
„Análises Laboratórios y Pilotos para Sistemas de Depuración para la Producción de Biometano"

Lutherstadt Wittenberg, 27.10.2006

Simposio INNOGAS: Producción de Biometano de Biogas

Dr. J. Hofmann, U. Freier



Institut für Nichtklassische Chemie



Zentrum für Sorption und Reaktion

Meta

Composición de Biogas:

Componente principal:	Metano (40 a 70 %) Dióxido de carbono (20 a 60 %)
Componentes secundar.:	Ácido sulfhídrico (0,01 a 0,6 %) Nitrógeno y oxígeno (0 a 5 %) Amoniac (0 a 0,2 %) Ácidos carbónicos (< 0,1 %) Alcoholes (< 0,1 %) Hidrógeno (0 a 2 %)

Se podría (puede?) producir gas natural por la separación del dióxido de carbono y los componentes secundarios!



Posibilidades de la Separación del Dióxido de Carbono

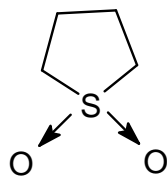
Procesos conocidos de la purificación de gas natural y la producción de gas de síntesis:

- Adsorción, p.ej.: adsorción por presión
- Destilación presión
- Procesos químicos
- **Absorción/Depuración**
 - Depuración lejía, p.ej. con sosa cáustica
 - Depuración carbonato potásico (carbonato → carbonato hidrógeno)
 - **Depuración de presión con aminas** (proceso sulfosolvan)
 - Depuración de presión con derivados de glicerol (selexol)
 - Depuración de presión con agua

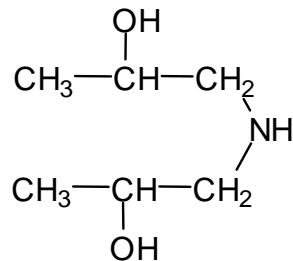


Proceso Sulfosolvan para la Purificación de Gas de Síntesis

Disolvente selectivo:

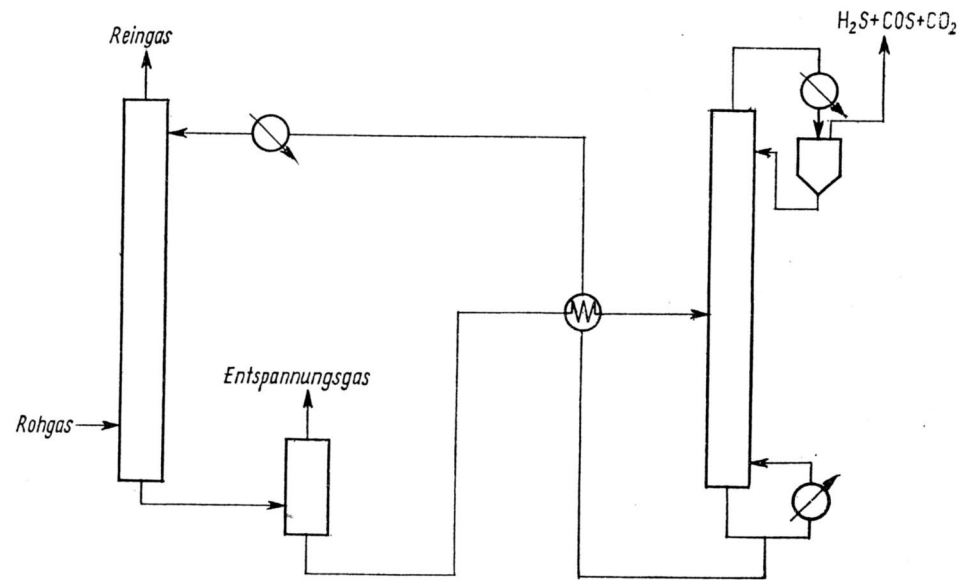


Sulfolan



Diisopropanolamina

Fuente:
Lehrbuch der Technischen Chemie
(Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie)



- Aplicación: Separación de dióxido de carbono y COS de gas de síntesis
- Presión: 30 bar (Producción de gas de síntesis)

Problema: se produce Biogas con 1 bar

Idea: Al tener el proceso trabajar a 1 bar, el Biogas podría ser limpiado.



Pasos del Proceso de la Depuración de Gas

Paso 1

Depuración gas con disolvente selectivo

- Condiciones:
 - Temp.: 20 a 40 °C
 - Presión normal
- Requerimientos al disolvente selectivo:
 - absorción rápida
 - alta capacidad para CO₂
 - no solución de CH₄
 - químico inerte

Paso 2

Regeneración del disolvente selectivo

- Condiciones:
 - Temp.: 60 a 150 °C
 - Dado el caso, presión más alta
- Requerimientos al disolvente selectivo:
 - desorción rápida y completa
 - resistencia a temperatura
 - no reacciones irreversibles con CO₂



Análises Laboratorios sobre la Absorción de CO₂

- Meta:

Selección de disolventes adecuados para la absorción de dióxido de carbono de la fase gaseosa

- Determinación de parámetros termodinámicos:

- Equilibrio de distribución entre fase líquida y gaseosa
- Capacidad de fase líquida
- Dependencia de temperatura de equilibrios de distribución



Resultados de las Pruebas Laboratorias sobre la Depuración de Gas

Sistema Depur.	Temp.	C in g/l	CO ₂ in g/l	Aumento de masa in g/l
10 % Sol. Amina	25 °C	9,73	35,7	34,6
15 % Sol. Amina	25 °C	12,81	47,0	40,7
20 % Sol. Amina	25 °C	16,25	59,7	55,5
25 % Sol. Amina	30 °C	19,01	69,7	65,5
25 % Sol. Amina	25 °C	19,15	70,2	66,8
25 % Sol. Amina	8 °C	20,25	74,2	72,8
30 % Sol. Amina	25 °C	15,35	66,3	71,0
Genosorb	25 °C	0,70	2,6	2,8

- Análisis de dióxido de carbono con TIC
- Capacidad mucho más pequeña de Genosorb y agua en comparación con la solución de amina
- La concentración de amina en la fase líquida determina la capacidad
- La capacidad desciende con la temperatura aumentando



Análises Laboratorios sobre la Desorción de CO₂

- Basado en pruebas de adsorción se eligió la solución de amina como disolvente selectiva
- Determinación de los siguientes parámetros:
 - dependencia de temperatura de los equilibrios de distribución entre fase líquida y gaseosa
 - Pérdida de disolvente (desorción)
 - Concentración residual de CO₂ en fase líquida
 - Comportamiento de absorción y desorción de los componentes secundarios del Biogas (ácido sulfhídrico, nitrógeno, oxígeno)



Resultados de las Pruebas Laboratorias de la Desorción

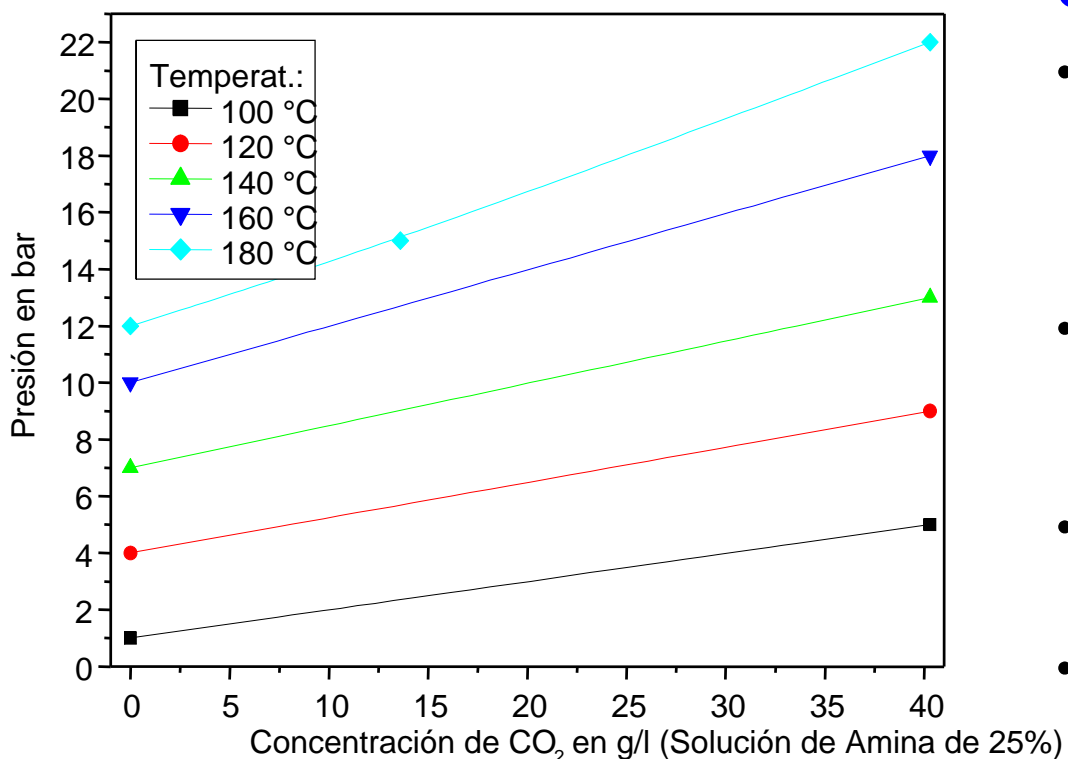
Temp.	CO ₂ antes Desorc.	CO ₂ después Desorc.	Desorc. in g/l	Desorc. in %
160 °C	56,0	1,8	54,2	96,8
130 °C	54,7	7,3	47,4	86,6
100 °C	54,7	14,5	40,2	73,5
60 °C	63,8	52,6	11,2	17,6

Todas las pruebas con solución de amina de 20 %.

- Concentración original antes de desorción > 50 g/l CO₂
- Para separar más de 75 % del CO₂, se requiere por lo menos 100 °C
- A una temperatura arriba de 100 °C el agua también tiene una presión de vapor notable!
- La amina con un punto de ebullición arriba de 250 °C no evapora.
- Alta velocidad de desorción.



Presión en la Desorción Térmica



Volumen de reactor 350 ml, de eso 250 ml fase líquida

Ordenación:

- Autoclave de microonda (MLS Leutkirch) de teflon con sensor de temperatura y medición de presión
- Relajación del sistema via válvula de aguja (CO₂ y H₂O)
- Determinación de CO₂ en la fase líquida via TIC
- Determinación de CO₂ en fase gaseosa volumétrica

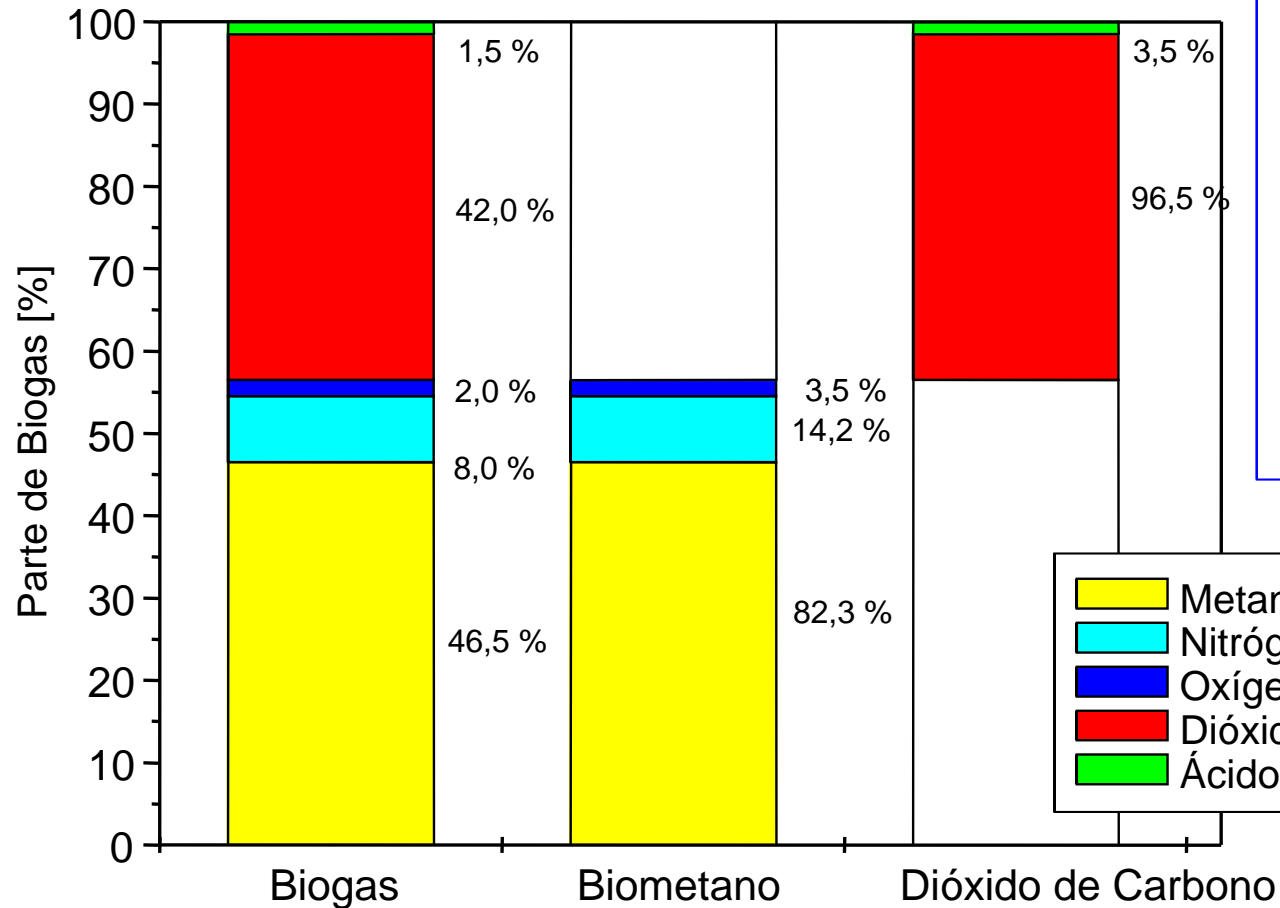


Balance Intermediario según Análises Laboratorios

- Soluciones de amina son muy aptas para la eliminación de dióxido de carbono:
 - alta capacidad por quimisorción,
 - fácil regeneración,
 - altas temperaturas para desorción,
 - aplicable en presión normal.
- Genosorb (depuración de selexol) y agua (solo fisisorción) tienen poca capacidad en presión normal.



Separación de Biogas en Biometano y CO₂



-composición típica de biogas

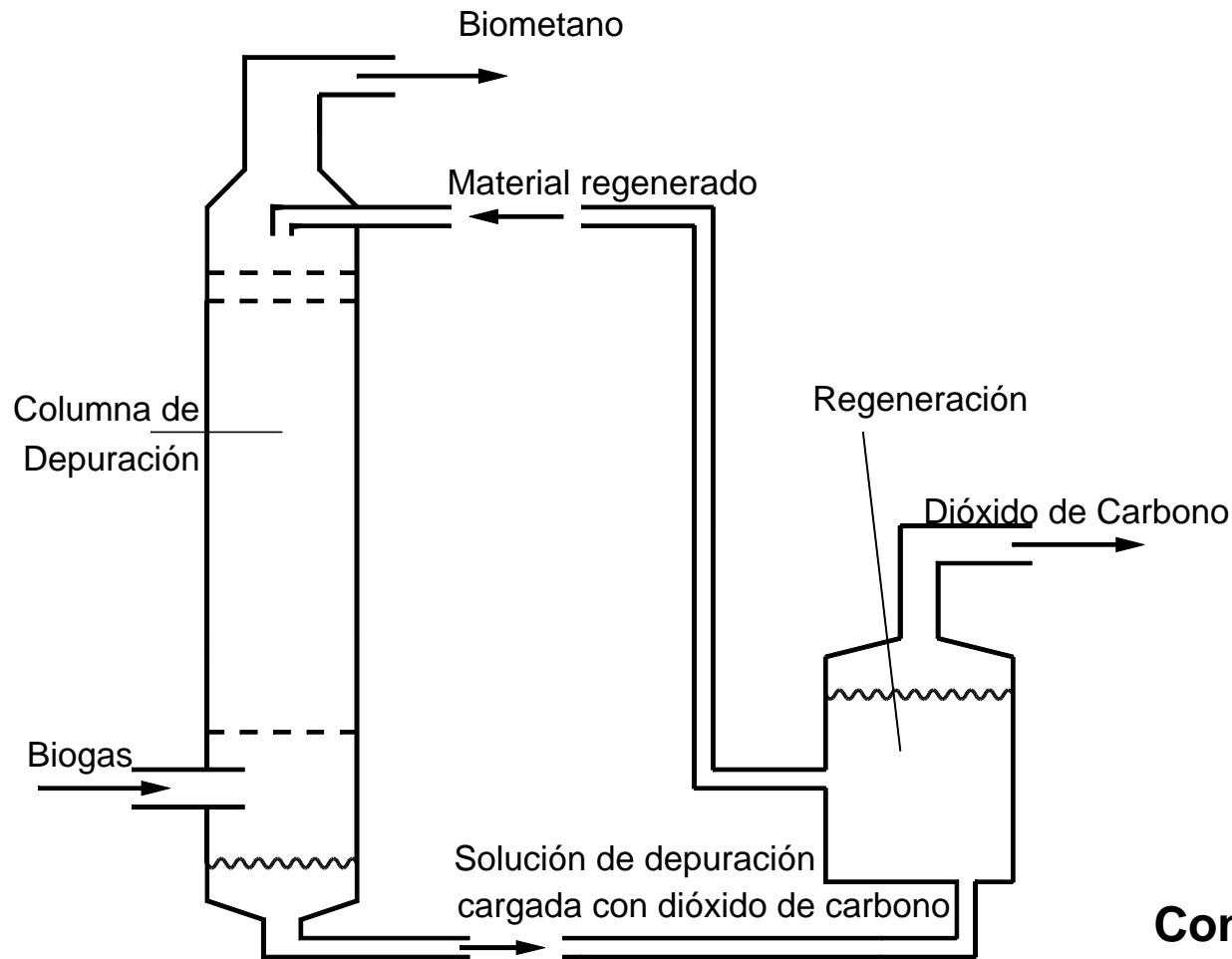
- se lava CO₂ y H₂S de la solución de amina

- metano y aire pasan el depurador

* p.ej. de desulfurización biológica



Separación de Biogas por Sistema de Depuración



Básicamente la planta consiste de 2 partes:

- 1) Depurador
- 2) Regeneración

La solución de amina circula en el sistema, así que no será consumido.

Construcción de la Planta (esquemático)



Construcción y Parámetros de Planta Piloto para Depuración

Parámetros:

- Altura: 3,6 metros
- Diámetro: 0,1 m
- Cuerpo de carga:
Volumen de 20 %
- Volumen de gas:
approx. 22 l
- Flujo de biogas: a 1
 m^3/h
- Líquido de depuración:
solución de amina
líquida, 5 a 15 l/h
- Tiempo de retención
del Biogas: 2 a 8 min
- Principio de
contracorriente



Resultados con Biogas Modelo (Selección)

Nr.	3	4	6	13	26
CO ₂	100 l/h	200 l/h	400 l/h	400 l/h	200 l/h
N ₂ (CH ₄)	100 l/h	200 l/h	400 l/h	400 l/h	200 l/h
Sol. Amina	10 l/h	10 l/h	10 l/h	20 l/h	10 l/h
Carga antes*	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l	5 g/l
Carga después*	22 g/l	42 g/l	49 g/l	43 g/l	46 g/l
Pureza N ₂ (CH ₄)	99,5 %	99,5 %	84 %	99,5 %	99,5 %

Se podía eliminar el dióxido de carbono casi completamente del modelo de biogas (mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono)!

También aplicable solución de amina con cantidad residual de CO₂.
Limitación por capacidad de solución de depuración.

* Líquido de depuración (solución de amina) con dióxido de carbono.



Resultados con Biogases Reales

Nr.	17	18	21	22
Biogas	200 l/h	400 l/h	200 l/h	400 l/h
Metano	52 %	52 %	54 %	54 %
CO ₂	44 %	44 %	36 %	36 %
Sol. Amina	10 l/h	10 l/h	10 l/h	10 l/h
Carga antes*	0 g/l	0 g/l	0 g/l	0 g/l
Carga después*	18 g/l	36 g/l	22 g/l	39 g/l
Pureza N ₂ (CH ₄)	92,4 %	92,0 %	84 %	85 %

Se puede eliminar casi completamente el dióxido de carbono en tener una cantidad suficiente de solución de amina.

Problema:
Aire de desulfuración biológica contenido en el biometano.

Solución:
Nueva tecnología de desulfurización

* Líquido de depuración (solución de amina) con dióxido de carbono.



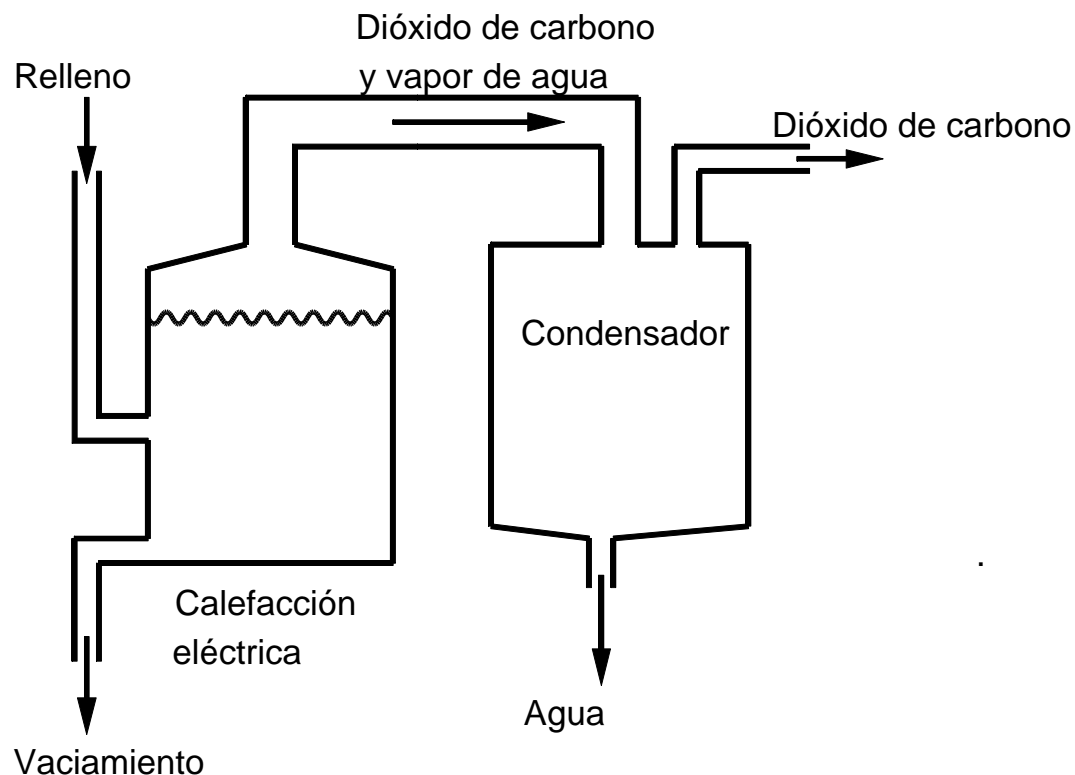
Construcción de Planta Piloto para la Desorción

Parámetros

- Volumen: 30 l
- discontinuo
- Temperatura:
100 a 180 °C
- Área de presión:
2 a 20 bar

Anlises

- Dióxido de carbono en fase gaseosa con cromatografía de gas
- Dióxido de carbono en solución de amina con TIC
- Aminas en fase gaseosa debido a lavar con ácido clorhídrico aguado y TOC.



Planta piloto para la desorción (esquema)



Resultados de las Pruebas sobre la Desorción



Temp.	Carga antes de desorción	Carga después de desorción	Desorción
120 °C	46 g/l	9 g/l	ca. 80 %
140 °C	46 g/l	2 g/l	ca. 95 %

- Las pruebas con la solución de amina siguen corriendo en este momento.
- Los primeros resultados muestran, que a 140 °C el dióxido de carbono puede ser desorbido de > 90 %.
- Con eso se cierra el ciclo.



Resumen

- Con la depuración por amina el dióxido de carbono puede ser separado del biogas casi completamente!
- Pérdidas de metano son muy bajas en comparación con otros disolventes selectivos.
- El biometano está casi libre del dióxido de carbono!
- Es posible la regeneración de la solución de amina y con eso la dirección por el ciclo.
- Biogas puede conseguir la calidad de gas natural!
- Puede haber problemas con el aire a lo mejor contenido en el biogas.
- Se puede utilizar el dióxido de carbono separado!

