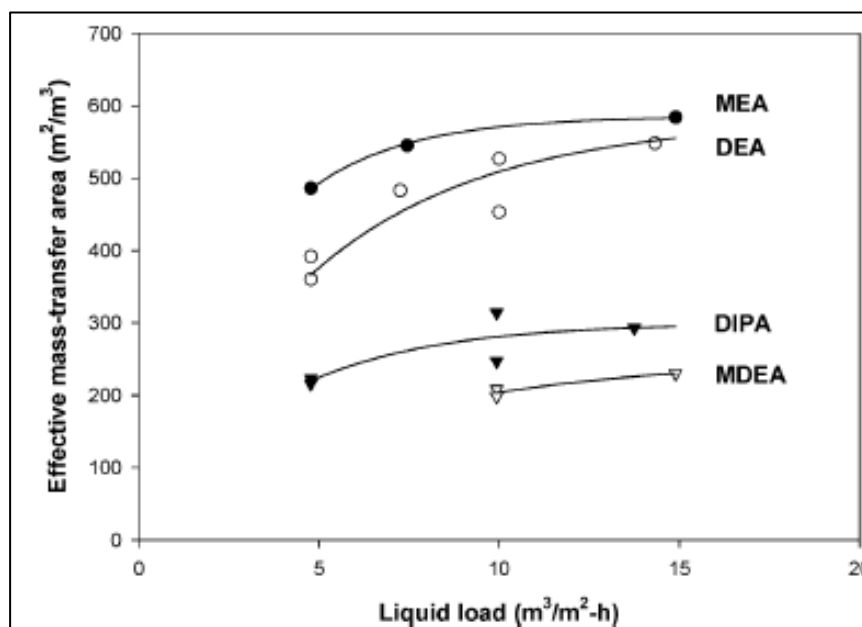


Figura 26: Área efectiva de transferencia (m^2/m^3).

A continuación, en la **Figura 27**, se muestra los índices de transferencia de masa para varios absorbentes. Se ha cogido como referencia la MEA con un índice de transferencia de masa de 1. Como se puede ver las otras aminas y mezclas (1:1) tienen un índice inferior.

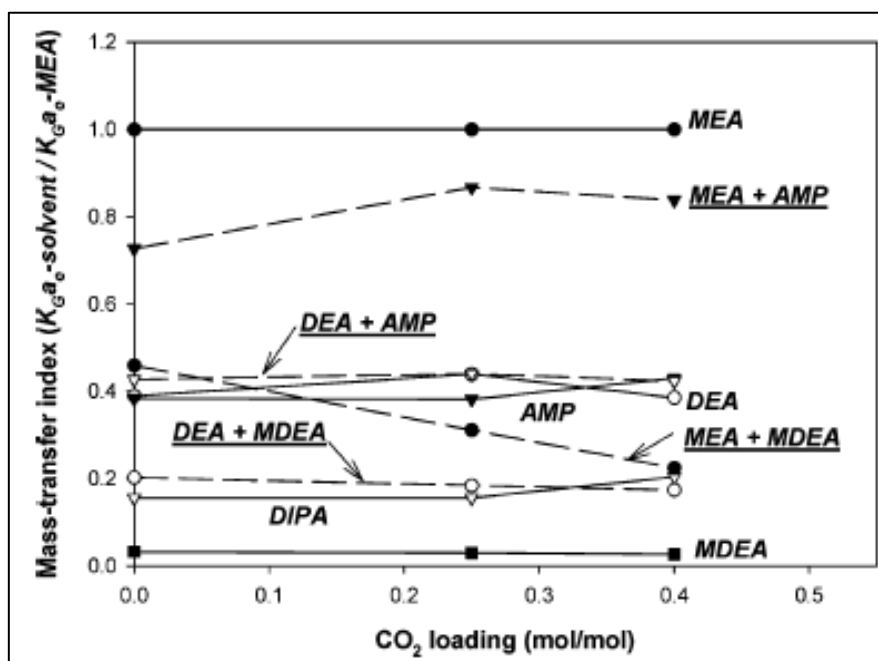


Figura 27: Índice de transferencia relativo a la MEA.

3.6.1. Conclusiones de la comparativa de aminas, tras el análisis bibliográfico

Con la información obtenida en el punto anterior se pueden hacer las siguientes clasificaciones basadas en diversos parámetros importantes (**Tabla 13**).

Tabla 13: Clasificación de las aminas según diversos parámetros (Fuente: elaboración propia).

PARÁMETRO	CLASIFICACIÓN AMINAS
Absorción del CO ₂ (mol/mol)	MEA<DEA<MDEA<AMP

Eficiencia de extracción de CO ₂ del biogás	MEA>AMP>DEA>MDEA
Altura requerida para la absorción	MEA<MEA-AMP<DEA-AMP<DEA<AMP<MEA- MDEA<DEA-MDEA<MDEA

En definitiva, podemos concluir que la mezcla MEA-AMP es la más prometedora (frente a las mezclas con MDEA) ya que ofrece una absorción comparable a la MEA y requiere de menor consumo de energía para la recuperación.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Estación Depuradora de Aguas Residuales Murcia Este

La Estación depuradora de Aguas Residuales Murcia-Este es una planta de tratamiento de las aguas residuales urbanas generadas en los sistemas de colectores de saneamiento de la ciudad de Murcia, el colector de Beniaján y el de Zarandona. Ocupa una parcela de unas 12,5 hectáreas y está situada en la margen izquierda del Río Segura, aguas abajo de Murcia, a unos 700 metros de la confluencia del Río Guadalentín.

El diseño de la planta permite tratar 100.000 m³/día de agua residual generada por una población de 980.000 habitantes equivalentes en temporada alta con una dotación de media de 60 g/hab-día y con unas cargas contaminantes de 588 mg/L de DBO₅ y 548 mg/L de sólidos en suspensión.

A continuación, se describen las líneas de tratamiento en la depuradora.

4.1.1. Línea de agua

La **Figura 28** muestra un esquema de la línea de agua de la EDAR.

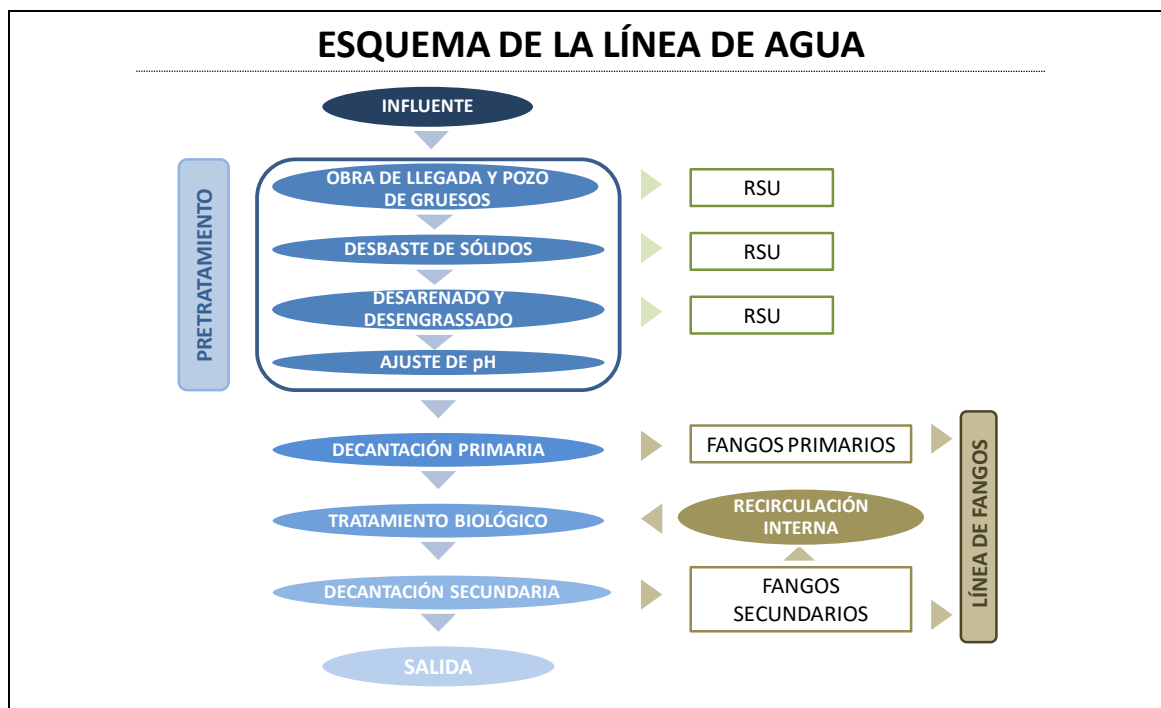


Figura 28: Diagrama de operaciones de la línea de agua de la EDAR (Fuente: elaboración propia).

La línea de agua de la EDAR Murcia-Este consta de las siguientes fases:

A. DESBASTE Y PRETRATAMIENTO

- Elevación del agua bruta

La EDAR cuenta con dos cámaras de bombas a distinta altura.

- Obra de llegada y pozo de gruesos

La llegada del agua bruta procedente de los sistemas de colectores de la margen izquierda y derecha del río Segura se produce a través de dos cámaras de entrada. A través de dichas cámaras de entrada, el agua pasa a dos pozos de gruesos que permiten la sedimentación de los sólidos más pesados, realizándose la extracción de estos mediante cuchara bivalva hidráulica. A la salida de los pozos existe un primer desbaste de materiales voluminosos y limpieza automática mediante peines que vierten a una cinta transportadora que descarga en un contenedor de residuos sólidos urbanos (RSU).

- Desbaste de sólidos

La instalación cuenta con un primer desbaste de sólidos gruesos formado por cuatro canales, dotados de rejillas automáticas de 20 mm y posteriormente de desbaste de sólidos finos mediante tamices auto limpiantes de 3 mm. Los residuos sólidos vierten a un tornillo transportador-compactor de acero inoxidable que, a su vez, descarga en un contenedor para ser retirados como Residuos Sólidos Urbanos.

- Desarenado-desengrasado

A la salida de los canales de desbaste el agua pasa a unos depósitos rectangulares donde, tras un súbito aumento de sección, se fuerza la sedimentación de las arenas que transporta el agua al disminuir la velocidad lineal de ésta. Igualmente, en este punto se provoca la emulsión de grasas mediante aireación.

Las arenas que se depositan en el fondo son aspiradas por una bomba y conducidas al desarenador, donde se separan del agua y se depositan en un contenedor de residuos siendo retiradas como Residuo No Peligroso.

Las grasas y flotantes son arrastrados por un puente viajante y descargan a un concentrador de grasas, donde son evacuadas hasta un contenedor de residuos para su recogida y transporte por un gestor autorizado.

- Cámaras de ajuste de pH

Para poder actuar con medidas correctoras adecuadas frente a vertidos ocasionales que puedan causar variaciones significativas de pH, la planta cuenta con dos líneas de ajuste de pH a la salida de los decantadores lamelares.

B. DECANTACIÓN PRIMARIA

A la salida de las cámaras de ajuste de pH el agua pretratada pasa por cuatro canales Parshall aislados. Así mismo, existen en este punto cuatro vertederos laterales para limitar el caudal máximo de entrada al tratamiento primario.

La decantación primaria está formada por cuatro decantadores lamelares de 37,45 metros de longitud por cinco de anchura. Cada uno de ellos está compuesto por cuatro filas de lamelas de 35 metros de longitud, separadas 80 mm e inclinadas 60 ° respecto a la horizontal.

C. TRATAMIENTO BIOLÓGICO

El agua decantada pasa a continuación al reactor biológico. La unidad tiene un volumen total de 41.405 m³ y dispone de tres canales independientes.

La configuración del tratamiento biológico es una variante del tratamiento convencional de fangos activados, denominada A2O. La entrada de cada uno de los canales del reactor biológico presenta una zona anaerobia compartimentada y dotada de agitadores de mezcla que aseguran un íntimo contacto entre el influente y la biomasa de recirculación en ausencia de oxígeno, a continuación, una zona anóxica igualmente compartimentada y dotada de agitadores de mezcla que aseguran un íntimo contacto entre el influente y la recirculación interna, con alto contenido en nitratos, eliminándose éstos en forma de nitrógeno gas. Bajo estas condiciones existe un único mecanismo de supervivencia que permite únicamente a ciertos microorganismos utilizar la energía contenida en los polifosfatos previamente almacenados, para transportar y almacenar DBO y asegurar de este modo su proliferación. Por ello, la zona anaerobia es un selector biológico para microorganismos capaces de almacenar fósforo, permitiéndoles dominar el cultivo de fangos monopolizando el alimento suministrado.

Finalmente, en las cámaras aerobias, se aporta aire mediante cuatro turbocompresores (1 de reserva) de caudal unitario 26.000 Nm³/h a 5,80 m.c.a. con motor de 630 KW alimentados a 6.000 V.

La configuración descrita permite alcanzar no sólo unos buenos rendimientos de eliminación de contaminación orgánica carbonosa sino también de N y P.

D. DECANTACIÓN SECUNDARIA

El reparto de caudal a la decantación secundaria se realiza mediante una obra circular con entrada axial del agua y derivación a un primer canal perimetral mediante cuatro compuertas motorizadas desde las que se realiza la distribución a los decantadores secundarios o

clarificadores. La decantación secundaria está formada por cuatro unidades de 47 m de diámetro.

E. CLORACIÓN

El agua clarificada pasa, antes de su evacuación de la planta, por un depósito de agua tratada de 71 m³ de capacidad donde se dosifica hipoclorito sódico.

4.1.2. Línea de fangos

El tratamiento de fangos consta de una etapa de tamizado de fango primario, dos espesadores por gravedad, dos de flotación y dos mesas espesadoras para el fango flotado.

En estas instalaciones se concentran los fangos producidos para minimizar los volúmenes de depósito necesarios para digerirlos posteriormente. Después de este proceso de espesado, el fango es enviado a tres digestores anaerobios donde se produce la reducción de volumen de la materia orgánica que es transformada en biogás. Finalmente, el fango pasa por dos espesadores de fangos digeridos y se produce la deshidratación de este mediante una máquina centrífuga hasta alcanzar una sequedad en torno al 20-25% que permita su manipulación y evacuación de la planta.

A continuación, se detalla en la **Figura 29** las unidades que componen la línea de fangos.

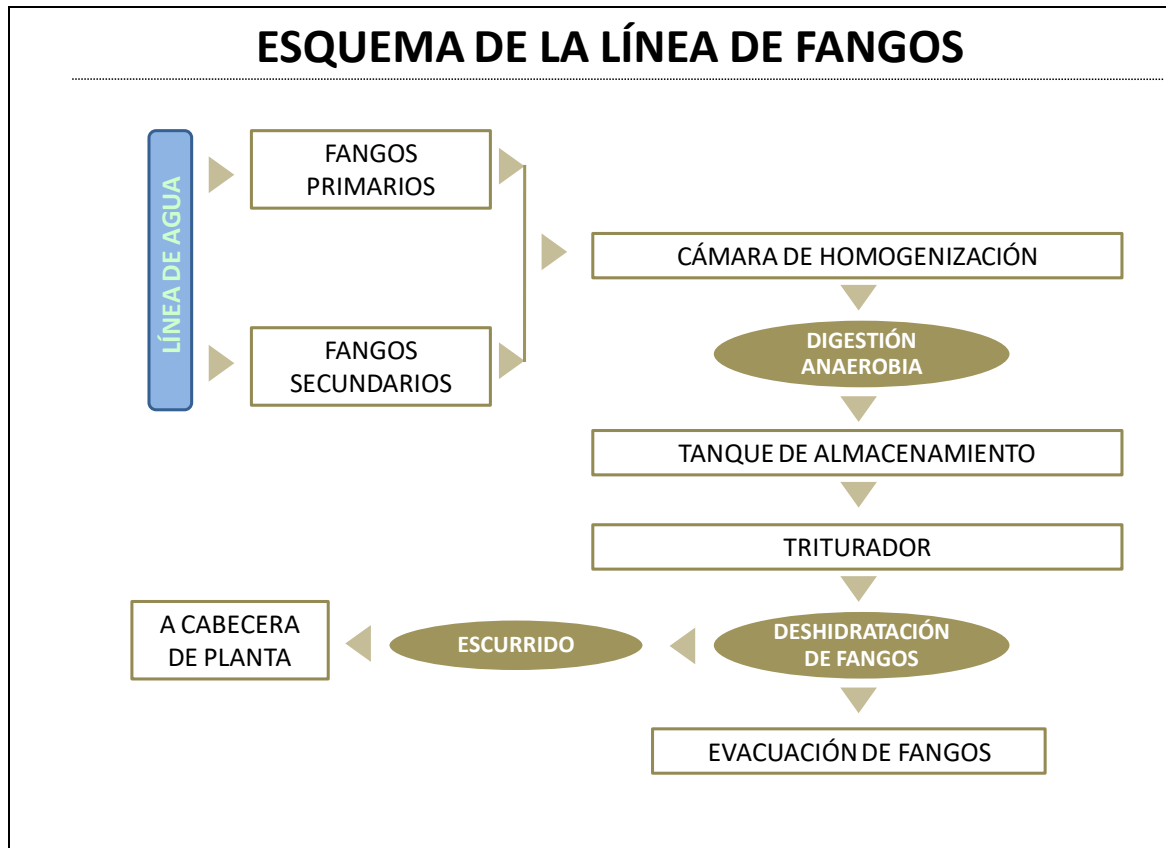


Figura 29: Diagrama de operaciones de la línea de fangos de la EDAR Murcia-Este (Fuente: elaboración propia).

A. ESPESAMIENTO DE FANGOS

El espesamiento persigue incrementar la concentración de los fangos mediante concentración por gravedad o por flotación. El fango primario, extraído de la decantación lamelar, se hace pasar por una etapa de tamizado, formada por dos tamices rotativos de 2,5 mm de tamaño de paso con sus correspondientes compactadores de residuos. Después, el fango se concentra en dos espesadores de gravedad debido a su facilidad de sedimentación. El fango en exceso procedente del tratamiento biológico se concentra mediante flotación. Los fangos espesados se mezclan en una arqueta antes de ser enviados al proceso de digestión.

B. ALMACENAMIENTO Y DOSIFICACIÓN DE CLORURO FÉRRICO

La formación del gas sulfhídrico (H_2S) en el proceso de digestión, se minimiza con la dosificación de cloruro férrico. La instalación está formada por un depósito de almacenamiento de 25 m^3 con

dos bombas dosificadoras de membrana, capaces de impulsar un caudal de 100 L/h a una altura de 8 m.

C. DIGESTIÓN ANAEROBIA

El proceso de digestión anaerobia de los fangos consiste en un equilibrio de reacciones bioquímicas en las que la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone para dar lugar a una mezcla gaseosa denominada biogás y un residuo sólido, denominado digestato.

Por un lado, se produce la conversión de los compuestos carbonados de cadena larga que alimentan los digestores (proteínas, aminoácidos, etc.) en ácidos de cadena corta (volátiles). En una segunda fase estos ácidos volátiles se transforman en metano (CH_4). Todas estas conversiones bioquímicas son posibles por la actuación de unas bacterias anaerobias que se desarrollan a las temperaturas de operación de los digestores (37 °C). En estas condiciones pueden conseguirse reducciones de materia volátil de hasta el 45%, obteniéndose como subproducto un biogás, con contenido medio de CH_4 del 65%, susceptible de ser aprovechado como combustible.

La planta cuenta con tres digestores anaerobios de 26 m de diámetro, por 11,5 m de altura útil y fondo plano, con un volumen total de 18.317 m³. Se trata de tres digestores de mezcla completa con agitación mediante compresores rotativos y lanzas de gas. Las unidades están calorifugadas y disponen de intercambiadores de calor de tubos concéntricos que permiten mantener unas temperaturas homogéneas y adecuadas para el correcto desarrollo del proceso.

El agua caliente necesaria para alimentar los intercambiadores procede de la refrigeración de los motores de la planta de cogeneración, aunque se mantienen como refuerzo dos calderas pirotubulares de 1.200.000 Kcal/h de potencia calorífica.

D. DESHIDRATACIÓN DE FANGOS

El fango digerido es sometido finalmente a un proceso de deshidratación mecánica para reducir su contenido en humedad hasta valores en torno al 20-25%. Para ello la instalación cuenta con un sistema formado por cuatro unidades centrífugas horizontales de 21 m³/h de caudal unitario.

El fango deshidratado es almacenado en un silo a la espera de ser retirado por un gestor autorizado, siendo su destino final la reutilización agrícola.

4.1.3. Línea de gas

El biogás generado en los digestores es almacenado en dos gasómetros esféricos de doble membrana de 1.350 m³ de capacidad, para ser enviado posteriormente a la planta de cogeneración.

A. PLANTA DE COGENERACIÓN

En 2012 se puso en marcha una planta de cogeneración en la EDAR Murcia Este con una potencia eléctrica instalada de 1 MW. La planta incluye un pretratamiento del biogás, que permite eliminar compuestos indeseados, y dos motogeneradores, con posibilidad de ampliación a tres motogeneradores.

Para evitar el deterioro de los equipos instalados en planta se han establecido los siguientes requisitos mínimos de calidad del biogás:

1. Concentración de H₂S < 300 ppmv y
2. Concentración de siloxanos < 10 mg/Nm³.

B. PRETRATAMIENTO

Para la eliminación de H₂S se ha instalado un sistema de desulfuración química, que consiste en un lavado del biogás con una disolución de sosa (NaOH). La disolución saturada se regenera mediante un proceso biológico y se devuelve al proceso, combinando un alto rendimiento de eliminación y bajos costes operacionales.

A continuación, el biogás pasa a través de un intercambiador de calor para conseguir disminuir la temperatura del biogás hasta aproximadamente 5 - 10 °C. Así se alcanzan unos valores de humedad relativa inferiores al 50%, necesario para el óptimo funcionamiento de la siguiente etapa.

El tratamiento de eliminación de siloxanos consiste en dos filtros de carbón activo en paralelo de forma que, cuando uno se satura, se hace pasar el biogás por el segundo y el primero se regenera, garantizando el suministro de biogás limpio a los motores de cogeneración.

C. MOTOGENERADORES

La planta incluye dos motores, de la marca MWM y modelo TCG2016C V12 de 500 kWh de potencia nominal unitaria y otro de similares características marca y modelo de reserva, cabinados de forma independiente en contenedores de dimensiones 12,2 x 3,0 x 2,8 m, evitando así problemas de contaminación acústica en el entorno de la EDAR.

La instalación permite recuperar el calor procedente del circuito de refrigeración de alta temperatura de los motores, mediante un intercambiador de placas agua-agua de 1.038 kWt. Todas las tuberías de los circuitos de recuperación térmica van calorifugadas, con objeto de conseguir el máximo rendimiento energético. A lo largo de las líneas se han distribuido equipos de medida (termómetros de campo, termopares, termorresistencias, manómetros, etc.) con el objeto de controlar y asegurar el correcto funcionamiento de la instalación.

La valorización energética del biogás generado en digestión anaeróbica en la EDAR permite el aprovechamiento de un recurso de origen de energía renovable, reduciendo la dependencia energética de la instalación, al tiempo que se contribuye a los objetivos de reducción de emisiones de Gases de Efecto Invernadero y se evitan las emisiones de Dióxido de Azufre derivadas de la combustión del biogás bruto en antorcha.

4.2. Descripción de la planta piloto de biogás de la EDAR Murcia Este

La planta piloto de limpieza de biogás se caracteriza por su funcionalidad, diseño y equipamiento. La planta piloto de investigación permite la purificación completa del biogás hasta concentraciones en torno al 90 % en volumen de metano y su compresión en botellas presurizadas de biogás. La limpieza se puede efectuar mediante la aplicación de distintas técnicas encaminadas a aumentar la proporción de gas metano eliminando los compuestos contaminantes que lo acompañan. A través de la experimentación con ella se ha buscado la optimización del proceso de depuración del biogás y estudiar el tratamiento más efectivo.

El proceso está totalmente automatizado lo cual permite el control de las variables operacionales (temperatura, caudal, presión). Se han instalado equipos de medición en diferentes puntos del proceso para el análisis de gases en continuo que permiten conocer en tiempo real los niveles de CO_2 , O_2 y CH_4 .

La planta de tratamiento de biogás es la unión de dos proyectos estudiados y ejecutados consecutivamente en esta Tesis: ABICEC y AMEB.

- Proyecto ABICEC: Descontaminación y revalorización del biogás generado en estaciones depuradoras de aguas residuales.
- Proyecto AMEB: Aprovechamiento medioambiental de CO_2 y el metano generado en estaciones depuradoras de aguas residuales. (Dentro de este proyecto está desarrollada la tercera fase de la planta piloto de biogás relativa a su compresión y almacenamiento).

En la **Figura 30** se muestra una imagen de la vista general de la planta de tratamiento de biogás.



Figura 30: Vista general planta de tratamiento de biogás.

En la planta se distinguirán tres fases operacionales bien definidas, como se esquematiza en la **Figura 31**.

- Fase ABICEC, planta de limpieza de biogás
- Fase AMEB, planta de absorción de CO_2
- Fase de compresión y almacenamiento del biogás

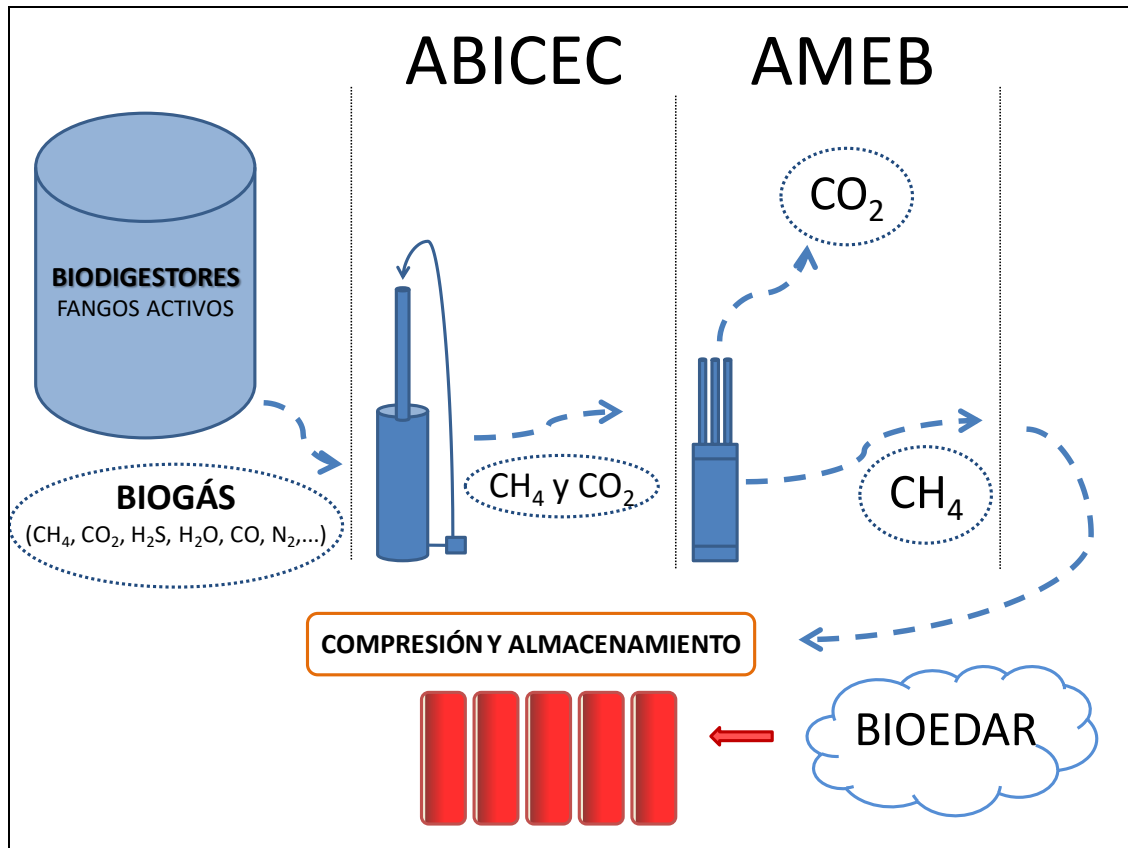


Figura 31: Fases que constituyen la planta piloto de biogás de la EDAR Murcia-Este (Fuente: elaboración propia).

Las dos primeras fases constituyen el proceso de depuración del biogás propiamente dicho; en ellas se eliminan todos los elementos perjudiciales que puedan dificultar tanto el proceso de compresión posterior como alguno de los mecanismos motores que lo utilicen como combustible. Se usan procesos químicos y físicos para la eliminación selectiva de todos los gases que acompañan al metano en el biogás de partida obteniendo una corriente de gas compuesta principalmente de metano (CH_4). En la fase ABICEC se eliminan todos los compuestos traza contaminantes, obteniendo una corriente gaseosa de metano y dióxido de carbono. Y en la fase AMEB se procede a la separación del metano y dióxido de carbono.

La tercera fase consiste en comprimir y almacenar el biogás obtenido de tal forma que pueda ser utilizado como combustible mediante un poste de repostaje.

4.2.1. Fase ABICEC

En esta primera fase el biogás proveniente de los biodigestores pasa a través de distintas etapas donde se purifica de manera selectiva los compuestos traza indeseables sobre todo el ácido sulfhídrico. Se utilizan determinados compuestos químicos, que previamente se seleccionaron a través de estudios bibliográficos para llevar a cabo la eliminación de los contaminantes presentes. Tratando el biogás de forma selectiva resulta de estas etapas una corriente gaseosa compuesta únicamente por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Esta fase de la investigación consiste en la optimización de la desulfurización del biogás. En este caso, ese proceso se ha llevado a cabo por vía química.

Las tecnologías de lavado químico se basan en el contacto íntimo de un agente químico de lavado con la corriente de gas a tratar. Las dos tecnologías principales que se utilizan son los sistemas de torres de lavado con material de relleno y los sistemas de corriente atomizada (Abdeen et al., 2016).

En la presente investigación se ha utilizado un sistema de torres de lavado con material de relleno o *scrubbers*. La configuración más común para las torres de lavado consiste en una columna vertical con flujo de gas que pasa por el material de relleno en sentido ascendente y la solución de lavado líquida que fluye en sentido descendente a través del material. Las torres de lavado funcionan de forma excelente para eliminar sulfuro de hidrógeno, pero puede presentar problemas con algunos compuestos orgánicos que no son solubles en el agua. Este sistema es generalmente la tecnología por vía química más económica para las aplicaciones con caudales elevados. Son también el sistema más fácil de operar. La solución de lavado suele consistir en hidróxido, normalmente, de sodio e hipoclorito de sodio, aunque pueden usarse muchas soluciones químicas diferentes.

La selección del agente químico es crítica en la operación desde el punto de vista tanto funcional como económico. Puede usarse también hidróxido sódico exclusivamente.

Experiencias previas han mostrado que es muy económico eliminar altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno usando hidróxido sódico sólo. Sin embargo, esta configuración sólo puede eliminar entre el 90% y 95% del H_2S , y únicamente elimina H_2S , ningún otro compuesto del gas. Esto obliga a una segunda fase para la mayoría de las instalaciones de tratamiento de gases.

Cuando la concentración de amonio sea elevada, a menudo resulta más económico eliminarlo en una torre de lavado que tiene un pH bajo con una solución de ácido sulfúrico que circula en él. Los limpiadores oxidantes, particularmente las torres lavadoras que usan hipoclorito de sodio pueden eliminar el amonio eficazmente, pero a un costo muy alto. Además, las concentraciones altas de amonio pueden reducir la eficacia del hipoclorito con otros compuestos que también preocupan. Se piensa que esto puede ocurrir porque la reacción del amonio es muy rápida y de forma paralela consume cantidades sustanciales de cloro que producen zonas localizadas de bajo potencial de oxidación-reducción en la torre.

Para ciertos tratamientos, como el de efluentes gaseosos de depuradoras, la configuración más común de torres de lavado consiste en el uso de hipoclorito de sodio con o sin la adición de hidróxido sódico para el control del pH.

En definitiva, ante la amplia experiencia existente en la utilización de desulfuración de efluentes gaseosos mediante vía química usando torres de lavado, se optó por este método para el pretratamiento de biogás en la fase ABICEC procedente de digestión anaeróbica de depuradoras, antes de someterlo a una la fase de absorción química con aminas (fase AMEB).

Se proyectó tratar un caudal de biogás crudo de $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$. En la **Figura 32** se muestra un diagrama de flujo de la fase ABICEC (planta de limpieza de biogás).

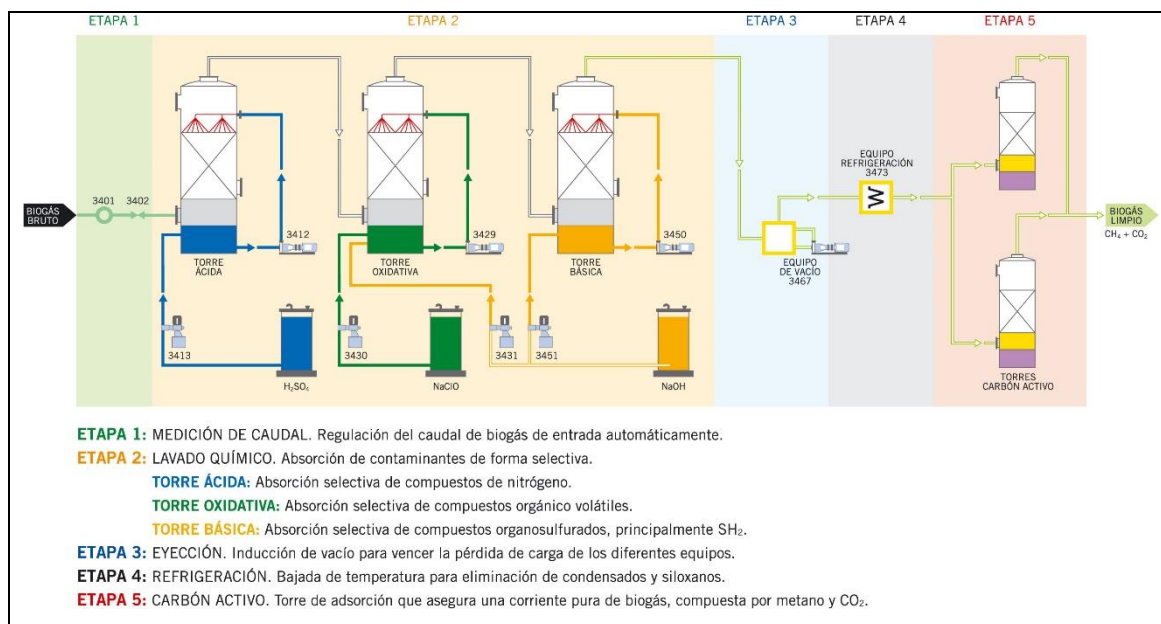


Figura 32: Diagrama de proceso ABICEC (Fuente: elaboración propia).

La fase ABICEC se compone de 5 etapas:

- **Etap 1, medición de caudal**

En esta etapa se fija el caudal de biogás que entra a la planta de forma automática. El caudal de biogás de trabajo establecido es de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ funcionando de forma continua con biogás de proceso.

- **Etap 2, lavado químico**

En esta etapa se produce una absorción química selectiva donde son eliminados los gases contaminantes que acompañan al biogás según su naturaleza. Las torres de relleno utilizadas para el contacto continuo del líquido y del gas tanto en el flujo a contracorriente como a corriente paralela, son columnas verticales que se han llenado con un relleno o con dispositivos de superficie grande. El líquido se distribuye sobre éstos y escurre hacia abajo, a través del lecho, de tal forma que expone una gran superficie al contacto con el gas.

El relleno de la torre debe ofrecer las siguientes características:

1. Proporcionar una superficie interfacial grande entre el líquido y el gas.
2. Poseer las características deseables del flujo de fluidos. Esto generalmente significa que el volumen fraccionario vacío, o fracción de espacio vacío, en el lecho debe ser grande. El relleno debe permitir el paso de grandes volúmenes de fluido a través de pequeñas secciones transversales de la torre, sin recargo o inundación; debe ser baja la caída de presión del gas.
3. Ser químicamente inerte con respecto a los fluidos que se están procesando.
4. Ser estructuralmente fuerte para permitir el fácil manejo y la instalación.

En la **Figura 33** se muestra una vista de la planta de limpieza de biogás.



Figura 33: Vista general de la planta de limpieza de biogás.

Para ello hay tres módulos de lavado formados por tres torres de absorción donde los gases traza son eliminados al reaccionar con diferentes compuestos:

- Torre ácida (T1): absorción selectiva de compuestos de nitrógeno mediante la dosificación de ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- Torre oxidativa (T2): absorción selectiva de compuestos orgánicos volátiles (también denominados COV's) mediante la dosificación de hipoclorito sódico (NaClO) e hidróxido sódico (NaOH).

○ Torre básica (T3): absorción selectiva de compuestos organosulfurados, principalmente la eliminación de H_2S , mediante la dosificación de hidróxido sódico (NaOH). Ésta es la parte más importante del lavado químico ya que elimina la impureza más peligrosa que contiene el biogás, el ácido sulfhídrico (H_2S).

En la **Figura 34** se muestra una vista general de las torres de lavado químico de la fase ABICEC.



Figura 34: Vista general de las torres de lavado químico ABICEC.

- **Etapas 3, grupo de vacío**

En esta etapa se induce una acción de vacío en la línea de proceso mediante un eyector² para vencer la pérdida de carga que se ha originado en las etapas previas. El biogás es aspirado para que pueda recorrer toda la línea de gas desde la tubería principal hasta su llegada a la fase AMEB.

- **Etapas 4, refrigeración**

En esta etapa se baja la temperatura de la corriente de biogás a 10 °C para eliminar condensados y siloxanos mediante un equipo de refrigeración.

² *Eyector: Llamado también bomba de chorro, no cuenta con partes móviles, utiliza un fluido en movimiento para aumentar la velocidad de otro fluido en movimiento o en reposo. Se basa en la transmisión de energía por impacto de un chorro fluido a gran velocidad contra el otro fluido, para proporcionar una mezcla de fluido a una velocidad moderadamente elevada, que luego disminuye hasta obtener una presión final mayor que la inicial del fluido de menor velocidad.*

- **Etapa 5, carbón activo**

Esta última etapa consiste en una torre de absorción en la cual se hace pasar el gas a través de un relleno de carbón activo que actúa como filtro reteniendo partículas de ácido sulfhídrico y otros compuestos, asegurando la calidad del biogás. Cuenta con dos filtros conectados en paralelo, de manera que cuando la primera torre esté saturada, se pueda trabajar con la segunda permitiendo que el proceso se produzca en continuo, sin paradas debidas a la regeneración del lecho.

A la salida de esta fase se obtiene una corriente rica en metano y dióxido de carbono. ABICEC consta de la línea de proceso general para la absorción química descrita anteriormente, pero también existe la posibilidad de realizar un by-pass entre las torres de lavado T1 y T2 para que la planta tenga mayor versatilidad, de forma que se pueda operar con cada módulo de forma independiente o con varios de ellos de forma simultánea.

4.2.2. Fase AMEB

La segunda fase de la planta piloto de biogás, denominada fase AMEB, consiste en la separación de los dos gases que componen el biogás de forma mayoritaria. Una vez obtenida la corriente limpia de ABICEC compuesta principalmente por metano y dióxido de carbono se procede a la separación de ambos gases. Cada una de las corrientes gaseosas obtenidas será tratada de forma independiente. La corriente de gas con una elevada riqueza en metano se aprovecha para su utilización como combustible de automoción (BIOEDAR) y la corriente rica en dióxido de carbono se deriva a la cámara de mezcla de regulación del pH del reactor biológico.

En la **Tabla 14** se detalla una muestra de la composición característica de la corriente de biogás que entra en la fase AMEB, según datos medios procedentes de muestreos de caracterización del biogás realizados en la planta.

Tabla 14: Valores medios de composición del biogás de entrada a la fase AMEB (verano).

Compuesto	Biogás Bruto	Unidades
Metano (CH ₄)	73	%

Dióxido de carbono (CO ₂)	26	%
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	<1	ppm
Compuestos de azufre (ppm)	<1	ppm
Compuestos de nitrógeno (ppm)	<5	ppm
Compuestos orgánicos volátiles (COV's)	<2	ppm
Benceno, tolueno y xileno (BTX) (ppm)	<2	ppm
Siloxanos (mg/Nm ³)	<2	mg/m ³

A nivel de operación en planta hay que ser consciente de que el biogás que llega a la Fase AMEB no tiene una composición fija, sino que fluctúa, de igual forma que la corriente gaseosa de entrada en la fase ABICEC no tendrá una composición constante debido a cambios en la temperatura externa, la composición del agua residual y el proceso de digestión entre otros.

La Fase AMEB está provista de dos líneas de trabajo. Se puede trabajar con dos métodos distintos para la separación del CO₂, por un lado, empleando un proceso físico a altas presiones y, por otro, un proceso químico a bajas presiones. Mediante los dos métodos se obtienen dos corrientes gaseosas aisladas, una de metano y otra de dióxido de carbono.

En la **Figura 35** se muestra un esquema de los procesos que se pueden usar para la separación de las corrientes gaseosas de metano y dióxido de carbono de la fase AMEB.

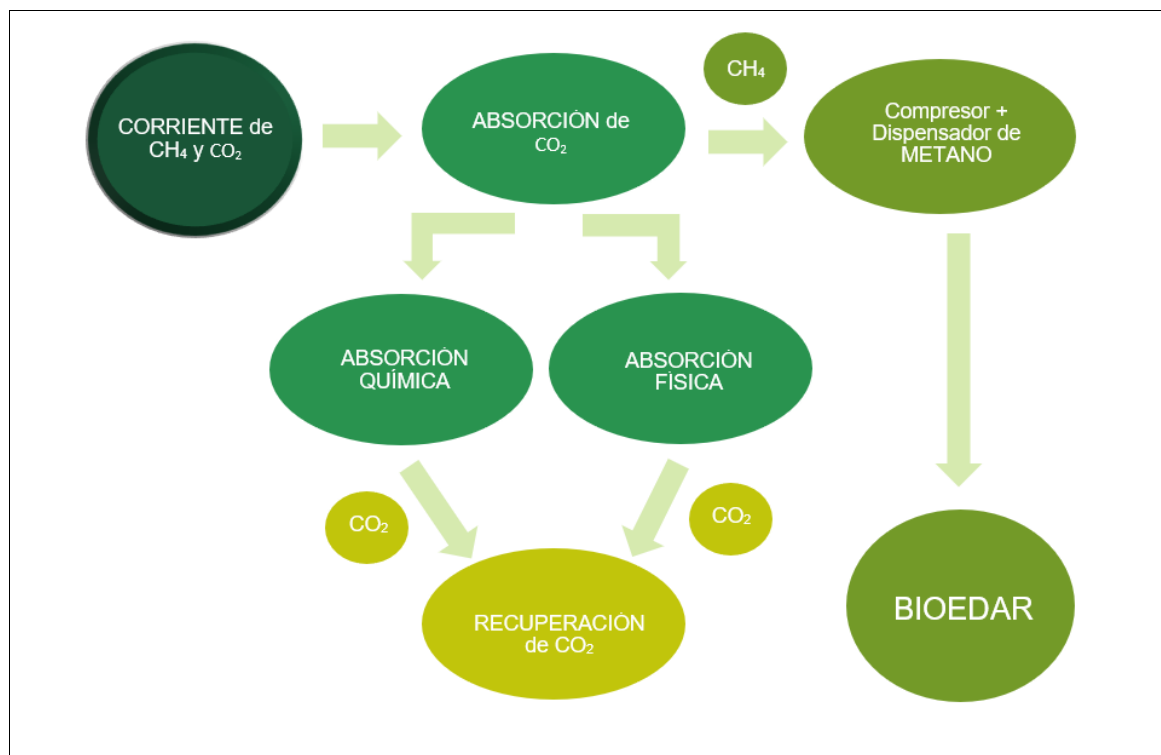


Figura 35: Separación de las corrientes gaseosas de metano y dióxido de carbono. Fase AMEB
(Fuente: elaboración propia).

La corriente rica en metano obtenida se somete a un proceso de compresión y almacenamiento (tercera fase de la planta piloto de biogás), que permite utilizarla como biocarburante (BIOEDAR). La corriente gaseosa de dióxido de carbono es recuperada mediante un compresor y destinada a la cámara de mezcla para la regulación del pH en el reactor biológico.

En la **Figura 36** se muestra el diagrama de proceso de la fase AMEB.

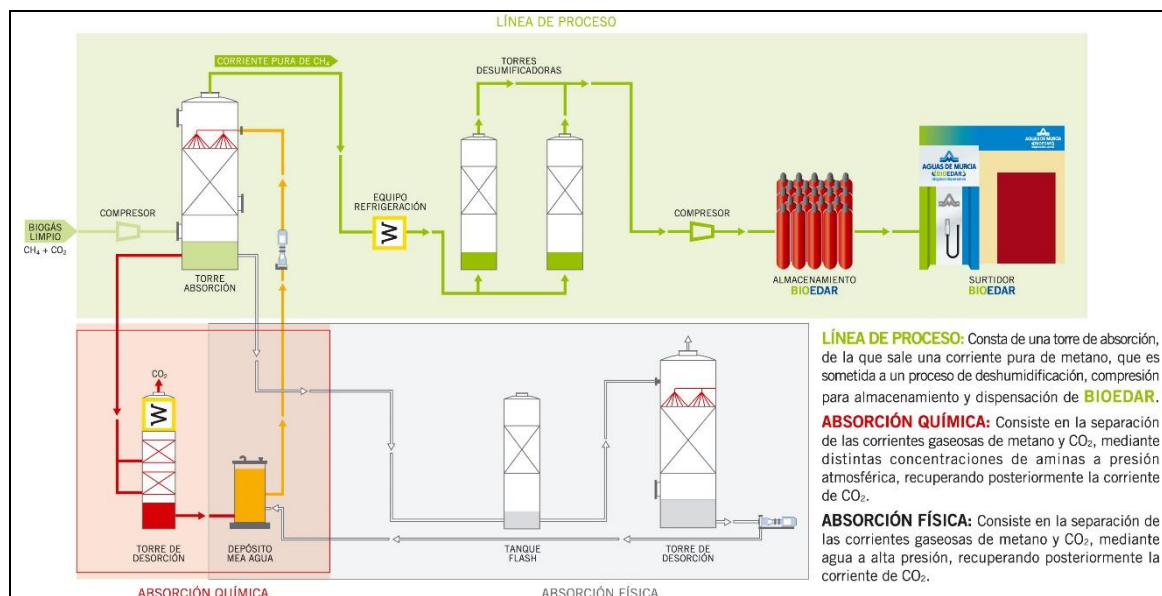


Figura 36: Diagrama de proceso de la fase AMEB. (Fuente: elaboración propia).

El biogás procedente de la fase ABICEC entra a la fase AMEB impulsado por un compresor situado al principio de la línea. La primera etapa dentro de esta fase consiste en la separación de la corriente gaseosa mediante una torre de absorción. El proceso puede realizarse mediante dos métodos de absorción descritos a continuación:

a) Proceso físico con agua a presión

El proceso de absorción física de dióxido de carbono se realiza mediante torres de lavado a alta presión. El fundamento de esta operación consiste en disolver a altas presiones el CO_2 contenido en la corriente gaseosa sin que llegue a reaccionar con el solvente. El CO_2 extraído permanece atrapado en el solvente y se recupera en un tanque flash al disminuir la presión. El agua es el solvente utilizado, ya que la solubilidad $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ aumenta con la presión; posteriormente se regenera y se recupera para ser introducida nuevamente en el proceso de absorción.

El proceso se inicia con la entrada del biogás a presión elevada (de 8 a 12 bar) por la parte inferior de la columna y se pone en contacto en contracorriente con el agua, que absorbe físicamente el dióxido de carbono arrastrando el CO_2 .

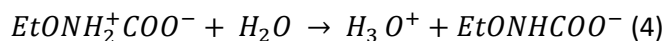
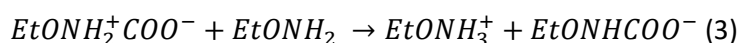
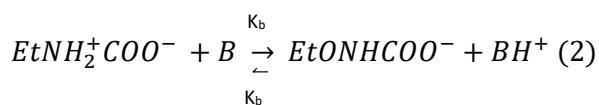
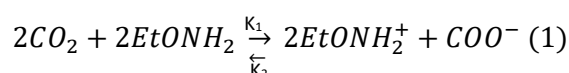
El agua a alta presión se hace pasar primero por un tanque flash en el que se reduce la presión a 3 bares y en el que se desorbe una pequeña parte del dióxido de carbono. Posteriormente se

introduce por la parte superior de la columna de desorción para extraer el dióxido de carbono restante. Por la zona inferior de esta columna de desorción se inyecta aire a presión mediante un ventilador, facilitando el arrastre del CO₂. El agua regenerada se enfría para mantener la temperatura de absorción y se recircula a la torre de absorción.

b) Proceso químico

Es un proceso de absorción química del CO₂ mediante una disolución de amina y se realiza mediante el lavado químico del gas con una disolución de amina a bajas presiones. Este proceso tiene lugar en la misma torre de absorción utilizada para la absorción física, poniendo en contacto en contracorriente la corriente gaseosa con una disolución de amina y produciéndose así una reacción química.

La eficacia de las distintas aminas vendrá determinada por la capacidad de absorción de éstas. En estudios realizados para cada tipo de amina o grupo de aminas se determinaron los reactivos más eficientes para este tratamiento de absorción-desorción. Según la bibliografía consultada, las aminas con mejores características absorbentes serían: MonoEtanolAmina (MEA) y DiEtanolAmina (DEA). En la primera experimentación para la optimización del proceso se utilizará la monoetanolamina como absorbente, una vez comprobada su efectividad se probará con la DEA y con las demás aminas.



Ecuación 18. Estequiometría de absorción del CO₂ con MEA.

Una vez realizada la absorción química se obtiene una corriente de amina saturada que debe ser regenerada para poder reutilizarse haciendo sostenible el proceso.

La regeneración de la amina se consigue elevando la temperatura de la solución hasta una temperatura óptima de desorción, que es una de las variables a optimizar en la Fase AMEB. Esto se realiza en una torre de desorción, rellena de un material difusor que facilita el proceso, en la que se introduce la amina saturada por la parte superior. La amina saturada se calienta, antes de entrar en esta torre mediante un calderín precalentador, ya que las resistencias instaladas en la torre de desorción no tenían la potencia necesaria para poder alcanzar la temperatura adecuada para que se inicie el proceso de desorción del CO₂.

La corriente gaseosa de CO₂ a alta temperatura se libera por la parte superior de la torre y se enfría mediante un intercambiador de calor. La amina regenerada se enfría mediante otro intercambiador de calor y se devuelve a los depósitos de almacenamiento para comenzar de nuevo el ciclo.

La corriente de dióxido de carbono resultante de la aplicación de cualquiera de los dos métodos, absorción química o absorción física es impulsada utilizando un compresor y se conduce a la cámara de mezcla del reactor biológico para la regulación del pH.

Para poder comprimir y almacenar, la corriente gaseosa rica en metano no debe de contener porcentajes de humedad relativa superiores al 10%, por lo que es necesario la instalación de un sistema de secado que garantice estos niveles. A la salida de la torre de absorción se ha instalado un intercambiador de calor que se encarga de enfriar el gas a temperaturas comprendidas entre 1 y 2 °C, condensando así la fracción de agua que pueda contener y esto se complementa con un equipo de absorción con gel de sílice (sílica-gel). En la **Figura 37** se puede observar una vista general de la fase AMEB de la planta piloto.



Figura 37: Vista general de la planta de absorción de CO₂, AMEB.

Si la calidad del biogás obtenido cumple con los requisitos para poder ser aprovechado como combustible de automoción, se procederá a la compresión. Si no es así, se quemará en la antorcha. En la **Figura 38** se muestra la imagen de la antorcha de la planta piloto de biogás.



Figura 38: Imagen de la antorcha de la planta piloto de biogás.

4.2.3. Fase de compresión

La instalación de tratamiento de biogás para uso como combustible de vehículos cuenta con un sistema de compresión y almacenamiento del BIOEDAR (biometano comprimido).

Desde la salida de la fase AMEB y mediante tuberías aéreas, se transporta el BIOEDAR ($\text{CH}_4 > 95\%$) hasta la instalación de compresión y almacenamiento.

En la planta piloto de tratamiento de biogás se trata un caudal de $10 \text{ m}^3/\text{h}$, del cual aproximadamente $6 \text{ m}^3/\text{h}$ corresponden a metano. Este caudal se almacena en un depósito a alta presión mediante un compresor. Los $6 \text{ m}^3/\text{h}$ de metano supondrían $4.320 \text{ m}^3/\text{mes}$, equivalentes a una aportación energética de $9.504 \text{ KWh}/\text{mes}$.

El sistema se compone de un compresor de pistón de varias etapas que comprime el gas aprovechando la presión de entrada, que no debe ser inferior a 150 mbar y la lleva hasta una presión final dentro de los tanques de almacenamiento.

Una vez comprimido, el BIOEDAR queda almacenado en un bloque de 23 botellas de 50 litros de capacidad cada una, suficiente para alimentar diariamente el depósito de combustible de cuatro vehículos con una autonomía media de 420 Km cada uno.

En la **Figura 39** se muestra la imagen de las botellas de almacenamiento de BIOEDAR.



Figura 39: Almacenamiento de BIOEDAR.

El BIOEDAR es trasvasado desde los cilindros a los vehículos en un poste de repostaje. El transporte del biogás limpio, concentrado y comprimido se realiza mediante una manguera de alta presión conectada al vehículo por un acoplamiento rápido, diseñado específicamente para una fácil manipulación por parte del usuario.

En la **Figura 40** se muestra la imagen del dispensador de BIOEDAR y el llenado del depósito del vehículo.

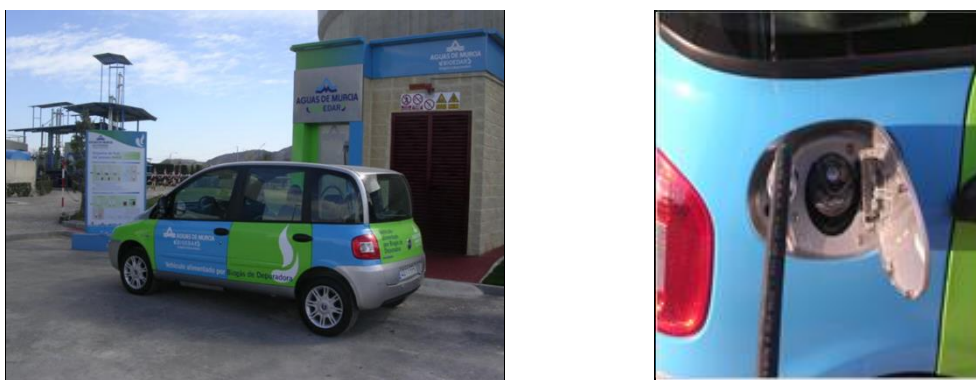


Figura 40: Dispensador de BIOEDAR y llenado depósito del vehículo.

4.3. Protocolo del procedimiento de operación de la planta piloto de biogás

Para la rutina de operación con la planta piloto son necesarios unos conocimientos previos de los procesos y del funcionamiento de cada uno de los equipos que la componen, estos se detallan en este documento. También se define y explican los procedimientos necesarios para operar en régimen continuo con la planta piloto.

Una planta piloto es una planta de procesos industriales a escala reducida. Al construir, operar y realizar ensayos en una planta piloto se persigue generar información sobre los procesos estudiados para su uso en el diseño y la optimización de plantas industriales a escala real. Las plantas piloto reducen el riesgo asociado con la construcción de plantas de gran escala, siempre y cuando hayan sido diseñadas y operadas correctamente.

El mantenimiento de la planta piloto es fundamental para su buena conservación y permite identificar las anomalías que puedan generar deficiencias en las instalaciones o un menor rendimiento del proceso en la obtención del biogás.

La metodología seguida en la experimentación de la fase AMEB queda esquematizada en los siguientes apartados:

- Arranque de la planta piloto

Antes de poner en marcha todo el sistema se debe de realizar una revisión general de todos los aparatos de medida y equipos que constituyen las instalaciones.

Esta revisión consiste en:

- Verificación de todos los equipos de medida de pH e índice redox. Este apartado conllevaba distintas actuaciones según el estado en el que se encontraran las sondas. Estas actuaciones son:
 - Regeneración de las sondas cada 15 días, para conservarlas en buen estado y que fuesen efectivas durante más tiempo.
 - Calibración semanal de los medidores de pH y medidores de índice redox con disoluciones patrón para ajustar la medición del equipo.
- Comprobación del buen estado de los reactivos.
- Comprobación de la medida de todos los indicadores de temperatura visuales de la planta. También de los manómetros de presión.
- Revisión del estado de los equipos, tales como bombas de recirculación y dosificadoras debido a posibles obstrucciones, compresores, máquinas de refrigeración, entre otros.
- Realización de purgas en los depósitos de condensados de la línea de biogás.
- Colocación de la posición de las válvulas de todas las conducciones del proceso, tanto de la línea de biogás como del circuito de amina. Y comprobar posibles obstrucciones por precipitados o defectos por recalentamiento por el sol.

Después de hacer la revisión general de todo el sistema se procede al arranque de la planta que se inicia con el arranque consecutivo de cada una de las fases de las instalaciones. Primero arranca la fase ABICEC, después AMEB y, por último, la fase de compresión del biogás.

- Estabilización de los parámetros del proceso

Tras el arranque de la planta se debe de esperar un tiempo prudencial a que ésta se estabilice. Hay que dar tiempo para que el caudal de biogás sea estable al igual que las temperaturas y las presiones de todo el sistema.

- Realización de los experimentos y recogida de datos
- Parada de la planta piloto

Para realizar la parada de la planta se seguirá el procedimiento inverso al de arranque, parando primero la fase de compresión, después la fase AMEB y, por último, ABICEC.

4.4. Equipos utilizados en la experimentación de la fase AMEB

A continuación, se realiza una descripción detallada de todos los equipos de los que se dispuso en la experimentación realizada con la fase AMEB de la planta piloto de biogás de la EDAR Murcia-Este utilizando el proceso de absorción química. Se detalla la codificación de cada equipo y su funcionamiento.

La operación consiste en la separación de los dos compuestos mayoritarios del gas, el metano y el dióxido de carbono. El proceso principal es la absorción química propiamente dicha, la reacción del dióxido de carbono con la amina seleccionada, sin embargo, para que sea económicamente viable, se deberá recuperar la amina saturada de dióxido de carbono regenerándola mediante una desorción química, invirtiendo el proceso y aumentando la temperatura para posibilitar la reutilización de la amina.

4.4.1. Equipos principales

Los equipos que componen la fase de separación de las corrientes gaseosas de metano y dióxido de carbono (AMEB) se recogen en la **Tabla 15**.

Tabla 15: Ficha general de equipos principales de la fase AMEB.

Código Equipo		Descripción de Equipos	Marca
KA	3201	Compresor entrada AMEB	Atlas Copco
TA	3201	Torre Absorción	----
PK	721	Bomba alimentación de amina a torre de absorción	Grundfos
PK	521	Bomba salida amina saturada de la torre de absorción	Grundfos
IC	3209	Intercambiador de calor salida biogás	TEC-FRED SERVEI
TDS	3253/3254	Torres deshumidificadoras	Tope
RC	3323	Calderín precalentamiento amina saturada	Tope
TD	3201	Torre de desorción	----
PK	821	Bomba salida amina regenerada de la torre desorción	Grundfos
IC	3210	Intercambiador de calor a la salida de la amina regenerada	Climaveneta
IC	3211	Intercambiado de calor a la salida del dióxido de carbono	Climaveneta
KA	1000	Compresor salida dióxido de carbono	Atlas Copco
DP	3201	Depósitos de almacenamiento de amina	----

Para describir los equipos principales de los que consta la fase AMEB se han diferenciado tres etapas:

1. Absorción química del CO₂ en una disolución de amina.
2. Secado de la corriente gaseosa rica en metano.
3. Regeneración de la amina saturada de CO₂.

Seguidamente se detallan las etapas posteriores.

4.4.1.1. Etapa de absorción química

Los equipos principales utilizados en el proceso de absorción química se enumeran en la **Tabla 16**.

Tabla 16: Principales equipos utilizados en el proceso de absorción química.

Código	Descripción equipo
KA3201	Compresor de entrada del biogás
TA3201	Torre de absorción o <i>scrubber</i> : compuesta por tres torres de relleno y un depósito de almacenamiento
PK721	Bomba alimentación de amina a la torre de absorción
PK521	Bomba salida de amina saturada
DP 3201	Depósitos de almacenamiento de amina

A continuación, se describe el funcionamiento de cada equipo involucrado en el proceso. En la **Figura 41** se muestra el esquema de la etapa de absorción del CO₂ en la disolución de amina.

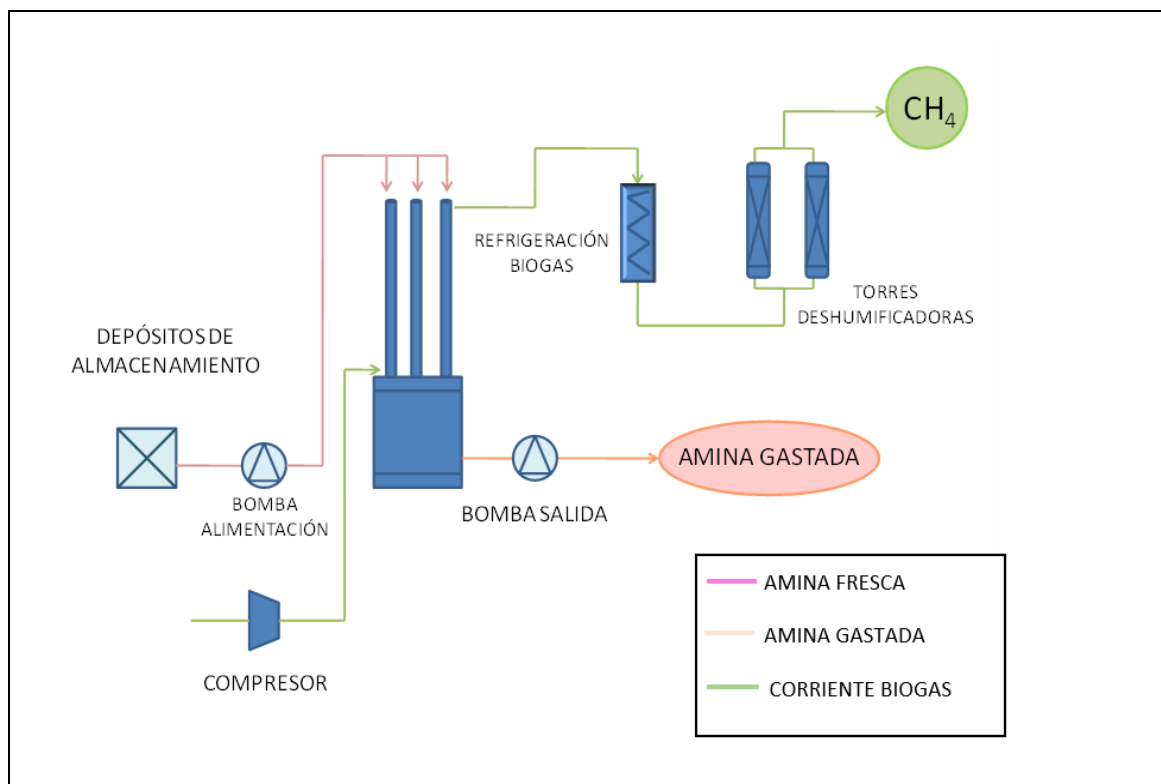


Figura 41: Diagrama de flujo de la etapa de absorción química del CO₂ de la corriente de biogás. (Fuente: elaboración propia).

Al comienzo de esta etapa, el caudal de biogás limpio (9,32 m³/h) es impulsado hasta la fase AMEB por un compresor (KA3201) de 953 W de potencia que permite vencer la pérdida de carga de la fase ABICEC.

La corriente de gas se introduce por la parte inferior de la torre de absorción, entrando en contacto a contracorriente a través del relleno difusor con el flujo de amina que cae por gravedad desde la parte superior. En la **Figura 42** se puede observar la imagen de la torre de absorción en la que es posible trabajar con combinaciones de las tres torres de relleno. Cada torre mide 3 m de altura y el caudal de amina es introducido mediante una bomba de alimentación (PK721) desde un depósito de almacenamiento (DP3201) con una capacidad de 1187 L. Cabe destacar que el biogás pasa previamente por 2 intercambiadores de calor, antes y después de su paso por el compresor, con el objetivo de mantener la temperatura de este en 30 °C.



Figura 42: Torre de absorción de CO₂.

La disolución de amina es el absorbente del CO₂ de la corriente de biogás utilizado en el proceso de la absorción química. El tipo de amina utilizada en la experimentación con la fase AMEB es la monoetanolamina (MEA), se usó una disolución de monoetanolamina al 20% en agua. Este absorbente fue el elegido para la experimentación después de que se realizase un estudio bibliográfico para la elección del absorbente con ensayos experimentales que se detallan en el punto 5.3. Resultados y discusión de la fase AMEB.

La amina gastada se va almacenando en el depósito debajo de la torre de absorción (TA3201), que alberga un volumen de 1238 L y mediante la bomba de salida de amina gastada (PK521) se envía a la torre de desorción para regenerarla; en la **Figura 43** se puede observar los depósitos de almacenamiento de amina (DP3201).



Figura 43: Depósitos de amina.

El biogás limpio de CO_2 asciende hacia arriba de la torre y sale por la parte superior, saturado de agua debido al contacto con la amina.

4.4.1.2. Etapa de secado del gas

El gas rico en metano sale por parte superior de las torres de relleno saturado de agua y necesita un tratamiento posterior para eliminar esta humedad. A su salida pasa por un intercambiador de calor (IC3209) que disminuye su temperatura a un rango comprendido entre 1 y 2 °C (**Figura 44**), para que condense toda el agua y, a continuación, por unas torres deshumificadoras rellenas de sílica-gel (TDS3253/3254) que complementan el proceso de secado. La eliminación del agua no es completa, pero el porcentaje de humedad debe de ser lo suficientemente bajo para poder comprimir el gas (inferior a 10% de humedad relativa, HR).



Figura 44: Intercambiador de calor a la salida del biogás.

4.4.1.3. Etapa de desorción química

Los equipos principales de los que consta la etapa de desorción de la fase AMEB de la planta piloto se detallan en la **Tabla 17: Principales equipos utilizados en el proceso de desorción química.**

Tabla 17: Principales equipos utilizados en el proceso de desorción química.

Código	Descripción equipo
RC3323	Calderín precalentador de la amina saturada
TD3201	Torre de Desorción: compuesta por torre de relleno, depósito de almacenamiento y sistema de resistencias
PK821	Bomba a la salida de la torre de desorción de amina regenerada
IC3210	Intercambiador de calor a la salida de la corriente de amina regenerada

IC3211	Intercambiador de calor a la salida de la corriente de dióxido de carbono
KA1000	Compresor de la corriente de dióxido de carbono a la salida de la torre de desorción

En la **Figura 45** se muestra el esquema de la etapa de desorción química de CO₂ en la planta piloto de biogás de la EDAR Murcia-Este.

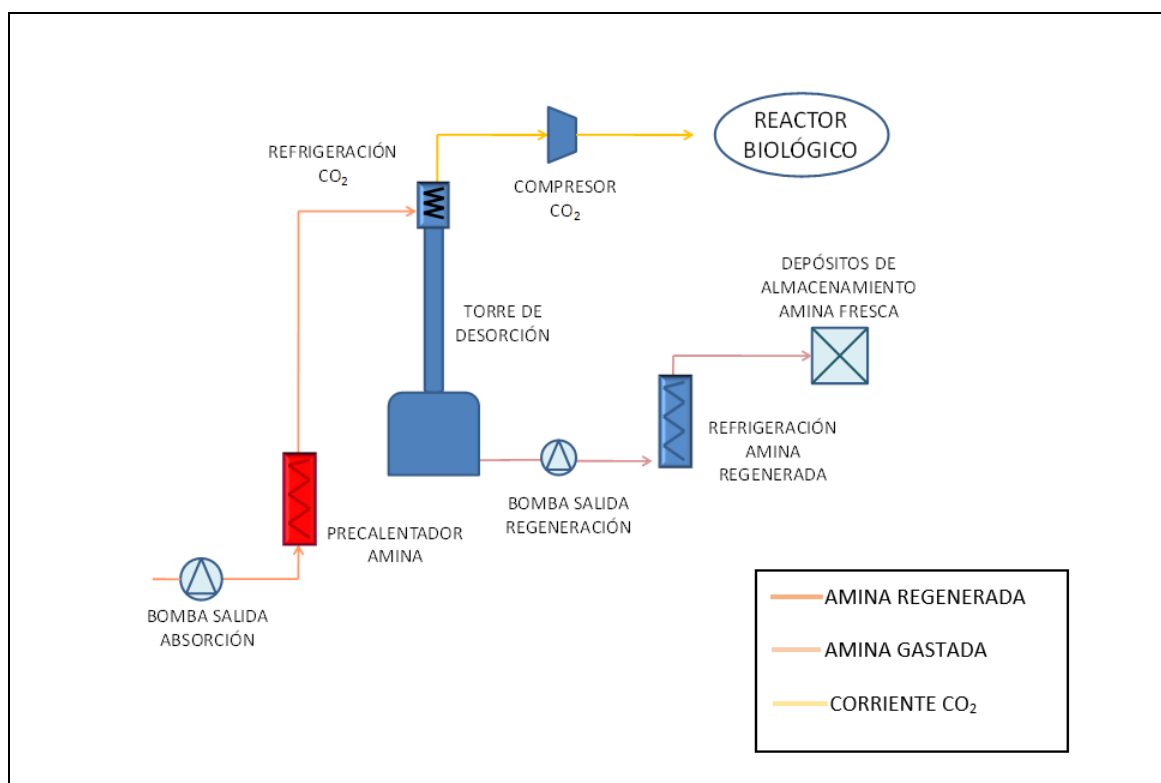


Figura 45: Diagrama de flujo de la etapa de desorción química de CO₂ de la corriente de amina saturada. (Fuente: elaboración propia).

El caudal de amina saturada de CO₂ es impulsado desde la torre de absorción hacia la torre de desorción (que presenta una altura de 2,5 m de relleno), que puede verse en la **Figura 46**, mediante la bomba de salida de amina gastada (PK521). Así, pasa primero por un calderín

precalentador³ (RC3323) que precalienta la amina antes de entrar a la torre (**Figura 47**). La amina entra por lo alto de la torre y gracias al aporte de calor del calderín y de las resistencias térmicas instaladas en la torre de desorción (TIR832 y TIRreserva) se alcanzan altas temperaturas para desorber el CO₂ de ésta.



Figura 46: Torre de desorción de CO₂.

³ La torre de desorción consta de unas resistencias en su parte inferior que calientan la amina saturada hasta las temperaturas necesarias para que se revierta la absorción; sin embargo, se constató que no tenían la potencia suficiente para alcanzarlas y fue necesario instalar un sistema de precalentamiento de la amina a la entrada de la torre de desorción para lograr dichas temperaturas.



Figura 47: Calderín precalentador de amina.

La amina regenerada es acumulada en el depósito inferior de la torre (TD3201) y mediante la bomba de salida (PK821) es recirculada a los depósitos de amina (DP3201), pasando previamente por un intercambiador de calor (IC3210) para enfriar la amina a una temperatura comprendida entre 12 y 15 °C de forma que, una vez fría, se devuelve a los depósitos para reiniciar el proceso.

La corriente de dióxido de carbono liberada abandona la torre por la parte superior, atraviesa un intercambiador de calor (TIR833) que disminuye su temperatura hasta los 30 °C, condensando los posibles arrastres de disolución de amina que vuelven a caer a la columna. Esta corriente de dióxido de carbono de gran riqueza es conducida a la cámara de mezcla de regulación de pH del reactor biológico mediante un compresor (KA1000).

Trabajando en régimen continuo, mediante estas tres operaciones obtenemos dos corrientes de gas, una rica en metano y otra rica en dióxido de carbono y una tercera corriente que es la amina que se utiliza y se regenera de forma cíclica.

La corriente rica en metano puede quemarse en la antorcha si tiene un contenido en humedad muy elevado o si la concentración de metano no es la deseable para su aprovechamiento o, si el resultado del proceso es satisfactorio, comprimirse para ser almacenado como BIOEDAR.

4.4.2. Equipos auxiliares

Los equipos auxiliares utilizados en el proceso se clasifican en:

- Equipos de refrigeración y calefacción. Se encargan de suministrar o eliminar calor a los equipos principales del proceso.
- Equipos de medida de los parámetros de operación, necesarios para el control y regulación del sistema.

En la **Tabla 18** se definen los equipos auxiliares que son utilizados en esta etapa del proceso.

Tabla 18: Codificación de los equipos auxiliares de la fase AMEB.

Código Equipo		Descripción de Equipos	Marca
ICA	3209	Equipo refrigeración del IC3209	TEC-FRED
ICA	3268	Equipo refrigeración del IC3210/11	CLIMAVENETA
RC	3272	Resistencias calderín precalentador	Tope
RC	TQ831	Resistencias torre desorción	Tope
FIT	3849	Caudalímetro biogás entrada AMEB	Endress+Hauser
FI	3227	Rotámetro biogás entrada torre absorción	Comaquinsa
FI	3239	Rotámetro amina entrada torre absorción	Stübbe
FI	3241/42/43	Rotámetros entrada a cada torre de relleno, TA3201	Stübbe
FI	3268	Rotámetro amina saturada entrada torre desorción, TD3201	Comaquinsa
HIR	3214	Indicador humedad salida biogás torres deshumidificadoras, TDS3253/3254	Gefran
FIT	3327	Caudalímetro biogás salida	Endress+Hauser
FIT	3328	Caudalímetro biogás CO ₂	Endress+Hauser
TI	Cal	Salida Calderín precalentamiento amina saturada	Tope
TIR	832	Indicador temperatura parte superior torre desorción	Gefran
TIR	Reserva	Indicador temperatura parte intermedia torre desorción	Gefran
TIR	833	Indicador temperatura salida CO ₂	Gefran
AG	3215	Analizadores biogás en continuo	Siemens

4.4.2.1. Equipos de refrigeración y calefacción

Los equipos de refrigeración y calefacción de la fase AMEB se listan a continuación:

1. Equipo de refrigeración ICA3209: es una enfriadora de agua que suministra el agua fría, entre una temperatura entre 0 y 2 °C, al intercambiador de calor del biogás saturado a la salida de la torre de absorción.
2. Equipo de refrigeración ICA3268: este refrigerador tipo aéreo refrigera el agua, a una temperatura entre 12 y 15 °C, utilizada en los intercambiadores de calor de salida de CO₂ y de amina regenerada a la salida de la torre de desorción.
3. Resistencias de la torre de desorción TQ831: son dos resistencias metálicas en forma de varillas instaladas en la parte inferior de la torre para mantener la temperatura adecuada en la misma.
4. Resistencias del precalentador RC3272: son las resistencias que suministran calor al calderín precalentador de amina RC3323.

4.4.2.2. Equipos de medida

- **Medida de la composición del biogás**

Los equipos de medición de la composición del biogás son dos analizadores de gases en continuo AG3215 instalados en la misma planta piloto. Estos nos dan la lectura de la composición del biogás en: %CO₂, %CH₄ y %O₂.

Mediante estos equipos se mide la composición del biogás de entrada y salida de la fase AMEB y de la corriente de salida del CO₂ en la etapa de desorción.

En la **Figura 48** se muestra imagen del equipo analizador de gases en continuo.



Figura 48: Imagen del equipo analizador en continuo Ultramat 23, instalado en la planta piloto.

Con el analizador de gases ULTRAMAT 23 se puede medir hasta 4 componentes de gases simultáneamente: máximo 3 gases activos infrarrojos como, por ejemplo, CO, CO₂, NO, SO₂, CH₄, o bien, R22 (Freón CHClF₂) más O₂ con una célula electroquímica para la medición de oxígeno.

En la **Figura 49** se muestra el panel de control del analizador de gases en continuo.

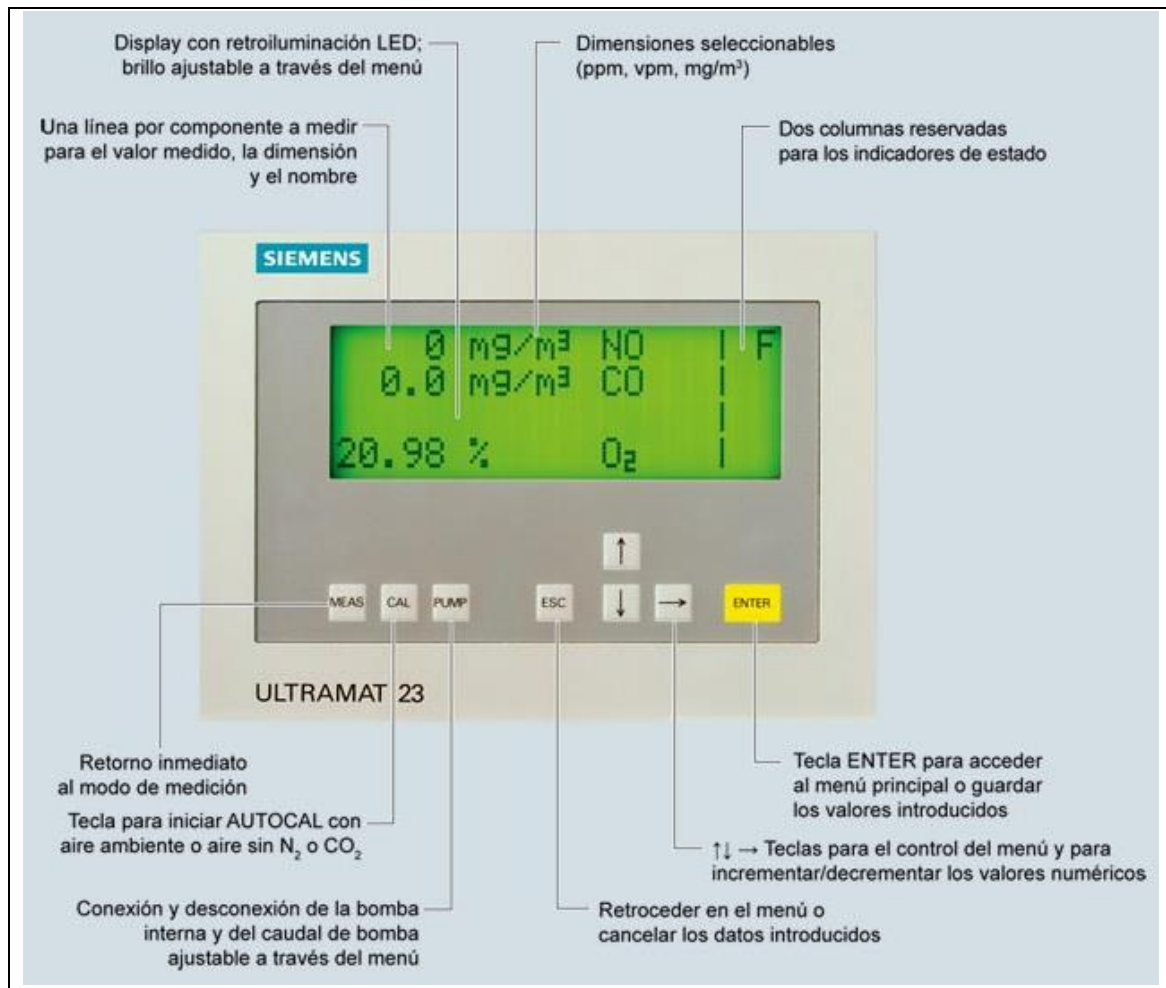


Figura 49: Panel de control del analizador de gases en continuo Ultramat 23 (SIEMENS, consultado en 2021).

- **Medida de la humedad de la corriente de biogás (CH₄) a la salida de la planta**

A la salida de las torres deshumidificadoras hay una sonda de medida de la humedad relativa que indica si es posible iniciar el proceso de compresión. El biogás debe de tener menos de un 10% de humedad relativa (HR) para proceder a la compresión.

- **Equipos de medida del caudal**

Los equipos de medida de caudal de los distintos sistemas de la fase AMEB son los siguientes:

- Caudalímetro térmico de masas de entrada de biogás FIT3849 a la fase AMEB y rotámetro entrada biogás FI3227

Estos dos aparatos de medida de caudal miden el mismo caudal de entrada de biogás, aproximadamente $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$. El caudalímetro está colocado justo antes del compresor de entrada y el rotámetro después de éste. En general estas dos medidas son muy parecidas como cabe esperar, aunque la medida del caudalímetro sea un poco mayor debido a que se encuentra en la aspiración del compresor. También la medida del caudalímetro es mucho más precisa debido a que es un sistema más sofisticado, lectura digital, que el rotámetro cuya lectura se hace aproximada de manera visual.

- Rotámetro de entrada de amina a la torre de absorción. Rotámetros de entrada amina a cada torre de relleno de la torre de absorción. Rotámetro entrada amina desorción

Todos estos rotámetros son caudalímetros visuales con flotador. Es posible controlar el caudal de entrada de amina a cada una de las torres de relleno de la torre de absorción TA3201 mediante tres rotámetros independientes situados en la parte inferior de las torres. La suma de las medidas de los tres rotámetros de las torres de relleno debe ser la misma que la del rotámetro de entrada de amina total a la torre. Y para que el sistema funcione en continuo esta medida también debe de ser la misma en el rotámetro de entrada de la amina a la torre de desorción TD3201 ya que es el caudal que sale de la torre de absorción.

- Caudalímetro de salida de biogás a la fase AMEB FIT3327

Mide el caudal de salida de biogás purificado, rico en metano. Por ello, como en la composición del biogás de entrada hay aproximadamente un 60% de CH_4 la medida de éste deberá medir alrededor de $6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ya que el caudal de entrada de biogás es $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

- Caudalímetro de salida de la corriente gaseosa de CO_2 desorbida FIT3328

Mide el caudal de salida de CO_2 . Por ello, como en la composición del biogás de entrada hay aproximadamente un 40% de CO_2 la medida de éste deberá de ser aproximadamente $4 \text{ Nm}^3/\text{h}$ siendo el caudal de entrada de biogás $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

- **Equipos de medida de nivel en torres**

Existen dos indicadores de nivel instalados en AMEB, uno en la torre de absorción y otro en la de desorción.

- El indicador de nivel de la torre de absorción TA3201 es un indicador visual del nivel de la torre. Para que el proceso se produzca en continuo este nivel debe mantenerse constante y no muy alto para que en caso de ocurrir algún fallo se pueda evitar a tiempo la inundación de la torre.
- El indicador de nivel en la torre desorción TD3201 también es visual de tipo magnético. El nivel de esta torre sí está controlado automáticamente mediante la bomba de salida de la amina regenerada PK821. Cuando el nivel llega al punto consigna superior, la bomba se acciona y descarga la torre de desorción hasta el nivel inferior de la torre establecido.

- **Medida de las temperaturas del sistema absorción-desorción**

- Medidas de temperatura en la torre de absorción

Existe un termómetro acoplado al interior de la torre de absorción (TI3236) para poder conocer esta temperatura.

- Medidas de temperatura en la torre de desorción

Los indicadores de medida que tiene esta parte son:

- Sonda de temperatura a la salida del precalentador de amina con lectura digital en el controlador visual o *display* de precalentador (T1cal).
- Tres sondas de temperaturas instaladas a lo largo de la torre de desorción con lectura digital que automatizan el encendido de las resistencias de la torre de desorción. (TIR832/TIRreserva/TIR833). Los indicadores de temperatura están situados en el panel de control de la fase AMEB.

De esta forma la temperatura de la torre de desorción se puede registrar mediante estas tres lecturas visuales de temperatura:

- TIR 832: Medida de temperatura en la parte alta de la torre, más arriba de la mitad.

- TIR 833: Medida de la temperatura después del intercambiador de CO_2 .
- TIRreserva: Medida de temperatura de la parte intermedia de la torre.

En la **Figura 50** se muestra un esquema de la localización de las sondas en la torre de desorción.

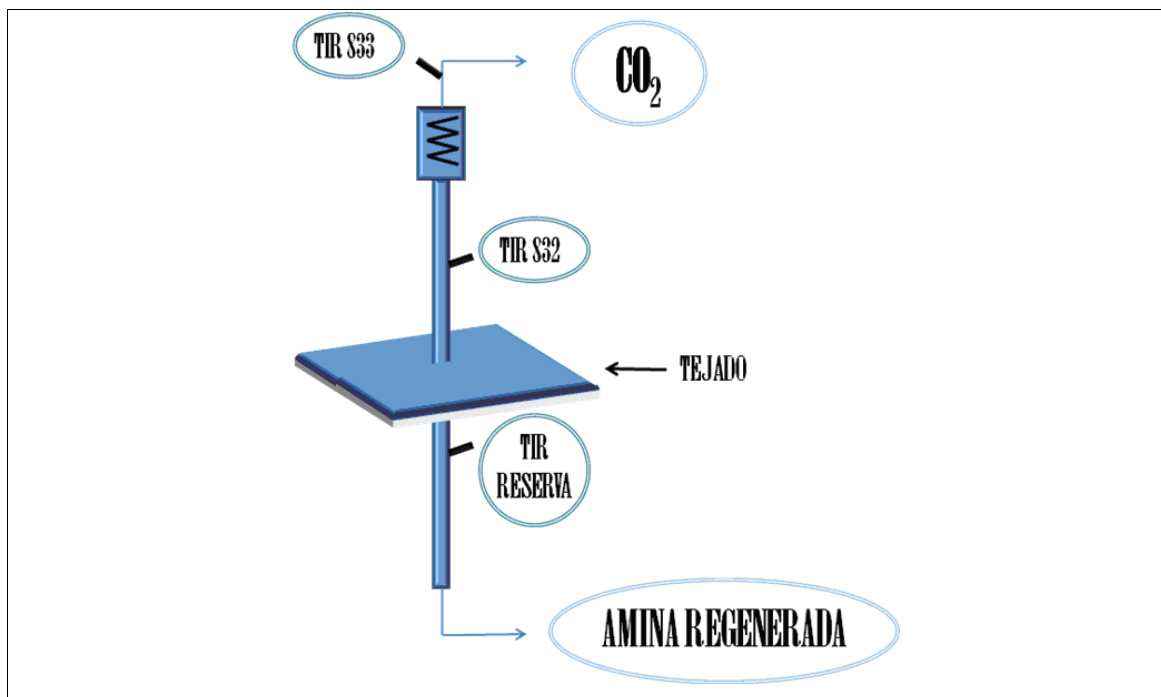


Figura 50: Esquema de realización del registro de temperaturas en la torre de desorción
(Fuente: elaboración propia).

Las temperaturas fijas de diseño para estos indicadores de temperatura son 90 °C para los TIR832 y TIRreserva, y 30 °C para el TIR833. La temperatura de la corriente de CO_2 al estar alrededor de 30 °C garantiza que los posibles restos de disolución de amina evaporados durante la desorción sean devueltos al proceso.

- **Medida de las presiones en las torres de absorción-desorción**

- Torre de Absorción

En la torre de absorción hay un manómetro acoplado (PI3236) para poder conocer la presión del interior de la torre.

- Torre desorción

Se incorpora un manómetro en la parte alta del depósito de la torre de desorción para poder conocer la presión de la torre. El aumento de la presión del sistema se va a producir debido a las altas temperaturas (entre 90 y 100 °C) alcanzadas en el proceso. La presión de trabajo depende del caudal de amina que esté entrando a la torre, del nivel de líquido en el depósito y de la temperatura que se consiga en la torre de desorción.

La torre de desorción cuando está en funcionamiento aumenta la presión entre 0,2 y 0,4 bares. Esta presión fluctúa según los ciclos de carga y descarga de la automatización de la torre con respecto al nivel de líquido en ella.

4.5. Descripción y características de los reactivos empleados durante el proceso de absorción química

4.5.1. Monoetanolamina (MEA)

A lo largo de la experimentación se han realizado ensayos con MEA al 20 y al 40% llevando a cabo un barrido de temperaturas entre 89 y 100 °C. Las principales características del reactivo utilizado se detallan a continuación (**Tabla 19**).

Tabla 19: Propiedades físico-químicas de la MEA (Fuente: elaboración propia).

Aspecto	Líquido incoloro o amarillento
Punto de fusión	Aprox. 10 °C
Punto de ebullición	Aprox. 170 °C
Punto de inflamación	85 °C
Presión de vapor (26,85 °C)	0,58 mbar
Densidad (20 °C)	1,016 g/cc

Solubilidad en el agua (20 °C)	Totalmente miscible
Vapor de pH (100 g/l, 20 °C)	12,12
Viscosidad (23 °C)	20 mPa.s

4.5.2. Dietanolamina (DEA)

No se presentan resultados correspondientes a este reactivo, ya que, debido a sus características físico-químicas (**Tabla 20**), no ha sido posible establecer un régimen de operación en continuo.

A temperatura ambiente el reactivo se encuentra en estado sólido y esto, unido a las limitaciones de operación derivadas del carácter experimental de la instalación (dimensionamiento de los equipos), ha provocado numerosas paradas por obstrucciones en bombas y tuberías y ensuciamiento de equipos. No ha sido posible trabajar en continuo durante un período de tiempo tal, que permita garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Tabla 20: Propiedades físico-químicas de la DEA (Fuente: elaboración propia).

Aspecto	Sólido
Punto de fusión	Aprox. 27-28 °C
Punto de ebullición	Aprox. 270 °C
Punto de inflamación	117 °C
Presión de vapor (26,85 °C)	<0,01 mbar
Densidad (20 °C)	1,09 g/cc
Solubilidad en el agua (20 °C)	Totalmente miscible
Vapor de pH (100 g/l, 20 °C)	11,20
Viscosidad (23 °C)	490 mPa.s

4.5.3. Metildietanolamina (MDEA)

A lo largo de la experimentación se ha llevado a cabo ensayos con MDEA al 20 y al 40% realizando un barrido de temperaturas entre 90 y 107 °C. Las principales características del reactivo utilizado se detallan a continuación (**Tabla 21**):

Tabla 21: Propiedades físico-químicas de la MDEA (Fuente: elaboración propia).

Aspecto	Líquido de color suave e incoloro
Punto de fusión	-21 °C
Punto de ebullición	247 °C
Punto de inflamación	127 °C
Presión de vapor (26,85 °C)	<0,01 mbar
Densidad (20 °C)	1,04 g/cc
Solubilidad en el agua (20 °C)	Totalmente miscible
Vapor de pH (sol. 10%)	11,50
Viscosidad (23 °C)	101 mPa.s

4.5.4. Comparativa experimental entre aminas

Se ha definido el rendimiento del proceso de absorción química de CO₂ (**Ecuación 19**) como el cociente entre el volumen de dióxido de carbono en la corriente de biometano (BIOEDAR) ($V_{CO_2 \text{ BIOEDAR}}$, Nm³/h) y el volumen de CO₂ en el biogás de entrada del proceso ($V_{CO_2 \text{ BIOGAS}}$, Nm³/h).

$$\eta_{CO_2} = \left(1 - \frac{V_{CO_2 \text{ BIOEDAR}}}{V_{CO_2 \text{ BIOGAS}}} \right) * 100$$

Ecuación 19. Rendimiento del proceso de absorción química del CO₂ en la corriente de BIOEDAR.

Las corrientes implicadas en el proceso AMEB se detallan en diagrama de flujo de la **Figura 51**.

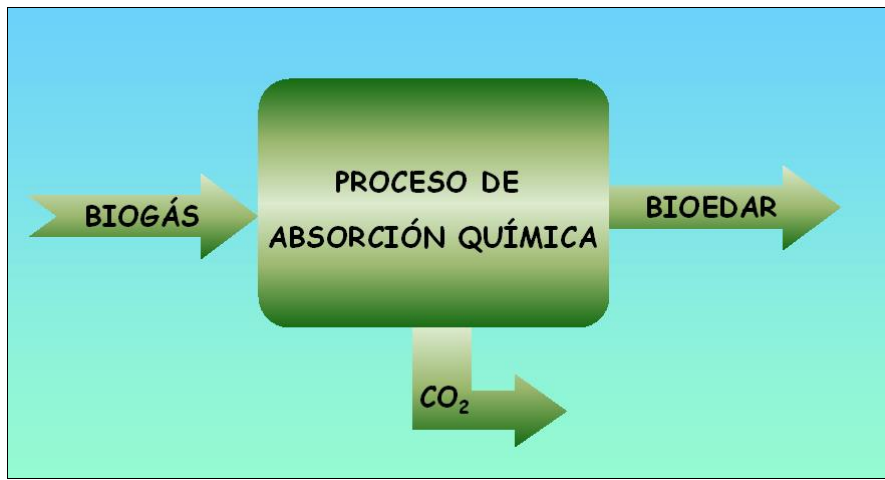


Figura 51: Diagrama de flujo del proceso de absorción química con aminas (Fuente: elaboración propia).

Las aminas objeto de estudio, durante esta experimentación, han sido tres: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) y Metildietanolamina (MDEA). Esta elección se ha realizado en función de la información consultada en la bibliografía detallada en los apartados 3.5 y 3.6 del Estado de la Técnica. Por un lado, el interés de la MEA y DEA está en su rápida tasa de absorción y capacidad reactiva con los gases ácidos, mientras que, en el caso de la MDEA, resulta interesante por su elevada capacidad de carga (0,7– 1 mol CO₂ / 1 mol de amina) y por naturaleza más estable.

A continuación, se muestra una serie de tablas donde se describen algunas características de las aminas utilizadas para el desarrollo de esta Tesis (**Tabla 22 a**

Tabla 25).

Tabla 22: Comparación de parámetros tipo de diseño para unidades de absorción con aminas
(Fuente: elaboración propia).

Reactivo	MEA	DEA	MDEA
Concentración (%)	15-20	25-35	20-50
Caudal tipo (m ³ /h)	361	361	36
Capacidad de eliminación de CO ₂ (mol/h)	49,8	58,6	87,5
Carga de CO ₂ (mol CO ₂ /mol amina) ⁴	0,3-0,5	0,3-0,35	No definida
Capacidad para absorber selectivamente H ₂ S	No	Bajo condiciones limitadas	En mayores condiciones

Tabla 23: Selectividad y capacidad teórica de las aminas valoradas (Fuente: elaboración propia).

CAPACIDAD			
Amina	Selectividad ⁵	Cargas ácidas admisibles ⁶	
		mol H ₂ S/mol amina	mol CO ₂ /mol amina
MEA	0,89	0,07	0,50
DEA	2,27	0,09	0,32

⁴ Carga de CO₂ (mol CO₂/mol amina): Es la cantidad de moles de CO₂ por mol de absorbente.

⁵ Selectividad: se expresa la selectividad de las aminas como la capacidad de absorción de estas. Para el H₂S y el CO₂ se calcula según la siguiente ecuación:

$$\frac{\frac{\text{mol H}_2\text{S alimentación} - \text{mol H}_2\text{S tratado}}{\text{mol H}_2\text{S alimentación}}}{\frac{\text{mol CO}_2 \text{ alimentación} - \text{mol CO}_2 \text{ tratado}}{\text{mol CO}_2 \text{ alimentación}}}$$

⁶ Carga máxima admisible de ácido, a partir de la cual se satura el absorbente. Se expresa en moles de ácido respecto a los moles de amina.

MDEA	3,85	0,10	0,12
------	------	------	------

Tabla 24: Rangos recomendados de concentración de amina (Fuente: elaboración propia).

AMINA	% concentración en peso	Carga de la amina saturada	Carga de la amina regenerada
MEA	15-20	0,30-0,35	0,10-0,15
DEA	25-30	0,35-0,40	0,05-0,07
MDEA	35-55	0,45-0,55	0,004-0,01

Tabla 25: Índices de corrosión para disoluciones de aminas a distintas concentraciones (Fuente: elaboración propia).

Disolución		Índice de corrosión (mpy) ⁷
MEA	15%	13
	30%	32
DEA	20%	8
	50%	25
MDEA	50%	3

⁷ Índice de corrosión mpy (mpy = milli-inch per year). La resistencia a la corrosión se mide cuantitativamente por la pérdida de peso del material por unidad de área de exposición y por unidad de tiempo,

$$mpy = \frac{W}{\rho A t}$$

Siendo W el peso del material perdido, ρ es la densidad de la muestra, A es el área de exposición de la muestra y t el tiempo de exposición (1 año).

4.6. Métodos analíticos desarrollados para la caracterización del biogás

4.6.1. Tubos colorimétricos

El biogás se recogió de los distintos puntos de muestreo mediante bolsas Tedlar y se llevaba al laboratorio donde se procedía a su análisis. La caracterización fue realizada mediante distintos dispositivos analíticos en función de los distintos compuestos a analizar del biogás.

Los equipos analíticos son:

- **Tubos colorimétricos:** para el análisis del ácido sulfhídrico de las muestras de biogás bruto procedentes de los digestores (punto 1 de los muestreos) con altas concentraciones de ácido sulfhídrico y de las muestras recogidas en el segundo punto de muestreo (punto 2 de los muestreos) durante su limpieza en la fase ABICEC.
- **Cromatógrafo de gases con detector fotométrico por llama pulsada (PFPD):** para el análisis de los compuestos organosulfurados y menores concentraciones de H_2S a lo largo de los puntos de muestreo 3, 4 y 5, identificados en el apartado 5.1. Resultados y discusión de la Fase ABICEC.
- **Cromatógrafo de gases acoplado con un espectrómetro de masas (GC-MS):** para el análisis de hidrocarburos lineales, hidrocarburos aromáticos y siloxanos de todos los puntos de la planta piloto estudiados.

Este sistema de medición para detección de gases está compuesto por la bomba de medición *Accuro* y los tubos colorimétricos *Dräger*, cumple con la Norma Europea EN-1231, que regula los requerimientos y métodos de medición mediante tubos detectores de corta duración, que vienen calibrados de fábrica.

Cada tubo colorimétrico contiene un sistema de reacción altamente sensible, que hace posible unos resultados de medición precisos, siempre y cuando las características técnicas de la bomba de detección de gases utilizada, esté adecuada exactamente a la cinética química del sistema de reacción en el tubo.

La bomba apropiada para la medición de biogás es la bomba automática Accuro 2000 con la bomba para detección de gases. Con esta bomba, la muestra de aire es succionada a través del tubo Dräger.

En la **Figura 52** se muestra una fotografía de los tubos colorimétricos y de la bomba usada para las tomas de muestra.



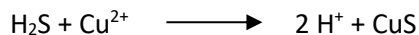
Figura 52: Tubos colorimétricos y bomba de aspiración (Fuente: elaboración propia).

La base de los tubos colorimétricos *Dräger* con indicación directa, de todas las categorías, son las reacciones químicas del elemento a medir con los productos químicos de las capas de relleno. Ya que estas reacciones están unidas a un cambio de coloración, los tubos colorimétricos también pueden ser denominados sensores químicos colorimétricos. La conversión de sustancia en el tubo es, en primer lugar, proporcional a la masa del gas que reacciona. En general es posible representar cuantitativamente esta conversión en forma de una indicación de longitud de color.

En las capas de relleno de los tubos colorimétricos se aplican varios sistemas de reacción. Esencialmente se distinguen 14 sistemas de reacción, que en algunos casos también se combinan. En nuestro caso, las reacciones de precipitación de sales metálicas son la base de los tubos de ácido sulfhídrico. Las sales metálicas reaccionan con el ácido sulfhídrico formando sulfuros metálicos difícilmente solubles. Se trata aquí de una reacción iónica rápida, que es

prácticamente independiente del flujo de volumen a través del tubo. Para que esta reacción se produzca es necesaria una cantidad mínima de agua, es decir humedad del aire.

El principio de reacción en nuestro caso es el que se muestra en la **Ecuación 20**:



Ecuación 20: Principio de reacción del H₂S en los tubos colorimétricos Dräger.

1. Materiales y reactivos utilizados

Los tubos de corta duración se utilizan para la medición de concentraciones puntuales. La duración de la medición es de 10 s a 15 min. La concentración medida muestra la cantidad del elemento a determinar durante el periodo de duración de la medición. Según nuestro tipo de medición, el tubo que corresponde con la sustancia a medir y el margen de concentración a determinar es el denominado “Ácido sulfhídrico 0,2%/A”, cuyas características se presentan en la **Figura 53**.

Ácido sulfhídrico 0,2 %/A

Referencia CH 28 101

Campo de aplicación	
Rango de medición estándar:	0,2 a 7 % vol.
Número de emboladas (n):	1+2 emboladas de desorción en aire limpio
Tiempo de medición:	aprox. 2 min
Desviación estándar:	±5 a 10 %
Cambio de color:	azul pálido → negro

Condiciones ambientales de funcionamiento	
Temperatura:	0 a 60 °C
Humedad absoluta:	máx. 40 mg H ₂ O/L

Principio de reacción	
$\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CuS} + 2 \text{H}^+$	

Sensibilidad cruzada	
En presencia de dióxido de azufre, la capa indicadora puede cambiar a un color amarillento, pero la medición de ácido sulfhídrico no se ve afectada. Las concentraciones comparables de mercaptanos interferirán en la lectura.	



Figura 53: Características de los tubos de medición de H₂S utilizados, (Fuente: Draeger, consultado en 2021).

2. Muestreo y preparación de la muestra

Muestreo puntual in situ, por lo que no es necesaria la conservación de las muestras.

3. Descripción del método analítico

Para la realización de la medición hay que seguir unos pasos concretos:

- Romper las dos puntas del tubo de control con el abridor de tubos.
- Insertar firmemente el tubo de control en la cabeza de la bomba. La flecha debe señalar hacia la bomba.
- Se aspira la muestra de gas a través del tubo.

- Leer la indicación de la longitud total de la coloración.
- Multiplicar el valor por el factor F para corregir la presión del gas.
- Después de la medición la bomba se puede limpiar con aire.

Las concentraciones altas se indican en porcentaje en volumen (Vol.-%), es decir, una parte de una sustancia en 100 partes de aire. La conversión de estas concentraciones de Vol.-% a ppm es una relación sencilla:

$$1 \text{ Vol.-%} = 10.000 \text{ ppm} = 10.000.000 \text{ ppb}$$

Ecuación 21: Conversión de Vol. % a ppm.

4. Parámetros de calidad del método

Los tubos colorimétricos se utilizan normalmente para la evaluación cuantitativa de sustancias contaminantes en el aire. La gran ventaja del sistema de medición mediante tubos está en “permanente disponibilidad de uso”, debido a la calibración realizada por el fabricante. La garantía de una correcta calibración, junto con la aplicabilidad suficientemente larga, exige unas amplias medidas de aseguramiento de la calidad por el fabricante.

4.6.2. Cromatógrafo de gases (PFPD)

El análisis de los compuestos organosulfurados se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases CP-3800 con detector fotométrico por llama pulsada (PFPD) que, aunque presenta una configuración especial para la caracterización de compuestos organosulfurados, también está adaptado y calibrado para la determinación de BTX (benceno, tolueno y o-xileno).

A continuación, en la **Tabla 26** se expone de forma resumida algunas características del cromatógrafo cuya fotografía se muestra en la **Figura 54**.

Tabla 26: Características del cromatógrafo de gases CP-3800.

Cromatógrafo de gases: CP-3800	
Columna:	Fused Silica SUPEL-Q PLOT 30m x 0,32 mm ID

	Gas portador:	He	
	Flujo columna:	6 ml/min	
	Volumen de muestra:	250 µl	
Inyector:	split/splitless	T ^a :	260 °C
SPT (Sample pre-concentration trap):	Trap:	Tenax TA (60-80)	
	Trap:	15 °C (3 min)	Desob: 160 °C
Detector:	PFPD	T ^a :	200 °C



Figura 54: Imagen del cromatógrafo de gases CP-3800 (Fuente: elaboración propia).

Los gases utilizados son helio como gas portador, hidrógeno como combustible para la llama, y aire, como comburente para la llama y también con el fin de accionar el sistema neumático de las válvulas. Al final de las conducciones de gases y antes del cromatógrafo hay unos manorreductores para el control de la presión. Las presiones deben ser: 4 bares para el H₂; 6 bares para el He; 5,5 bares para el aire que va al combustor del detector (manorreductor de la derecha); y 3,5 bares para el aire de las válvulas (el de la izquierda).

La línea de He dispone de una trampa de oxígeno y agua, porque estos compuestos pueden dañar la fase estacionaria de la columna a elevadas temperaturas.

Para la refrigeración del concentrador se utiliza CO₂ en botella de 20 kg y con lanza. Esta botella está junto al equipo; es necesario cambiarla cuando el enfriamiento del concentrador es demasiado lento.

Este método se basa en la diferente interacción de los analitos entre dos fases inmiscibles. Los componentes de una mezcla son arrastrados a través de una fase estacionaria mediante el flujo de una fase móvil. En este caso la fase estacionaria es sólida, y la fase móvil es un gas inerte en el cual se encuentran disueltos los analitos. Los analitos que interaccionan más fuertemente con la fase estacionaria eluirán de la columna más tarde que los que interaccionan más débilmente. El resultado final es la visualización de una serie de picos situados a un tiempo determinado y a este registro se le llama cromatograma.

Con estos métodos analíticos se podrá medir la concentración de compuestos organosulfurados y BTX. Estos compuestos han sido previamente identificados mediante la calibración con un gas patrón. La relación de compuestos detectados y cuantificados por el equipo es: ácido sulfhídrico, sulfuro de carbonilo, metilmercaptano, etilmercaptano, disulfuro de carbono, dióxido de azufre, fenilmercaptano, amilmercaptano, alilmercaptano, benceno, tolueno y o-xileno.

1. Materiales y reactivos usados

Para la calibración del equipo contamos con las siguientes botellas de mezclas de gases mostradas en la **Tabla 27**.

Tabla 27: Patrones de gases.

Compuesto	Fórmula química	Concentración
ácido sulfhídrico	H ₂ S	1, 10, 50, 100, 500, 1.000 ppm
sulfuro de carbonilo	COS	1 ppm
metilmercaptano	CH ₄ S	1 ppm

etilmercaptano	C_2H_6S	1 ppm
sulfuro de carbono	CS_2	3 ppm
dióxido de azufre	SO_2	1, 5, 10, 50 ppm y 200 ppb
fenilmercaptano	C_6H_6S	1 ppm
amilmercaptano	$C_6H_{12}S$	1 ppm
alilmercaptano	C_3H_6S	1 ppm
benceno	C_6H_6	15 ppm y 15 ppb
tolueno	$C_6H_5CH_3$	25 ppm y 25 ppb
o-xileno	C_8H_{10}	20 ppm y 20 ppb

2. Muestreo y conservación de la muestra

Las muestras se toman mediante bolsas Tedlar. No hay conservación de las muestras, puesto que los compuestos son estables y no interaccionan entre ellos.

3. Preparación de la muestra

No aplica preparación de muestras. Conexión directa entre recipiente de toma de muestra (bolsa Tedlar) y cromatógrafo.

4. Parámetros de calidad del método

En la **Figura 55** se muestra una imagen capturada del equipo con la curva de calibración del benceno.

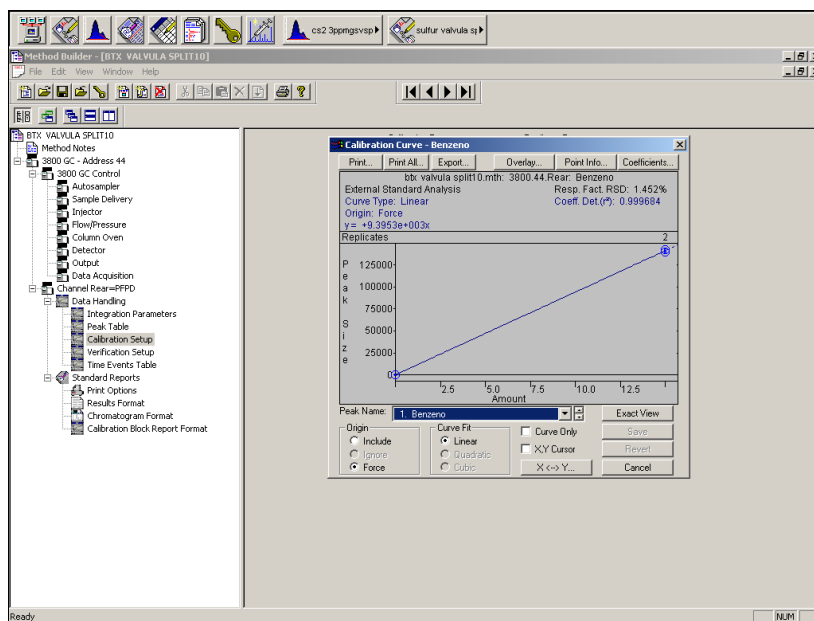


Figura 55: Curva de calibración del benceno.

4.6.3. Cromatógrafo de gases-Espectrómetro de masas (GC-MS)

Es un método de análisis para determinar la composición química de una muestra de biogás con el fin de determinar los contaminantes presentes. Es un método sencillo, preciso, fiable y reproducible por el cual se determinan hidrocarburos lineales y aromáticos, siloxanos, sulfuro de hidrógeno y otros contaminantes gracias a las distintas afinidades químicas. El sistema proporciona un registro que permite distinguir qué componentes se encuentran presentes y en qué cantidad (cualificación y cuantificación de compuestos). Para la cuantificación es necesario un trabajo previo de preparación que se conoce como calibración, mediante el cual se relaciona la intensidad de la señal con la concentración del compuesto.

El método se basa en la diferente interacción de los analitos entre dos fases inmiscibles. Los componentes de una mezcla son arrastrados a través de una fase estacionaria mediante el flujo de una fase móvil. En este caso la fase estacionaria es sólida, y la fase móvil es un gas inerte en el cual se encuentran disueltos los analitos. Los analitos que interaccionan más fuertemente con la fase estacionaria eluirán de la columna más tarde que los que interaccionan más débilmente. El resultado final es la visualización de una serie de picos situados a un tiempo determinado, y a este registro se le llama cromatograma.

1. Materiales y reactivos utilizados

- Liners
- Septum
- Férrulas y tuercas
- Disolventes:
 - Metanol
 - Ciclohexano
 - Acetona
- Columnas
- Unión reductora para conectar bolsas a GC-MS
- Botella CO₂ (sifonado, gas licuado a alta presión)
- Gases patrones:
 - H₂S (1, 10, 50, 100, 500, 1000 y 5000 ppm)
 - benceno (15 ppm)
 - tolueno (25 ppm)
 - o-xileno (20 ppm)
- Disoluciones patrón de mezclas:
 - n-alcanos C6 a C25 (20, 2 y 0,2 ppm)
 - aromáticos (20, 2 y 0,2 ppm)
 - componentes según el método EPA 624 (20, 2 y 0,2 ppm)
 - siloxanos (0,01 y 0,001 ppm)
 - otros compuestos
- Jeringa de cromatografía de 10 µl
- Tubos de ensayo con tapón roscado
- Micropipetas
- Campana de extracción de gases
- Bolsas Tedlar

2. Muestreo y conservación de la muestra

Las muestras se cogen mediante bolsas Tedlar. No hay conservación específica de las muestras, puesto que los compuestos son estables y no interaccionan entre ellos.

3. Preparación de la muestra

- **Patrones**

- **Patrones gases**

Para trabajar con patrones gases, estos se encuentran generalmente envasados en recipientes a presión, por lo que sólo es necesario conectar la salida del manorreductor de la botella con la entrada del cromatógrafo. Para comenzar el análisis, basta con ajustar la salida de gas a una presión cercana a 1bar, lo que permite la entrada constante al inyector. Cuando termina la adquisición de la muestra, se puede cerrar la salida del manorreductor.

Si el gas está contenido en una bolsa Tedlar, igualmente es necesario conectarla al inyector del cromatógrafo, pero hay que ejercer presión en la bolsa de forma manual durante la fase de adquisición de muestras. Normalmente, será la forma de trabajar cuando se emplee muestras para analizar.

- **Patrones líquidos**

En el caso de que los patrones se encuentren en forma de disoluciones líquidas, se debe tomar un volumen determinado con la jeringa de cromatografía y pinchar la muestra en el puerto de inyección del cromatógrafo y comenzar el análisis como normalmente se haría. En este caso, basta con hacer la inyección y retirar la aguja. Para calcular el volumen de inyección adecuado, se emplea un programa que está instalado en el ordenador que controla el cromatógrafo.

Para hacer la calibración del sistema con patrones líquidos, generalmente es necesario hacer una disolución madre y preparar diluciones partiendo de ésta.

- **Muestras**

No aplica preparación de muestras. Conexión directa entre recipiente de toma de muestra (bolsa Tedlar) y CG/MS.

4. Parámetros de calidad del método

a) Método cuantificación de siloxanos

Método calibrado entre 0,1 y 100 mg/m³. En la **Figura 56** se muestra la recta de calibrado para las fracciones D4 y D5 de siloxanos (**Tabla 28**).

Tabla 28: Información de las fracciones D4 y D5 de siloxanos.

Siloxano	Fórmula química	Nomenclatura
D4	$[(CH_3)_2SiO]_4$	octametilciclotetrasiloxano
D5	$[(CH_3)_2SiO]_5$	decametilciclopentasiloxano

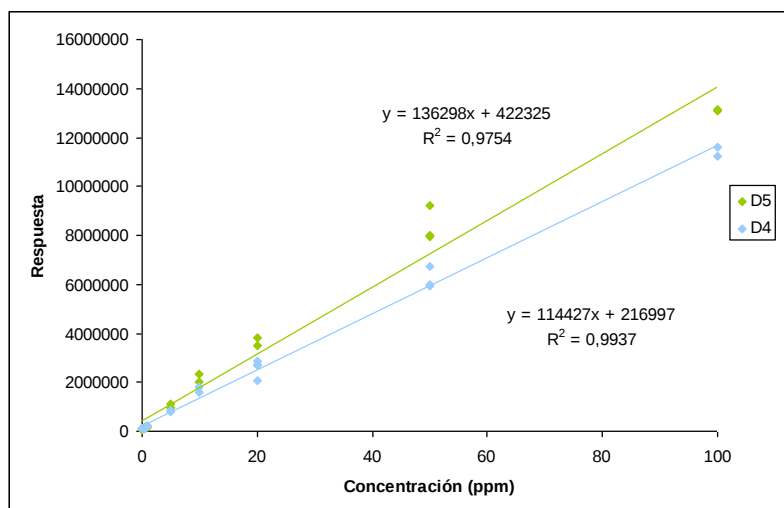


Figura 56: Recta de calibrado para las fracciones D4 y D5 de siloxanos.

b) Método cuantificación de hidrocarburos lineales

Se calibró el equipo para dos mezclas de hidrocarburos lineales o alcanos alifáticos (C_nH_{2n+2}):

- Método calibrado a 5, 10, 20, 200 ppm de una mezcla de hidrocarburos lineales desde C7 hasta C10 (**Tabla 29**).

Tabla 29: Información de los hidrocarburos lineales, desde C7 a C10.

Fórmula química	Nomenclatura
C ₇ H ₁₆	Heptano
C ₈ H ₁₈	Octano
C ₉ H ₂₀	Nonano
C ₁₀ H ₂₂	Decano

- Método calibrado a 10, 20, 100, 200 ppm de una mezcla de hidrocarburos lineales desde C11 hasta C25 (**Tabla 30**):

Tabla 30: Información de los hidrocarburos lineales, desde C11 a C25.

Fórmula química	Nomenclatura	Fórmula química	Nomenclatura
C ₁₁ H ₂₄	Undecano	C ₁₉ H ₄₀	Nonadecano
C ₁₂ H ₂₆	Dodecano	C ₂₀ H ₄₂	Eicosano
C ₁₃ H ₂₈	Tridecano	C ₂₁ H ₄₄	Undeicosano
C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano	C ₂₂ H ₄₆	Dodeicosano
C ₁₅ H ₃₂	Pentacano	C ₂₃ H ₄₈	Trieicosano
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano	C ₂₄ H ₅₀	Tetraeicosano
C ₁₇ H ₃₆	Heptadecano	C ₂₅ H ₅₂	Pentaeicosano
C ₁₈ H ₃₈	Octadecano		

c) Método para la cuantificación de hidrocarburos aromáticos

Se realizó la calibración para la detección de los hidrocarburos aromáticos a partir de distintas disoluciones comprendidas en el rango de 2 a 200 ppm.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados y discusión de la Fase ABICEC

Se analizó el biogás desde su entrada a la planta piloto de limpieza proveniente de los digestores, a lo largo de la fase ABICEC hasta el final de esta fase, que es el mismo punto de entrada en la planta piloto de absorción de CO₂, AMEB. Los puntos de muestreo en la planta piloto fueron:

- Punto 1, biogás a la entrada en la fase ABICEC
- Punto 2, biogás en la etapa 2 de la fase ABICEC después de haber pasado por el lavado químico ácido y oxidativo (Torres 1 y 2)
- Punto 3, biogás a la salida de la etapa 3 de ABICEC después de haber pasado por el lavado químico básico (Torre 3) y grupo eyector
- Punto 4, biogás después de la etapa 4 de refrigeración de ABICEC
- Punto 5, biogás salida tras las torres de carbón activo (salida ABICEC) que es la entrada a la fase AMEB

En la **Figura 57** se muestra un esquema de los puntos de muestreo en la planta piloto de limpieza del biogás.

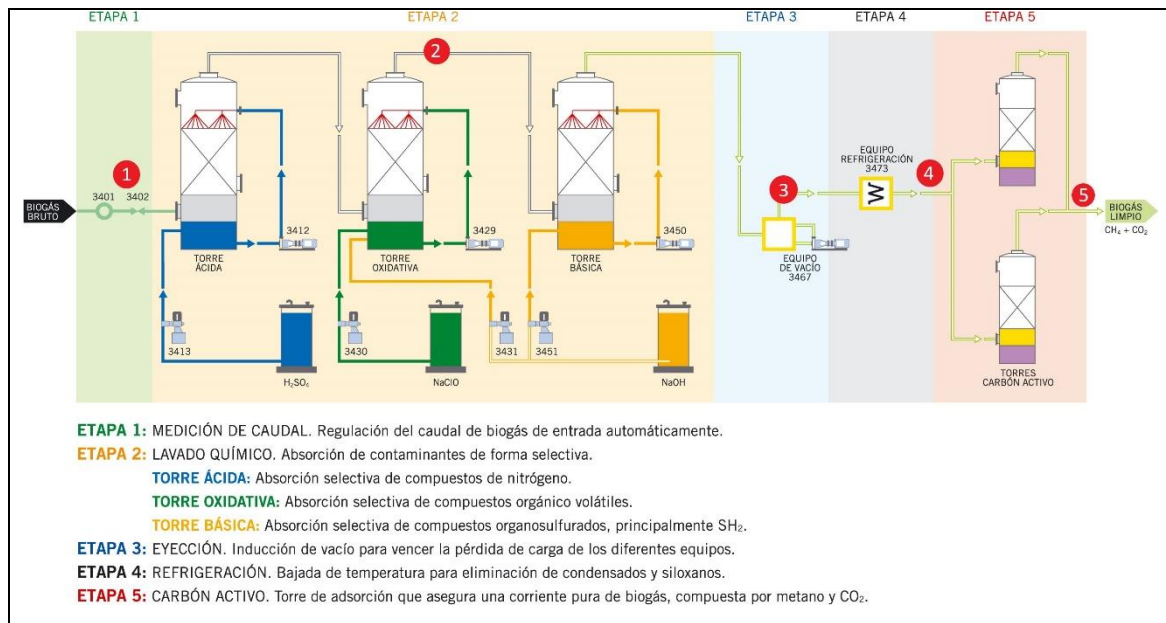


Figura 57: Esquema de los puntos de muestreo en la planta piloto de limpieza del biogás (Fase ABICEC). (Fuente: elaboración propia).

Por su parte, se realizó una caracterización exhaustiva del biogás de entrada a la fase AMEB, incluyendo el análisis de diferentes gases traza, debido a la gran importancia que tiene la composición de éste en el proceso de depuración. Esta caracterización consistió en la realización y análisis de seis muestreos recogidos mediante bolsas Tedlar y tomados durante el tiempo que duró la experimentación con la planta piloto.

5.2. Caracterización del biogás efluente de la fase ABICEC (entrada AMEB)

Tal y como se ha explicado en la introducción, el biogás bruto procedente del proceso de digestión anaerobia contiene una serie de impurezas que deben ser eliminadas. Todo ello con el objetivo de conseguir la máxima eficiencia en el proceso de absorción química con una corriente de biogás compuesta por CO_2 y CH_4 exclusivamente.

5.2.1. Estudio para la eliminación del sulfuro de hidrógeno

El principal objetivo de esta primera fase de la investigación consistente en la desulfurización del biogás ha sido la de optimizar el funcionamiento de las tres torres de lavado: T1, Torre ácida, T2, torre oxidativa y T3, Torre básica. Las fases objeto de estudio se muestran en la **Tabla 31**.

Tabla 31: Fases de trabajo de la desulfurización del biogás.

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
1	T3	10,5–11
2	T3	9,5–10
3	T1 + T3	10,5–11
4	T1 + T3	9,5–10
5	T2 + T3	10,5–11
6	T2 + T3	9,5–10
7	T1 + T2 + T3	10,5–11
8	T1 + T2 + T3	9,5–10

En todos los casos, el caudal de biogás aplicado ha sido de 5 m³/h.

A continuación, en la **Tabla 32** se adjuntan los datos recabados durante la fase experimental, así como una serie de gráficos comparativos de las concentraciones de entrada y salida y los rendimientos de eliminación de H₂S. En esta tabla se definen las Fases de estudio, hasta 8, que se diferencian entre sí por el número de torres en operación y el pH aplicado, en cada caso, en la torre básica T3.

Tabla 32: Datos de la fase experimental de desulfurización del biogás.

TORRES DE LAVADO	pH en T3 Q=5 m3/h	FASE	CONCENTRACIÓN DE H2S ENTRADA A PLANTA	CONCENTRACIÓN DE H2S TRAS TORRES LAVADO	CONCENTRACIÓN DE H2S A SALIDA DE PLANTA PILOTO	RENDIMIENTO TORRES DE LAVADO (%)	RENDIMIENTO PLANTA PILOTO (%)
T3	10,5- 11	Fase 1	2.215	69,15	< 0,12	96,88	99,99
			2.363	143,18	< 0,12	93,94	99,99
			927	5,56	< 0,12	99,40	99,99
			893	1,32	< 0,12	99,85	99,99
			968	6,30	< 0,12	99,35	99,99
			3952	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			4016	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3728	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			5873	93,35	< 0,12	98,41	100,00
			3174	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3434	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3245	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			5525	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			5327	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			5463	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3692	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3024	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			2832	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3104	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3247	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3114	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3300	0,12	< 0,12	100,00	100,00
			3045	0,12	< 0,12	100,00	100,00
Promedio:			3.324	13,95		99,47	100,00

TORRES DE LAVADO	pH en T3 Q=5 m3/h	FASE	CONCENTRACIÓN DE H2S ENTRADA A PLANTA	CONCENTRACIÓN DE H2S TRAS TORRES LAVADO	CONCENTRACIÓN DE H2S A SALIDA DE PLANTA PILOTO	RENDIMIENTO TORRES DE LAVADO (%)	RENDIMIENTO PLANTA PILOTO (%)	
T3	9,5-10	Fase 2	2.193	821,55	<	0,12	62,54	99,99
			2.387	21,95	<	0,12	99,08	99,99
			3.037	207,66	<	0,12	93,16	100,00
			928	107,00	<	0,12	88,47	99,99
			4.944	234,75	<	0,12	95,25	100,00
			4.652	193,20	<	0,12	95,85	100,00
Promedio:			3.024	264,35			89,06	99,99

TORRES DE LAVADO	pH en T3 Q=5 m3/h	FASE	CONCENTRACIÓN DE H2S ENTRADA A PLANTA	CONCENTRACIÓN DE H2S TRAS TORRES LAVADO	CONCENTRACIÓN DE H2S A SALIDA DE PLANTA PILOTO		RENDIMIENTO TORRES DE LAVADO (%)	RENDIMIENTO PLANTA PILOTO (%)
T1+T3	10,5-11	Fase 3	4.652	537,93	<	0,12	88,44	100,00
			5.168	591,59	<	0,12	88,55	100,00
			579	0,12	<	0,12	99,98	99,98
			1.590	0,12	<	0,12	99,99	99,99
			3.352	1,53	<	0,12	99,95	100,00
Promedio:			3.068	226,26			95,38	99,99

TORRES DE LAVADO	pH en T3 Q=5 m3/h	FASE	CONCENTRACIÓN DE H2S ENTRADA A PLANTA	CONCENTRACIÓN DE H2S TRAS TORRES LAVADO	CONCENTRACIÓN DE H2S A SALIDA DE PLANTA PILOTO		RENDIMIENTO TORRES DE LAVADO (%)	RENDIMIENTO PLANTA PILOTO (%)
T1+T3	9,5-10	Fase 4	4.746	638,12	<	0,12	86,55	100,00
			6.352	835,34	<	0,12	86,85	100,00
			4.594	567,23	<	0,12	87,65	100,00
			3.352	432,93	<	0,12	87,08	100,00
			3.036	426,65	<	0,12	85,95	100,00
			1.360	6,10	<	0,12	99,55	99,99
Promedio:			3.907	484,40			88,94	100,00

TORRES DE LAVADO	pH en T3 Q=5 m3/h	FASE	CONCENTRACIÓN DE H2S ENTRADA A PLANTA	CONCENTRACIÓN DE H2S TRAS TORRES LAVADO	CONCENTRACIÓN DE H2S A SALIDA DE PLANTA PILOTO		RENDIMIENTO TORRES DE LAVADO (%)	RENDIMIENTO PLANTA PILOTO (%)
T2+T3	10,5-11	Fase 5	2.514	195,80	<	0,12	92,21	100,00
			2.184	52,67	<	0,12	97,59	99,99
			897	0,20	<	0,12	99,98	99,99
			1.742	3,25	<	0,12	99,81	99,99
			3.938	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			4.506	79,95	<	0,12	98,23	100,00
			3.528	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.868	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.245	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.182	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.014	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			2.809	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			5.880	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			6.056	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			6.790	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.960	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.568	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.866	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			4.571	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			4.369	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			4.125	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.564	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.546	0,12	<	0,12	100,00	100,00
			3.245	0,12	<	0,12	100,00	100,00
Promedio:			3.707	13,92			99,49	100,00

TORRES DE LAVADO	pH en T3 Q=5 m3/h	FASE	CONCENTRACIÓN DE H2S ENTRADA A PLANTA	CONCENTRACIÓN DE H2S TRAS TORRES LAVADO	CONCENTRACIÓN DE H2S A SALIDA DE PLANTA PILOTO		RENDIMIENTO TORRES DE LAVADO (%)	RENDIMIENTO PLANTA PILOTO (%)
T2+T3	9,5-10	Fase 6	4.042	425,24	<	0,12	89,48	100,00
			2.297	293,05	<	0,12	87,24	99,99
			912	0,12	<	0,12	99,99	99,99
			1.139	5,30	<	0,12	99,53	99,99
			3.818	290,48	<	0,12	92,39	100,00
			3.612	22,00	<	0,12	99,39	100,00
Promedio:			2.637	172,70			94,67	99,99

TORRES DE LAVADO	pH en T3 Q=5 m3/h	FASE	CONCENTRACIÓN DE H2S ENTRADA A PLANTA	CONCENTRACIÓN DE H2S TRAS TORRES LAVADO	CONCENTRACIÓN DE H2S A SALIDA DE PLANTA PILOTO		RENDIMIENTO TORRES DE LAVADO (%)	RENDIMIENTO PLANTA PILOTO (%)
T1+T2+T3	10,5-11	Fase 7	4.307	299,50	<	0,12	93,05	100,00
			769	0,12	<	0,12	99,98	99,98
			682	0,12	<	0,12	99,98	99,98
			1.188	0,12	<	0,12	99,99	99,99
			4.669	136,76	<	0,12	97,07	100,00
			4.324	72,54	<	0,12	98,32	100,00
			3.721	0,12	<	0,12	100,00	100,00
Promedio:			2.809	72,75			98,34	99,99

TORRES DE LAVADO	pH en T3 Q=5 m3/h	FASE	CONCENTRACIÓN DE H2S ENTRADA A PLANTA	CONCENTRACIÓN DE H2S TRAS TORRES LAVADO	CONCENTRACIÓN DE H2S A SALIDA DE PLANTA PILOTO		RENDIMIENTO TORRES DE LAVADO (%)	RENDIMIENTO PLANTA PILOTO (%)
T1+T2+T3	9,5-10	Fase 8	4.594	528,48	<	0,12	88,50	100,00
			5.002	656,20	<	0,12	86,88	100,00
			1216	0,13	<	0,12	99,99	99,99
			1426	0,13	<	0,12	99,99	99,99
			4562	441,17	<	0,12	90,33	100,00
Promedio:			3.360	325,22			93,14	99,99

A continuación, se muestran los resultados de todas las fases del proceso ABICEC (**Figura 58 a Figura 75**):

- **Caso 1: Todos los datos:** Concentración H₂S entrada-salida

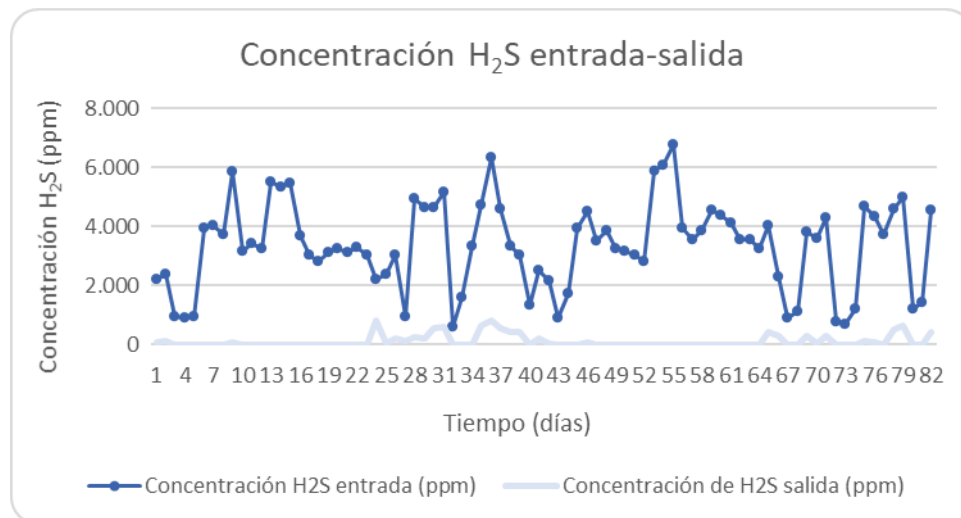


Figura 58: Concentración de entrada H₂S vs salida tras torres de lavado químico; todos los datos.

- **Caso 2: Todos los datos:** Rendimiento eliminación H_2S (%)

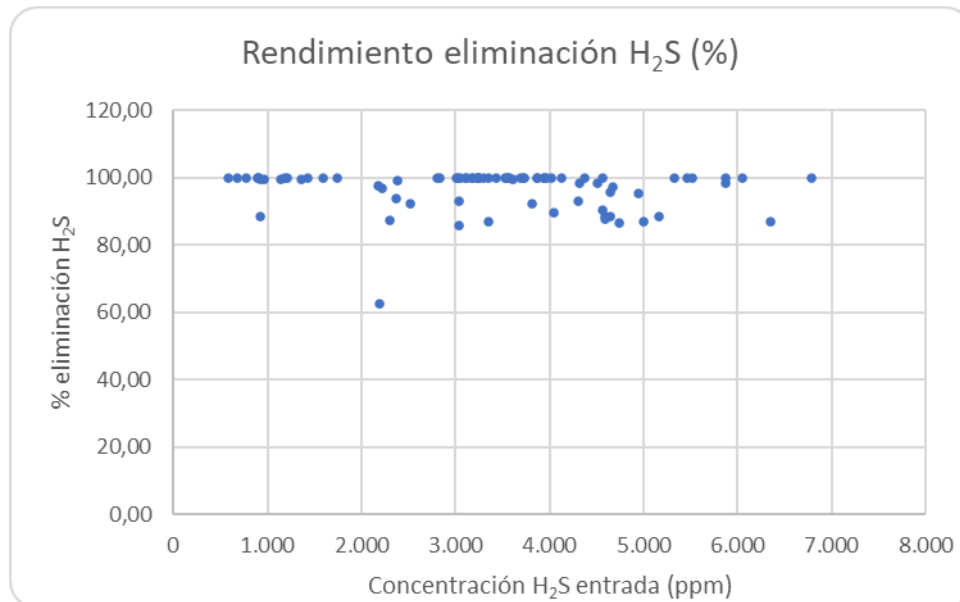


Figura 59: Rendimiento eliminación H_2S (%); todos los datos.

- **Caso 3: Fase 1:** Concentración H_2S entrada-salida

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
1	T3	10,5–11

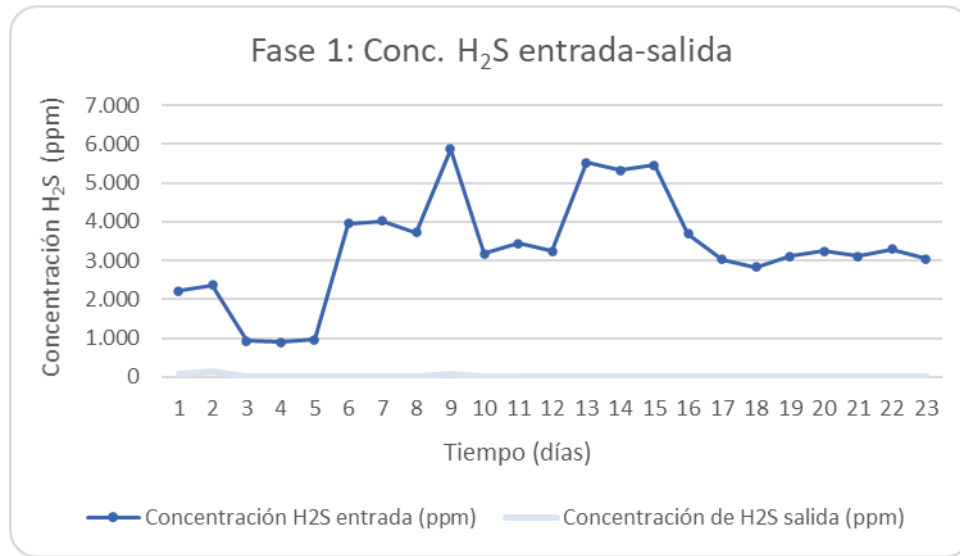


Figura 60: Concentración de entrada H₂S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 1.

- **Caso 4: Fase 1:** Rendimiento eliminación H₂S (%)

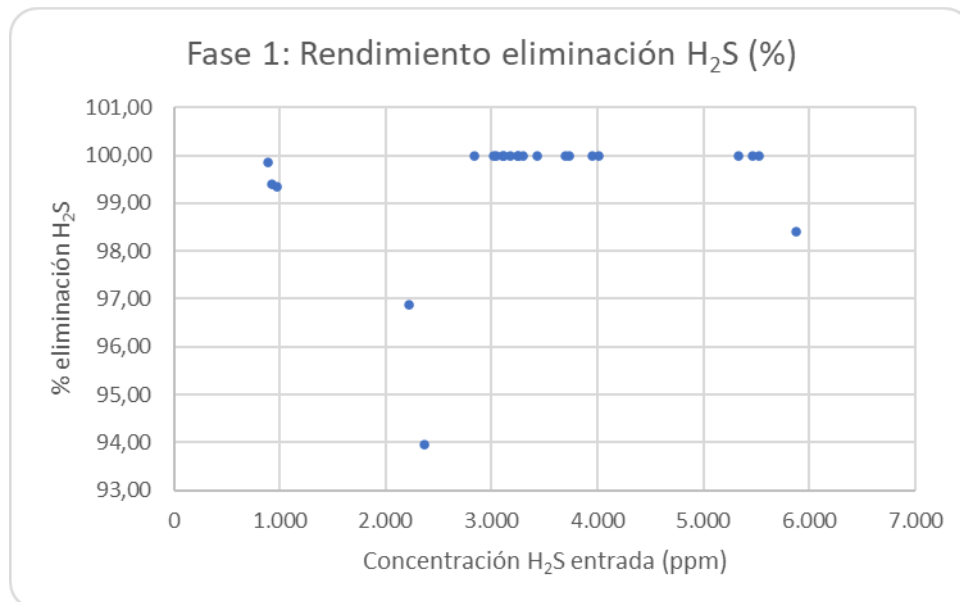


Figura 61: Rendimiento eliminación H₂S (%); Fase 1.

- **Caso 5: Fase 2:** Concentración H_2S entrada-salida

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
2	T3	9,5–10

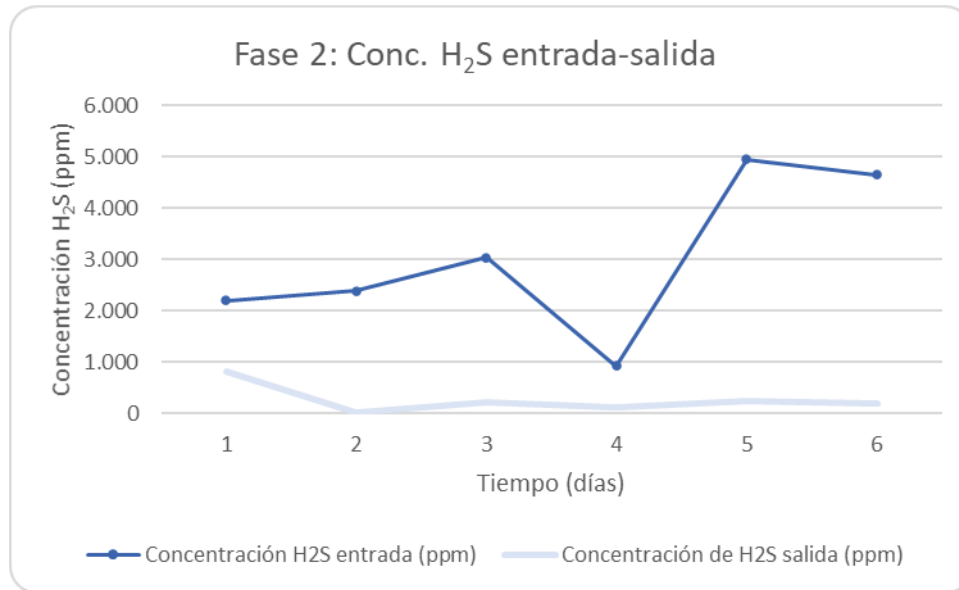


Figura 62: Concentración de entrada H_2S vs salida tras torres lavado químico; Fase 2.

- **Caso 6: Fase 2:** Rendimiento eliminación H_2S (%)

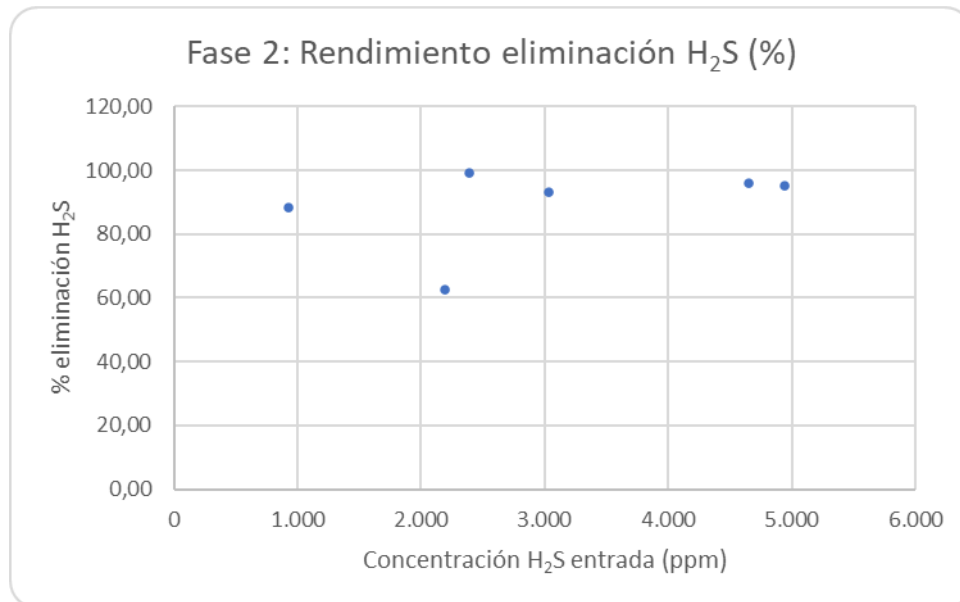


Figura 63: Rendimiento eliminación H_2S (%); Fase 2.

- **Caso 7: Fase 3:** Concentración H_2S entrada - salida

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
3	T1 + T3	10,5–11

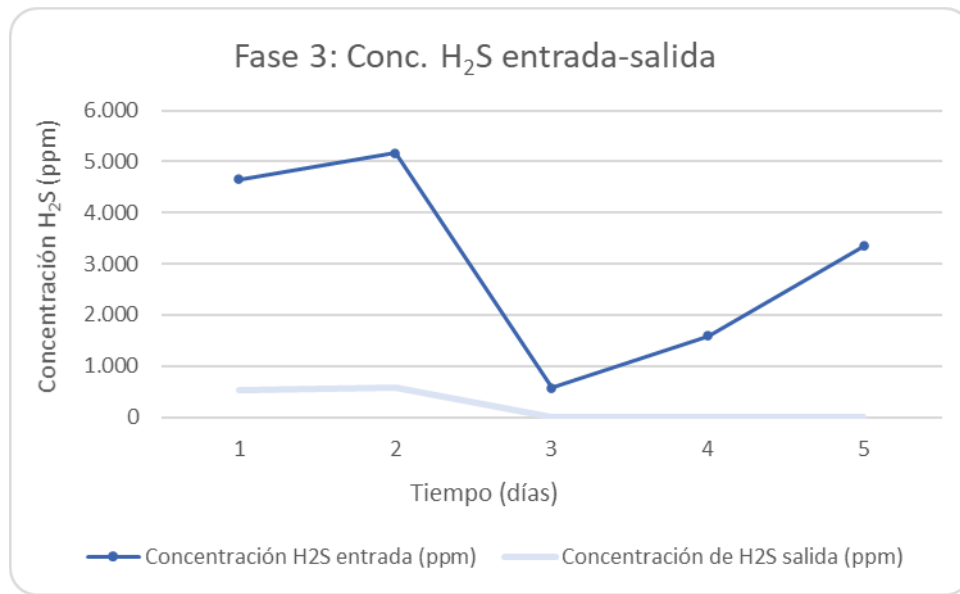


Figura 64: Concentración de entrada H₂S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 3.

- **Caso 8: Fase 3:** Rendimiento eliminación H₂S (%)

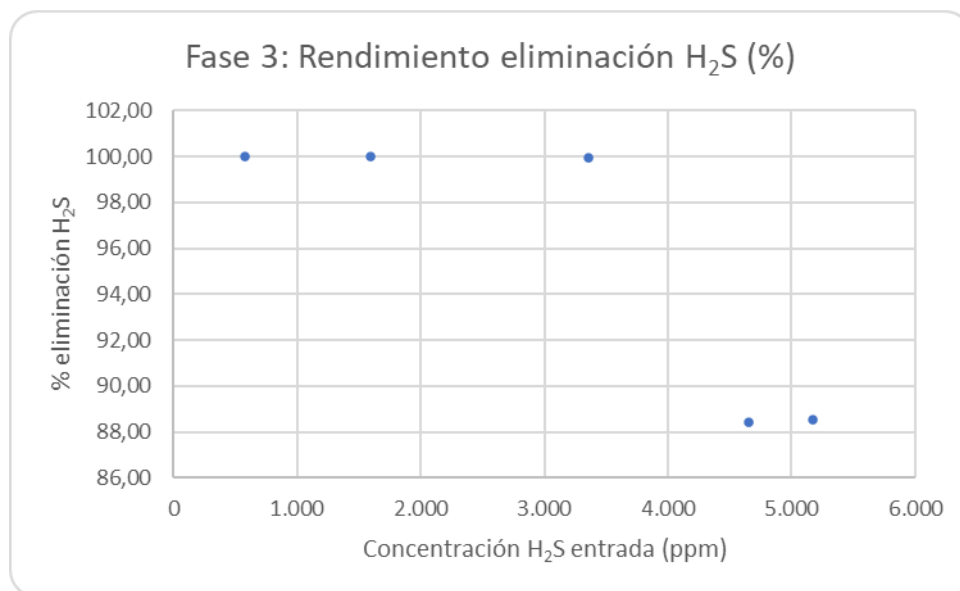


Figura 65: Rendimiento eliminación H₂S (%); Fase 3.

- **Caso 9: Fase 4:** Concentración H_2S entrada-salida

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
4	T1 + T3	9,5–10

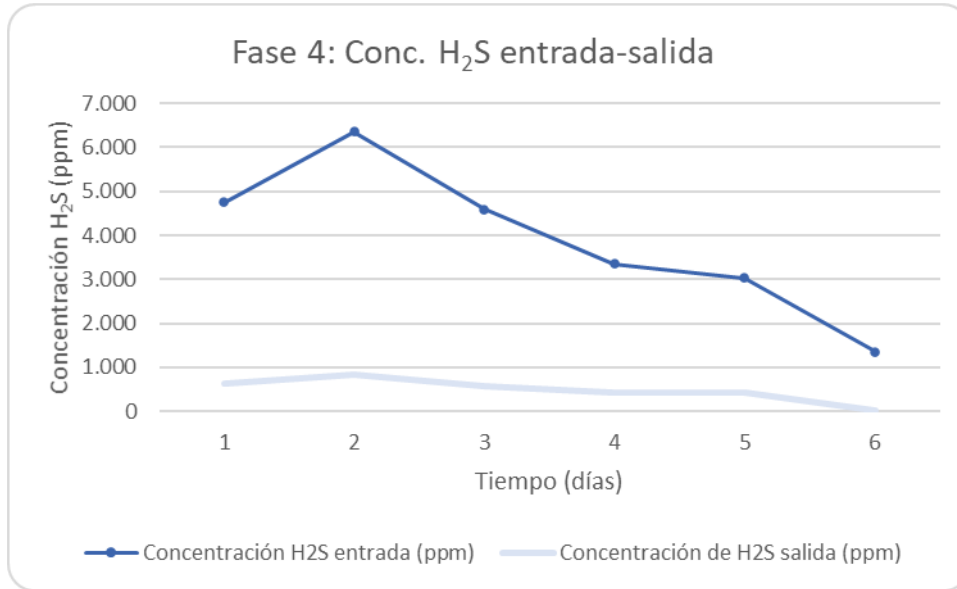


Figura 66: Concentración de entrada H_2S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 4.

- **Caso 10: Fase 4:** Rendimiento eliminación H_2S (%)

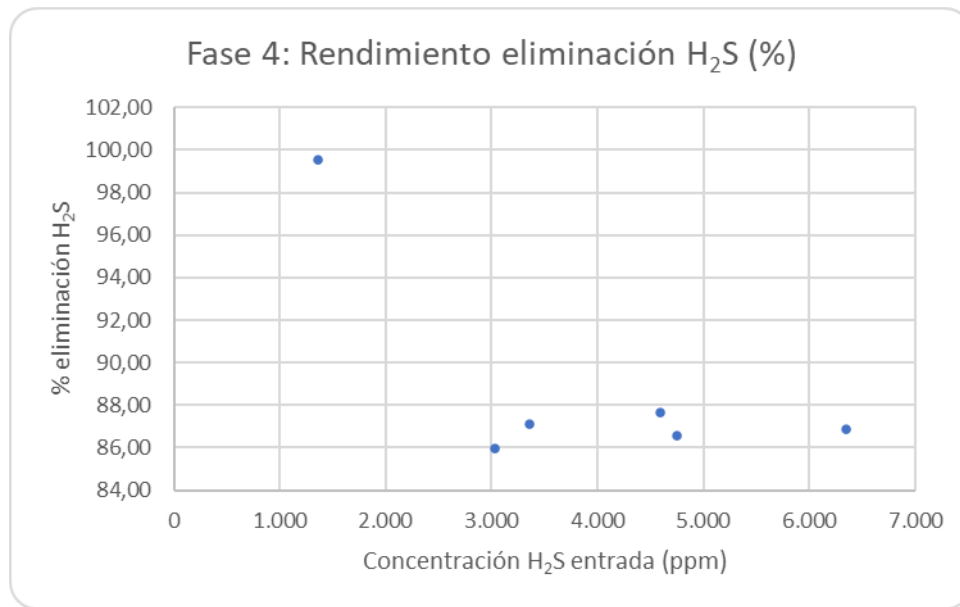


Figura 67: Rendimiento eliminación H_2S (%); Fase 4.

- **Caso 11: Fase 5: Concentración H_2S entrada-salida**

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
5	T2 + T3	10,5–11

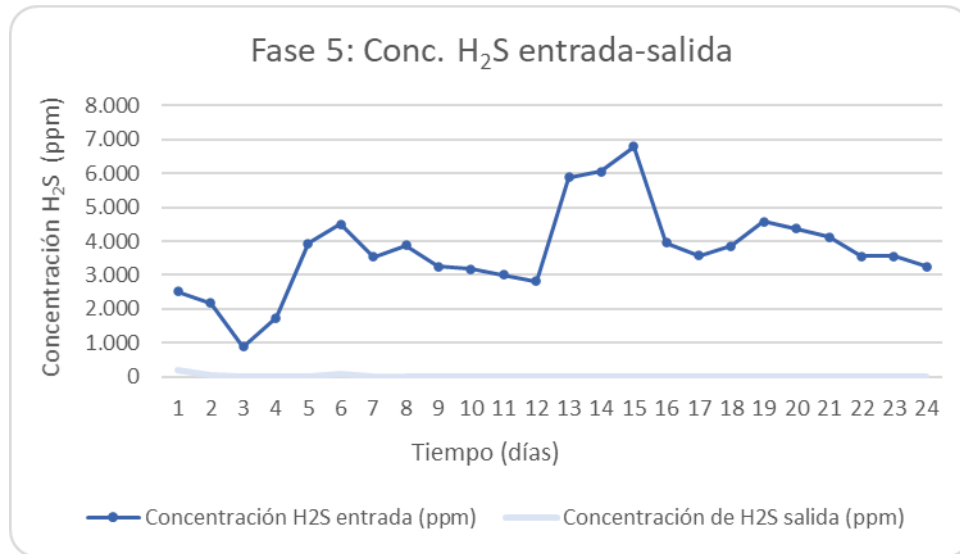


Figura 68: Concentración de entrada H₂S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 5.

- **Caso 12: Fase 5: Rendimiento eliminación H₂S (%)**

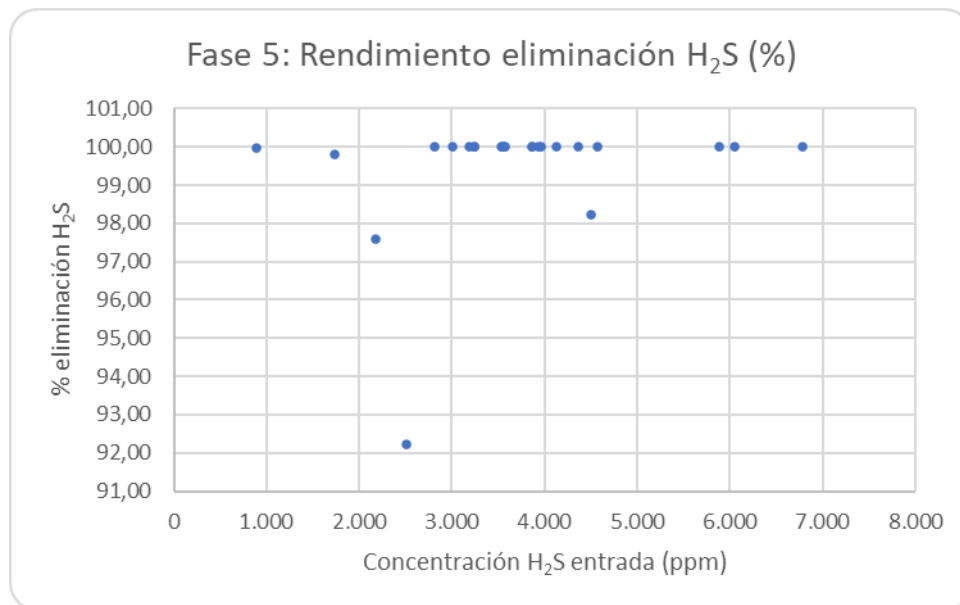


Figura 69: Rendimiento eliminación H₂S (%); Fase 5.

- **Caso 13: Fase 6: Concentración H₂S entrada–salida**

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
6	T2 + T3	9,5–10

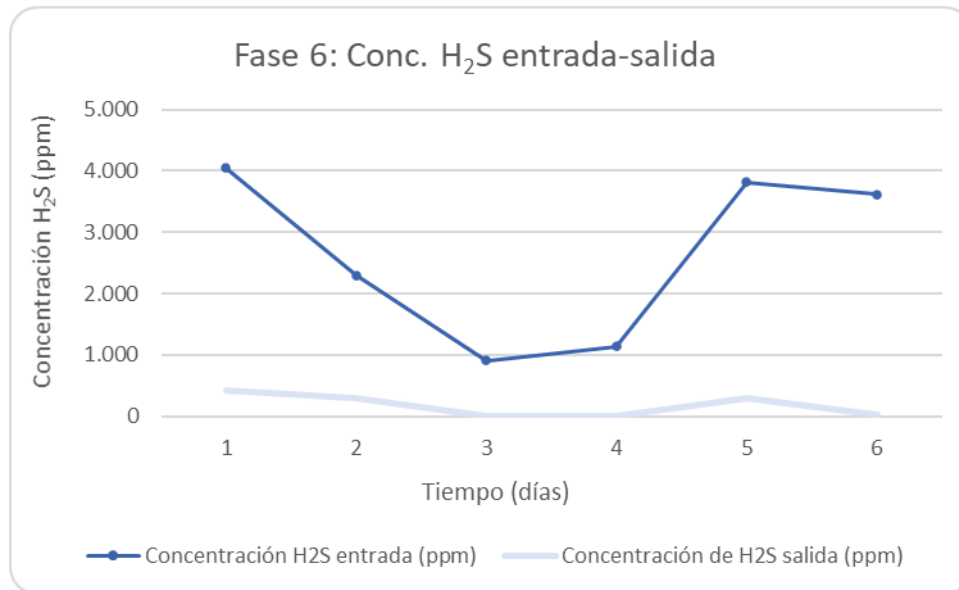


Figura 70: Concentración de entrada H₂S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 6.

- **Caso 14: Fase 6: Rendimiento eliminación H₂S (%)**

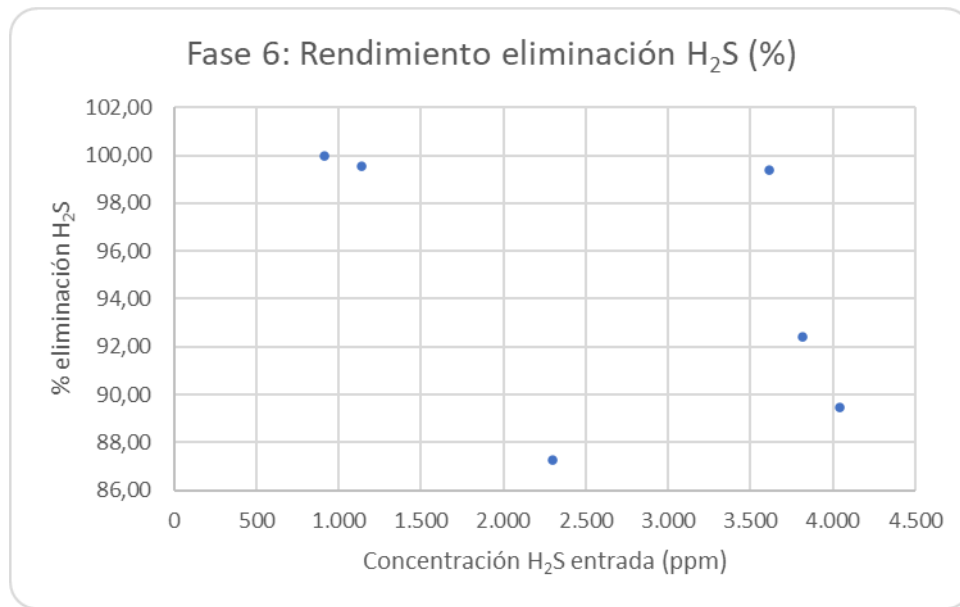


Figura 71: Rendimiento eliminación H_2S (%); Fase 6.

- **Caso 15: Fase 7: Concentración H_2S entrada–salida**

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
7	T1 + T2 + T3	10,5–11

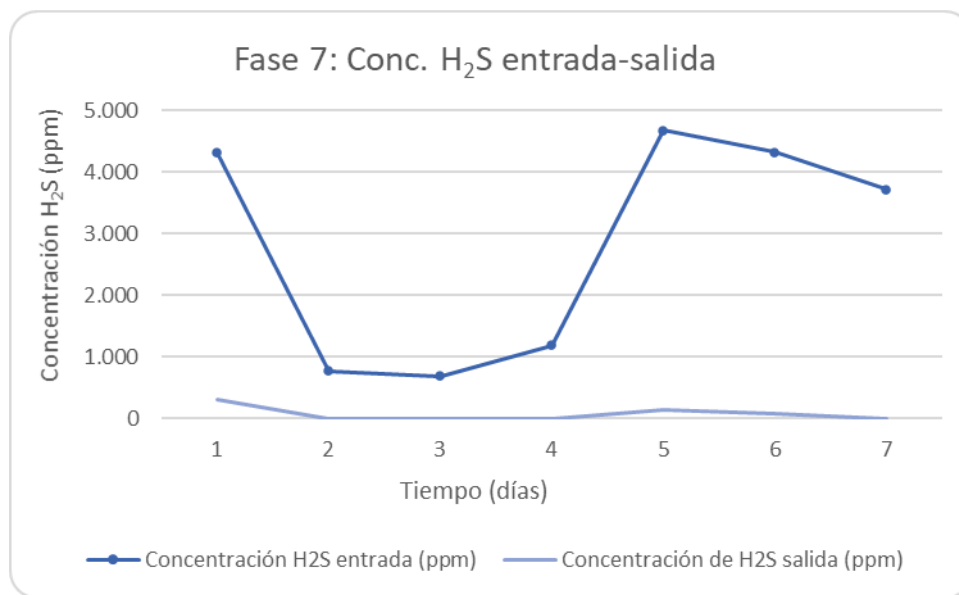


Figura 72: Concentración de entrada H₂S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 7.

- **Caso 16: Fase 7: Rendimiento eliminación H₂S (%)**

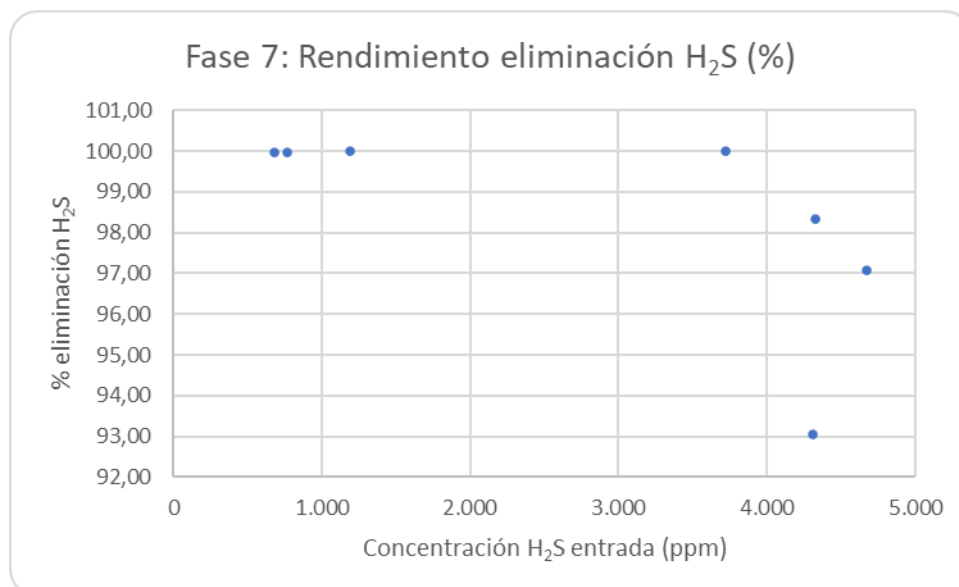


Figura 73: Rendimiento eliminación H₂S (%); Fase 7.

- **Caso 17: Fase 8:** Concentración H_2S entrada–salida

FASE	TORRE DE LAVADO EN OPERACIÓN	pH en TORRE T3
8	T1 + T2 + T3	9,5–10

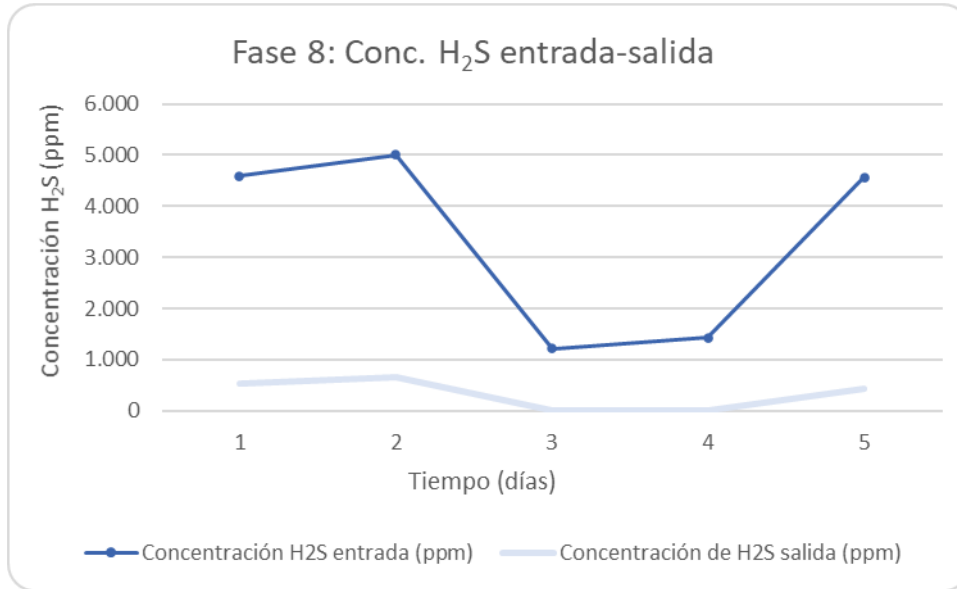


Figura 74: Concentración de entrada H_2S vs salida tras torres de lavado químico; Fase 8.

- **Caso 18: Fase 8:** Rendimiento eliminación H_2S (%)

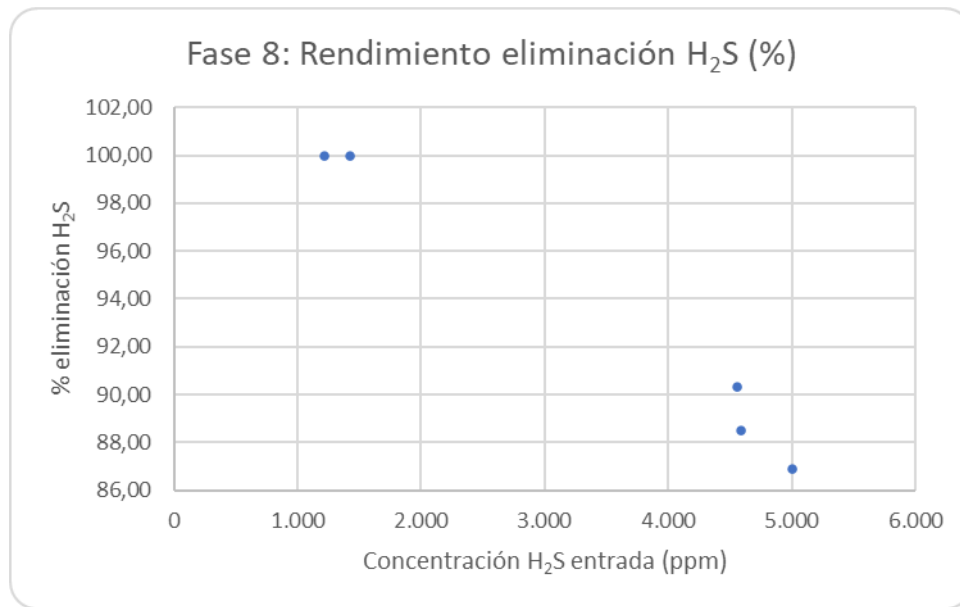


Figura 75: Rendimiento eliminación H₂S (%); Fase 8.

Se puede observar que en todas las fases se obtienen concentraciones de salida del H₂S (ppm) que son prácticamente despreciables. No obstante, la principal diferencia entre las fases reside en los rendimientos de eliminación, ya que las fases 3, 4 y 8 presentan menores rendimientos de eliminación cuando la concentración de H₂S es especialmente elevada (en torno a 5.000 ppm).

5.2.1.1. Análisis estadístico ANOVA

Se han realizado diversos análisis multifactoriales de la varianza para las variables Concentración de H₂S_{salida} y Rendimiento de eliminación de H₂S. El principal objetivo de este análisis consiste en determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo en las variables mencionadas. En este caso, el factor analizado ha sido la Fase de estudio que se describió en un apartado anterior. Los F-tests en la tabla ANOVA permiten identificar los factores significantes. Asimismo, se pretende definir qué medias son significativamente diferentes de otras. Se acompañan los diferentes Gráficos de Medias para facilitar la interpretación de los efectos significantes.

- **ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE LAS DIFERENTES FASES DE ESTUDIO**

Se realizó un primer estudio comparativo entre las diferentes fases de estudio descritas anteriormente y los resultados del análisis del estudio estadístico revelaron, como se comprobará a continuación, que las fases más eficaces en el tratamiento resultaron la 1 y la 5.

1. Contraste Múltiple de Rango para Concentración Salida según Fase

A continuación, se aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar las medias que son significativamente diferentes unas de otras. La mitad inferior de la salida muestra la diferencia estimada entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los 7 pares, indica que estos muestran diferencias estadísticamente significativas a un nivel de confianza 95,0%. En la parte superior de la tabla, se identifican 3 grupos homogéneos según la alineación del signo X en la columna. Dentro de cada columna, los niveles que tienen signo X forman un grupo de medias entre las cuales no hay diferencias estadísticamente significativas. El método actualmente utilizado para discernir entre las medias es el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Con este método, hay un 5% de riesgo de considerar cada par de medias como significativamente diferentes cuando la diferencia real es igual a 0 (**Tabla 33**).

Tabla 33: Procedimiento de comparación múltiple para concentración de salida.

Método: 95,0 porcentaje LSD			
Fase	Frec.	Media	Grupos homogéneos
1	7	32,25	X
5	7	47,4443	X
7	7	72,7543	X
6	6	172,698	XX
3	5	226,258	XXX
2	6	264,352	XXX
8	5	325,222	XX
4	6	484,395	X
Contraste		Diferencias	+/- Límites

1 - 2		-232,102	238,649
1 - 3		-194,008	251,171
1 - 4		*-452,145	238,649
1 - 5		-15,1943	229,286
1 - 6		-140,448	238,649
1 - 7		-40,5043	229,286
1 - 8		*-292,972	251,171
2 - 3		38,0937	259,746
2 - 4		-220,043	247,658
2 - 5		216,907	238,649
2 - 6		91,6533	247,658
2 - 7		191,597	238,649
2 - 8		-60,8703	259,746
3 - 4		-258,137	259,746
3 - 5		178,814	251,171
3 - 6		53,5597	259,746
3 - 7		153,504	251,171
3 - 8		-98,964	271,295
4 - 5		*436,951	238,649
4 - 6		*311,697	247,658
4 - 7		*411,641	238,649
4 - 8		159,173	259,746
5 - 6		-125,254	238,649
5 - 7		-25,31	229,286
5 - 8		*-277,778	251,171
6 - 7		99,944	238,649
6 - 8		-152,524	259,746
7 - 8		*-252,468	251,171
* indica una diferencia significativa			

A continuación, se acompaña el correspondiente Gráfico de Medias en la **Figura 76** para facilitar la interpretación de los efectos significantes:

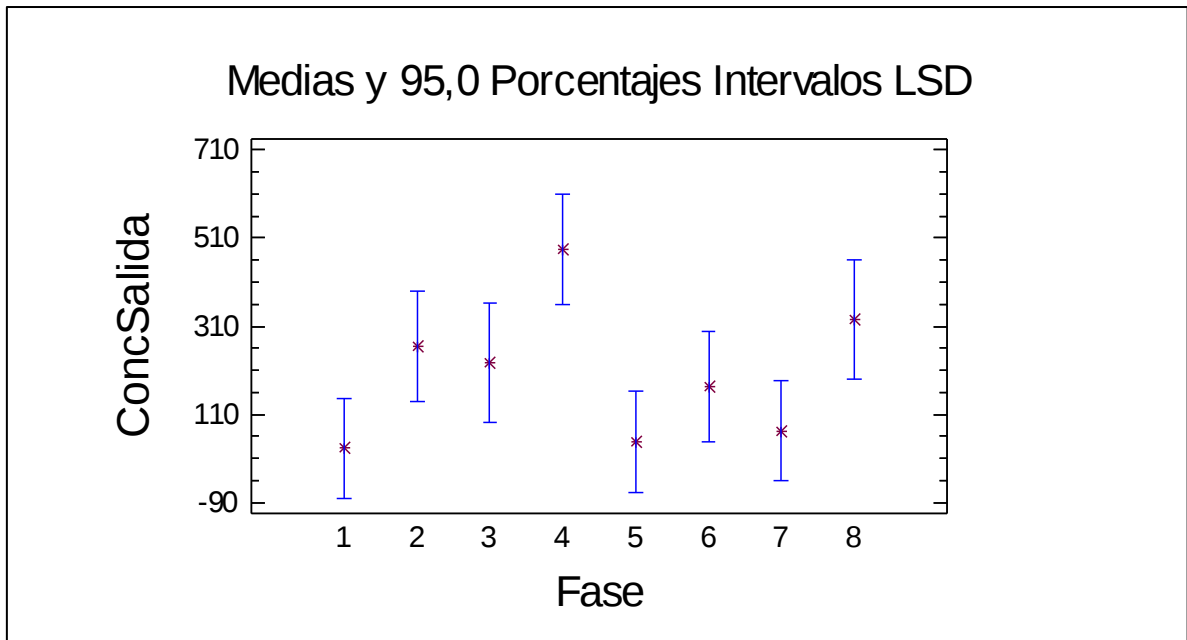


Figura 76: Gráfico de Medias para concentración de salida H_2S en ppm.

2. Contraste Múltiple de Rango para Rendimiento según Fase

Como se indicaba anteriormente, la siguiente **Tabla 34** aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar las medias que son significativamente diferentes unas de otras. La mitad inferior de la salida muestra la diferencia estimada entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de los pares, indica que estos muestran diferencias estadísticamente significativas a un nivel de confianza 95,0%. En la parte superior de la página, se identifican 2 grupos homogéneos según la alineación del signo X en la columna. Dentro de cada columna, los niveles que tienen signo X forman un grupo de medias entre las cuales no hay diferencias estadísticamente significativas. El método actualmente utilizado para discernir entre las medias es el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Con este método, hay un 5% de riesgo de considerar cada par de medias como significativamente diferentes cuando la diferencia real es igual a 0.

Tabla 34: Procedimiento de comparación múltiple para rendimientos de eliminación.

Método: 95,0 porcentaje LSD			
Fase	Frec.	Media	Grupos homogéneos
4	6	88,9383	X
2	6	89,0583	X
8	5	93,138	XX
6	6	94,67	XX
3	5	95,382	XX
5	7	98,26	X
7	7	98,3414	X
1	7	98,4886	X
Contraste		Diferencias	+/- Límites
1 - 2		*9,43024	7,11541
1 - 3		3,10657	7,48876
1 - 4		*9,55024	7,11541
1 - 5		0,228571	6,83627
1 - 6		3,81857	7,11541
1 - 7		0,147143	6,83627
1 - 8		5,35057	7,48876
2 - 3		-6,32367	7,74442
2 - 4		0,12	7,38401
2 - 5		*-9,20167	7,11541
2 - 6		-5,61167	7,38401
2 - 7		*-9,2831	7,11541
2 - 8		-4,07967	7,74442
3 - 4		6,44367	7,74442
3 - 5		-2,878	7,48876
3 - 6		0,712	7,74442
3 - 7		-2,95943	7,48876
3 - 8		2,244	8,08878
4 - 5		*-9,32167	7,11541
4 - 6		-5,73167	7,38401
4 - 7		*-9,4031	7,11541
4 - 8		-4,19967	7,74442
5 - 6		3,59	7,11541
5 - 7		-0,0814286	6,83627
5 - 8		5,122	7,48876

6 - 7		-3,67143	7,11541
6 - 8		1,532	7,74442
7 - 8		5,20343	7,48876
* indica una diferencia significativa			

A continuación, se acompaña el correspondiente Gráfico de Medias en la **Figura 77** para facilitar la interpretación de los efectos significantes.

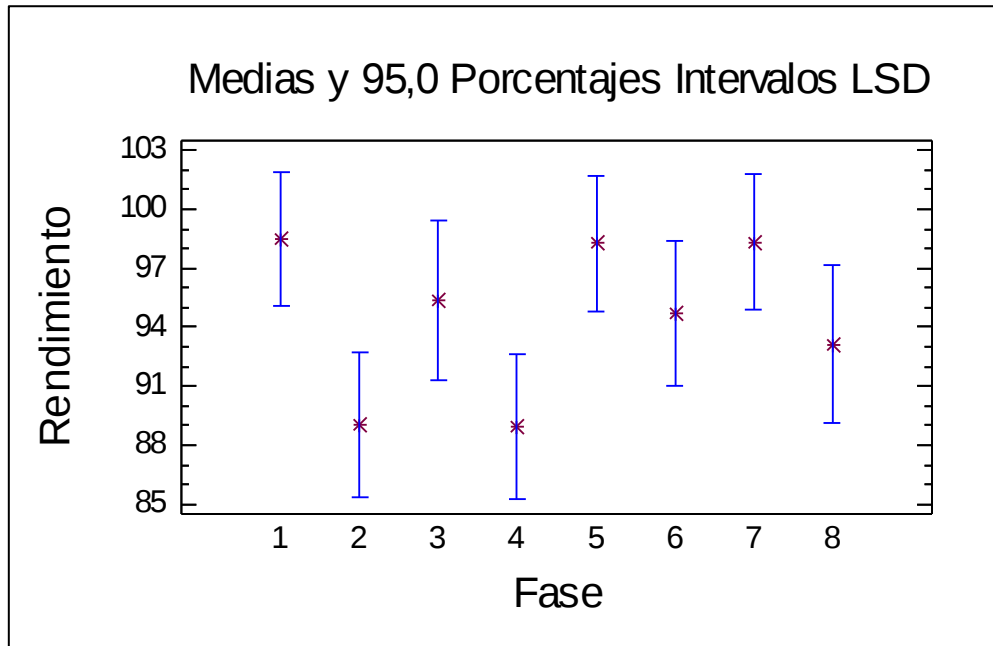


Figura 77: Gráfico de Medias para rendimientos de eliminación de H₂S en %.

La primera conclusión a la que llegamos es que el sistema funciona mejor para una horquilla de pH en la torre básica (NaOH), T3, de 10,5-11, que para un rango de pH en T3 de 9,5-10.

Las fases de trabajo 1 (torre básica, T3, a pH = 10,5-11), 5 (torres oxidativa y básica, T2 + T3 a pH = 10,5-11) y 7 (torres ácida, oxidativa y básica, T1 + T2 + T3 a pH = 10,5-11) dan resultados muy parecidos. Y no así la fase 3 (torres ácida y básica, T1 + T3 a pH = 10,5-11) pues se demuestra que no da buenos resultados de eliminación con concentraciones de entrada de H₂S altas, superiores a 3.500 ppm. Se decide, por tanto, descartar esta fase 3.

Uno de los puntos principales de esta primera parte del estudio es confirmar si podemos prescindir de varias torres o no, ya que éste es un extremo que se ha estudiado para gases procedentes de la renovación de aire de edificios en depuradoras; sin embargo, no se dispone de tanta información al respecto si se trata de gases de la digestión anaeróbica, que contienen una concentración de H_2S mucho más elevada. Llegados a este punto se decidió descartar la fase 7 (Torres ácida, oxidativa y básica, T1+T2+T3, a pH = 10,5-11) ya que proporcionaba unos resultados muy parecidos a las fases 1 y 5, pero requería 3 torres, frente a las otras que daban el mismo resultado sólo con dos (fase 5) y una (fase 1), con el consiguiente ahorro de costes de instalación y simplicidad en la explotación del sistema.

Se continúa, pues, realizando estudios comparativos exclusivamente para las fases 1 (Torre básica, T3, a pH = 10,5-11) y 5 (Torres oxidativa y básica, T2+T3, a pH = 10,5-11).

- **ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE LAS FASES 1 Y 5**

En este caso se ha aplicado la misma técnica que en el caso anterior, pero restringiéndonos a las fases que funcionaron de forma más eficaz, según el análisis comparativo realizado entre todas las fases. En efecto, de estas dos fases, se dispone de muchos más datos que del resto, ya que el estudio continuó operando sólo con ellas.

1. **Contraste Múltiple de Rangos para Concentración Salida según Fase**

Resumen del Procedimiento:

- Variable dependiente: Conc_Sal
- Factores: Fase
- Covariables: Conc_Ent
- Número de casos completos: 47

Los datos básicos que definen el estudio realizado son los siguientes (**Figura 78 y Figura 79**):

Analysis of Variance for Conc_Sal - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
COVARIATES					
Conc_Ent	859,743	1	859,743	0,53	0,4711
MAIN EFFECTS					
A:Fase	17,1412	1	17,1412	0,01	0,9187
RESIDUAL	71594,4	44	1627,14		
TOTAL (CORRECTED)	72454,1	46			
All F-ratios are based on the residual mean square error.					

Figura 78: Análisis de varianza para concentración de salida.

Multiple Range Tests for Conc_Sal by Fase			
Method: 95,0 percent LSD			
Fase	Count	LS Mean	Homogeneous Groups
1	23	13,3138	X
5	24	14,5347	X
Contrast			
		Difference	+/- Limits
1 - 5		-1,22092	23,7218
* denotes a statistically significant difference.			

Figura 79: Prueba de rango múltiple para concentración de salida.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar las medias que son significativamente diferentes unas de otras. La mitad inferior de la salida muestra la diferencia estimada entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de uno de los pares, indica que esta muestra diferencia estadísticamente significativa a un nivel de confianza 95,0%. En la parte superior de la página, se identifican 2 grupos homogéneos según la alineación del signo X en la columna. Dentro de cada columna, los niveles que tienen signo X forman un grupo de medias entre las cuales no hay diferencias estadísticamente significativas. El método actualmente utilizado para discernir entre las medias es el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Con este método, hay un 5% de riesgo de considerar cada par de medias como significativamente diferentes cuando la diferencia real es igual a 0.

A continuación, se acompaña el correspondiente Gráfico de Medias en la **Figura 80** para facilitar la interpretación de los efectos significantes.

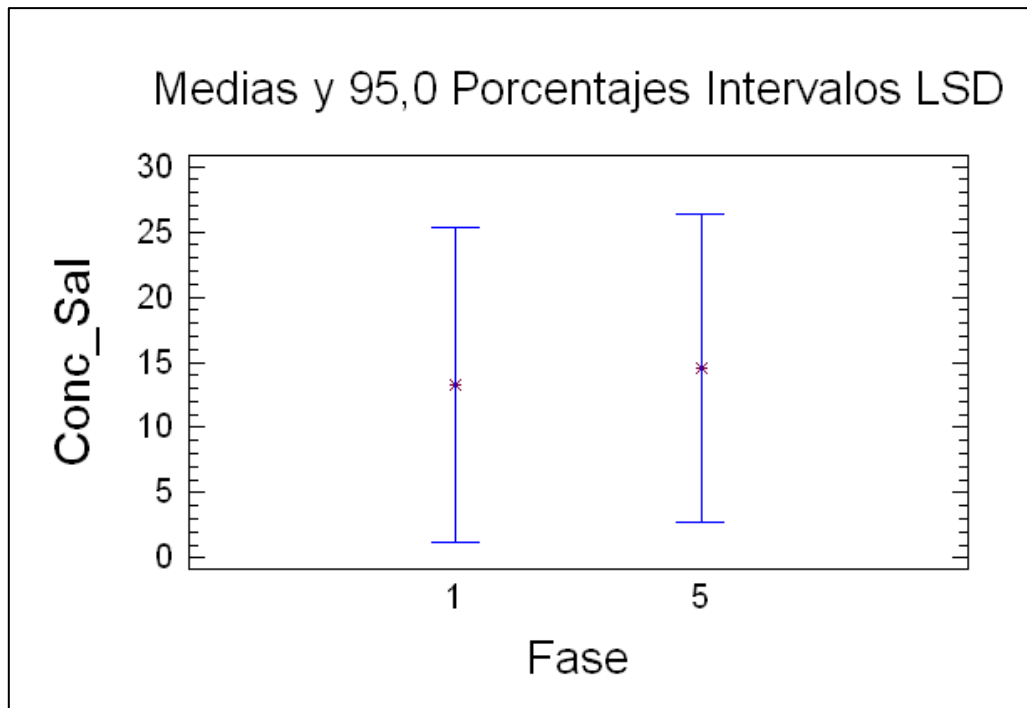


Figura 80: Gráfico de Medias de la concentración de salida en ppm, comparativa Fases 1 y 5.

2. Contraste Múltiple de Rangos para Rendimiento según Fase

Resumen del Procedimiento:

- Variable dependiente: Rendimiento
- Factores: Fase
- Covariables: Conc_Ent
- Número de casos completos: 47

Los datos básicos que definen el estudio realizado son los siguientes (**Figura 81 y Figura 82**):

Analysis of Variance for Rdto - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
COVARIATES					
Conc_Ent	5,24471	1	5,24471	2,27	0,1389
MAIN EFFECTS					
A:Fase	0,0664438	1	0,0664438	0,03	0,8661
RESIDUAL	101,587	44	2,3088		
TOTAL (CORRECTED)	106,837	46			
All F-ratios are based on the residual mean square error.					

Figura 81: Análisis de varianza para el rendimiento de eliminación.

Multiple Range Tests for Rdto by Fase			
Method: 95,0 percent LSD			
Fase	Count	LS Mean	Homogeneous Groups
5	24	99,4447	X
1	23	99,5207	X
Contrast			
		Difference	+/- Limits
1 - 5		0,0760141	0,893568
* denotes a statistically significant difference.			

Figura 82: Prueba de rango múltiple para el rendimiento de eliminación.

Esta tabla aplica un procedimiento de comparación múltiple para determinar las medias que son significativamente diferentes unas de otras. La mitad inferior de la salida muestra la diferencia estimada entre cada par de medias. El asterisco que se encuentra al lado de uno de los pares, indica que éste muestra diferencia estadísticamente significativa a un nivel de confianza 95,0%. En la parte superior de la página, se identifica 1 grupo homogéneo según la alineación del signo X en la columna. Dentro de cada columna, los niveles que tienen signo X forman un grupo de medias entre las cuales no hay diferencias estadísticamente significativas. El método actualmente utilizado para discernir entre las medias es el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Con este método, hay un 5% de riesgo de considerar cada par de medias como significativamente diferentes cuando la diferencia real es igual a 0.

A continuación, se acompaña el correspondiente Gráfico de Medias en la **Figura 83** para facilitar la interpretación de los efectos significantes:

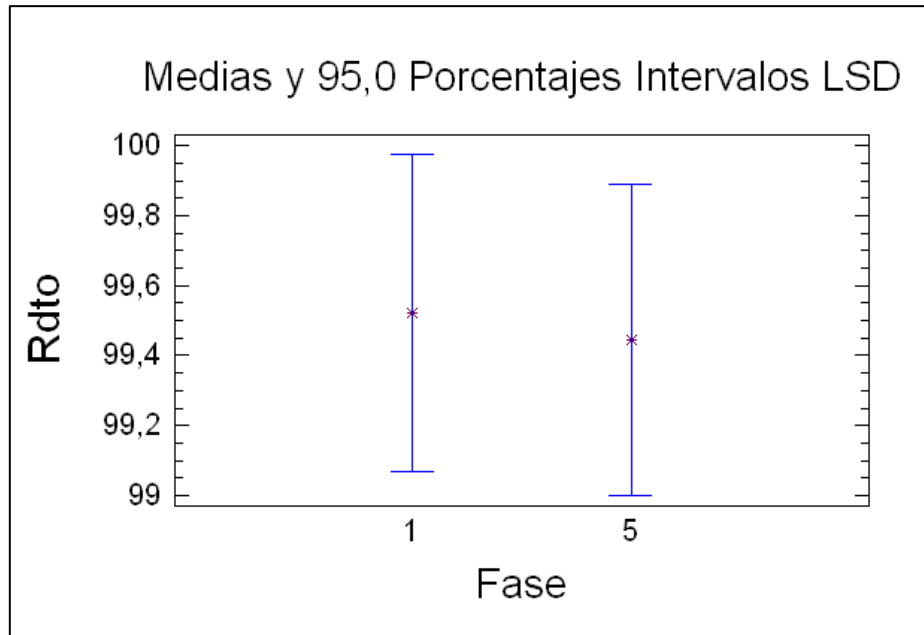


Figura 83: Gráfico de Medias del rendimiento de eliminación, comparativa Fases 1 y 5.

Se puede apreciar que ambas fases generan una concentración de salida y rendimiento de eliminación de H_2S similares. Aunque, es cierto que la Fase 1 obtiene un rendimiento de eliminación ligeramente mayor que la Fase 5. En este sentido y en base a los estudios realizados exclusivamente para las fases 1 (Torre básica, T3, a pH = 10,5-11) y 5 (Torres oxidativa y básica, T2+T3, a pH = 10,5-11), se pueden afirmar los extremos siguientes:

- Podemos prescindir de la torre T1, esto es, la fase ácida con H_2SO_4 , cuyo objeto es principalmente la eliminación de gases de nitrógeno.
- En cualquiera de las fases, la concentración de salida de los diferentes compuestos diferentes al H_2S , es menor al mínimo detectable por los métodos de laboratorio normalizados que se han utilizado para su análisis.
- Los resultados obtenidos para la utilización de la torre T3 (Fase 1, Torre básica, NaOH, a pH = 10,5-11) exclusivamente y las torres T2+T3 (Fase 5, Torres oxidativa y básica, NaClO + NaOH, a pH = 10,5-11) conjuntamente, no presentan diferencias estadísticamente

significativas, aunque resultan ligeramente mejores en el caso de uso exclusivo de la torre básica, T3.

- Luego, por esta razón, y por cuestiones economicistas derivadas, se recomienda el uso exclusivo de la Torre básica T3, NaOH, trabajando en un rango de pH de 10,5-11.

5.2.2. Estudio analítico de la eliminación de compuestos traza del biogás

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los seis muestreos realizados en este estudio. Cada muestreo consta de cuatro tablas en la cuales se recogen las concentraciones volumétricas medias de los compuestos traza del biogás.

Los compuestos analizados del biogás se muestran en la **Tabla 35**:

Tabla 35: Compuestos analizados del biogás.

Familia	Compuesto	Fórmula semidesarrollada
Compuestos organosulfurados	Ácido Sulfhídrico	H ₂ S
	Metilmercaptano	CH ₄ S
	Etilmercaptano	C ₂ H ₆ S
	Sulfuro de Carbono	CS ₂
	Fenilmercaptano	C ₆ H ₆ S
	Alilmercaptano	C ₃ H ₆ S
	Amilmercaptano	C ₆ H ₁₂ S
	Sulfuro de Carbonilo	COS
Hidrocarburos lineales	Heptano	C7
	Octano	C8
	Nonano	C9
	Decano	C10
	Undecano	C11
	Dodecano	C12
	Tridecano	C13
	Tetradecano	C14
	Pentadecano	C15
	Hexadecano	C16
	Heptadecano	C17

	Octadecano	C18
	Nonadecano	C19
	Eicosano	C20
	Heneicosano	C21
	Docosano	C22
	Tricosano	C23
	Tetracosano	C24
	Pentacosano	C25
	Camfeno	C ₁₀ H ₁₆
Hidrocarburos aromáticos	MtBE (éter metil-terbutílico)	C ₅ H ₁₂ O
	Benceno	C ₆ H ₆
	Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃
	Clorobenceno	C ₆ H ₅ Cl
	Etilbenceno	C ₈ H ₁₀
	p-xileno	C ₈ H ₁₀
	m-xileno	C ₈ H ₁₀
	p-diclorobenceno	C ₆ H ₄ Cl ₂
	m-diclorobenceno	C ₆ H ₄ Cl ₂
	o-diclorobenceno	C ₆ H ₄ Cl ₂
Siloxanos	Octametilciclotetrasiloxano	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄
	Decametilciclopentasiloxano	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅

En cada tabla aparecen los valores de concentración, volumétrica (v/v) para los tres primeros y en m/v (mg/m³) para los siloxanos, obtenidos en los cinco puntos de muestreo antes de la entrada del biogás en la planta de absorción de CO₂, AMEB (ver apartado 5.1. Resultados y discusión de la Fase ABICEC, **Figura 57**).

Para la mejor interpretación de las tablas se indican las definiciones de las abreviaturas:

- Unidades de concentración en partes por millón (ppm)
- Por debajo de los límites de detección fijados en la calibración de los distintos compuestos traza (below cal)
- No detectado (ND)

En todo el estudio, se realizaron un total de 6 muestreos diferentes, cada uno de ellos en fases de operación distintas, cuyos resultados se muestran a continuación (**Tabla 36 a Tabla 63**).

- **Primer muestreo**

Tabla 36: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del primer muestreo.

	1	2	3	4	5
H ₂ S	1.895	1.327	0,38	0,38	0,18
Metilmercaptano	0,74	0,54	ND	ND	ND
Etilmercaptano	2,39	2,41	0,42	1,56	0,06
CS ₂	0,72	1,23	0,43	0,32	ND
Fenilmercaptano	ND	ND	ND	ND	ND
Alilmercaptano	0,34	0,51	ND	0,39	ND
Amilmercaptano	1,04	0,75	0,33	0,15	0,02
COS	ND	ND	ND	ND	0,30

Tabla 37: Concentraciones volumétricas de hidrocarburos lineales (ppm) del primer muestreo.

	1	2	3	4	5
Heptano	<2	<2	<2	<2	<2
Octano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonano	<2	<2	<2	<2	<2
Decano	<2	<2	<2	<2	<2
Undecano	<2	<2	<2	<2	<2
Dodecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tridecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetradecano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Hexadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Heptadecano	<2	<2	<2	<2	<2

Octadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Eicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Heneicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Docosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tricosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetracosano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentacosano	<2	<2	<2	<2	<2
Camfeno	<2	<2	<2	<2	<2

Tabla 38: Concentraciones volumétricas de hidrocarburos aromáticos (ppm) del primer muestreo.

	1	2	3	4	5
MtBE	2	ND	<2	<2	ND
Benceno	<2	<2	<2	ND	<2
Tolueno	ND	<2	<2	<2	<2
Clorobenceno	ND	ND	ND	<2	<2
Etilbenceno	Below Cal	Below Cal	ND	Below Cal	Below Cal
p-xileno	<2	<2	<2	<2	ND
m-xileno	<2	<2	<2	<2	<2
p-diclorobenceno	<2	<2	<2	Below Cal	<2
m-diclorobenceno	<2	<2	<2	Below Cal	<2
o-diclorobenceno	Below Cal	Below Cal	ND	ND	Below Cal

Tabla 39: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m³) del primer muestreo.

	1	2	3	4	5
Octametilciclotetrasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal

Decametilciclopentasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
-----------------------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

- **Segundo muestreo**

Tabla 40: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del segundo muestreo.

	1	2	3	4	5
H ₂ S	1.660	1.595	4,66	1,89	1,97
Metilmercaptano	0,36	0,01	0,08	0,05	0
Etilmercaptano	1,50	0,04	0,07	0,09	0,22
CS ₂	0,41	0,19	ND	0,21	0,53
Fenilmercaptano	ND	0,04	ND	0,24	0,04
Alilmercaptano	ND	0,01	0,03	0,01	0,01
Amilmercaptano	1,00	0,05	0,02	0,05	0,05
COS	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla 41: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del segundo muestreo.

	1	2	3	4	5
Heptano	<2	<2	<2	<2	<2
Octano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonano	<2	<2	<2	<2	<2
Decano	<2	<2	<2	<2	<2
Undecano	<2	<2	<2	<2	<2
Dodecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tridecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetradecano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentadecano	<2	<2	<2	<2	<2

Hexadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Heptadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Octadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Eicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Heneicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Docosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tricosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetracosano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentacosano	<2	<2	<2	<2	<2
Camfeno	<2	<2	<2	<2	<2

Tabla 42: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del segundo muestreo.

	1	2	3	4	5
MtBE	5	ND	ND	<2	ND
Benceno	<2	<2	<2	ND	<2
Tolueno	<2	<2	<2	<2	<2
Clorobenceno	ND	<2	<2	<2	<2
Etilbenceno	ND	Below cal	Below cal	Below cal	Below cal
p-xileno	ND	<2	<2	<2	ND
m-xileno	<2	<2	<2	<2	<2
p-diclorobenceno	<2	<2	<2	ND	<2
m-diclorobenceno	<2	<2	<2	ND	<2
o-diclorobenceno	Below cal	ND	Below cal	Below cal	Below cal

Tabla 43: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m³) del segundo muestreo.

	1	2	3	4	5
Octametilciclotetrasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
Deacametilciclopentasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal

- **Tercer muestreo**

Tabla 44: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del tercer muestreo.

	1	2	3	4	5
H ₂ S	2.667	2.651	1,03	ND	ND
Metilmercaptano	ND	0,01	ND	ND	ND
Etilmercaptano	0,02	0,04	0,83	0,02	ND
CS ₂	0,16	0,21	0,40	ND	ND
Fenilmercaptano	0,03	0,04	0,33	ND	ND
Alilmercaptano	ND	0,01	0,30	0,09	ND
Amilmercaptano	0,05	0,05	1,02	0,08	ND
COS	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla 45: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del tercer muestreo.

	1	2	3	4	5
Heptano	<2	<2	<2	<2	<2
Octano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonano	<2	<2	<2	<2	<2
Decano	<2	<2	<2	<2	<2
Undecano	<2	<2	<2	<2	<2
Dodecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tridecano	<2	<2	<2	<2	<2

Tetradecano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Hexadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Heptadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Octadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Eicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Heneicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Docosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tricosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetracosano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentacosano	<2	<2	<2	<2	<2
Camfeno	11,03 ppm	<2	<2	<2	<2

Tabla 46: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del tercer muestreo.

	1	2	3	4	5
MtBE	<2	<2	<2	<2	<2
Benceno	<2	<2	<2	<2	<2
Tolueno	<2	ND	ND	ND	<2
Clorobenceno	<2	<2	ND	ND	ND
Etilbenceno	Below Cal	Below Cal	ND	Below Cal	Below Cal
p-xileno	ND	<2	<2	<2	ND
m-xileno	<2ppm	<2	<2	<2	<2
p-diclorobenceno	ND	<2	<2	Below Cal	ND
m-diclorobenceno	ND	<2	<2	Below Cal	ND

o-diclorobenceno	Below Cal	Below Cal	ND	ND	Below Cal
------------------	-----------	-----------	----	----	-----------

Tabla 47: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m³) del tercer muestreo.

	1	2	3	4	5
Octametilciclotetrasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
Deacmetiliclopentasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal

- **Cuarto muestreo**

Tabla 48: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del cuarto muestreo.

	1	2	3	4	5
H ₂ S	1.833	1.814	0,08	ND	ND
Metilmercaptano	ND	ND	ND	ND	ND
Etilmercaptano	0,01	ND	ND	ND	ND
CS ₂	ND	ND	ND	ND	ND
Fenilmercaptano	0,23	ND	ND	ND	ND
Alilmercaptano	0,07	ND	ND	ND	ND
Amilmercaptano	0,05	0,02	ND	ND	ND
COS	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla 49: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del cuarto muestreo.

	1	2	3	4	5
Heptano	<2	<2	<2	<2	<2
Octano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonano	<2	<2	<2	<2	<2
Decano	<2	<2	<2	<2	<2

Undecano	<2	<2	<2	<2	<2
Dodecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tridecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetradecano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Hexadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Heptadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Octadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Eicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Heneicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Docosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tricosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetracosano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentacosano	<2	<2	<2	<2	<2

Tabla 50: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del cuarto muestreo.

	1	2	3	4	5
MtBE	3	<2	<2	ND	<
Benceno	<2	<2	<2	<2	ND
Tolueno	ND	<2	<2	<2	<2
Clorobenceno	ND	<2	<2	ND	ND
Etilbenceno	ND	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
p-xileno	<2	<2	<2	<2	<2
m-xileno	<2	<2	<2	<2	<2

p-diclorobenceno	<2	ND	<2	ND	ND
m-diclorobenceno	<2	ND	<2	ND	ND
o-diclorobenceno	Below Cal	Below Cal	Below Cal	ND	Below Cal

Tabla 51: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m³) del cuarto muestreo.

	1	2	3	4	5
Octametildiclotetrasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
Decametildiclopentasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal

- **Quinto muestreo**

Tabla 52: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del quinto muestreo.

	1	2	3	4	5
H ₂ S	1.597	1.521	3,2	3	ND
Metilmercaptano	1,52	0,98	ND	0,16	ND
Etilmercaptano	1,35	0,95	ND	0,01	ND
CS ₂	0,47	0,45	0,70	ND	ND
Fenilmercaptano	0,48	0,34	ND	ND	ND
Alilmercaptano	0,81	0,36	ND	ND	ND
Amilmercaptano	2,79	1,37	ND	ND	ND
COS	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla 53: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del quinto muestreo.

	1	2	3	4	5
Heptano	<2	<2	<2	<2	<2
Octano	<2	<2	<2	<2	<2

Nonano	<2	<2	<2	<2	<2
Decano	<2	<2	<2	<2	<2
Undecano	<2	<2	<2	<2	<2
Dodecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tridecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetradecano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Hexadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Heptadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Octadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Eicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Heneicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Docosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tricosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetracosano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentacosano	<2	<2	<2	<2	<2

Tabla 54: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del quinto muestreo.

	1	2	3	4	5
MtBE	ND	<2	ND	<2	ND
Benceno	<2	<2	<2	ND	<2
Tolueno	ND	ND	ND	ND	<2
Clorobenceno	ND	<2	<2	ND	<2
Etilbenceno	ND	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
p-xileno	<2	<2	<2	<2	ND

m-xileno	ND	<2	<2	ND	<2
p-diclorobenceno	<2	<2	Below Cal	ND	ND
m-diclorobenceno	<2	<2	Below Cal	ND	ND
o-diclorobenceno	Below Cal	Below Cal	Below Cal	ND	Below Cal

Tabla 55: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m³) del quinto muestreo.

	1	2	3	4	5
Octametilciclotetrasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
Decametilciclopentasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal

- Sexto muestreo**

Tabla 56: Concentraciones volumétricas de los compuestos organosulfurados (ppm) del sexto muestreo.

	1	2	3	4	5
H ₂ S	2.123	2.123	1,47	2,94	ND
Metilmercaptano	1,18	1,40	0,21	0,60	ND
Etilmercaptano	0,80	0,78	1,29	0,04	ND
CS ₂	0,28	0,57	0,58	ND	ND
Fenilmercaptano	0,34	0,33	ND	ND	ND
Alilmercaptano	0,36	0,30	ND	0,06	ND
Amilmercaptano	2,35	1,16	0,48	0,02	ND
COS	ND	ND	ND	ND	ND

Tabla 57: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos lineales (ppm) del sexto muestreo.

	1	2	3	4	5
Heptano	<2	<2	<2	<2	<2

Octano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonano	<2	<2	<2	<2	<2
Decano	<2	<2	<2	<2	<2
Undecano	<2	<2	<2	<2	<2
Dodecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tridecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetradecano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Hexadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Heptadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Octadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Eicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Heneicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Docosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tricosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetracosano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentacosano	<2	<2	<2	<2	<2

Tabla 58: Concentraciones volumétricas de los hidrocarburos aromáticos (ppm) del sexto muestreo.

	1	2	3	4	5
MtBE	ND	<2	<2	<2	<2
Benceno	<2	<2	<2	<2	ND
Tolueno	<2	ND	<2	ND	<2
Clorobenceno	ND	<2	ND	ND	<2
Etilbenceno	Below Cal	ND	ND	ND	ND

p-xileno	<2	<2	<2	ND	ND
m-xileno	<2	ND	ND	ND	<2
p-diclorobenceno	ND	<2	<2	Below Cal	ND
m-diclorobenceno	ND	<2	<2	Below Cal	ND
o-diclorobenceno	ND	Below Cal	ND	ND	ND

Tabla 59: Concentraciones volumétricas de los siloxanos (mg/m³) del sexto muestreo.

	1	2	3	4	5
Octametilciclotetrasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
Deacmetiliclopentasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal

- **Promedio de los muestreos**

Tabla 60: Concentraciones volumétricas medias de los compuestos organosulfurados (ppm).

	VALORES MEDIOS				
	1	2	3	4	5
H ₂ S	1.963	1.838,5	0,38	0,38	0,18
Metilmercaptano	0,63	0,49	0,05	0,14	0,00
Etilmercaptano	1,01	0,70	0,44	0,29	0,05
CS ₂	0,34	0,44	0,35	0,09	0,09
Fenilmercaptano	0,18	0,13	0,06	0,04	0,01
Alilmercaptano	0,26	0,20	0,06	0,10	0,00
Amilmercaptano	1,21	0,57	0,31	0,06	0,01
COS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05

Tabla 61: Concentraciones volumétricas medias de los hidrocarburos lineales (ppm).

VALORES MEDIOS

	1	2	3	4	5
Heptano	<2	<2	<2	<2	<2
Octano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonano	<2	<2	<2	<2	<2
Decano	<2	<2	<2	<2	<2
Undecano	<2	<2	<2	<2	<2
Dodecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tridecano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetradecano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Hexadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Heptadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Octadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Nonadecano	<2	<2	<2	<2	<2
Eicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Heneicosano	<2	<2	<2	<2	<2
Docosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tricosano	<2	<2	<2	<2	<2
Tetracosano	<2	<2	<2	<2	<2
Pentacosano	<2	<2	<2	<2	<2
Camfeno	<2	<2	<2	<2	<2

Tabla 62: Concentraciones volumétricas medias de los hidrocarburos aromáticos (ppm).

	VALORES MEDIOS				
	1	2	3	4	5
MtBE	2	<2	<2	<2	<2

Benceno	<2	<2	<2	<2	<2
Tolueno	<2	<2	<2	<2	<2
Clorobenceno	<2	<2	<2	<2	<2
Etilbenceno	<2	<2	<2	<2	<2
p-xileno	<2	<2	<2	<2	<2
m-xileno	<2	<2	<2	<2	<2
p-diclorobenceno	<2	<2	<2	<2	<2
m-diclorobenceno	<2	<2	<2	<2	<2
o-diclorobenceno	<2	<2	<2	<2	<2

Tabla 63: Concentraciones volumétricas medias de los siloxanos (mg/m³).

	1	2	3	4	5
Octametildiclotetrasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal
Decametildiclopentasiloxano	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal	Below Cal

En las tablas donde se muestran las concentraciones volumétricas de compuestos organosulfurados se observa que en el punto 1 (entrada a la planta piloto, biogás bruto) el compuesto que aparece en mayor concentración es el ácido sulfhídrico, siendo despreciables la presencia de los demás compuestos organosulfurosos frente a éste. También se manifiesta en el paso del punto 2 al punto 3 una gran bajada de concentración en la composición de ácido sulfhídrico; esto se debe a que el biogás ha atravesado la torre básica donde se ha eliminado casi por completo el H₂S. Asimismo, esta concentración sigue disminuyendo en el punto 5 gracias a que la corriente llegada a este punto ha atravesado las torres de carbón activo.

En las tablas resultantes de los análisis para los hidrocarburos lineales y aromáticos, todos los muestreos señalan que las concentraciones de estos están por debajo del límite de detección calibrado en los equipos analíticos. El límite de detección de los hidrocarburos lineales es 5ppm para C7 (heptano) hasta C10 (decano) y 10ppm para C11 (undecano) hasta C25 (pentacosano). Y el límite de detección de los hidrocarburos aromáticos es 2ppm.

Al igual ocurre con los siloxanos, los resultados obtenidos se encuentran en concentraciones por debajo del límite mínimo de concentración calibrado en el equipo ($<0,1$ ppm).

5.3 Resultados y discusión de la fase AMEB

5.3.1. Reactivos considerados. Fases de trabajo

La realización del resto de los experimentos se centró en la fase AMEB de la planta. Estas experiencias se han fundamentado en la selección de la amina que mayor rendimiento de separación de CH_4 y CO_2 proporcionaba y en la optimización del proceso de absorción-desorción con funcionamiento en continuo.

Por tanto, los ensayos realizados en la fase AMEB fueron los siguientes:

1. Estudio de la eficacia del número de torres de relleno a usar en la torre de absorción y del caudal óptimo de amina introducido en la torre.
2. Estudio de las temperaturas óptimas en la torre de desorción.

Como se describirá más adelante, en el segundo de los estudios planteados en la fase AMEB, se han mantenido todas las variables constantes (temperatura media ambiente, presión, pH, caudales de recirculación de amina) y se ha ido variando la variable crítica de interés (temperatura del calderín precalentador de amina desorción, Tical) que se quería estudiar para un mejor rendimiento del proceso.

La temperatura necesaria para la desorción del CO_2 es uno de los parámetros de operación que más influye en el rendimiento final del proceso de absorción química mediante aminas, así como en los costes finales ligados a la producción de BIOEDAR; en este sentido, se realizó una serie de ensayos para centrar la investigación en la determinación de la temperatura de desorción para optimizar tanto las composiciones de aminas estudiadas como los consumos energéticos.

Para cada una de las disoluciones de amina se ha realizado un seguimiento del proceso en un rango de temperatura, de forma que, en todos los casos la temperatura de desorción mínima con la que se ha iniciado el proceso ha sido 90°C y el máximo se ha establecido en función de

las limitaciones de operación de la instalación o las condiciones óptimas de trabajo para el reactivo valorado. Se ha efectuado un registro de datos cada hora para cada temperatura de operación por un espacio de tiempo que ha obedecido a la variabilidad de los datos observados y, en cualquier caso, no inferior a dos días.

La torre de absorción está constituida por tres columnas de relleno situadas encima de un depósito de almacenamiento (TA3201), en el que se recoge la amina que atraviesa las columnas. Existe la posibilidad de trabajar con 1, 2 ó 3 columnas en el tratamiento del biogás. En función de experiencias previas en la planta piloto y para los ensayos de selección de la amina, se ha fijado el caudal mínimo de amina que se recircula en total. Este caudal fue 300 L/h y por tanto el caudal máximo que se puede fijar por columna en el caso de trabajar con las tres, es 100 L/h.

En la **Figura 84** se pueden observar los rotámetros de medición de amina de entrada al proceso de absorción de CO₂.



Figura 84: Medición del caudal de amina de entrada al proceso de absorción y la suministrada a cada torre.

Como se ha indicado, se ha mantenido en todos los casos estudiados un caudal total de 300 L/h de amina. Esto significa que, si trabajamos con dos columnas de absorción, cada una de ellas tratará la mitad del caudal (150 L/h) y si trabajamos con las tres columnas de absorción, cada una de ellas trabajará con 100 L/h para que al final se pueda conseguir tratar los 300 L/h totales.

A continuación, se recogen los resultados de los ensayos en términos de composiciones de entrada y de salida y rendimientos del proceso obtenidas para cada una de las temperaturas fijadas en el proceso de desorción. De los resultados obtenidos de la monitorización de la línea de recuperación de CO₂, se concluye que la cantidad de metano que se pierde en el proceso es despreciable y así se ha asumido para la realización de los cálculos.

- **Monoetanolamina (MEA) al 20%**

Para comenzar con la experimentación se fija como premisa de trabajo el uso de la columna 1 de la torre de absorción con un caudal de reactivo de 300 L/h. Los resultados obtenidos no son concluyentes, por lo que se decide aumentar el tiempo de contacto al doble entre la mezcla de reactivo y la corriente de biogás, añadiendo una segunda columna de absorción con un volumen idéntico a la primera.

Así, los parámetros de operación fijados en el desarrollo de los ensayos realizados con monoetanolamina (MEA) al 20% han sido los siguientes (**Tabla 64**):

Tabla 64: Parámetros de operación fijados en los ensayos desarrollados con MEA al 20%.

Temperatura de consigna	Caudal de amina en la torre de absorción (L/h)			Caudal de amina en la torre de desorción
(°C) ⁸	Columna 1	Columna 2	Columna 3	(L/h)
90	150	150	-	300
92	150	150	-	300
95	150	150	-	300

⁸ Valor de T^a que se ha fijado como consigna en el precalentador de la etapa de desorción (RC3323). Se ha descartado operar a temperaturas superiores a 100 °C debido a las pérdidas significativas de reactivo observadas, por la cabeza de la torre de desorción.

96	150	150	-	300
97	150	150	-	300
98	150	150	-	300
100	150	150	-	300

En estas condiciones de experimentación, los resultados obtenidos en términos de valores medios de composición de CH₄ y de CO₂ en cada una de las corrientes, los consumos energéticos y rendimientos del proceso, han sido los siguientes (**Tabla 65 y Tabla 66**):

Tabla 65: Caudales y composiciones de cada una de las corrientes en los ensayos realizados con MEA al 20%.

AMINA	Tª	ENTRADA BIOGÁS					SALIDA BIOGÁS				
		Caudal	CO ₂		CH ₄		Caudal	CO ₂		CH ₄	
	°C	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h
MEA 20%	90	9,3	31,60	2,94	68,34	6,36	6,42	9,32	0,60	88,53	5,68
	92	9,5	32,13	3,05	67,64	6,43	6,18	8,44	0,52	89,99	5,56
	95	9,4	32,47	3,05	67,39	6,33	6,50	6,61	0,43	91,82	5,97
	96	9,4	31,70	2,98	67,68	6,36	6,64	5,64	0,37	92,95	6,17
	97	9,6	31,17	2,99	68,49	6,57	6,43	5,00	0,32	94,13	6,05
	98	9,6	33,53	3,32	66,01	6,54	6,57	3,48	0,23	96,06	6,31
	100	9,8	37,01	3,63	62,59	6,13	6,35	3,46	0,22	95,90	6,09

Tabla 66: Consumo energético y rendimientos del proceso de absorción química de CO₂ con MEA al 20%.

AMINA	Tª	CONSUMOS ENERGÉTICOS	RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE ABSORCIÓN DE CO ₂	
	°C		moles CO ₂ /h	% CO ₂
MEA 20%	90	0,51	78,63	79,64

	92	0,55	84,54	82,90
	95	0,58	86,92	85,92
	96	0,67	86,09	87,42
	97	0,87	88,03	89,26
	98	1,43	101,60	93,11
	100	2,09	111,39	93,94

A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 65**, podemos afirmar que, a medida que se incrementa la temperatura de trabajo en el calderín precalentador, mejoran los resultados de concentración de CH_4 en la corriente de BIOEDAR resultante, pasando de un 88,53% de CH_4 (5,68 Nm^3) a 90 °C hasta alcanzar su máximo para $T=98\text{ °C}$ (96,06% de CH_4 , 6,31 Nm^3).

En cuanto a los rendimientos del proceso de absorción de CO_2 se evidencia que aumentan significativamente a medida que se incrementa la temperatura en el calderín precalentador como muestra la **Figura 85**, siendo superiores al 90% a partir de 98 °C.

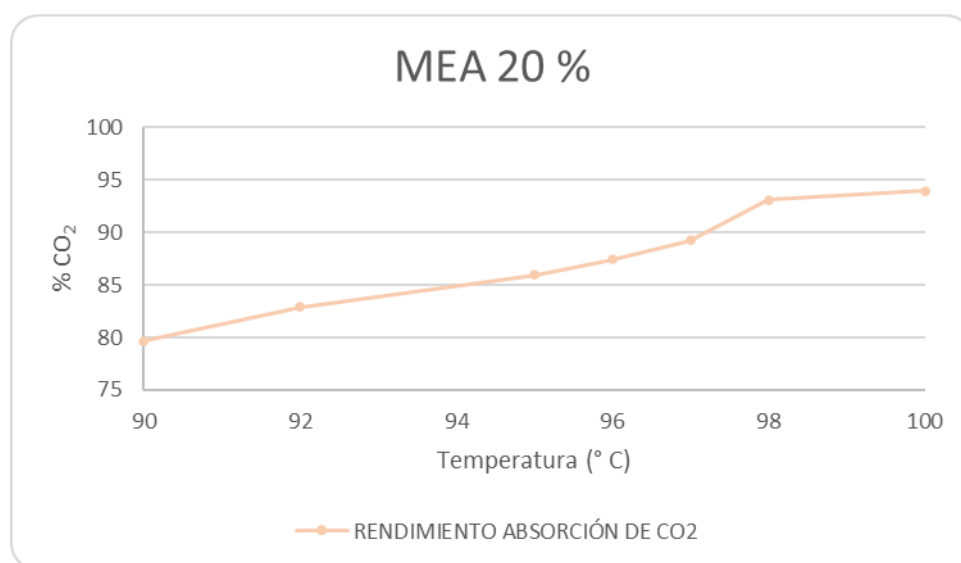


Figura 85: Evolución de los rendimientos vs temperatura en el proceso de absorción química de CO_2 con MEA al 20%.

- **Monoetanolamina (MEA) al 40%**

Los parámetros de operación fijados para el desarrollo de los ensayos realizados con monoetanolamina (MEA) al 40% han sido los siguientes (**Tabla 67**):

Tabla 67: Parámetros de operación fijados en los ensayos desarrollados con MEA al 40%.

Temperatura de consigna	Caudal de amina en la torre de absorción (L/h)			Caudal de amina en la torre de desorción
(°C) ⁹	Columna 1	Columna 2	Columna 3	(L/h)
90	150	150	-	300
92	150	150	-	300
95	150	150	-	300
96	150	150	-	300
97	150	150	-	300
98	150	150	-	300
100	150	150	-	300

En estas condiciones de experimentación, los resultados obtenidos en términos de valores medios de composición de CH₄ y de CO₂ en cada una de las corrientes y los rendimientos del proceso han sido los siguientes (**Tabla 68 y Tabla 69**):

Tabla 68: Caudales y composiciones de cada una de las corrientes en los ensayos realizados con MEA al 40%.

AMINA	T ^a	ENTRADA BIOGÁS					SALIDA BIOGÁS				
		Caudal	CO ₂		CH ₄		Caudal	CO ₂		CH ₄	
	°C	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h

⁹ Valor de T^a que se ha fijado como consigna en el precalentador de la etapa de desorción (RC3323). Se ha descartado operar a temperaturas superiores a 100 °C debido a las pérdidas significativas de reactivo observadas por la cabeza de la columna de desorción.

MEA 40%	90	9,3	30,22	2,80	69,73	6,47	6,51	9,69	0,63	88,72	5,78
	92	9,3	29,08	2,71	70,42	6,57	6,48	9,29	0,60	89,14	5,78
	95	10,0	28,79	2,86	70,91	7,06	6,67	8,97	0,60	89,96	6,00
	96	9,4	29,69	2,78	68,38	6,39	6,42	6,48	0,42	92,29	5,93
	97	9,5	29,10	2,78	70,54	6,73	6,59	3,85	0,25	95,78	6,31
	98	10,4	33,00	3,43	67,61	7,03	7,12	3,58	0,26	95,79	6,82
	100	10,3	33,78	3,48	67,03	6,90	7,15	3,44	0,25	96,05	6,87

Tabla 69: Consumo energético y rendimientos del proceso de absorción química de CO₂ con MEA al 40%.

AMINA	Tª	CONSUMOS ENERGÉTICOS	RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE ABSORCIÓN DE CO ₂	
	°C	KWh/Nm ³	moles CO ₂ /h	% CO ₂
MEA 40%	90	0,59	73,03	75,51
	92	0,63	70,55	77,81
	95	0,74	75,11	79,12
	96	0,82	77,97	85,00
	97	1,20	83,12	90,85
	98	1,65	104,43	92,57
	100	2,40	105,73	92,94

A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 68**, se puede afirmar que, a medida que se incrementa la temperatura de trabajo en el calderín precalentador, mejoran los resultados en lo que respecta a la concentración de CH₄ en la corriente de BIOEDAR resultante, pasando de un 88,72% de CH₄ (5,78 Nm³) obtenido para T= 90 °C hasta alcanzar su máximo a T= 100 °C (96,05% de CH₄, 6,87 Nm³).

En lo que respecta al rendimiento del proceso de absorción química de CO₂ con MEA al 40% aumenta significativamente a medida que se incrementa la temperatura (**Figura 86**) y en unas magnitudes similares a los resultados obtenidos en los ensayos con MEA al 20%, es decir, superior al 90% a partir de 97 °C.

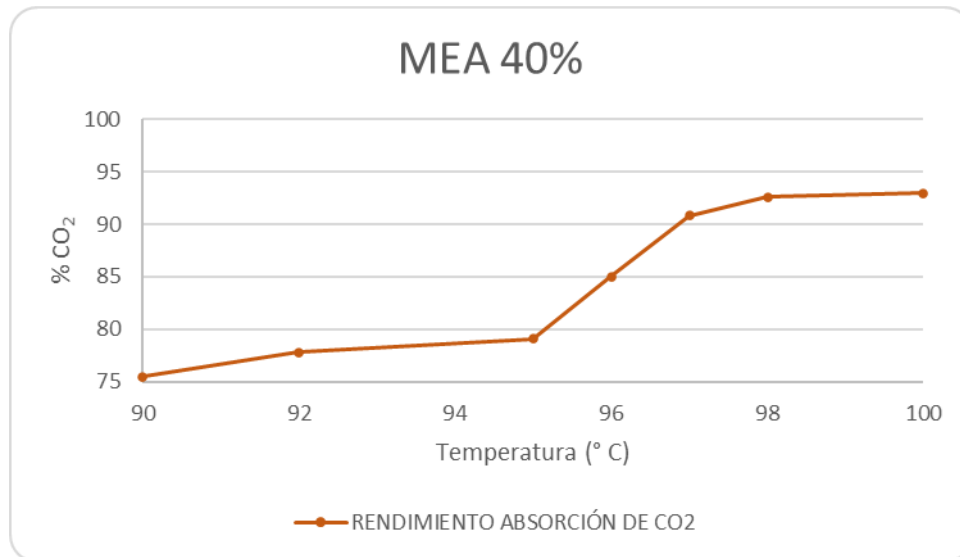


Figura 86: Evolución de los rendimientos vs temperatura en el proceso de absorción química de CO₂ con MEA al 40%.

- **Metildietanolamina (MDEA) al 20%**

Para la experimentación con MDEA se han probado condiciones de tiempo de retención entre reactivo y biogás similares a las condiciones establecidas con MEA. Al no tener resultados concluyentes, se amplía el tiempo de retención hasta la capacidad máxima de la planta que significa trabajar con las tres columnas existentes en la torre de absorción.

Los parámetros de operación fijados para el desarrollo de los ensayos realizados con metildietanolamina (MDEA) al 20% han sido los siguientes (**Tabla 70**):

Tabla 70: Parámetros de operación fijados en los ensayos desarrollados con MDEA al 20%.

Temperatura de consigna ¹⁰	Caudal de amina en la torre de absorción (L/h)			Caudal de amina en la torre de desorción
(°C)	Columna 1	Columna 2	Columna 3	(L/h)
90	100	100	100	300
92	100	100	100	300
95	100	100	100	300
96	100	100	100	300
97	100	100	100	300
98	100	100	100	300
100	100	100	100	300

Los resultados obtenidos en términos de valores medios de composición de CH₄ y de CO₂ en cada una de las corrientes y los rendimientos del proceso, han sido los siguientes (**Tabla 71 y Tabla 72**):

Tabla 71: Caudales y composiciones de cada una de las corrientes en los ensayos realizados con MDEA al 20%.

AMINA	Tª	ENTRADA BIOGÁS					SALIDA BIOGÁS				
		Caudal	CO ₂		CH ₄		Caudal	CO ₂		CH ₄	
	°C	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h
MDEA 20%	90	10,0	30,79	3,08	69,08	6,91	7,37	19,18	1,41	76,34	5,62
	92	9,5	35,17	3,34	64,76	6,15	7,13	21,78	1,55	73,20	5,22
	95	8,1	33,33	2,71	66,56	5,42	5,57	22,63	1,26	74,61	4,16

¹⁰ Valor de Tª que se ha fijado como consigna en el precalentador de la etapa de desorción (RC3323). Se ha descartado operar a temperaturas superiores a 100 °C porque no se observaba que el aumento de Tª implicase mejoras en las composiciones de BIOEDAR.

	96	8,7	33,72	2,92	65,63	5,69	6,44	23,40	1,51	73,82	4,76
	97	10,3	34,83	3,58	65,08	6,69	7,89	22,68	1,79	74,31	5,86
	98	9,4	32,79	3,09	66,71	6,29	7,07	22,75	1,61	74,32	5,26
	100	12,0	32,87	3,94	66,60	7,99	6,75	24,64	1,66	72,76	4,91
	102	9,5	32,68	3,10	66,78	6,34	7,00	21,85	1,53	70,90	4,96

Tabla 72: Consumo energético y rendimientos del proceso de absorción química de CO₂ con MDEA al 20%.

AMINA	Tª	CONSUMOS ENERGÉTICOS	RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE ABSORCIÓN DE CO ₂	
	°C	KWh/Nm ³	moles CO ₂ /h	% CO ₂
MDEA 20%	90	0,39	55,95	54,09
	92	0,42	59,80	53,56
	95	0,79	48,15	53,54
	96	1,24	46,75	48,40
	97	1,73	59,14	50,08
	98	2,20	48,75	47,97
	100	2,70	74,57	57,83
	102	3,20	51,20	50,72

A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 71** podemos afirmar que el porcentaje de CH₄ se distribuye entre 70,90% a 102 °C y 76,34% a 90 °C, sin que se observe una tendencia clara en su evolución al incrementar la temperatura.

En cuanto a los rendimientos del proceso de absorción química de CO₂ con MDEA al 20%, no se aprecia ninguna relación con la variación de la temperatura (**Figura 87**).

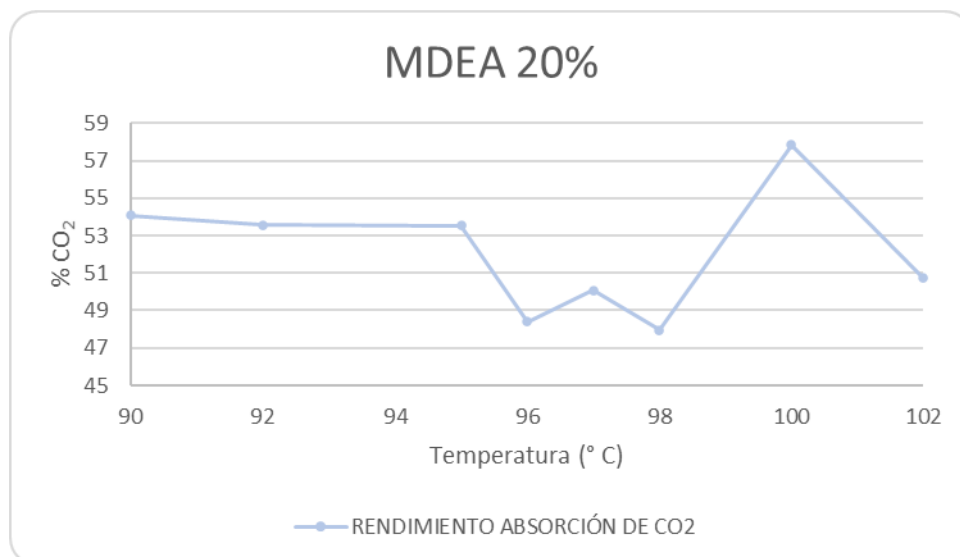


Figura 87: Evolución de los rendimientos con la temperatura en el proceso de absorción química de CO₂ con MDEA al 20%.

- **Metildietanolamina (MDEA) al 40%**

Los parámetros de operación fijados para el desarrollo de los ensayos realizados con Metildietanolamina (MDEA) al 40% han sido los siguientes (**Tabla 73**):

Tabla 73: Parámetros de operación fijados en los ensayos desarrollados con MDEA al 40%.

Temperatura de consigna ¹¹	Caudal de amina en la torre de absorción (L/h)			Caudal de amina en la torre de desorción
(°C)	Columna 1	Columna 2	Columna 3	(L/h)
90	100	100	100	300
92	100	100	100	300
96	100	100	100	300
98	100	100	100	300

¹¹ Valor de Tª que se ha fijado como consigna en el precalentador de la etapa de desorción (RC3323). Se ha descartado operar a temperaturas superiores a 107 °C porque no se observaba que el aumento de Tª implicase mejoras en las composiciones de BIOEDAR.

100	100	100	100	300
105	100	100	100	300
107	100	100	100	300

En estas condiciones de experimentación, los resultados obtenidos en términos de valores medios de composición de CH₄ y de CO₂ en cada una de las corrientes, han sido los mostrados a continuación (**Tabla 74 y Tabla 75**):

Tabla 74: Caudales y composiciones de cada una de las corrientes en los ensayos realizados con MDEA al 40%.

AMINA	Tª	ENTRADA BIOGÁS					SALIDA BIOGÁS				
		Caudal	CO ₂		CH ₄		Caudal	CO ₂		CH ₄	
	°C	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h	%	Nm ³ /h
MDEA 40%	90	11,6	35,77	4,13	64,09	7,41	9,33	25,81	2,41	67,35	6,29
	92	8,8	35,80	3,15	63,86	5,62	5,60	25,59	1,43	66,77	3,74
	96	9,4	29,69	2,78	68,38	6,39	6,42	18,15	1,16	73,98	4,75
	98	9,5	29,10	2,78	70,54	6,73	6,59	19,04	1,25	73,23	4,83
	100	10,0	32,79	3,28	66,57	6,66	7,50	24,19	1,81	67,03	5,03
	105	10,0	38,47	3,83	60,01	5,98	7,90	23,25	1,84	69,26	5,47
	107	14,0	37,92	5,31	60,39	8,45	10,00	25,13	2,51	66,21	6,62

Tabla 75: Consumos energéticos y rendimientos del proceso de absorción química de CO₂ con MDEA al 40%.

AMINA	Tª	CONSUMOS ENERGÉTICOS	RENDIMIENTOS DEL PROCESO DE ABSORCIÓN DE CO ₂	
	°C		moles CO ₂ /h	% CO ₂
MDEA 40%	90	0,59	57,95	41,73
	92	0,64	57,37	54,51

	96	0,84	53,23	58,03
	98	1,67	50,00	54,80
	100	2,45	47,88	44,67
	105	2,67	64,33	52,05
	107	2,72	89,70	52,66

A la vista de los resultados recogidos en la **Tabla 74**, se puede afirmar que, el porcentaje de CH_4 presente en la corriente de BIOEDAR obtenida se distribuye entre 66,21% a 107 °C y 73,98% a 96 °C y, tal y como ocurría con la MDEA al 20%, no se observa una tendencia clara en la evolución de los rendimientos del proceso de absorción química de CO_2 con MDEA al 40% al incrementar la temperatura (**Figura 88**).

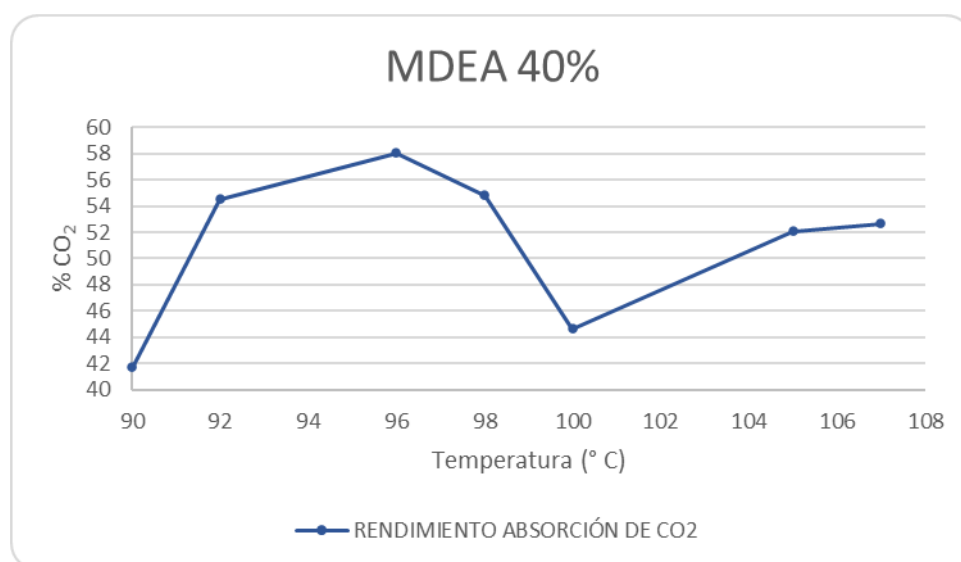


Figura 88: Evolución de los rendimientos vs temperatura en el proceso de absorción química de CO_2 con MDEA al 40%.

5.3.2. Optimización de las condiciones de operación

A continuación, se presenta una gráfica de comparación (**Figura 89**) entre los rendimientos del proceso de absorción química de CO_2 para las cuatro opciones consideradas, es decir, las dos

aminas seleccionadas (MEA y MDEA) y las dos riquezas trabajadas (20 y 40%) con el objeto de poder valorar cuál sería la alternativa de trabajo que ofrece los mejores resultados:

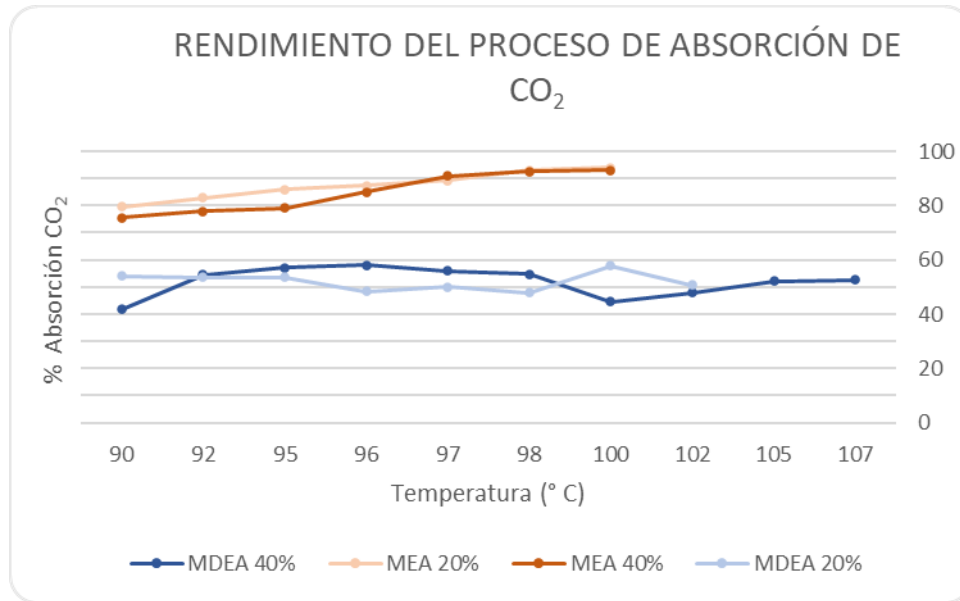


Figura 89: Evolución del rendimiento del proceso de absorción de CO₂ con la temperatura para todas las opciones valoradas.

Se observa en la **Figura 89** que, para cualquiera de las temperaturas de trabajo, el rendimiento del proceso sería claramente mejor para las disoluciones de MEA. Entre 95-96 °C, los resultados obtenidos al desarrollar los ensayos con una disolución de MEA al 20% serían más favorables, sin embargo, al incrementar la Tª, la eficiencia del proceso sería similar para cualquiera de las dos concentraciones de MEA valoradas.

Los resultados relativos a las disoluciones de MDEA indican que, mediante un aumento de temperatura, no se conseguiría aumentar los rendimientos del proceso de absorción de CO₂ para obtener resultados próximos a los obtenidos con la MEA, no observándose una tendencia clara en la evolución de dichos rendimientos.

Como se ha observado anteriormente, los mejores resultados de MDEA al 20% consiguen una corriente de metano del 76,34%, a 90 °C (**Tabla 71**) y con MDEA al 40% se consigue una corriente del 73,98% de metano a 96 °C fijada en el proceso de desorción (**Tabla 74**), ambas insuficientes

para los resultados que esperamos encontrar en este proceso de separación de las corrientes de CH₄ y CO₂.

A la vista de los resultados, se puede afirmar que, en las condiciones de operación en las que se han realizado los ensayos de optimización del proceso de absorción de CO₂ con MEA y con MDEA en disolución al 20 y al 40% en concentración, la amina que nos ofrece los mejores resultados es la MEA.

Las especificaciones de calidad del biogás utilizado como combustible en automoción son muy variables (recomendaciones de los fabricantes de los vehículos, legislativas, ...). Sería técnicamente posible hacer funcionar un vehículo con biogás al que no se le hubiera eliminado el CO₂, pero existen varias razones para intentar disminuir su contenido en el BIOEDAR. La capacidad calorífica del biogás es determinada principalmente por el contenido de metano en el gas, por tanto, al reducir el contenido en CO₂ aumenta la capacidad calorífica de la corriente resultante, lo cual implica un aumento en las distancias recorridas para un depósito de almacenamiento de combustible determinado; también implica homogeneidad en la calidad del biogás generado en todas las plantas de tratamiento, aumentando así las posibilidades de utilización. En términos generales, para un buen rendimiento del combustible, es recomendable que la concentración de metano en el BIOEDAR sea superior al 95%.

Para conseguir una corriente de BIOEDAR de estas características en la instalación experimental de la EDAR Murcia Este, se debe operar con disoluciones de MEA a temperaturas superiores a 97 °C, como temperatura de consigna en el precalentador de la etapa de desorción, ya que se ha obtenido con MEA al 20% (**Tabla 65**) una riqueza de metano del 96,06% trabajando a 98 °C y con MEA al 40% (**Tabla 68**) una riqueza superior al 95% a partir de 97 °C.

Puesto que las diferencias entre los rendimientos del proceso de absorción de CO₂ obtenidos con MEA al 20% y MEA al 40% (**Tabla 76**) no son significativas, se ha valorado los costes energéticos asociados a la operación con cada una de ellas en el intervalo de temperaturas de los ensayos, para decidir cuál sería la mejor alternativa de operación en planta.

Tabla 76: Consumos energéticos asociados a los ensayos con MEA al 20 y al 40%.

Tª	MEA 20%		MEA 40%	
	CAUDAL TRATADO	CONSUMOS ENERGÉTICOS	CAUDAL TRATADO	CONSUMOS ENERGÉTICOS
°C	Nm³/h	KWh/Nm³	Nm³/h	KWh/Nm³
90	9,3	0,51	9,3	0,59
92	9,5	0,55	9,3	0,63
95	9,4	0,58	10,0	0,74
96	9,4	0,67	9,4	0,82
97	9,6	0,87	9,5	1,20
98	9,9	1,43	10,4	1,65
100	9,8	2,09	10,3	2,40

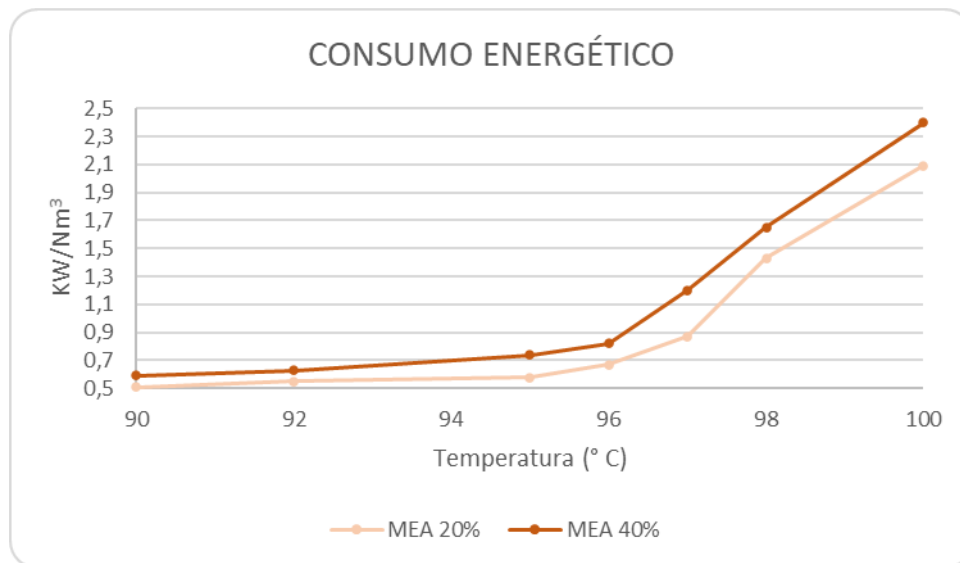


Figura 90: Evolución del consumo energético con la temperatura para las disoluciones de MEA al 20 y al 40%.

En la **Figura 90** se observa que, para la MEA al 40% en todo el rango de temperaturas, el consumo energético es superior, situándose entre un 15 - 37% por encima de la MEA al 20%. Por tanto, la disolución que ofrece la mejor relación coste efectividad es la MEA al 20%.

Una vez seleccionado el absorbente y su concentración, se ha fijado la temperatura óptima de operación valorando los consumos energéticos y los rendimientos asociados al proceso. Asumiendo que es necesario alcanzar temperaturas superiores a 97 °C en el proceso de desorción (temperatura de consigna del precalentador RC3323) y que la MEA presenta una presión de vapor relativamente alta, lo que ocasiona altas pérdidas de disolución por vaporización al incrementar la temperatura por encima de 100 °C, el estudio se ha limitado a ese intervalo en concreto. La **Figura 91** muestra la evolución de los consumos energéticos y los rendimientos de absorción de CO₂ en el rango establecido.

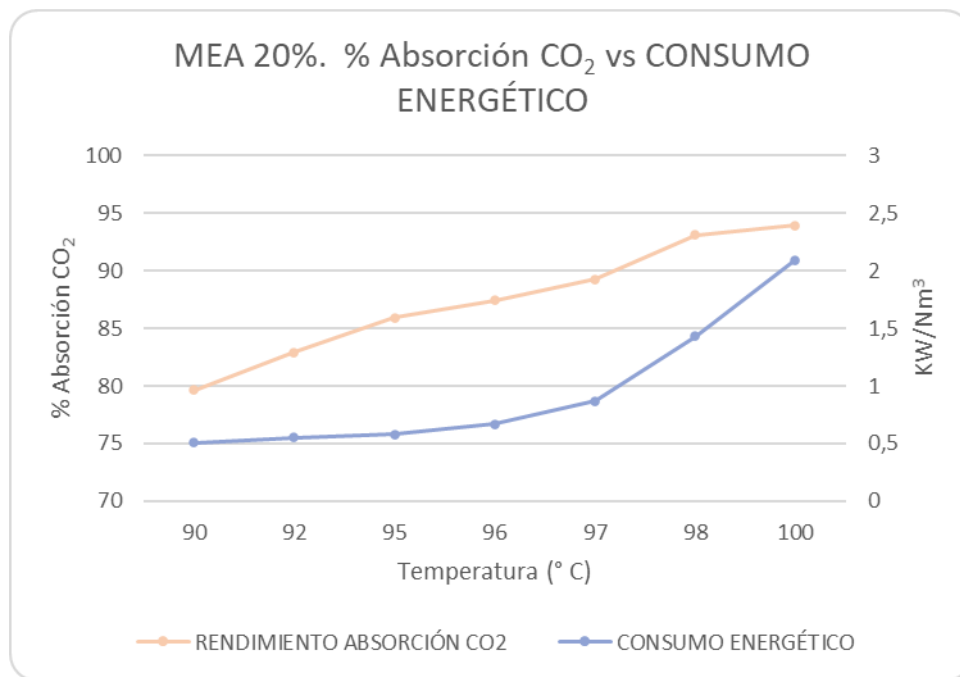


Figura 91: Rendimiento de absorción CO₂ frente a consumo energético para la MEA al 20%.

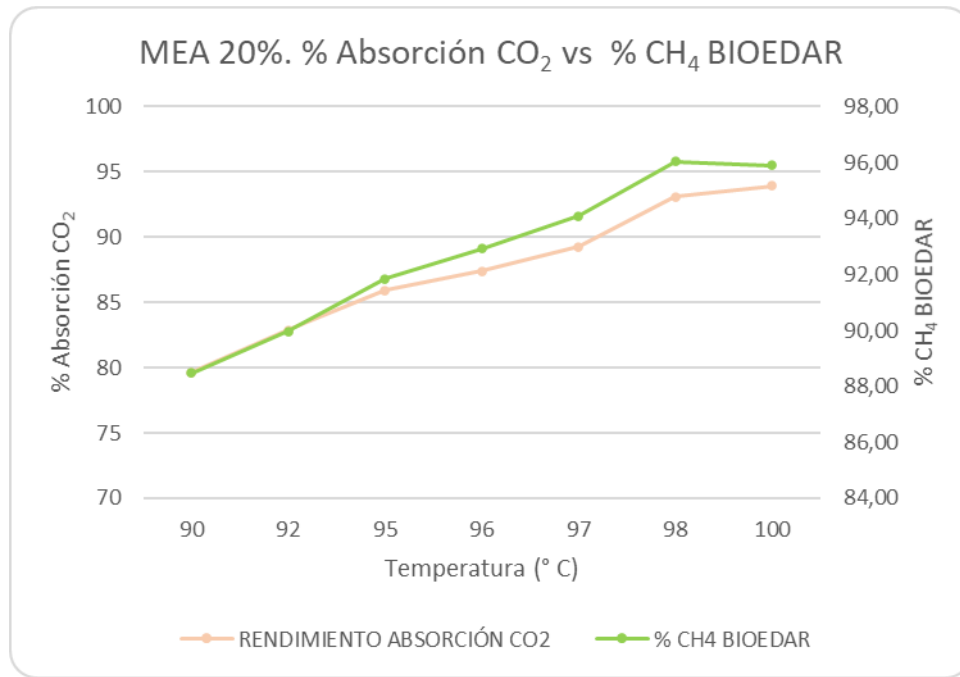


Figura 92: Rendimiento de absorción de CO₂ y riqueza de la corriente de CH₄ (BIOEDAR) para la MEA al 20%.

Se puede observar que los consumos energéticos en el intervalo fijado se incrementan de forma considerable al aumentar la temperatura de desorción; sin embargo, los rendimientos generales alcanzados con una temperatura de operación de 98 °C permitirían alcanzar unas composiciones de BIOEDAR con una riqueza de metano superior al 95%, tal y como muestra la **Figura 92**, sin los problemas de pérdidas de reactivo observados en la instalación experimental al fijar como temperatura de operación los 100 °C.

A modo de resumen (**Tabla 77**), se plasman las condiciones de trabajo con la MEA 20%, ya que fue el escenario con el que se consiguió el mayor rendimiento de absorción de CO₂ y los resultados globales de composición de las corrientes de entrada y salida se visualizan en la **Figura 93**.

Tabla 77: Resumen de las condiciones de uso y resultados obtenidos con la amina seleccionada.

AMINA			MEA
CONCENTRACIÓN		%	20
TEMPERATURA		° C	98
CAUDAL DE AMINA EN LA TORRE DE ABSORCIÓN	Columna 1	L/h	150
	Columna 2	L/h	150
	Columna 3	L/h	0
CAUDAL DE AMINA EN LA TORRE DE DESORCIÓN		L/h	300
ENTRADA BIOGÁS	Caudal	Nm³/h	9,9
	Composición	% CO₂	33,53
		% CH₄	66,01
SALIDA BIOGÁS	Caudal	Nm³/h	6,57
	Composición	% CO₂	3,48
		% CH₄	96,06
RENDIMIENTO DEL PROCESO DE ABSORCIÓN DE CO₂		moles CO₂/h	101,6
		% CO₂	93,94
CONSUMO ENERGÉTICO		KWh/Nm³	1,43

MEA 20%. Composición del biogás a la entrada y salida del proceso de absorción (%)

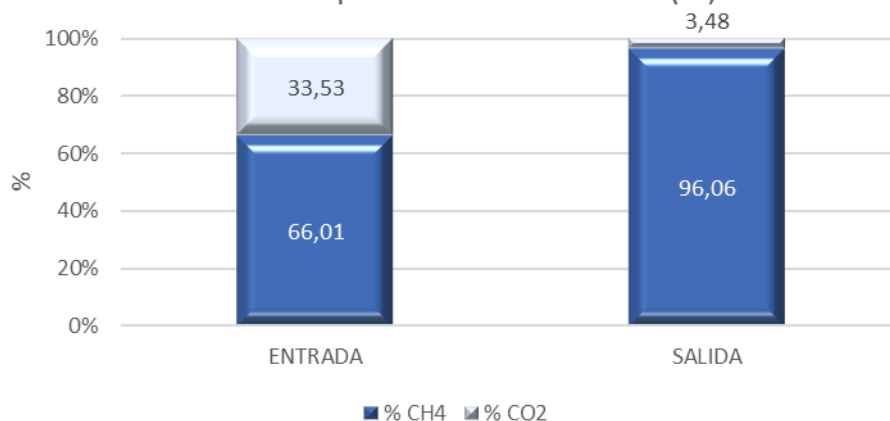


Figura 93: Composiciones de la corriente de entrada al proceso AMEB y de BIOEDAR resultante el proceso de desorción con MEA al 20% y fijando $T_{\text{desorción}} = 98\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4. Optimización del proceso de absorción-desorción de la fase AMEB

En esta etapa de la investigación se estaba estudiando la purificación del biogás utilizando el proceso de absorción química en la fase AMEB. Uno de los objetivos marcados en esta Tesis ha sido la puesta a punto de la planta piloto en continuo por lo que, como etapa previa, se debía realizar la optimización del proceso de absorción química. Se planteó evaluar los parámetros de la absorción química para que se diera de forma óptima. En este sentido, existía la dificultad de conseguir el equilibrio entre la absorción y la desorción de la disolución de amina, puesto que no se lograba obtener una desorción continua ya que ésta se saturaba rápidamente.

Hasta el momento se habían realizado ensayos para seleccionar la amina a utilizar, el mejor rango de temperatura en el proceso de selección y la mayor riqueza en la corriente de CH_4 obtenida; teniendo ya definidas estas condiciones de operación, procedimos a realizar los siguientes estudios:

1. Estudio de la eficacia del número de torres de relleno a usar en la torre de absorción y del caudal óptimo de amina introducido en la torre.

La variable a modificar en este experimento es el número de torres de relleno a usar y el caudal introducido por cada torre de relleno. Antes del arranque de la fase AMEB se seleccionaban las torres que se iban a utilizar mediante la posición de las válvulas y también se fijaba el caudal que pasaba por cada torre de relleno. Después se ha realizado un seguimiento de la evolución del proceso mediante la recopilación de los valores obtenidos en la composición del biogás a la salida de la fase.

2. Estudio de las temperaturas óptimas en la torre de desorción en función de la temperatura fijada en el calderín precalentador de amina.

El factor crucial para el proceso de desorción es la temperatura. Se realizó un estudio sobre los parámetros que incidían de forma significativa en la temperatura del proceso de desorción, con el objetivo de determinar la influencia de ellos sobre el proceso de desorción y qué condiciones

de operación eran las óptimas para llevar a cabo dicho proceso. Por lo que a la hora de establecer unos parámetros de trabajo óptimos en el funcionamiento en continuo de la parte AMEB, se estudió la temperatura de entrada de la amina obtenida a partir de la temperatura fijada en el calderín precalentador RC3323, utilizando además el aporte calórico de las resistencias de la torre de desorción. Y se realizó un seguimiento temporal de la variación de la temperatura, junto con la composición de la corriente gaseosa generada a la salida de la torre de desorción.

Para ello, fue necesario realizar distintos experimentos durante el funcionamiento en continuo de la planta y así evaluar y concretar los parámetros óptimos del proceso y si fuera preciso realizar cambios en las instalaciones que consiguieran un funcionamiento en continuo, llegando al equilibrio entre las fases de absorción-desorción.

Condiciones de experimentación:

Hay que señalar que estos estudios se iniciaron como seguimiento de la investigación experimental realizada. El reactivo utilizado fue la Monoetanolamina 20%, MEA.

La **Tabla 78** muestra un resumen de todos los ensayos realizados, con el fin de optimizar el proceso de absorción-desorción de CO₂, durante los cuales se fueron tomando decisiones que provenían de las conclusiones y resultados de la fase anterior.

En los siguientes apartados se van a describir con detalle los ensayos realizados y se van a explicar los resultados, justificando las variables que aparecen reflejadas en la tabla.

Tabla 78: Resumen de ensayos realizados durante la experimentación de la Fase AMEB con la MEA 20%.

Fase	Variable que se pretende perfeccionar	Cantidad de ensayos	Parámetros de prueba
1	Caudal mínimo de amina	4	1º - Nº de torres: 3 - Caudal de amina por torre: 100 L/h
			2º - Nº de torres: 3 - Caudal de amina por torre: 150 L/h

			3º - Nº de torres: 3 - Caudal de amina por torre: 200 L/h	
			4º - Nº de torres: 3 - Caudal de amina por torre: 250 L/h	
2	Nº mínimo efectivo de torres de relleno a usar	3	5º - Nº de torres: 3 - Caudal de amina por torre: 200 L/h	
			6º - Nº de torres: 2 - Caudal de amina por torre: 200 L/h	
			7º - Nº de torres: 1 - Caudal de amina por torre: 200 L/h	
3	Verificación de caudal mínimo y Nº de torres de relleno	6	8º - Nº de torres: 2 - Caudal de amina por torre: 200 L/h	
			9º - Nº de torres: 2 - Caudal de amina por torre: 200 L/h	
			10º - Nº de torres: 2 - Caudal de amina por torre: 200 L/h	
			11º - Nº de torres: 2 - Caudal de amina por torre: 150 L/h	
			12º - Nº de torres: 2 - Caudal de amina por torre: 200 L/h	
			13º - Nº de torres: 2 - Caudal de amina por torre: 250 L/h	
4	Temperatura óptima de la torre de desorción	Temperatura a fijar en el calderín precalentador de amina	7	1º Temperatura = 80 °C
				2º Temperatura = 82,5 °C
				3º Temperatura = 85 °C
				4º Temperatura = 87,5 °C
				5º Temperatura = 90 °C
				6º Temperatura = 85 °C
				7º Temperatura = 85 °C
		Influencia de las resistencias de la torre de desorción	2	1º Aporte calorífico únicamente de las resistencias de la torre de desorción

				2º Aporte calorífico únicamente del calderín precalentador
--	--	--	--	--

Por otro lado, en esta **Tabla 78** se observan ensayos realizados repitiendo los mismos parámetros de prueba. Esto fue debido a que se quiso confirmar que los resultados óptimos se reproducían en las condiciones de trabajo seleccionadas.

5.4.1. Estudio de la eficacia del número de torres de relleno a usar en la torre de absorción y del caudal óptimo de amina introducido en la torre

La torre de absorción cuenta con tres torres de relleno para el paso de biogás a través de ella. Las variables a optimizar son el caudal mínimo de amina y el número mínimo de torres a usar en el proceso de absorción del biogás de la EDAR Murcia-Este.

La obtención de estos parámetros de proceso permitirá la mejora de la eficacia de esta etapa de absorción. Usando un menor caudal de amina se alargará la vida útil de ésta, el proceso de desorción será más efectivo y se obtendrá un mayor rendimiento en los ciclos de regeneración de la amina. A su vez también se consumirá menos energía y la amina durará más tiempo antes de cambiarla. Todo esto conlleva un importante ahorro de costes ya que la amina es un reactivo muy costoso.

A continuación, se detallan los distintos ensayos realizados y se exponen los resultados obtenidos.

5.4.1.1. Estudio para la obtención del caudal mínimo efectivo de amina

Para este estudio se han considerado todas las variables constantes del proceso variando el caudal de amina introducido. A continuación, se enumeran los parámetros constantes¹² en el sistema de absorción:

- Caudal de biogás de entrada: 10 Nm³/h
- Temperatura media ambiente: 20 °C
- Presión atmosférica: aproximadamente 1 bar

En este primer estudio se hizo uso de las tres torres de relleno variando solo el caudal de entrada de amina a la torre de absorción. La experimentación se empezó con los caudales mínimos que se pueden medir de forma precisa mediante los rotámetros visuales de los que dispone cada torre de relleno. Este caudal mínimo es de 100 L/h de amina por cada torre.

Mediante el analizador de gases en continuo AG3232 se recogieron los valores en porcentaje de la concentración en volumen de dióxido de carbono, metano y oxígeno del biogás analizado. Hay un porcentaje de biogás que no es analizado, pero resulta de la diferencia del (100% - %CO₂ - %CH₄ - %O₂) que corresponde en su mayoría a la humedad que contiene el biogás, este porcentaje es denominado %*otros*.

Fase 1. Se realizaron cuatro ensayos de distintos caudales: 100, 150, 200 y 250 L/h de amina por torre. Las condiciones en cada uno de ellos fueron:

- **Primer ensayo**

Número de torres utilizadas: 3

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 100 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 300 L/h

¹² Los parámetros que se establecen como constantes son aquellos que no son modificados a lo largo de la experimentación. Aunque hay que destacar que parámetros como las temperaturas o el caudal de biogás que dependen de otros factores sí sufren pequeñas fluctuaciones entre los valores establecidos como constantes, éstas son despreciables.

- **Segundo ensayo**

Número de torres utilizadas: 3

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 150 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 450 L/h

- **Tercer ensayo**

Número de torres utilizadas: 3

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 200 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 600 L/h

- **Cuarto ensayo**

Número de torres utilizadas: 3

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 250 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 750 L/h

En la **Tabla 79** se muestran todos los datos recogidos durante el intervalo de tiempo de ejecución de cada ensayo, haciendo al final un promedio de estos datos de composición a la entrada y a la salida de la fase AMEB para que sea un valor representativo de estos. En este primer estudio, además, se hizo una comparativa gráfica con los datos promedios de la composición de salida del biogás recogidos de cada ensayo para concluir qué caudal sería suficiente para realizar una absorción eficiente del CO₂ en la disolución de amina (MEA 20%). Estos datos se representan gráficamente en la **Figura 94**.

Tabla 79: Porcentajes de composición del biogás de entrada y salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados utilizando 3 torres (Fase 1).

		Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Valores Medios	
Primer ensayo	Componentes Biogás (%)	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB
3torres 100 L/h/torre	%CO ₂	28,5	1,9	30,5	1,6	29,5	1,4	29,6	1,8	29,5	1,7
	%CH ₄	70,4	78,6	68,5	79	69,3	78,4	68,9	78,6	69,3	78,7
	%O ₂	0,81	7,16	0,77	7,39	0,73	7,35	0,84	7,42	0,8	7,33
Segundo ensayo	Componentes Biogás (%)	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4			
3torres 150 L/h/torre	%CO ₂	30,2	1,1	26,7	0,9	28,2	1	27,2	0,9	28,1	1,0
	%CH ₄	68,6	81,8	71,9	80,6	70,6	80,9	71,7	80,8	70,7	81,0
	%O ₂	0,71	4,78	0,67	5,06	0,69	4,84	0,62	4,61	0,7	4,82
Tercer ensayo	Componentes Biogás (%)	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4			
3torres 200 L/h/torre	%CO ₂	31	0	31,9	0	30,1	0,1	29,5	0	30,6	0
	%CH ₄	68,1	83,9	67,2	85	69,2	85,2	69,8	85,4	68,6	84,9
	%O ₂	0,46	3,99	0,48	4,2	0,33	4,49	0,29	4,7	0,4	4,35
Cuarto ensayo	Componentes Biogás (%)	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4			
3torres 250 L/h/torre	%CO ₂	30,3	0,1	30	0	30,6	0,1	30,5	0	30,4	0,1
	%CH ₄	69,4	85	69,8	84,9	69,2	84,1	69,2	85,1	69,4	84,8
	%O ₂	0,18	3,48	0,09	3,8	0,13	3,79	0,15	3,72	0,1	3,7

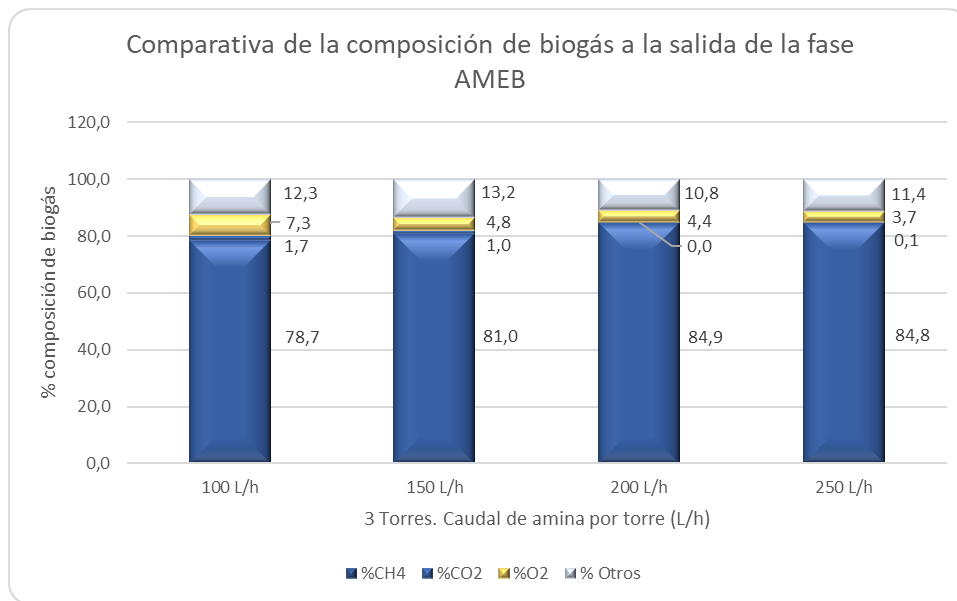


Figura 94: Comparativa de los porcentajes de composición del biogás de salida de la fase AMEB para distintos caudales de amina usados para la torre de absorción.

Como se puede observar en el gráfico comparativo de la **Figura 94** se produce una mayor proporción de metano al aumentar el caudal de amina por torre, sin embargo, al subir de 200 L/h de caudal de amina esta subida disminuye. Comparando los resultados entre los caudales de 200 y 250 L/h son iguales, incluso los obtenidos con un menor caudal dan un porcentaje de metano un poco mayor que los de 250 L/h. Por ello, se elegirá el caudal mínimo óptimo para la absorción el caudal de 200 L/h por torre.

5.4.1.2. Estudio del número mínimo efectivo de torres de relleno a usar

Para este experimento se ha utilizado el caudal mínimo efectivo de amina a introducir en la torre de absorción, resultado del experimento anterior, 200 L/h por torre. Un caudal total de disolución de amina (MEA 20%) de 600 L/h. El caudal se mantiene constante en cada torre y se trabaja con un número distinto de torres de relleno de la torre de absorción: una, dos y tres torres, que corresponde con la Fase 2 de la **Tabla 78**.

- **Quinto ensayo**

Número de torres utilizadas: 3

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 200 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 600 L/h

Coincide con los datos obtenidos en el tercer ensayo, donde el caudal por torre fue de 200 L/h y el número de torres es tres.

- **Sexto ensayo**

Número de torres utilizadas: 2

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 200 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 400 L/h

- **Séptimo ensayo**

Número de torres utilizadas: 1

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 200 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 200 L/h

Análogamente al estudio anterior se recogen en la **Tabla 80** los datos de composición a la entrada y a la salida de la fase AMEB obtenidos en este segundo estudio, donde podemos observar los resultados de los tres ensayos realizados. En la **Figura 95** se representan comparativamente los valores promedios de la composición de salida del biogás de la fase AMEB recogidos de cada ensayo con la finalidad de elegir el número de torres de relleno precisadas para que la absorción del CO₂ se produzca por completo.

Tabla 80: Porcentajes de composición del biogás de salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados con un caudal de amina de 200 L/h en cada torre (Fase 2).

		Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5		Valores Medios	
Primer ensayo	Componentes Biogás (%)	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB
3torres	%CO ₂	31	0	31,9	0	30,1	0,1	29,5	0	-	-	30,63	0,03
200 L/h/torre	%CH ₄	68,1	83,9	67,2	85	69,2	85,2	69,8	85,4	-	-	68,58	84,88
	%O ₂	0,46	3,99	0,48	4,2	0,33	4,49	0,29	4,7	-	-	0,39	4,35
Segundo ensayo	Componentes Biogás (%)	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5			
2torres	%CO ₂	34,8	0,1	34	0,2	34,4	0,1	34	0,1	34,2	0,2	34,28	0,14
200 L/h/torre	%CH ₄	64,7	85,1	65,5	84,7	65,2	85,1	65,6	84,7	65,4	85,4	65,28	85,00
	%O ₂	0,12	2,48	0,09	2,08	0,07	2,17	0,06	2,24	0,05	1,94	0,08	2,18
Tercer ensayo	Componentes Biogás (%)	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5			
1torre	%CO ₂	33,6	8,9	32,4	8,4	32,1	8,5	31,9	8,3	32,3	8,5	32,46	8,52
200 L/h/torre	%CH ₄	65,6	71,5	66,8	72,2	67,2	73,6	67,3	71	66,9	70,9	66,76	71,84
	%O ₂	0,69	3,05	0,55	2,78	0,53	2,64	0,6	2,44	0,58	2,67	0,59	2,72

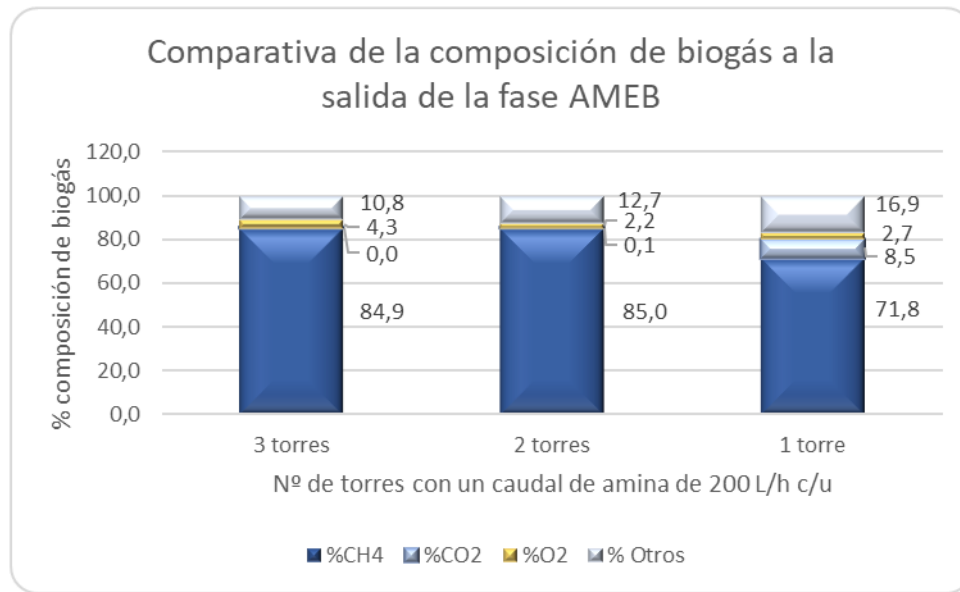


Figura 95: Comparativa de los porcentajes promedio de composición del biogás de salida de la fase AMEB para la utilización de un distinto número de torres con un caudal de amina de 200 L/h en cada torre.

El uso de una sola torre está totalmente descartado ya que el contenido en CH₄ en el efluente no es aceptable para nuestro objetivo, 85%. Las composiciones resultantes del uso de 2 y 3 torres son similares, aunque el uso de tres torres lleva consigo un aumento de oxígeno indeseable para el metano comprimido. Efectivamente, a lo largo de esta experimentación se observó que con el uso de las tres torres se obtenía un aumento en la concentración de oxígeno. Esto puede deberse a que esa torre o las tuberías conectadas a ella tuvieran alguna fuga, así que se avisó a un equipo técnico para que revisara toda la línea en busca de fugas.

Por ello, y para economizar costes, se optó porque el número de torres de absorción óptimo a utilizar sería de 2.

5.4.1.3. Verificación de los estudios anteriores

Después de obtener los valores óptimos de caudal de amina y de número de torres a utilizar en el proceso de absorción, resultado de los dos estudios descritos anteriormente, se verificaron estos con varios ensayos nuevos con esas mismas condiciones óptimas y otros con el número de torres óptimo constante a distintos caudales, que corresponde con la Fase 3 de la **Tabla 78**.

Valores óptimos obtenidos de los ensayos anteriores:

- Caudal óptimo de amina: 200 L/h
- Número de torres de relleno a usar óptimo: 2

- **Octavo ensayo**

Número de torres utilizadas: 2

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 200 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 400 L/h

Coincide con los valores del *sexto ensayo*, donde el caudal por torre es de 200 L/h y el número de torres es dos.

- **Noveno ensayo**

Número de torres utilizadas: 2

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 200 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 400 L/h

- **Décimo ensayo**

Número de torres utilizadas: 2

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 200 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 400 L/h

Después se realizaron ensayos con el uso de las dos torres de relleno variando de nuevo el caudal de amina a 150, 200 y 250 L/h.

- **Undécimo ensayo**

Número de torres utilizadas: 2

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 150 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 300 L/h

- **Duodécimo ensayo**

Número de torres utilizadas: 2

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 200 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 400 L/h

- **Decimotercer ensayo**

Número de torres utilizadas: 2

Caudal de amina introducido por cada torre de absorción: 250 L/h

Caudal de amina total introducido a la torre de absorción: 500 L/h

En la **Tabla 81** y en la **Figura 96** se muestran los resultados obtenidos de los tres primeros ensayos de esta parte, realizados con los valores óptimos para los parámetros de caudal de amina y número de torres.

Tabla 81: Porcentajes de composición del biogás de entrada y salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados con los valores óptimos de caudal de amina, 200 L/h y número de torres óptimo, dos torres (Fase 3).

		Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5		Valores Medios	
*Primer ensayo	Componentes Biogás (%)	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB
2torres 200 L/h/torre	%CO ₂	34,8	0,1	34	0,2	34,4	0,1	34	0,1	34,2	0,2	34,28	0,14
	%CH ₄	64,7	85,1	65,5	84,7	65,2	85,1	65,6	84,7	65,4	85,4	65,28	85,00
	%O ₂	0,12	2,48	0,09	2,08	0,07	2,17	0,06	2,24	0,05	1,94	0,08	2,18
Segundo ensayo	Componentes Biogás (%)												
		Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5			
	%CO ₂	32,4	0,4	32,1	0,3	32,2	0,5	32,1	0,4	32,1	0,5	32,18	0,42
	%CH ₄	67,2	86,7	67,6	86,5	67,3	86,8	67,1	86,2	67,2	87,1	67,28	86,66
	%O ₂	0,06	2,42	0,08	2,05	0,09	2,13	0,09	2,19	0,08	1,91	0,08	2,14
Tercer ensayo	Componentes Biogás (%)												
		Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5			
	%CO ₂	32,8	0,5	32	0,4	32,4	0,4	32,3	0,4	32,3	0,3	32,36	0,40
	%CH ₄	66,7	87	67,6	87,5	67,3	87,1	67,5	87,9	67,4	87,4	67,30	87,38
	%O ₂	0,14	2,48	0,09	2,24	0,07	3,11	0,06	2,54	0,07	2,34	0,09	2,54
*Primer ensayo: <i>datos obtenidos en la Fase 2, segundo ensayo (sexto ensayo en la nomenclatura general)</i>													

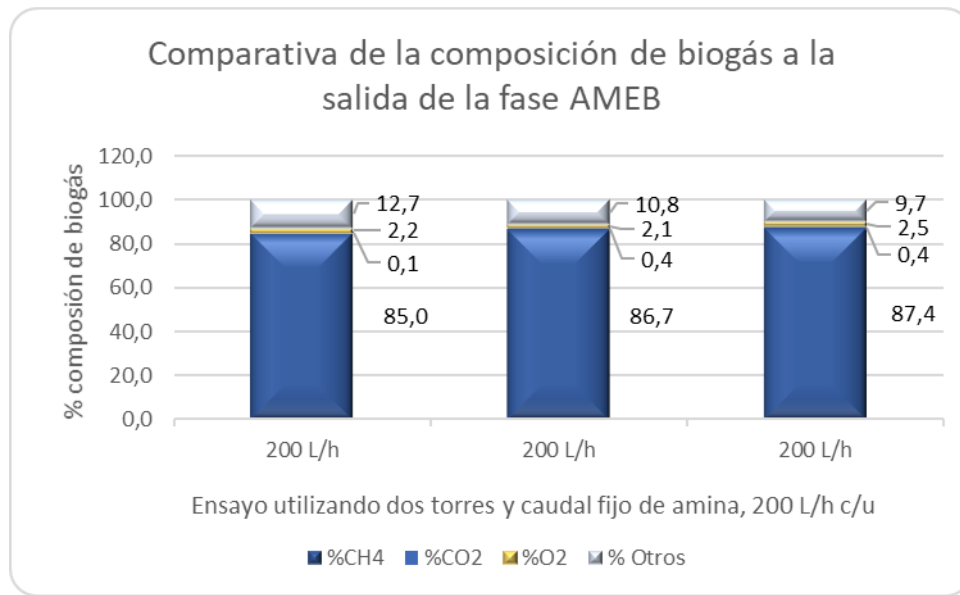


Figura 96: Porcentajes promedio de composición del biogás de entrada y salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados con los valores óptimos de caudal de amina, 200 L/h, y número de torres óptimo, dos torres.

Los resultados obtenidos con los dos nuevos ensayos dan concentraciones de metano un poco mayores, sin embargo, aumenta un poco la concentración de CO₂. En general, teniendo en cuenta que la concentración del biogás es variable en función del tiempo, se puede decir que los resultados son reproducibles y los parámetros óptimos elegidos son los idóneos.

Para la verificación de las variables óptimas de los estudios anteriores, caudales óptimos de amina y número de torres a utilizar, se realizó un último experimento con el uso de las dos torres de relleno variando el caudal de amina a 150, 200 y 250 L/h en cada una, que corresponde también con la Fase 3 de la **Tabla 78**.

En la **Tabla 82** y en la **Figura 97** se recogen los datos obtenidos en los tres últimos ensayos usando 2 torres y unos caudales de amina de 150, 200 y 250 L/h.

Tabla 82: Porcentajes de composición del biogás de salida de la fase AMEB obtenidos de los ensayos realizados utilizando dos torres a distintos caudales (Fase 3).

		Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5		Valores Medios	
Primer ensayo	Componentes Biogás (%)	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB	Entrada AMEB	Salida AMEB
2torres 150 L/h	%CO ₂	29,1	2,5	29,5	2,1	29,6	1,3	28,9	1	29	0,7	29,22	1,52
	%CH ₄	69,9	73	69,6	72,9	69,4	74,7	69,7	72,9	69,7	72,6	69,66	73,22
	%O ₂	0,47	2,97	0,39	2,83	0,33	2,23	0,34	2,94	0,36	2,67	0,38	2,73
Segundo ensayo	Componentes Biogás (%)	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5			
2torres 200 L/h	%CO ₂	30,1	1,7	29,2	1,7	28,7	1,6	29,5	1,8	29,8	1,9	29,46	1,74
	%CH ₄	68,1	77,9	66,8	77,5	68	77,7	67,3	77,8	67,2	78	67,48	77,78
	%O ₂	0,19	3,1	0,22	2,88	0,23	2,94	0,2	2,89	0,18	2,76	0,20	2,91
Tercer ensayo	Componentes Biogás (%)	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3		Prueba 4		Prueba 5			
2torres 250 L/h	%CO ₂	33,3	1,4	32,7	1,4	32,4	1,2	33,5	1,1	33,5	1,2	33,08	1,26
	%CH ₄	64,7	78,4	65,5	78,5	65,2	78,9	65,4	79,1	65,4	79	65,24	78,78
	%O ₂	0,08	3,48	0,07	2,48	0,07	2,97	0,09	2,97	0,05	3,13	0,07	3,01

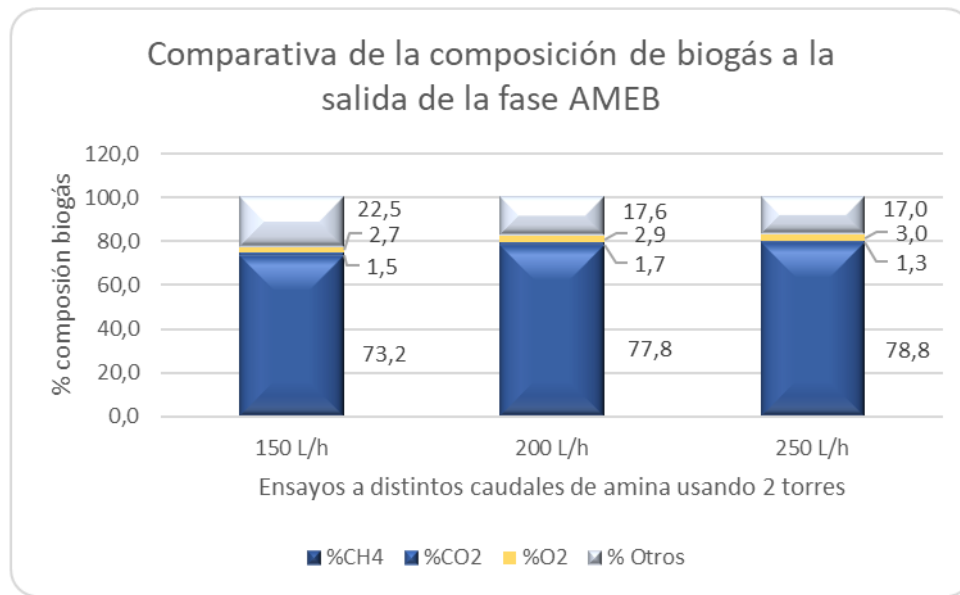


Figura 97: Comparativa de los porcentajes de composición del biogás de salida de la fase AMEB para la utilización de dos torres con distintos caudales de amina.

En estos últimos ensayos se verifica que a mayor caudal de amina por torre de relleno mejor es la absorción del CO₂ y menos es el % de éste en la corriente de salida. Los dos mejores resultados son los de 200 y 250 L/h, dan resultados muy similares pero un poco mejores los de 250 L/h. Teniendo en cuenta que la amina fue utilizada para todas Fases de ensayo y podría estar saturada de CO₂, por lo que su absorción no era muy efectiva, seguiremos seleccionando como caudal óptimo el de 200 L/h ya que suponemos que con el uso de una amina nueva y con una buena regeneración se conseguirá con 200 L/h de amina que la corriente gaseosa de salida esté exenta de CO₂.

Todas estas Fases de ensayo, Fase 1: Caudal mínimo de amina, Fase 2: N° mínimo efectivo de torres de relleno a usar y Fase 3: Verificación de caudal mínimo y N° de torres de relleno, se han realizado con la misma amina (MEA al 20%) y sin arrancar el proceso de desorción, es decir, la amina gastada era recirculada al depósito (DP3201) y volvía a alimentar las torres de absorción, trabajando en circuito cerrado. De ahí, que la riqueza de la corriente de metano no alcance el 95% que, inicialmente, se obtuvo al trabajar en continuo, pero habiendo conseguido una

corriente de metano del 85% que era nuestro objetivo en esta etapa y habiendo optimizado tanto el caudal mínimo de amina como la eficacia del número de torres de relleno a usar en la torre de absorción.

5.4.2. Estudio de las temperaturas óptimas en la torre de desorción en función de la temperatura fijada en el calderín precalentador de amina

Con este estudio, que corresponde a la Fase 4 de la **Tabla 78**, se busca fijar las temperaturas de trabajo óptimas del proceso de desorción para poder obtener una desorción en continuo. Se realizaron varios ensayos para estudiar la evolución de las temperaturas a lo largo de la torre de desorción en función del tiempo y a distintas temperaturas fijadas en el calderín precalentador de amina (RC3323). También se quiso estudiar la influencia de las resistencias en la torre de desorción y se realizó un ensayo solo precalentando la amina que entraba en la torre sin activar las resistencias de ésta (TIR832 y TIRreserva). Y, por último, se comprobó el funcionamiento del sistema con el solo uso de las resistencias de la torre, sin arrancar el calderín precalentador (RC3323).

En esta parte se da por concluida la fase de optimización de la absorción y ya no es objeto de estudio. Durante estos ensayos de optimización de la desorción, el caudal de amina usado fue constante a razón de 150 L/h por cada torre con la utilización de dos torres de relleno, con lo cual se introducían 300 L/h de disolución de amina (MEA 20%) a la torre de desorción.

Los parámetros de operación a evaluar en función de la concentración de CO₂ generada por el proceso fueron (ver **Figura 50: Esquema de realización del registro de temperaturas en la torre de desorción** (Fuente: elaboración propia). apartado 4.4.2.2.):

- TIR832: La temperatura en la parte superior de la torre de desorción
- TIRreserva: La temperatura en la parte intermedia de la torre de desorción
- Tlcal: La temperatura fijada en el termostato del calderín precalentador de amina

5.4.2.1. Estudio de la temperatura a fijar en el calderín precalentador de la disolución de amina

Este estudio se basó en la evolución de las temperaturas de la torre de desorción fijando distintas temperaturas en el calderín precalentador de la amina antes de su entrada a la torre. Lo que se quiere conseguir es obtener una temperatura fijada en el calderín para lograr una desorción de CO₂ lo más efectiva/estable posible.

Los ensayos a realizar en este estudio fueron siete:

- **Primer ensayo:** Temperatura calderín RC3323 (Tical): 80 °C

En la **Figura 98** se representa su evolución en el tiempo y en la **Tabla 83** se recogen los resultados de este ensayo.

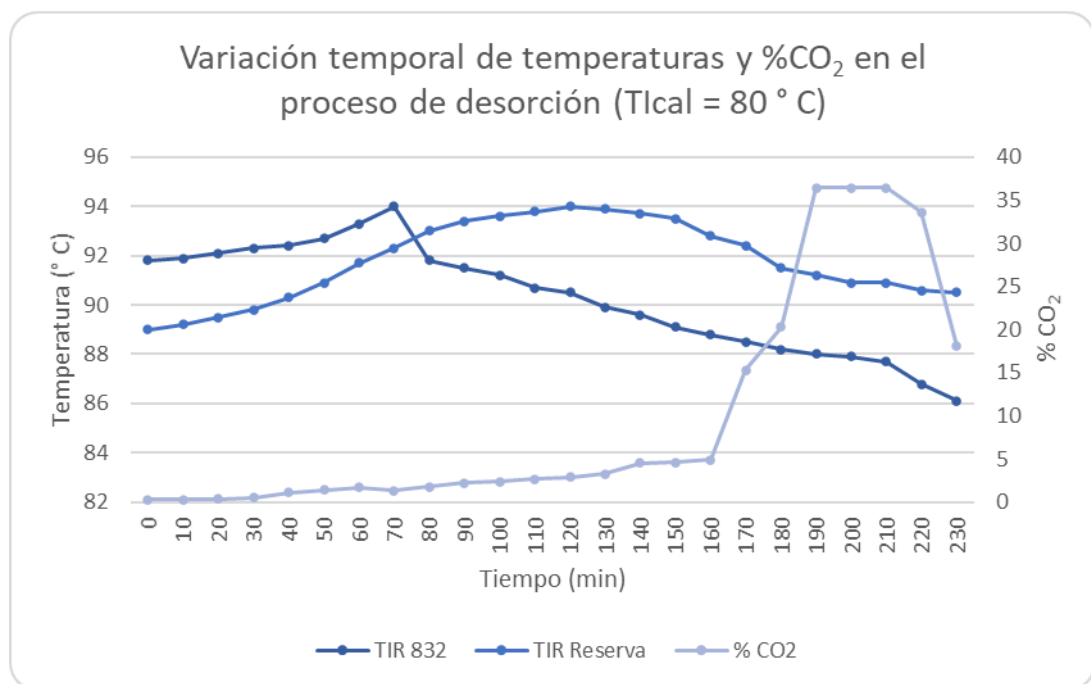


Figura 98: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRReserva y del %CO₂ generado en la corriente gaseosa liberada en la desorción.

Tabla 83: Valores de las temperaturas TIR832, TIRReserva, y de la concentración volumétrica de CO₂ (%CO₂) en función del tiempo.

Tª Calderín = 80 °C			
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	% CO ₂
0	91,8	89	0,3
10	91,9	89,2	0,3
20	92,1	89,5	0,4
30	92,3	89,8	0,5
40	92,4	90,3	1,1
50	92,7	90,9	1,4
60	93,3	91,7	1,7
70	94	92,3	1,3
80	91,8	93	1,8
90	91,5	93,4	2,2
100	91,2	93,6	2,4
110	90,7	93,8	2,7
120	90,5	94	2,9
130	89,9	93,9	3,3
140	89,6	93,7	4,5
150	89,1	93,5	4,6
160	88,8	92,8	4,9
170	88,5	92,4	15,3
180	88,2	91,5	20,3
190	88	91,2	36,4
200	87,9	90,9	36,4
210	87,7	90,9	36,4

220	86,8	90,6	33,6
230	86,1	90,5	18,1

Como resultado del primer ensayo se comprueba que las resistencias de la torre no tienen la suficiente potencia por sí mismas para alcanzar las condiciones de temperatura requeridas en la desorción.

Al comienzo de la toma de muestra, cuando no discurre amina por la torre de desorción, en el momento en el que las temperaturas empiezan a aumentar lo hacen como consecuencia de la transmisión de calor por conducción a través del relleno generada por la acción de las resistencias desde la parte inferior de la torre de desorción. También se produce un aumento del %CO₂ pero esto es debido a que las resistencias se encuentran en contacto con la amina que se recoge en el depósito en el fondo de la torre de desorción y con el aumento de temperatura provoca la desorción de amina saturada que se encuentra en contacto con estas.

- **Segundo ensayo:** Temperatura calderín RC3323 (Tical): 82,5 °C

En la **Tabla 84** se recogen los resultados de este ensayo. Y en la **Figura 99** se representa su evolución en el tiempo.

Tabla 84: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO₂ (%CO₂) en función del tiempo.

Tª Calderín = 82,5 °C			
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	% CO ₂
0	86	93,5	0
10	86,7	93,6	0
20	87,1	93,6	0,3
30	87,5	93,4	0,3
40	87,9	93,1	0,2

50	89,2	92,5	0
60	92,7	92,5	0
70	93,4	92,4	0
80	95,3	92,4	0,4
90	95,2	92,4	1,2
100	94,8	92,4	0,7
110	94,6	92,3	0,6
120	94,1	92,3	0,8
130	92,9	92,2	1,6
140	92,4	92	2,1
150	91,8	91,9	1,9
160	91,5	91,6	1,3
170	90,7	91,5	13,7
180	88	91,4	34
190	87,2	91,3	28,7
200	86,7	91,3	25,2
210	87,3	91,2	16
220	87,2	91	0,6
230	87	91	0,2

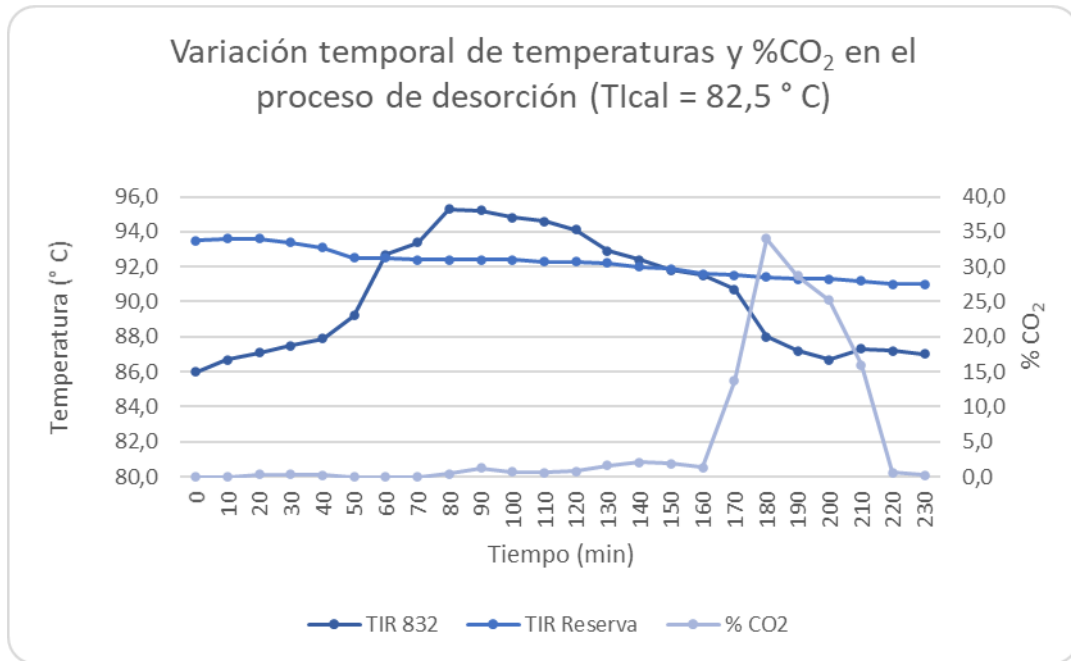


Figura 99: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRReserva y del %CO₂ generado en la desorción.

- **Tercer ensayo:** Temperatura calderín RC3323 (T_{lcal}): 85 °C

En la **Figura 100** se representa su evolución en el tiempo. Y en la **Tabla 85** se recogen los resultados de este ensayo.

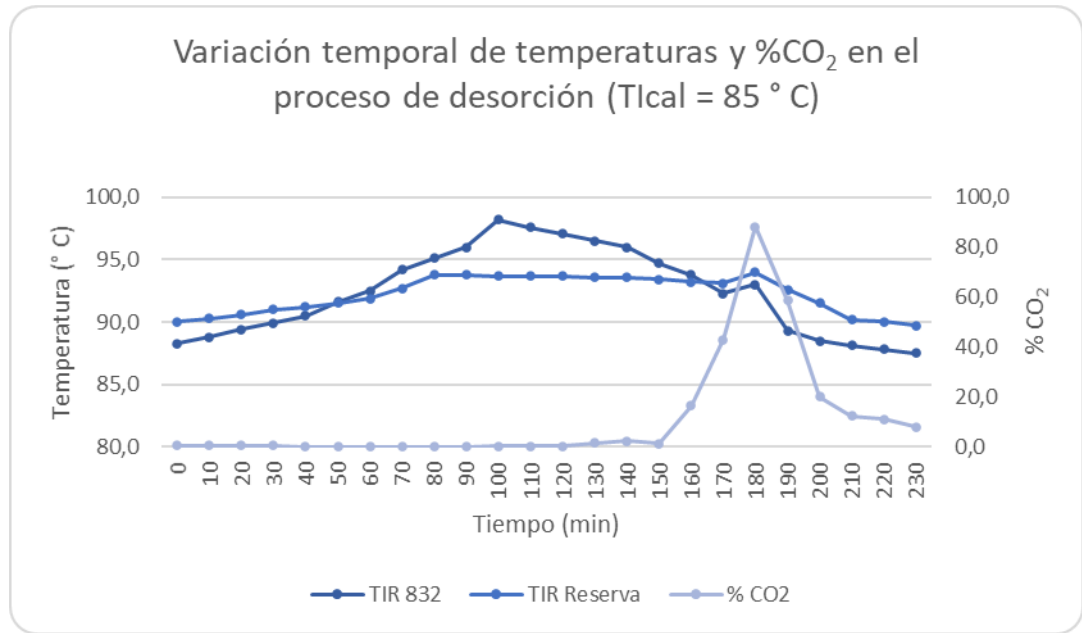


Figura 100: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO₂ generado de la desorción.

Tabla 85: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO₂ (%CO₂) en función del tiempo.

Tª Calderín = 85 °C			
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	% CO ₂
0	88,3	90	0,5
10	88,8	90,3	0,5
20	89,4	90,6	0,5
30	89,9	91	0,5
40	90,5	91,2	0
50	91,6	91,5	0
60	92,5	91,9	0
70	94,2	92,7	0
80	95,1	93,8	0

90	96	93,8	0
100	98,2	93,7	0,2
110	97,6	93,7	0,2
120	97,1	93,7	0,2
130	96,5	93,6	1,4
140	96	93,6	2,2
150	94,7	93,4	1,2
160	93,8	93,2	16,3
170	92,3	93,1	42,9
180	93	94	88,3
190	89,3	92,6	58,5
200	88,5	91,5	19,9
210	88,1	90,2	12,3
220	87,8	90	10,9
230	87,5	89,7	7,9

- **Cuarto ensayo:** Temperatura calderín RC3323 (Tical): 87,5 °C

En la **Tabla 86** se recogen los resultados de este ensayo. Y en la **Figura 101** se representa su evolución en el tiempo.

Tabla 86: Valores de las temperaturas TIR832 y TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO₂ (%CO₂) en función del tiempo.

Tª Calderín = 87,5 °C			
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	% CO ₂
0	98,2	93,8	0,5

10	98,2	93,9	0,4
20	98,3	93,2	2,6
30	98,3	93,3	2,8
40	96,5	93,9	5,7
50	95,3	93,9	5,8
60	95,1	94,3	5,8
70	94,9	94,8	6,1
80	94,7	94,6	6,4
90	94,4	94,3	6,8
100	94,2	94,3	8
110	94,1	94,3	9,1
120	94	94	11,9
130	93,5	93,7	13,5
140	93,2	93,6	20,6
150	92,6	93,2	46,2
160	91,1	93,1	50,3
170	88,7	92,9	98,3
180	89,6	93,4	98,6
190	90,2	93,7	99
200	93,5	94,5	99,7
210	97,6	96	100
220	99,3	97,3	100
230	103,5	98,7	100

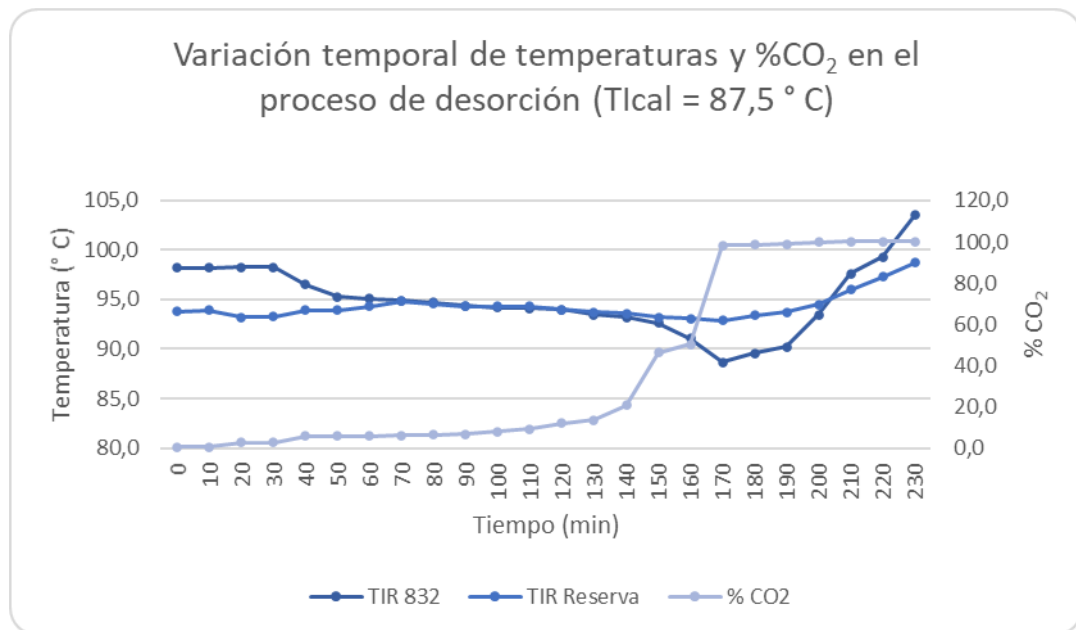


Figura 101: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO₂ generado de la desorción.

- **Quinto ensayo:** Temperatura calderín RC3323 (T_{ical}): 90 °C

En la **Figura 102** se representa su evolución en el tiempo. Y en la **Tabla 87** se recogen los resultados de este ensayo.

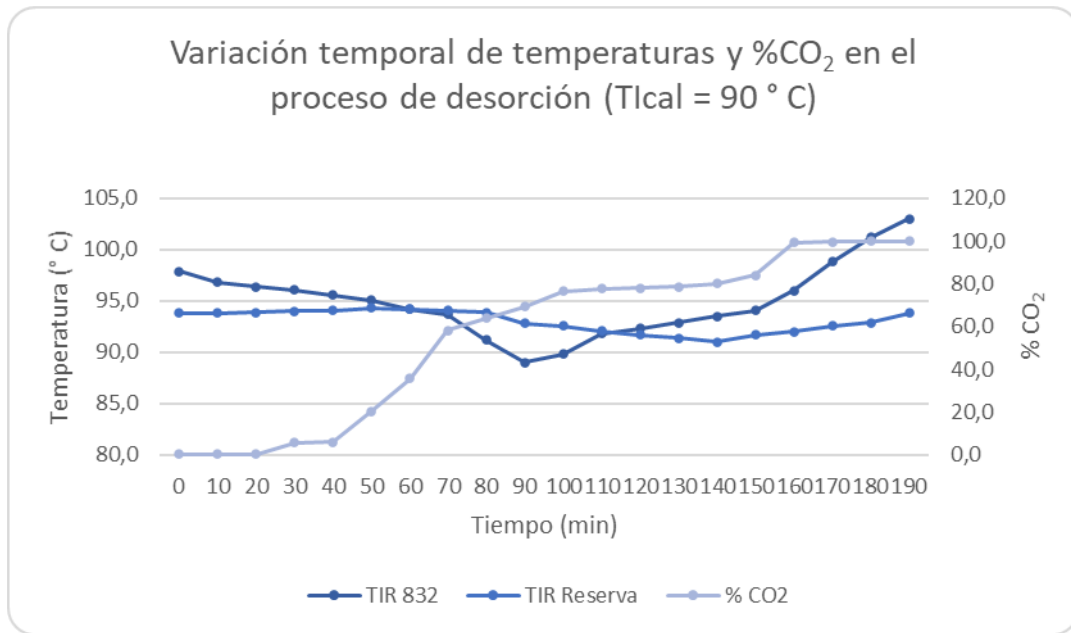


Figura 102: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO₂ generado de la desorción.

Tabla 87: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO₂ (%CO₂) en función del tiempo.

Tª Calderín = 90 °C			
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	% CO ₂
0	97,9	93,8	0,2
10	96,8	93,8	0,2
20	96,4	93,9	0,4
30	96,1	94	5,6
40	95,6	94,1	5,9
50	95,1	94,3	20,4
60	94,2	94,2	35,7

70	93,7	94,1	58,1
80	91,2	93,9	63,9
90	89	92,8	69,2
100	89,8	92,6	76,5
110	91,8	92,1	77,8
120	92,3	91,7	78
130	92,9	91,4	78,5
140	93,5	91	80,2
150	94,1	91,7	84
160	96	92	99,3
170	98,8	92,6	99,6
180	101,2	92,9	100
190	103	93,8	100

La temperatura con la que se han obtenido los mejores resultados es $T_{cal} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ fijados en el calderín precalentador RC3323 ya que, a mayor temperatura, el resto de las temperaturas, T_{IR832} y $T_{IRreserva}$ se disparaban y el agua se ponía en ebullición, evaporándose toda la mezcla, por ello las concentraciones de CO_2 eran de 100 % CO_2 . Y a menores temperaturas no se consigue una desorción efectiva ya que las composiciones de CO_2 son muy pequeñas. Se han marcado en color azul las temperaturas y concentraciones donde se producía la mayor desorción de CO_2 .

A simple vista lo primero que se puede extraer de los ensayos realizados es que no es posible mantener una temperatura constante de entrada de amina. Existen unas variaciones entre 100 y 80 $^{\circ}\text{C}$ en la temperatura T_{IR832} y entre 95 y 85 $^{\circ}\text{C}$ en la temperatura $T_{IRreserva}$; la variación es más pequeña en el $T_{IRreserva}$ ya que este punto se encuentra más cerca de las resistencias de las torres que se encuentran instaladas en la parte inferior de ésta. Esta variación de temperaturas oscilante se debe a la gran inercia térmica del calderín precalentador. El control del que dispone para la potencia de sus resistencias no es el adecuado para conseguir una

temperatura uniforme para la amina a su salida. Por ello, al final de esta experimentación se tomó la decisión de cambiar el sistema de control de potencia que regulaba la temperatura del calderín. Si se consigue una temperatura uniforme de entrada se podrán fijar temperaturas más precisas y altas para la amina sin llegar a la ebullición del agua.

A continuación, se exponen en las siguientes tablas y gráficos dos ensayos para observar la reproducibilidad de la mejor temperatura seleccionada en el calderín RC3323 para la desorción en los ensayos anteriores, esto es, Tical: 85 °C.

- **Sexto ensayo:** Temperatura calderín RC3323 (Tical): 85 °C.

En la **Tabla 88** se recogen los resultados de este ensayo. Y en la **Figura 103** se representa su evolución en el tiempo.

Tabla 88: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO₂ (%CO₂) en función del tiempo.

Tª Calderín = 85 °C			
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	% CO ₂
0	88	94,1	0,2
10	88,6	94,1	0,2
20	88,9	94,1	0,2
30	89,5	94,1	0,2
40	91,7	94	0,1
50	91,9	93,7	0,1
60	92,8	94	0,1
70	92,9	94,1	0,1
80	93,4	93,9	0,1
90	93,7	94,5	0

100	93,8	94,9	0,1
110	96,9	95,2	0,2
120	96,7	95,4	4,4
130	96,6	95,8	11,8
140	96,4	96,1	96,8
150	96,3	96,7	92,0
160	92,6	96,7	94,8
170	92,1	96,3	22,1
180	90,4	96	10,3
190	89,4	95,5	8,2
200	89,1	95,2	7,3
210	88,7	94,7	5,3
220	88,5	93,6	1,1
230	88	89,8	1,1

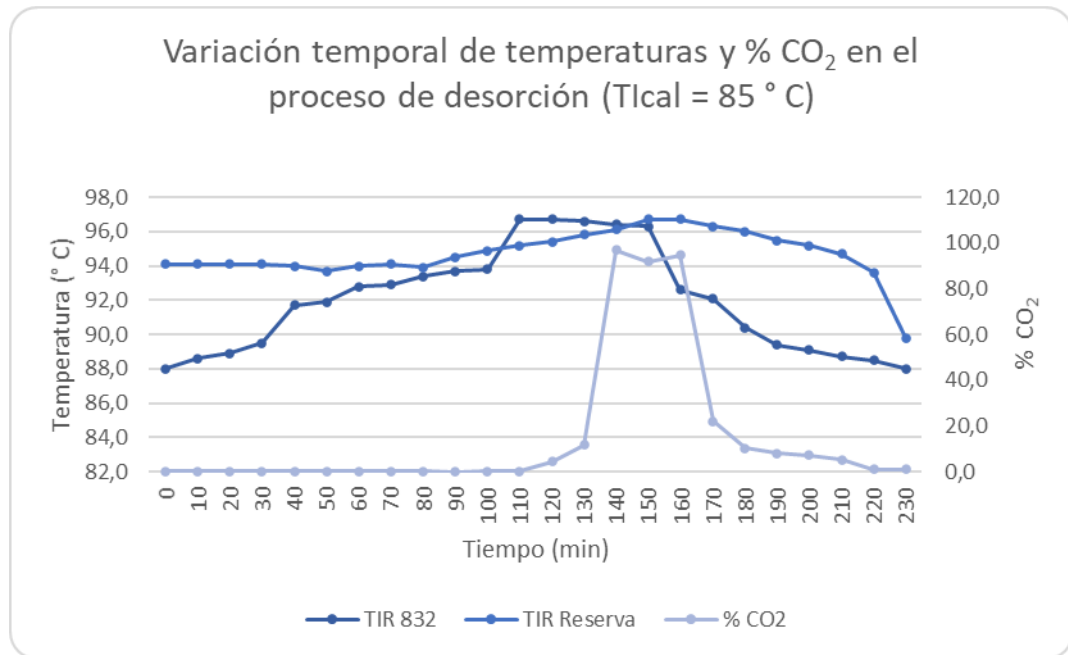


Figura 103: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO₂ generado de la desorción.

- **Séptimo ensayo:** Temperatura calderín RC3323 (T_{ical}): 85 °C

En la **Figura 104** se representa su evolución en el tiempo. Y en la **Tabla 89** se recogen los resultados de este ensayo.

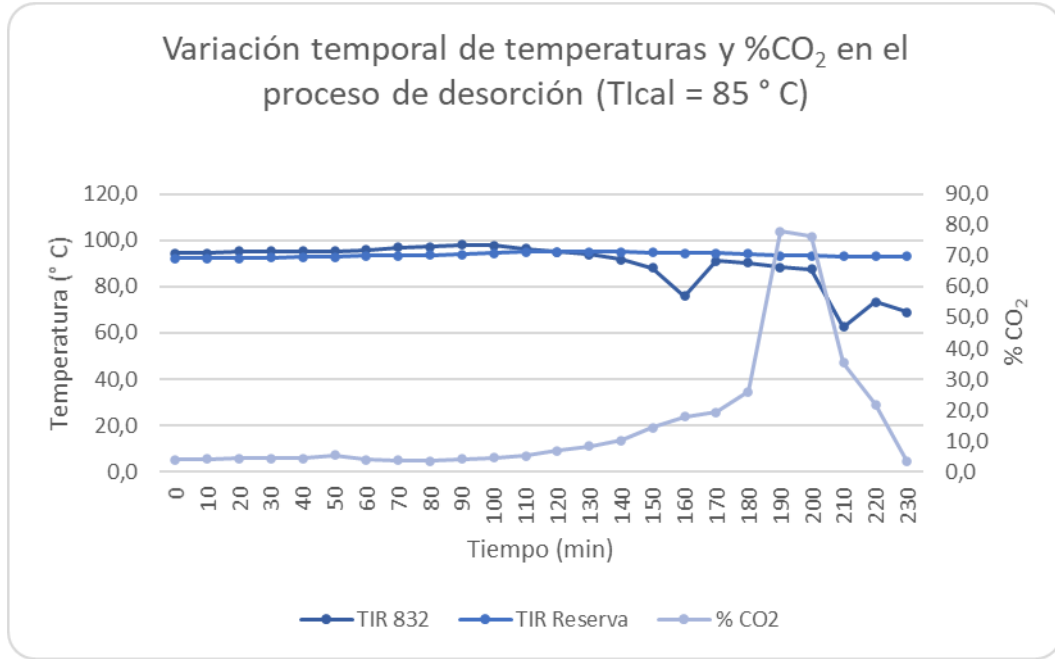


Figura 104: Evolución temporal de las temperaturas TIR832, TIRreserva y %CO₂.

Tabla 89: Valores de las temperaturas TIR832, TIRreserva, y de la concentración volumétrica de CO₂ (%CO₂) en función del tiempo.

Tª Calderín = 85 °C			
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	% CO ₂
0	94,6	92,2	4
10	94,4	92,3	4,2
20	95,3	92,3	4,3
30	95,3	92,6	4,3
40	95,4	92,7	4,4
50	95,4	92,9	5,3
60	95,9	93,3	3,9
70	97,1	93,5	3,8
80	97,2	93,6	3,5

90	98	93,9	4,1
100	97,9	94,5	4,6
110	96,3	95,1	5,1
120	95,1	95	6,9
130	93,9	95	8,2
140	91,6	95	10,2
150	88,2	94,8	14,4
160	75,9	94,5	17,8
170	91,1	94,4	19,3
180	90,4	94,1	25,9
190	88,3	93,5	78
200	87,5	93,3	76,2
210	62,7	93,2	35,4
220	73,4	93,2	21,8
230	69,1	93,1	3,2

Se observa en estos dos ensayos de reproducibilidad a temperatura del Calderín, Tical = 85°C que la desorción del CO₂ máxima (>92%) se alcanza a partir de la temperatura TIRreserva = 96°C y con la TIR832 por encima de 92,5°C, en el sexto ensayo.

Sin embargo, en el séptimo ensayo no se llega a conseguir estas temperaturas en ambas resistencias de la torre de desorción y se consigue la máxima desorción de CO₂ (76 - 78%) a la TIRreserva en la horquilla 93,3 - 93,5°C, no alcanzando la TIR832 los 90°C. Se puede concluir que no se ha conseguido desorber de forma efectiva el CO₂, confirmando así que las temperaturas fijas de diseño de ambas resistencias deben ser 90°C.

5.4.2.2. Influencia de las resistencias de la torre de desorción

Esta experimentación se realizó para conocer la influencia de las resistencias en la torre de desorción, TIR832 y TIRreserva y es la última parte de los ensayos recogidos en la Fase 4 de la **Tabla 78**. Consistió en la realización de dos ensayos:

- **Primer ensayo**

Se realizó un seguimiento temporal de la evolución de las temperaturas de la torre de desorción TIR832 y TIRreserva durante el encendido de las resistencias sin el paso de amina a través de ellas. Cuando estas alcanzaron su temperatura fija de diseño (90 °C) se puso en marcha el circuito de amina, observando así la variación del % de CO₂ generada y la estabilización del sistema. Los datos de este ensayo se recopilan en la (**Tabla 90**) y la evolución temporal de las temperaturas y de la concentración de CO₂ se muestran en la **Figura 105**.

Tabla 90: Datos de temperatura y %CO₂ con la utilización únicamente de las resistencias de la torre de desorción.

Calentamiento debido únicamente a las resistencias							
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	%CO ₂	Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	%CO ₂
0	8,6	6,9	0,0	86	97,7	98,6	97,7
55	8,8	7,3	0,0	88	98,2	98,8	97,7
61	8,8	30,0	0,0	90	98,6	98,9	97,9
62	8,8	58,0	0,0	92	98,2	99,0	98,0
63	8,8	75,0	0,0	94	94,0	99,0	98,1
64	8,8	85,0	0,0	99	98,0	99,4	97,4
65	8,8	92,5	0,3	102	99,1	99,3	97,1
66	16,2	94,5	0,6	104	77,0	97,9	96,5
67	38,2	94,8	0,8	105	36,2	58,0	96,9
68	65,5	95,2	5,0	106	32,0	37,0	22,5

69	87,1	95,7	10,0	107	32,3	25,0	22,1
70	93,7	96,0	14,6	108	25,6	13,5	20,2
71	95,1	96,3	25,1	110	15,0	13,0	17,8
72	95,7	96,6	38,8	112	12,0	12,8	6,1
73	96,1	96,9	60,4	120	12,2	13,4	1,8
75	96,9	97,3	82,3	130	12,6	13,9	0,7
77	97,4	97,7	95,9	140	13,1	15,3	0
79	97,6	97,8	97,1	150	15	17,1	0
80	97,7	98,0	97,5	160	16,6	24,7	0
82	98,0	98,2	97,9	170	24,9	43,2	0
84	98,0	98,9	98,0	180	37,8	55,4	0
85	98,8	98,5	97,6	190	45,8	63,4	0
				200	49,8	65,1	0

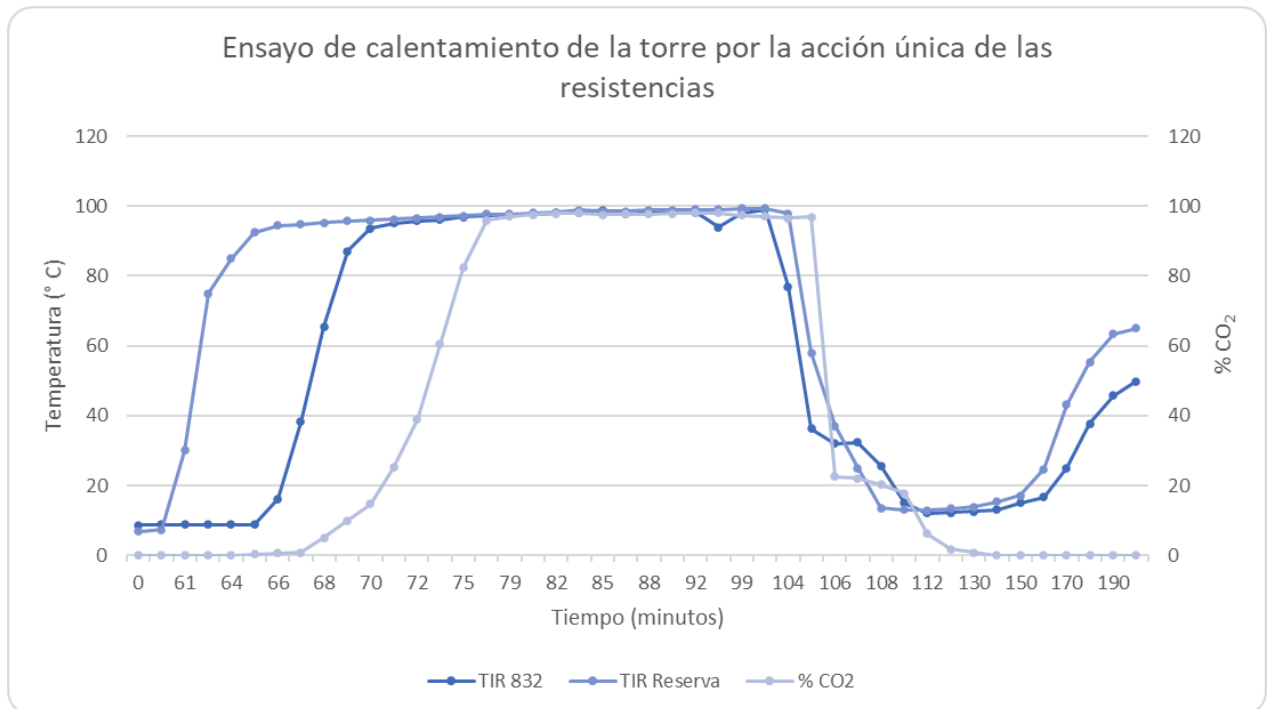


Figura 105: Evolución temporal de las temperaturas TIR832 y TIRreserva y %CO₂, por la acción única de las resistencias de la torre de desorción.

Se observa que, para que se produzca el proceso de desorción de CO₂ con un rendimiento superior al 90%, es necesario que ambas resistencias, TIR832 y TIRreserva, alcancen una temperatura superior a 97°C y, a partir de la bajada de temperatura de la resistencia TIR832 (minuto 104), empieza a enfriarse el sistema y decae rápidamente el rendimiento de desorción del CO₂. Se puede concluir tras este ensayo que no es posible trabajar únicamente con el aporte calorífico de las resistencias TIR832 y TIRreserva.

- **Segundo ensayo**

Se utilizó el calderín precalentador como único suministrador de calor al sistema a 98 °C que fue la T_{cal} establecida en los ensayos iniciales. En la **Figura 106** se representa gráficamente la evolución de las temperaturas en la torre, y se recogen los datos en la **Tabla 91**.

Tabla 91: Datos de temperatura con la utilización únicamente del calderín precalentador de amina.

Ensayo utilizando únicamente el calderín precalentador			
Tiempo (min)	TIR 832	TIRreserva	%CO ₂
0	10,9	12,2	0,0
5	11,2	12,4	0,1
10	11,5	12,6	0,1
15	11,7	12,9	0,2
20	12,0	13,3	0,1
25	19,6	15,6	0,1
30	43,4	37,5	8,2
35	79,8	78,4	22,2
37	90,6	89,8	48,9
38	97,7	96,7	77,9
39	103,1	101,9	88,9
40	104,4	103,8	95,8
42	105,8	105	100
45	104,6	103	100
48	103	102,9	100
50	97,1	96,9	94,9
52	82,9	81,4	76,8
55	82,7	81,5	29,9
60	80,9	78,6	6
65	82,3	80,1	0,9
70	96,8	94,7	14,5

72	100,3	99,6	37,9
74	100	99,8	75,8
76	96,4	93,2	89,8
78	90,1	89,9	98,8
80	87,4	86,6	100
85	83,2	81,7	100
90	82,8	79,4	100

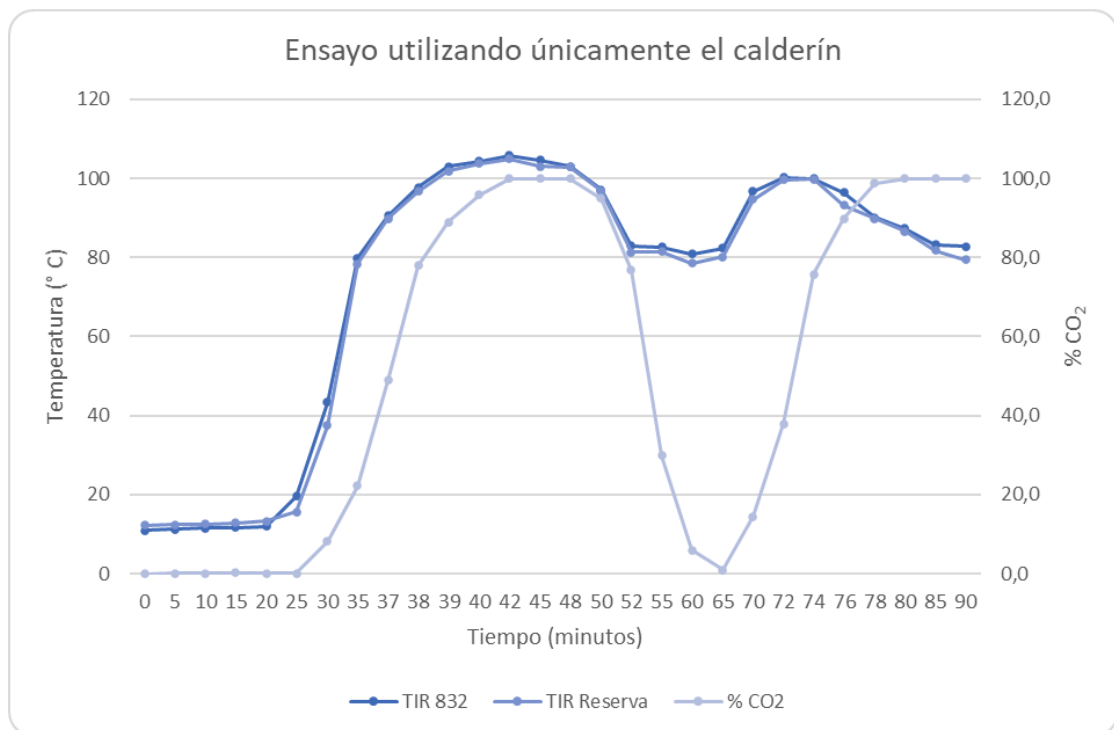


Figura 106: Evolución temporal de las temperaturas TIR832 y TIRreserva y %CO₂ usando únicamente el calderín precalentador de amina.

Como se manifiesta comparando este segundo ensayo donde se utilizó únicamente el calderín precalentador de amina con los experimentos anteriores, utilizando el calderín y las resistencias, la actuación de éstas hace que se mantenga una temperatura más uniforme a lo largo de la torre

de desorción. Para obtener una desorción de $\text{CO}_2 > 90\%$, los intervalos de temperatura oscilan entre 90 y 96 °C cuando se utilizan simultáneamente el precalentador con las resistencias, y entre 80 y 100 °C cuando sólo se usa el calderín precalentador de amina, obteniendo una desorción mucho más discontinua. Se ha comprobado también que hay mayores fluctuaciones de temperatura en la torre en este último ensayo, cuando se ha prescindido de las resistencias de la torre de desorción, TIR832 y TIRreserva. Se concluye, por tanto, que el encendido de las resistencias es necesario junto al sistema precalentador de amina, RC3323, para asegurar de forma más estable el proceso de desorción del CO_2 .

5.5. Resultados y discusión de la producción de BIOEDAR generado

Del análisis de los resultados obtenidos en la planta de absorción de CO_2 se puede resumir lo siguiente:

- El reactivo DEA no es operativo en la instalación considerada debido a sus características físico – químicas (T° fusión = 28 °C) y a la naturaleza experimental de la planta.
- La utilización del reactivo MDEA, con las condiciones de operación de la planta, no permite absorber elevadas concentraciones de CO_2 por lo que no se consiguen concentraciones de CH_4 elevadas en el BIOEDAR. Esto supone que la utilización de MDEA no sea considerada una opción bajo las condiciones estudiadas.
- Con el reactivo MEA se consiguen los mayores porcentajes de CH_4 en BIOEDAR, obteniendo riquezas superiores al 95%. Para seleccionar la opción de operación más adecuada se ha tenido en cuenta las siguientes consideraciones:
 - Para conseguir riquezas de CH_4 en BIOEDAR en torno al 95% es necesario trabajar, inicialmente, a una temperatura de desorción de la amina por encima de 97 °C en el calderín precalentador de amina (RC3323), tanto con la disolución de MEA al 20% como al 40%.
 - Trabajando con MEA al 40% aparecen dificultades operacionales debido a la elevada densidad y al ensuciamiento de equipos. Por otro lado, el consumo de reactivo trabajando con amina al 40% se duplica.

- Trabajando por encima de 100 °C en el proceso de desorción de CO₂ se sufre pérdidas de reactivo por la parte superior de la torre de desorción.

Es evidente la superioridad de la MEA sobre la MDEA porque ambas soluciones de MEA 20 y 40% logran una riqueza de CH₄ de aproximadamente 96% a la salida de la Fase 2, planta de absorción de CO₂, en comparación con las soluciones de MDEA, que apenas alcanzan el 75% (**Figura 107**). Esto se asocia con las eficiencias de absorción de CO₂, la MEA alcanza el 95% mientras que la MDEA no llega al 60% (**Figura 108**). Resultados del mismo orden se obtienen en la investigación de D. B. B. Morero et al. (2011). De hecho, existen numerosos estudios que también afirman la superioridad de la amina MEA sobre la MDEA en términos de rendimiento de absorción (Cavaignac et al., 2021; Leonzio, 2016; Privalova et al., 2013). Sin embargo, hay que tener en cuenta que en nuestro proyecto se operó con biogás bruto real procedente de una EDAR, mientras que en las referencias consultadas en la literatura se utilizó biogás sintético o un programa de simulación. Por lo tanto, el hecho de que los resultados obtenidos en la planta piloto con biogás real coincidan con las simulaciones de otros estudios (**Tabla 92**) es muy satisfactorio. En relación con la MEA, en nuestro caso, ambas concentraciones (20 y 40%) consiguen grandes resultados de eficiencia de absorción de CO₂, pero la operación con MEA 40% fue más complicada que con MEA 20%. Debido a su mayor densidad, generaba demasiada suciedad en la planta piloto y provocaba ligeros problemas de obstrucción en algunas bombas y conducciones. Este problema está asociado al aumento de la viscosidad de la solución cuando la concentración de la amina es alta (Han et al., 2022).

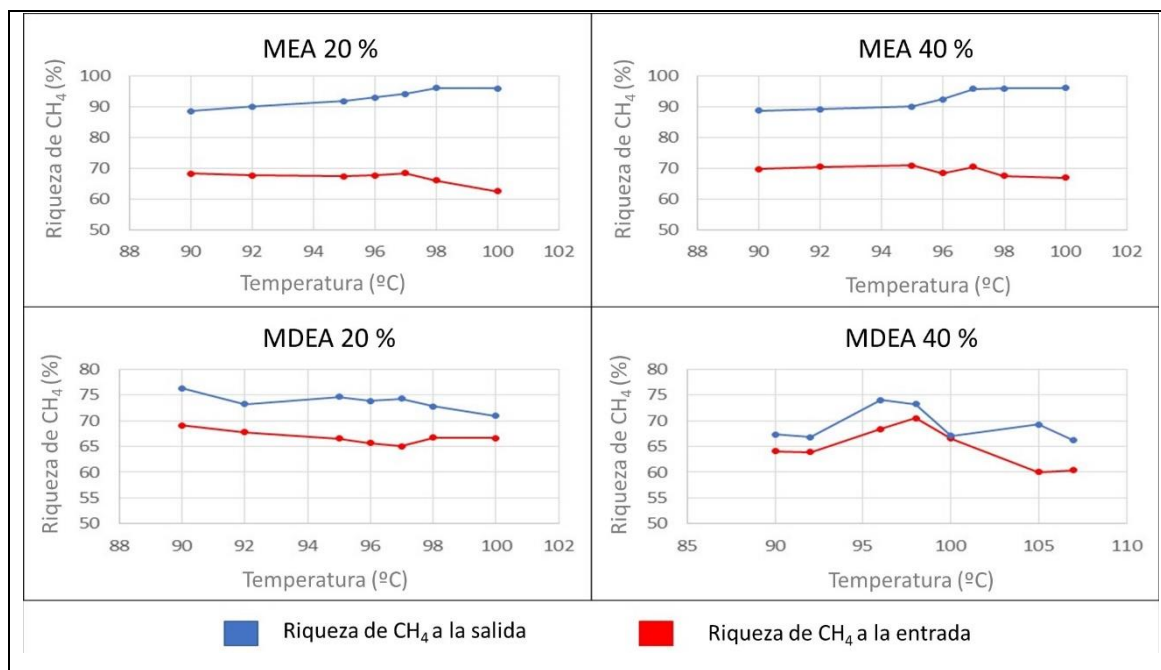


Figura 107: Riqueza del CH₄ antes y después de la Fase 2 para cada amina.

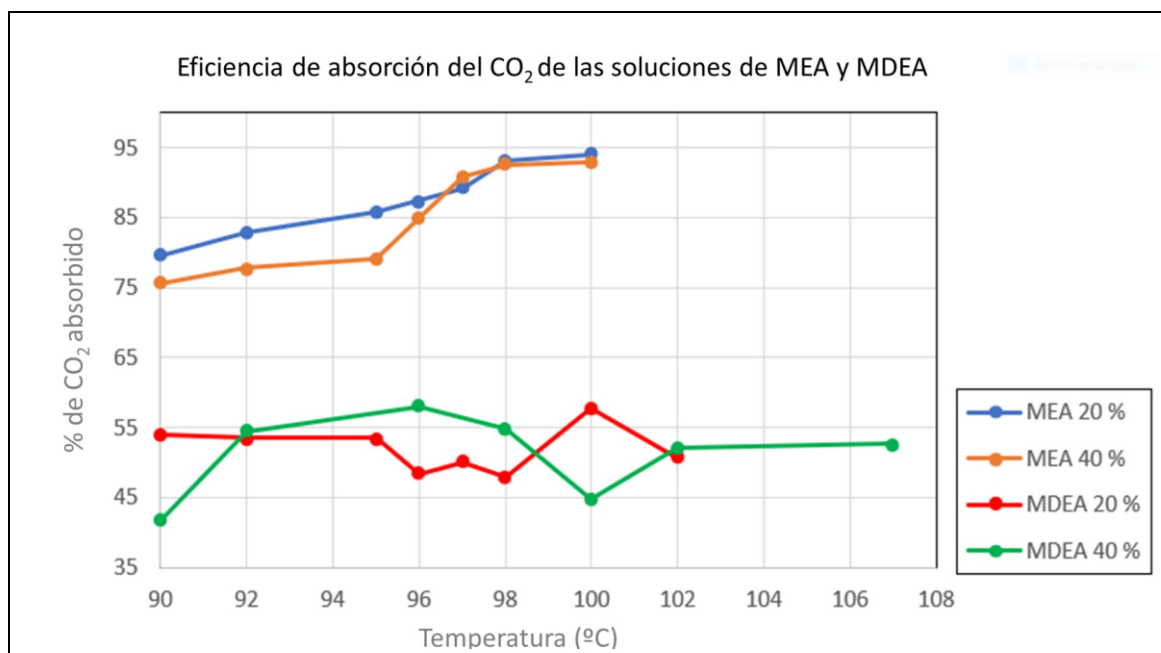


Figura 108: Eficiencia de absorción del CO₂ de cada amina.

Tabla 92: Resumen de referencias con distinta metodología.

REFERENCIA	TIPO DE INVESTIGACIÓN	COMPOSICIÓN DEL BIOGÁS	SOLUCIÓN DE AMINA	RESULTADOS
TESIS	Planta piloto en una EDAR urbana	Biogás bruto procedente de digestores anaeróbicos CH ₄ : 73 % CO ₂ : 26 %	MEA 20 y 40% MDEA 20 y 40%	Superioridad de la MEA 20 %. Composición después del tratamiento: CH ₄ : 96 % CO ₂ : 3 %
(Rajiman et al. 2021)	Trabajo experimental en una columna de absorción	CO ₂ : 40% Biogás sintético	MEA 30% AMP 30 y 40%	MEA 30 > AMP 40 > AMP 30%
(B. Morero & Campanella, 2013)	Programa de simulación (ProMax ®)	CH ₄ : 60% CO ₂ : 35%	MEA 20% DEA 35% DGA 50% MDEA 50% MDEA 35 + MEA 15% MDEA 35 + DEA 15%	Superioridad de la DGA y MEA.
(Tippayawong & Thanompongchart, 2010)	Trabajo experimental en laboratorio	Biogás procedente de una granja local CH ₄ : 53,1% CO ₂ : 46,8%	MEA 0,1 M	Concentración después del tratamiento: CH ₄ : 98%

				CO ₂ : 1,3%
(Park et al., 2017)	Unidad de separación experimental en laboratorio	Biogás bruto procedente de la digestión anaerobia de lodos: CH ₄ : 65% CO ₂ : 33,5%	MEA 20 y 30% AMP 30%	Concentraciones después del tratamiento: CH ₄ : >95% CO ₂ : <2% Superioridad de la AMP
(Leonzio, 2016)	Simulación con un programa (ChemCad 6.3)	Simulación de biogás bruto procedente de una agroindustria CH ₄ : 55% CO ₂ : 45%	MEA 40% KOH 30% NaOH 20%	Superioridad de la MEA. Sin embargo, causó el mayor impacto ambiental.
A Mindaryani et al. 2016	Planta piloto experimental	Biogás sintético CO ₂ : 40%	MDEA 20 y 35,3%	Reduce la concentración de CO ₂ de 40 a 17%. No hay diferencias entre las concentraciones.
(Capra et al., 2018)	Planta de producción de biometano	Biogás procedente de digestión anaerobia de residuos del maíz CH ₄ : 55,6% CO ₂ : 44%	MDEA 50% MDEA + MEA 20%	Gran eficiencia de absorción del CO ₂ (92%)

Una opción para mejorar el rendimiento de la MDEA se presenta en el estudio de B. Morero y Campanella (2013). En esta investigación, se utiliza una mezcla entre MDEA y MEA o DEA, generando mejores resultados de absorción de CO₂ debido a la formación de la mezcla. La razón de esta mejora es que la adición de una amina primaria como la MEA o la DEA aumenta la tasa de absorción de la MDEA sin atenuar las ventajas que ofrece esta amina terciaria comentadas anteriormente (D. B. B. Morero et al., 2011). Esto también se puede ver en la investigación realizada por Capra et al. (2018), donde comparan la acción de una única solución de MDEA con una mezcla MDEA - MEA. Otra posibilidad para mejorar el rendimiento de la MDEA es la combinación de MDEA con PZ (Piperazina) como activador (Privalova et al., 2013). Según los resultados obtenidos en el estudio de Privalova et al. (2013), la absorción de CO₂ de la mezcla MDEA-PZ es mayor que la de MDEA. Incluso afirman que la eficiencia de absorción de CO₂ de MDEA-PZ se acerca al rendimiento de la MEA.

- Los resultados obtenidos en el proceso de optimización de la fase AMEB, planta de absorción de CO₂, para seleccionar el caudal de amina óptimo y el número de torres de relleno a utilizar, han puesto de manifiesto las siguientes conclusiones:
 - Al utilizar diferentes caudales de amina se han obtenido las mayores concentraciones de metano a mayores caudales siendo los mejores 200 y 250 L/h de disolución de amina. Por ello, se ha seleccionado como punto óptimo el caudal de 200 L/h debido a que el aumento de metano con el aumento a 250 L/h no es significativo.
 - Al variar el número de torres de relleno, manteniendo el mismo caudal de amina, se han obtenido porcentajes de metano muy bajos al utilizar una única torre, siendo este biogás no apto para ser utilizado como biocarburante. Al aumentar el número de torres de relleno, no se aprecia diferencia entre la utilización de dos a tres torres, aunque se ha observado que el uso de una tercera torre de relleno aumenta significativamente el porcentaje de oxígeno lo que es muy peligroso para la compresión de biogás. Este aumento de oxígeno puede ser debido a que la torre número 3 no estuviera aislada completamente y se produjeran intrusiones de aire.

Debido a esto, y a la economía del sistema, se ha seleccionado como número óptimo dos torres de relleno para llevar a cabo el proceso de absorción.

- Para evaluar el comportamiento del sistema de absorción, operando en las condiciones óptimas, se realizó la Fase 3 de la experimentación, y así se pudo verificar el caudal mínimo de amina necesario y el número de torres de relleno, durante el cual los mejores resultados se han obtenido al trabajar con un caudal de amina de 200 L/h y dos torres de absorción.

La temperatura es el parámetro más importante en este proceso, ya que controla la competencia entre el equilibrio termodinámico y la cinética de absorción. Elegimos diferentes rangos de temperatura para analizar el funcionamiento de la MEA y la MDEA y, a medida que aumenta la temperatura, la eficiencia de absorción de CO_2 es mayor (Cavaignac, Ferreira, and Guardani 2021; D. B. B. Morero et al. 2011). Sin embargo, cuando superamos los 98 °C, aparecen dificultades de funcionamiento en la planta, ya que aumenta la presión en la columna y, por tanto, la viscosidad. La variación de la temperatura en la columna de absorción está estrechamente relacionada con la concentración de CH_4 a la salida. En los resultados obtenidos, la concentración de CH_4 no aumenta linealmente a medida que aumenta la temperatura. A determinados niveles de temperatura, disminuye con respecto al nivel anterior. El ejemplo más claro de estas variaciones se produce con las soluciones MDEA, ya que la riqueza de CH_4 disminuye cuando la temperatura aumenta. De acuerdo con B. Morero y Campanella (2013), esto puede deberse a la pérdida de agua que se produce en la columna de absorción como consecuencia del aumento de temperatura, generando una mayor cantidad de vapor de agua que disminuye la concentración de CH_4 en la salida.

Por otro lado, se observa que la eficiencia de absorción de CO_2 de la MEA aumenta con la temperatura. Sin embargo, se observa que no es un incremento lineal. Esto es especialmente evidente en el caso de la MEA al 40%, ya que cuando se trabaja en torno a los 90 – 95 °C se produce una disminución de la eficiencia de absorción por debajo del 80%. Este patrón también está presente en la investigación de Tippayawong y Thanompongchart (2010), quienes afirman que la curva de comportamiento de la MEA no es exactamente lineal y concluyen que una única relación lineal con un parámetro (en nuestro caso la temperatura) puede no ser suficiente para describir el comportamiento de la MEA. Sin embargo, la MDEA no se comportó tan bien como

la MEA en este sentido, ya que hubo descensos en su rendimiento a determinados niveles de temperatura. Una opción para mejorar los resultados obtenidos podría ser aumentar el caudal de líquido de la amina, aunque esto conlleva un aumento del consumo energético en el proceso. Leonzio (2016) obtuvo mejores resultados en la eficiencia de la MEA 40% cuando se aumentó el caudal, indicando que la absorción de CO₂ es mayor, así como la concentración de metano a la salida.

Por ello, en las condiciones en las que se ha desarrollado la experimentación, los menores costes operacionales y el BIOEDAR con las mejores características ([CH₄] > 95%), se obtienen trabajando con disoluciones de MEA al 20%, utilizando dos torres de relleno con un caudal de amina de 200 L/h cada una y a una temperatura inicialmente de 98 °C en el calderín precalentador de amina, en el caso de no usarse las resistencias interiores de la torre de desorción de CO₂.

Del estudio de las temperaturas a lo largo de la torre de desorción, utilizando como fuente de calefacción el calderín precalentador de amina y dos resistencias térmicas en la torre, se concluye:

- En los ensayos realizados, para seleccionar la temperatura óptima de funcionamiento del calderín precalentador (RC3323) utilizando además las dos resistencias térmicas de la torre de desorción (TIR832 y TIRreserva), se han obtenido los mejores resultados a la temperatura de 85 °C, ya que, a mayor temperatura, el resto de las temperaturas de las resistencias, TIR832 y TIRreserva, se disparaban y el agua se ponía en ebullición, evaporándose toda la mezcla, por ello las concentraciones de CO₂ eran de 100 % CO₂. Dicha ebullición del agua no es deseable ni para el proceso ni para las tuberías que contienen la amina porque producen implosiones en la tubería que pueden provocar la corrosión de éstas y su deterioro prematuro. Además, temperaturas inferiores no han conseguido desorber de forma efectiva el CO₂.
- Al trabajar utilizando las dos resistencias de la torre (TIR832 y TIRreserva) como única forma de calefacción de esta, se ha comprobado que no generan el calor suficiente para producir la desorción. Sin embargo, al utilizar la combinación del

calderín con las resistencias, éstas consiguen mantener un rango de temperaturas más uniforme a lo largo de la torre que consiguen mejorar el proceso de desorción.

- Al trabajar usando únicamente el calderín precalentador de amina (RC3323), la temperatura durante el proceso fluctúa más y se obtiene una desorción más discontinua. Se concluye, por tanto, que el encendido de las resistencias es necesario junto al sistema precalentador de amina para asegurar el proceso de desorción del CO_2 .
- Para que la desorción se dé de forma continua este control de temperatura debe de ser más preciso, por ello, consultando a una empresa especializada en automatismos electrónicos, se decidió cambiar el sistema de regulación de potencia de las resistencias del calderín precalentador de amina para lograr una temperatura constante de amina a la entrada.

Y, en cuanto al análisis del consumo de energía del proceso, aunque la solución MEA absorbe más moles de CO_2 que la MDEA, genera un menor consumo de energía (**Figura 109**). La MEA al 20% en peso fue la mejor opción también en términos energéticos, ya que es la solución que consigue la mayor absorción de CO_2 en moles y el menor consumo de energía. La MDEA fue la amina que produjo el mayor consumo de energía, especialmente cuando se utilizaron las temperaturas más altas del rango propuesto (más de 100 °C).

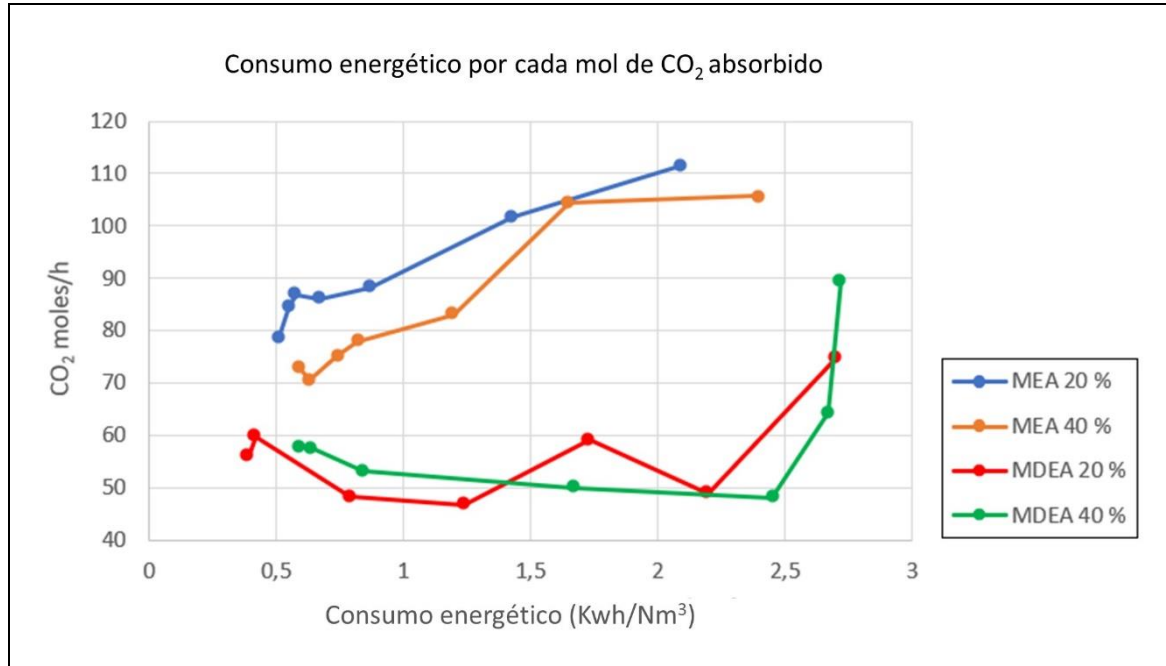


Figura 109: Comparativa consumo energético de cada amina.

Estos resultados no se asemejan a los obtenidos por B. Morero y Campanella (2013), ya que este grupo afirmó que el reactivo más costoso energéticamente era la MEA. Esto se debe a que es el reactivo que requiere una mayor tasa de recirculación. Sin embargo, esta cuestión no influye en el presente estudio ya que la tasa de recirculación adoptada fue la misma para la MEA y la MDEA. Según Carranza-Abaid et al. (2021), el consumo de energía está relacionado con varios requerimientos energéticos en el proceso: compresión, bombeo, sistema de refrigeración y funciones del sistema de enfriamiento. Todos estos equipos tienen un mayor consumo cuando el calor aportado en la columna de desorción es elevado como en este trabajo (90 - 100 °C). La mayoría de las referencias afirman que el consumo energético del proceso de absorción química está en un rango de 0,1 - 0,3 Kwh/Nm³ de biogás (Rafiee et al., 2021). Sin embargo, no incluyen el consumo de energía asociado a la amina de regeneración, ya que autores como Nguyen et al (2021) y Ahmed et al (2021), exponen que la amina de regeneración tiene un coste de 0,4 - 0,8 Kwh/Nm³. En este trabajo, el consumo de energía está asociado a todo el proceso.

Otra causa que conduce a una mayor demanda energética es el aumento de la tasa de recirculación de la amina, ya que es necesario suministrar más calor (Cavaignac, Ferreira, and

Guardani 2021). Una posibilidad de optimizar el consumo energético derivado de la recirculación es maximizar la potencia de cada volumen unitario circulado (B. Morero & Campanella, 2013). De hecho, antes de iniciar este estudio se realizaron varias pruebas experimentales sobre la tasa de recirculación de amina con diferentes caudales: 100, 200, 250 y 300 L/h. Sin embargo, sólo se consideró la eficiencia de absorción de CO₂ y la riqueza de CH₄. Por lo tanto, se eligieron 300 L/h para ambas aminas, MEA y MDEA. En algunos estudios, el caudal de recirculación de MDEA es menor que en el caso de MEA, y se consigue menos eficiencia en la absorción de CO₂ (Barzagli et al., 2014; B. Morero & Campanella, 2013). Por lo tanto, es conveniente utilizar el mismo caudal de recirculación de amina para ambas aminas para lograr mejores resultados.

Por su parte, Cavaignac, Ferreira y Guardani (2021) llegaron a la conclusión de que la mezcla de reactivos (en este caso MDEA-DGA) daba lugar a una disminución de la demanda de energía, lo que indica claros beneficios económicos para el proceso. En el caso de la mezcla MEA - MDEA, se debe considerar la posibilidad de un mayor consumo de energía. Capra et al. (2018) encontraron que la energía térmica requerida para la regeneración de la solución de amina de la mezcla MDEA - MEA (20 - 20%) era mayor que para la solución MDEA (50%) sola. Argumentaron que esto se debía al calor necesario para la reacción de descomposición del carbamato y a la menor concentración de las aminas en la mezcla. Por lo tanto, las mezclas de aminas podrían considerarse en futuras investigaciones.

En relación con la eficiencia de la MEA frente a la MDEA, los requerimientos energéticos indican valores del mismo orden que los relacionados con las investigaciones y simulaciones de gas de síntesis consultadas en la literatura: el proceso de desorción es el que más energía consume, independientemente de la amina elegida. Esto se debe a que se necesita un aporte calórico muy elevado para desorber el CO₂ de la amina saturada, llegando a unas necesidades energéticas en la instalación de nuestro proceso del 10,20% en la etapa de absorción, 88,40% en la desorción de CO₂ y 1,40% en el secado del BIOEDAR.

5.6. Costes de la planta piloto

El coste de cualquier planta de purificación y mejora de biogás depende del tamaño y capacidad de la planta, concentración de impurezas contenidas en la corriente de biogás, coste energético y período de recuperación de la inversión inicial (Rafiee et al., 2021). Varios estudios consultados en la bibliografía afirman que el coste operacional de una planta de absorción química ronda los 0,112 €/m³ de biogás tratado (Carranza-Abaid et al., 2021). Sin embargo, este valor se ha calculado a partir de plantas con mayor escala que la del presente estudio (10 Nm³/h). En relación con los costes de inversión y mantenimiento (**Tabla 93**), se puede observar que son menores que los datos expuestos por Khan et al., (2021) en la **Tabla 7: Comparación entre las distintas tecnologías de biogás "upgrading"** (Khan et al., 2021)., ya que la planta del presente estudio es experimental y no de gran escala.

Tabla 93: Costes de inversión y de mantenimiento de la planta piloto de limpieza y absorción del CO₂ del biogás.

Coste de inversión (282.972 €)	ABICEC: 150.000 €
	AMEB y compresión: 132.972 €
Coste de mantenimiento (32.040 €/año)	ABICEC: 16.020 €/año
	AMEB y compresión: 16.020 €/año

Entre los costes de mantenimiento quedan incluidos conceptos tales como: equipo desulfurización de biogás, equipo de extracción de CO₂, equipo de secado de biogás, automatización, cubetos de retención, sondas pH y redox, equipos de enfriamiento y condensación, sistema de toma de muestras de CO₂ y sistema de integración de datos entre otros. De aquí se desprende que el coste operacional de la planta del presente estudio (10 Nm³/h), ascienda a 0,365 €/m³ de biogás tratado, tres veces superior al coste de los estudios consultados en la bibliografía debido al carácter experimental de la planta.

6. CONCLUSIONES GENERALES

En la presente Tesis se ha estudiado un proceso de purificación de biogás trabajando en una planta piloto para la limpieza y mejora del biogás procedente de la digestión anaerobia de una EDAR mediante el método de absorción química.

El objetivo era purificar y mejorar lo máximo posible el biogás de la digestión anaeróbica para lograr una alta concentración de metano y utilizarlo como biocombustible en vehículos.

El proceso consta, básicamente, de las siguientes fases:

- Fase ABICEC, planta de limpieza de biogás
- Fase AMEB, planta de absorción de CO₂
- Fase de compresión y almacenamiento del biogás

6.1. Conclusiones sobre la etapa ABICEC

Esta fase ha consistido en la limpieza del biogás proveniente de los biodigestores a través de distintas etapas donde se purifica de manera selectiva los compuestos traza indeseables, sobre todo el ácido sulfhídrico. Se utilizan determinados compuestos químicos, que previamente se seleccionaron a través de estudios bibliográficos para llevar a cabo la eliminación de los contaminantes presentes. Tratando el biogás de forma selectiva resulta de estas etapas una corriente gaseosa compuesta únicamente por metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂). Esta fase de la investigación ha consistido en la optimización de la desulfurización del biogás. En este caso, ese proceso se ha llevado a cabo por vía química, utilizando un sistema de torres de lavado con material de relleno o *scrubbers*.

Las conclusiones que se han extraído del análisis de los resultados obtenidos han sido las siguientes:

- La concentración de H_2S de entrada a la planta osciló desde un mínimo de 579 ppm a un máximo de 6.790 ppm. La media fue de 3.349 ppm.
- Con relación a las concentraciones volumétricas de compuestos organosulfurados se observa que en el punto de muestreo 1 (entrada a la planta piloto, biogás bruto), (**Figura 57: Esquema de los puntos de muestreo en la planta piloto de limpieza del biogás (Fase ABICEC).**), el compuesto que aparece en mayor concentración es el ácido sulfhídrico, siendo despreciables la presencia de los demás compuestos organosulfurosos frente a éste. También se manifiesta en el paso del punto 2 al punto 3 una gran bajada de concentración en la composición de ácido sulfhídrico; esto se debe a que el biogás ha atravesado la torre básica donde se ha eliminado casi por completo el H_2S . Asimismo, esta concentración sigue disminuyendo en el punto 5 gracias a que la corriente de llegada a este punto ha atravesado las torres de carbón activo.
- El sistema funciona mejor para una horquilla de pH en la torre básica (NaOH), T3 de 10,5-11, que para un rango de pH en T3 de 9,5-10.
- Independientemente de la fase de trabajo, existe una correlación bastante buena entre la concentración de entrada y la de salida, en el sentido de que para una concentración menor a 2.000 ppm de H_2S de entrada, la concentración de salida fue sistemáticamente próxima a 0, mientras que, a partir de ahí, como es de esperar, a mayor concentración de entrada, mayor concentración de salida.
- Si en vez de concentraciones, hablamos en términos de rendimientos, en el caso de que la concentración de entrada de H_2S sea menor a 2.000 ppm, la conclusión anterior también es válida, mientras que para concentraciones de entrada de H_2S superiores a 2.000 ppm, se cumple la misma tendencia que para concentraciones de salida, pero la dispersión de puntos es bastante mayor.
- En las tablas resultantes de los análisis para los hidrocarburos lineales y aromáticos, todos los muestreos revelan que las concentraciones de estos están por debajo del límite de detección calibrado en los equipos analíticos. El límite de detección de los hidrocarburos

lineales es 5ppm para C7 (heptano) hasta C10 (decano) y 10 ppm para C11 (undecano) hasta C25 (pentaicosano). Y el límite de detección de los hidrocarburos aromáticos es 2ppm.

- Lo mismo ocurre con los siloxanos, los resultados obtenidos se encuentran en concentraciones por debajo del límite mínimo de concentración calibrado en el equipo (<0,1 ppm).
- El análisis estadístico indica que no existen diferencias significativas entre las diferentes fases de estudio, salvo la fase 2 (Torre básica, T3, a pH = 9,5-10) y la Fase 4 (Torres ácida y básica, T1+T3, a pH = 9,5-10) que claramente son las peores fases de todas, más aún, cuando se habla en términos de concentración de salida, ya que esa falta de significancia estadística es de menor magnitud para el caso de que hagamos el estudio con los rendimientos.
- Uno de los puntos principales de esta primera fase de estudio era confirmar si podemos prescindir de varias torres de lavado o no, ya que éste es un extremo que se ha estudiado para gases procedentes de la renovación de aire de edificios en depuradoras; sin embargo, no se dispone de tanta información al respecto si se trata de gases de la digestión anaeróbica, que contienen una concentración de H₂S mucho más elevada. Llegados a este punto se decidió descartar la fase 7 (Torres ácida, oxidativa y básica, T1+T2+T3, a pH = 10,5-11) ya que proporcionaba unos resultados muy parecidos a las fases 1 y 5, pero requería 3 torres, frente a las otras que daban el mismo resultado sólo con dos o una, con el consiguiente ahorro de costes de instalación y simplicidad en la explotación del sistema.
- En este sentido y en base a los estudios realizados exclusivamente para las fases 1 (Torre básica, T3, a pH = 10,5-11) y 5 (Torres oxidativa y básica, T2+T3, a pH = 10,5-11), se pueden afirmar los extremos siguientes:
 - Podemos prescindir de la torre T1, esto es, la fase ácida con H₂SO₄, cuyo objeto es principalmente la eliminación de gases de nitrógeno.
 - En cualquiera de las fases, la concentración de salida de los diferentes compuestos diferentes al H₂S, es menor al mínimo detectable por los métodos de laboratorio normalizados que se han utilizado para su análisis.
 - Los resultados obtenidos para la utilización de la torre T3 (Fase 1, Torre básica, NaOH, a pH = 10,5-11) exclusivamente y las torres T2+T3 (Fase 5, Torres oxidativa y básica, NaClO + NaOH, a pH = 10,5-11) conjuntamente, no presentan diferencias

estadísticamente significativas, aunque resultan ligeramente mejores en el caso de uso exclusivo de la torre básica, T3.

- Luego, por esta razón, y por cuestiones economicistas derivadas, se recomienda el uso exclusivo de la Torre básica T3, trabajando en un rango de pH de 10,5-11.
- Como resultado de la caracterización realizada del biogás a la entrada de AMEB, planta de absorción de CO₂, se concluye que las concentraciones de los compuestos traza analizados están por debajo de los límites de detección de los equipos analíticos. Al no contener dichos compuestos contaminantes, el biogás es apto para la experimentación con la fase AMEB puesto que hemos confirmado que la corriente contiene una amplia concentración de CO₂ y de metano, que a la vez refleja la eficacia de la limpieza realizada al mismo en la fase ABICEC anterior.

6.2. Conclusiones sobre la etapa AMEB

La planta piloto operó con un caudal de 10 Nm³/h de biogás bruto. Esta fase ha consistido en la separación de la corriente de biogás limpio, compuesto principalmente por CH₄ y CO₂, en dos corrientes independientes, una rica en CO₂ y otra rica en CH₄, que llamamos BIOEDAR, mediante un proceso de absorción química a bajas presiones con disoluciones de aminas.

El destino final de la corriente rica en metano es el aprovechamiento como combustible de automoción, por lo que un aspecto importante a considerar ha sido el porcentaje de este gas en la corriente resultante. En términos de aumentar la eficiencia del BIOEDAR obtenido, interesan aquellas corrientes resultantes que presenten un contenido en CH₄ superior al 95%, pero también se ha valorado los costes energéticos asociados al tratamiento, fundamentalmente en la regeneración del reactivo, para conseguir un aprovechamiento medioambientalmente sostenible de un residuo generado en la EDAR.

En resumen, las principales variables operativas fueron la temperatura y la concentración de la amina aplicada. Tras una revisión bibliográfica sobre la eficiencia de las aminas y teniendo en cuenta criterios económicos, las soluciones utilizadas como absorbentes de CO₂ fueron el 20 y el 40% de MEA y MDEA. En cuanto a la temperatura, el rango elegido para la MEA fue entre 89

- 100 °C, mientras que para la MDEA fue entre 90 - 107 °C. Estos rangos de temperatura se seleccionaron tras varios ensayos en los que se estudió la evolución de las temperaturas a lo largo de la torre de desorción en función del tiempo, de las diferentes temperaturas fijadas en el calderín precalentador de aminas y del % de concentración de CO₂ desorbido. La temperatura máxima se ha establecido en función de las limitaciones de funcionamiento de la instalación y de las condiciones óptimas de trabajo para las propiedades físico-químicas de las aminas en estudio. Por otro lado, el caudal de recirculación de la amina regenerada se mantuvo constante en 300 L/h para las tres columnas de absorción.

Es evidente la superioridad de la MEA sobre la MDEA porque ambas soluciones de MEA 20 y 40% logran una riqueza de CH₄ de aproximadamente 96% a la salida de la Fase 2, planta de absorción de CO₂, en comparación con las soluciones de MDEA, que apenas alcanzan el 75% (**Figura 107**). Esto se asocia con las eficiencias de absorción de CO₂, la MEA alcanza el 95% mientras que la MDEA no llega al 60% (**Figura 108**). En relación con la MEA, en nuestro caso, ambas concentraciones (20 y 40%) consiguen grandes resultados de eficiencia de absorción de CO₂, pero la operación con MEA 40% fue más complicada que con MEA 20%. Debido a su mayor densidad, generaba demasiada suciedad en la planta piloto y provocaba ligeros problemas de obstrucción en algunas bombas y conducciones. Este problema está asociado al aumento de la viscosidad de la solución cuando la concentración de la amina es alta (Han et al., 2022).

La temperatura es el parámetro más importante en este proceso, ya que controla la competencia entre el equilibrio termodinámico y la cinética de absorción. Elegimos diferentes rangos de temperatura para analizar el funcionamiento de la MEA y la MDEA y, a medida que aumenta la temperatura, la eficiencia de absorción de CO₂ es mayor (Cavaignac, Ferreira, and Guardani 2021; D. B. B. Morero et al. 2011). Sin embargo, cuando superamos los 98 °C, aparecen dificultades de funcionamiento en la planta, ya que aumenta la presión en la columna y, por tanto, la viscosidad. La variación de la temperatura en la columna de absorción está estrechamente relacionada con la concentración de CH₄ a la salida. En los resultados obtenidos, la concentración de CH₄ no aumenta linealmente a medida que aumenta la temperatura. A determinados niveles de temperatura, disminuye con respecto al nivel anterior. El ejemplo más

claro de estas variaciones se produce con las soluciones MDEA, ya que la riqueza de CH_4 disminuye cuando la temperatura aumenta.

Por otro lado, se observa que la eficiencia de absorción de CO_2 de la MEA aumenta con la temperatura. Sin embargo, se observa que no es un incremento lineal. Esto es especialmente evidente en el caso de la MEA al 40%, ya que cuando se trabaja en torno a los 90 – 95 °C se produce una disminución de la eficiencia de absorción por debajo del 80%.

Como conclusión general, la eliminación del CO_2 de la corriente de gas se consigue mediante el uso de MEA y MDEA. Tanto para la solución de MEA al 20% como para la de 40%, se obtuvieron efluentes de biogás con los mayores porcentajes de CH_4 , presentando niveles de riqueza superiores al 95%. En cambio, con el reactivo MDEA no se alcanzaron los rendimientos de producción de CH_4 deseados (95%) en las condiciones de operación de la planta piloto y, por tanto, no se consiguió la riqueza de biometano requerida para su uso como biocombustible.

Los resultados obtenidos en el proceso de optimización de la fase AMEB, planta de absorción de CO_2 , para seleccionar el caudal de amina óptimo, con MEA 20%, y el número de torres de relleno a utilizar, han puesto de manifiesto las siguientes conclusiones:

- Al utilizar diferentes caudales de amina se han obtenido las mayores concentraciones de metano a mayores caudales siendo los mejores 200 y 250 L/h de disolución de amina. Por ello, se ha seleccionado como punto óptimo el caudal de 200 L/h debido a que el aumento de metano con el aumento a 250 L/h no es significativo.
- Al variar el número de torres de relleno, manteniendo el mismo caudal de amina, se han obtenido porcentajes de metano muy bajos al utilizar una única torre, siendo este biogás no apto para ser utilizado como biocarburante. Al aumentar el número de torres de relleno, no se aprecia diferencia entre la utilización de dos a tres torres, aunque se ha observado que el uso de una tercera torre de relleno aumenta significativamente el porcentaje de oxígeno lo que es muy peligroso para la compresión de biogás. Este aumento de oxígeno puede ser debido a que la torre número 3 no estuviera aislada completamente y se produjeran intrusiones de aire.

Debido a esto, y a la economía del sistema, se ha seleccionado como número óptimo dos torres de relleno para llevar a cabo el proceso de absorción.

- Para evaluar el comportamiento del sistema de absorción, operando en las condiciones óptimas, se realizó la Fase 3 de la experimentación, y así se pudo verificar el caudal mínimo de amina necesario y el número de torres de relleno, tras el cual se han obtenido los mejores resultados al trabajar con un caudal de amina de 200 L/h y dos torres de absorción.

Del estudio de las temperaturas a lo largo del proceso de desorción, utilizando como fuente de calefacción el calderín precalentador de amina y dos resistencias térmicas en la torre, se concluye que:

- En los ensayos realizados, para seleccionar la temperatura óptima de funcionamiento del calderín precalentador (RC3323) utilizando además las dos resistencias térmicas de la torre de desorción (TIR832 y TIRreserva), se han obtenido los mejores resultados a la temperatura de 85 °C, ya que, a mayor temperatura, el resto de las temperaturas de las resistencias, TIR832 y TIRreserva, se disparaban y el agua se ponía en ebullición, evaporándose toda la mezcla, por ello las concentraciones de CO₂ eran de 100 % CO₂. Dicha ebullición del agua no es deseable ni para el proceso ni para las tuberías que contienen la amina porque producen implosiones en la tubería que pueden provocar la corrosión de éstas y su deterioro prematuro. Además, temperaturas inferiores no han conseguido desorber de forma efectiva el CO₂.
- Al trabajar utilizando las dos resistencias de la torre (TIR832 y TIRreserva) como única forma de calefacción de esta, se ha comprobado que no generan el calor suficiente para producir la desorción. Sin embargo, al utilizar la combinación del calderín con las resistencias, éstas consiguen mantener un rango de temperaturas más uniforme a lo largo de la torre que consiguen mejorar el proceso de desorción.
- Al trabajar usando únicamente el calderín precalentador de amina (RC3323), la temperatura durante el proceso fluctúa más y se obtiene una desorción más discontinua. Se concluye, por tanto, que el encendido de las resistencias es

necesario junto al sistema precalentador de amina para asegurar el proceso de desorción del CO₂.

- Para que la desorción se dé de forma continua este control de temperatura debe de ser más preciso, por ello, consultando a una empresa especializada en automatismos electrónicos, se decidió cambiar el sistema de regulación de potencia de las resistencias del calderín precalentador de amina para lograr una temperatura constante de amina a la entrada.

Las mejores condiciones operativas para obtener BIOEDAR con una pureza superior al 95% se obtienen con el uso del reactivo MEA 20%, con un caudal de amina de 200 L/h y dos torres de absorción. El proceso de desorción de CO₂ de la amina se consigue con una temperatura óptima de 85 °C en el calderín precalentador utilizando además las dos resistencias térmicas de la torre de desorción (TIR832 y TIRreserva) que alcanzan temperaturas superiores a 92 °C.

6.3. Conclusiones sobre la etapa de Compresión de BIOEDAR: producción de biocombustible

Tal y como se explicó en la sección de materiales y métodos, la fase AMEB, planta de absorción de CO₂, recibe un caudal limpio de biogás (CH₄ y CO₂) de aproximadamente 9,3 Nm³/h. Tras completar el proceso de absorción química, se genera un caudal de biometano de alrededor de 6 Nm³/h. Desde el punto de vista del biocombustible, por cada 100 Nm³/h de BIOEDAR generado tras la fase AMEB, se obtiene 62 Nm³/h de biocombustible, suficiente para abastecer a cuatro vehículos de una autonomía de 420 km cada uno. Comparando los valores de emisión de CO₂, los vehículos del proyecto que funcionaban con este BIOEDAR generaban 138 g CO₂/km, mientras que un vehículo diesel convencional emite 170 g CO₂/km de media. Con este dato, y considerando la autonomía del vehículo objeto de estudio (420 km), se deduce que los vehículos del proyecto que funcionaban con BIOEDAR generan 14 Kg CO₂ menos que un vehículo convencional en ese rango de autonomía. Este aspecto es crucial para la aproximación hacia un

futuro más sostenible en el que se pretende disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero y apostar por un sistema energético renovable.

Por lo tanto, se concluye que el biogás producido en el proceso de digestión de EDARs urbanas está altamente cualificado para la producción de biometano-BIOEDAR mediante el proceso de absorción química de CO₂.

Es cierto que en las últimas décadas no existía apenas interés por el uso de biogás en el transporte. No obstante, en los últimos años, se ha comenzado a generar cierto interés cuando se trata de biogás mejorado en biometano comprimido (Dahlgren, 2020). Esto se debe a beneficios como la menor emisión de CO₂, tal y como se ha demostrado en la presente Tesis.

7. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

A pesar de haber obtenido resultados exitosos en la presente tesis, como la eliminación total de impurezas del biogás bruto, riqueza de biometano del 96% y eficiencia de absorción del CO₂ cercana al 95%, se puede mejorar en vista a futuras investigaciones. De hecho, según la bibliografía consultada el proceso de absorción química es capaz de obtener biometano con una riqueza próxima al 99%. Esto sería completamente crucial para conseguir una mayor cantidad de biocombustible de automoción.

El siguiente paso en esta investigación es utilizar otros disolventes amínicos y diferentes condiciones de operación para superar la riqueza del biometano y reducir el consumo energético obtenido en el presente estudio. Además, se puede considerar otro tipo de estudio sobre la valorización del biogás u otra tecnología de mejora del biogás, ya que existe la necesidad de difundir el uso del biogás como una de las principales energías renovables en diferentes áreas.

Por otro lado, sería interesante investigar sobre algún método para producir mayores cantidades de biogás. Por ejemplo, Ugwu & Enweremadu (2020) afirman que el uso de aditivos químicos con base de hierro en el proceso de digestión anaerobia puede mejorar la calidad del biogás, lo cual se traduce en mayor riqueza de metano.

Adicionalmente, otro aspecto que podría ser mejorado es el consumo energético de la fase AMEB, ya que ha sido levemente mayor en comparación con los datos que se exponen en la bibliografía. Por tanto, se podrían analizar diferentes materiales y metodologías de trabajo como distintas soluciones o mezclas de amina que podrían ser beneficiosas para el rendimiento de absorción del CO₂ o para disminuir el consumo energético. Mezclas de aminas como MEA/MDEA, MEA/PZ o MDEA/PZ han sido contrastadas y sus resultados muestran incrementos

en la capacidad de absorción del CO₂ y reducciones en los costes de regeneración de la amina (Leonzio, 2016).

Por último, el biogás posee un gran potencial para convertirse en una energía renovable indispensable en el futuro debido a sus usos medioambientales como el biocombustible y la producción energética. Además, existen otros usos bastante atractivos como la valorización de los residuos fermentados del biogás. Concretamente, en la investigación de Maroušek and Gavurová (2022) se trabajó con dichos residuos fermentados para recuperar fósforo, siendo uno de los nutrientes más caros en términos agronómicos. Por ello, es importante saber que existen otras propuestas tecnológicas que son actualmente interesantes, las cuales pueden ser complementarias a la presente Tesis. Todas ellas con un propósito común: el máximo uso del biogás generado en instalaciones industriales dentro de un marco basado en una economía circular sostenible.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdeen, F. R. H., Mel, M., Jami, M. S., Ihsan, S. I., & Ismail, A. F. (2016). A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. In *Chinese Journal of Chemical Engineering* (Vol. 24, Issue 6, pp. 693–702). Chemical Industry Press. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.006>
- Adnan, A. I., Ong, M. Y., Nomanbhay, S., Chew, K. W., & Show, P. L. (2019). Technologies for biogas upgrading to biomethane: A review. In *Bioengineering* (Vol. 6, Issue 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/bioengineering6040092>
- Ahmed, S. F., Mofijur, M., Tarannum, K., Chowdhury, A. T., Rafa, N., Samiha Nuzhat, S., Senthil Kumar, P., Dai-Viet, N., Vo, N., Lichtfouse, E., & Mahlia, T. M. I. (2021). *Biogas upgrading, economy and utilization: a review*. 19, 4137–4164. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01292-x>
- Barzagli, F., Lai, S., Mani, F., & Stoppioni, P. (2014). *Novel Non-aqueous Amine Solvents for Biogas Upgrading*. 28. <https://doi.org/10.1021/ef501170d>
- Bethancourth, D. (2007). *Introduction to separation process*.
- Cajas, O. M., & Estrada, E. G. (2009). *Obtención de biogás a partir de una mezcla de agua de lavado de pulpa de café y glicerina obtenida del proceso de la elaboración de biodiesel, utilizando un biodigestor de flujo discontinuo*. USAC.
- Campos, E., Agua, S., Bonmatí, A., & Flotats, X. (2001). *APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LODOS RESIDUALES Y PURINES. PRODUCCIÓN DE BIOGÁS OPRENAC-Advanced technologies to optimize energy and nutrients recovery form agri-food wastewaters View project Desalination in Agriculture View project*. <https://www.researchgate.net/publication/251855102>
- Capra, F., Fettarappa, F., Magli, F., Gatti, M., & Martelli, E. (2018). Biogas upgrading by amine scrubbing: solvent comparison between MDEA and MDEA/MEA blend. *Energy Procedia*, 148, 970–977. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2018.08.065>

- Carranza-Abaid, A., Wanderley, R. R., Knuutila, H. K., & Jakobsen, J. P. (2021). Analysis and selection of optimal solvent-based technologies for biogas upgrading. *Fuel*, 303, 121327. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121327>
- Cavaignac, R. S., Ferreira, N. L., & Guardani, R. (2021). Techno-economic and environmental process evaluation of biogas upgrading via amine scrubbing. *Renewable Energy*, 171, 868–880. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.097>
- Chang, H., Zhao, Y., Li, X., Damgaard, A., & Christensen, T. H. (2023). Review of inventory data for the biological treatment of sewage sludge. *Waste Management*, 156, 66–74. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2022.11.027>
- Dahlgren, S. (2020). *Biogas-based fuels as renewable energy in the transport sector: an overview of the potential of using CBG, LBG and other vehicle fuels produced from biogas*. <https://doi.org/10.1080/17597269.2020.1821571>
- Energy Agency, I. (2021). *World Energy Outlook 2021*. www.iea.org/weo
- Energy Policy Review Spain 2021. (n.d.). Retrieved December 5, 2022, from www.iea.org/t&c/
- Franco, A. C., Franco, L. S., Tesser, D. P., Salvador, R., de Francisco, A. C., Picinin, C. T., & Piekarski, C. M. (2021). Advances and challenges on the technologies and applications of biomethane. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. <https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1899341>
- Han, S., Meng, Y., Aihemaiti, A., Gao, Y., Ju, T., Xiang, H., & Jiang, J. (2022). Biogas upgrading with various single and blended amines solutions: Capacities and kinetics. *Energy*, 253. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124195>
- Hernández Ramírez, R. (2007). *Análisis de las tecnologías de reducción efectiva de las emisiones de CO2 en plantas de producción de potencia*. Escuela Superior de Ingenieros .
- Hilbert, J. A. (2003). *MANUAL PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOGÁS*.
- Hosseini, S. E. (2022). Transition away from fossil fuels toward renewables: lessons from Russia-Ukraine crisis. *Future Energy*, 1(1), 2–5. <https://doi.org/10.55670/FPLL.FUEN.1.1.8>
- Iglesias, R., Muñoz, R., Polanco, M., Díaz, I., Susmozas, A., Moreno, A. D., Guirado, M., Carreras, N., & Ballesteros, M. (2021). Biogas from anaerobic digestion as an energy vector: Current upgrading development. In *Energies* (Vol. 14, Issue 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en14102742>

- Katariya, H. G., & Patolia, H. P. (2021). Advances in biogas cleaning, enrichment, and utilization technologies: a way forward. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1, 3. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01750-0>
- Khan, M. U., Lee, J. T. E., Bashir, M. A., Dissanayake, P. D., Ok, Y. S., Tong, Y. W., Shariati, M. A., Wu, S., & Ahring, B. K. (2021). Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111343. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111343>
- Kundu, D., Dutta, D., Samanta, P., Dey, S., Sherpa, K. C., Kumar, S., & Dubey, B. K. (2022). Valorization of wastewater: A paradigm shift towards circular bioeconomy and sustainability. *Science of The Total Environment*, 848, 157709. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157709>
- Leonzio, G. (2016). Upgrading of biogas to bio-methane with chemical absorption process: Simulation and environmental impact. *Journal of Cleaner Production*, 131, 364–375. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.020>
- Lombardi, L., & Francini, G. (2020). Techno-economic and environmental assessment of the main biogas upgrading technologies. *Renewable Energy*, 156, 440–458. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.04.083>
- Luis, P. (2016). Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives. *Desalination*, 380, 93–99. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2015.08.004>
- Maroušek, J., & Gavurová, B. (2022). Recovering phosphorous from biogas fermentation residues indicates promising economic results. *Chemosphere*, 291. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133008>
- Mertins, A., & Wawer, T. (2022). How to use biogas?: A systematic review of biogas utilization pathways and business models. *Bioresources and Bioprocessing*, 9(1). <https://doi.org/10.1186/S40643-022-00545-Z>
- Mindaryani, A., Budhijanto, W., & Ningrum, S. S. (2016). Continuous absorption of CO₂ in packed column using MDEA solution for biomethane preparation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 162(1), 012006. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/162/1/012006>
- Mitraka, G. C., Kontogiannopoulos, K. N., Batsioulas, M., Baniyas, G. F., Zouboulis, A. I., & Kougias, P. G. (2022). A Comprehensive Review on Pretreatment Methods for Enhanced Biogas Production from Sewage Sludge. *Energies* 2022, Vol. 15, Page 6536, 15(18), 6536. <https://doi.org/10.3390/EN15186536>

- Moncayo Romero, G. (2017). *¿QUE ES EL BIOGÁS?* www.aqualimpia.de
- Morero, B., & Campanella, E. A. (2013). Simulación del proceso de absorción química con soluciones de aminas para la purificación biogás. *Informacion Tecnologica*, 24(1), 25–32. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000100004>
- Morero, D. B. B., Croquer-Martinis, M. C., Groppelli, E., & Campanella, E. A. (2011). Comparación de diferentes soluciones de aminas para la purificación de biogás. *Avances En Energías Renovables y Medio Ambiente*, 15.
- Mulu, E., M'Arimi, M. M., & Ramkat, R. C. (2021). A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111081. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111081>
- Nguyen, L. N., Kumar, J., Vu, M. T., Mohammed, J. A. H., Pathak, N., Commault, A. S., Sutherland, D., Zdarta, J., Tyagi, V. K., & Nghiem, L. D. (2021). Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques. In *Science of the Total Environment* (Vol. 765). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142753>
- Ooi, Z. L., Tan, P. Y., Tan, L. S., & Yeap, S. P. (2020). Amine-based solvent for CO₂ absorption and its impact on carbon steel corrosion: A perspective review. In *Chinese Journal of Chemical Engineering* (Vol. 28, Issue 5, pp. 1357–1367). Chemical Industry Press. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.02.029>
- Park, Y. C., Lee, J. S., Moon, J. H., Min, B. M., Shim, D. M., & Sung, H. J. (2017). Performance comparison of aqueous MEA and AMP solutions for biogas upgrading. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(3), 921–927. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0346-5>
- Privalova, E. I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Avetisov, A. K., Mikkola, J.-P., & Murzin, D. Yu. (2013). Amine Solutions for Biogas Upgrading: Ideal versus Non-Ideal Absorption Isotherms. *Chemical Engineering & Technology*, 36(5), 740–748. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201200161>
- Pueyo Jiménez, C. (2004). *Mejora del sistema de desgasificación y valoración energética del biogás del vertedero de “La Vall d'en Joan”* [Universidad Politécnica de Cataluña]. <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/3689>
- Rafiee, A., Khalilpour, K. R., Prest, J., & Skryabin, I. (2021). Biogas as an energy vector. In *Biomass and Bioenergy* (Vol. 144). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105935>
- Rajiman, V., Dominguez, J. A., Brown, B. R., Dennis, B., Halim, H. N. A., Shariff, A. M., Ali, F. M., & Dzahir, H. M. (2021). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science Potential*

- of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol Solution as Absorbent for CO₂ Absorption from Biogas Modeling Electrolytic Conversion of Metabolic CO₂ and Optimizing a Microfluidic Electrochemical Reactor for Advanced Closed Loop Life Support Systems Potential of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol Solution as Absorbent for CO₂ Absorption from Biogas.* <https://doi.org/10.1088/1755-1315/765/1/012054>
- Rajiman, V., Halim, H. N. A., Shariff, A. M., Ali, F. M., & Dzahir, H. M. (n.d.). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science Potential of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol Solution as Absorbent for CO₂ Absorption from Biogas Potential of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol Solution as Absorbent for CO₂ Absorption from Biogas.* <https://doi.org/10.1088/1755-1315/765/1/012054>
- Shimekit, B., & Mukhtar, H. (n.d.). *9 Natural Gas Purification Technologies-Major Advances for CO₂ Separation and Future Directions.* www.intechopen.com
- Staudt, R. (2006). *Purificación de biogás por Adsorción y sistemas novedosos de Depuración.* <http://www.uni-leipzig.de/inc>
- Thiruselvi, D., Kumar, P. S., Kumar, M. A., Lay, C.-H., Aathika, S., Mani, Y., Jagadiswary, D., Dhanasekaran, A., Shanmugam, P., Sivanesan, S., & Show, P.-L. (2021). A critical review on global trends in biogas scenario with its up-gradation techniques for fuel cell and future perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(31), 16734–16750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.023>
- Tippayawong, N., & Thanompongchart, P. (2010). Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO₂ and H₂S in a packed column reactor. *Energy*, 35(12), 4531–4535. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2010.04.014>
- Ugwu, S. N., & Enweremadu, C. C. (2020). Enhancement of biogas production process from biomass wastes using iron-based additives: types, impacts, and implications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 1–23. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1788675>