

# CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE LAS ALCANOLAMINAS EN EL PROCESO DE DESULFURIZACIÓN DEL BIOGÁS UTILIZADO EN MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

J.I. HUERTAS\*

[jhuertas@itesm.mx](mailto:jhuertas@itesm.mx)

J.P. GARZÓN

[jessica.garzon@invitados.itesm.mx](mailto:jessica.garzon@invitados.itesm.mx)

N. GIRALDO

[nicolas.giraldo@invitados.itesm.mx](mailto:nicolas.giraldo@invitados.itesm.mx)

*Centro de Investigación en Mecatrónica Automotriz- CIMA  
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey*

*\* Tel: + (52) (722) 279-9990 ext. 2113- Toluca, México.*

## ABSTRACT

La eliminación de gases contaminantes ácidos  $H_2S$  y  $CO_2$  presentes en el biogás se hace por absorción química con soluciones de alcanolaminas, la cual es reconocida comercialmente como una opción viable para absorber altos volúmenes de contaminantes gaseosos de la corriente del biogás [1].

La capacidad de absorción de  $H_2S$  y  $CO_2$  de la reacción entre el biogás proveniente de rellenos sanitarios y diferentes concentraciones de soluciones acuosas de monoetanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA) fue investigada en un rango de concentraciones del 5%v a 50%v. Los datos experimentales fueron obtenidos haciendo pasar el biogás por la solución de alcanolamina, para lo cual, se midió la concentración de entrada y la concentración de salida del mismo para la reacción, con estos datos se formuló un método para calcular la capacidad de absorción de la reacción.

Los resultados expuestos en este trabajo demuestran que la capacidad y eficiencia de absorción  $H_2S$ , es mayor para soluciones de MEA con respecto a las de DEA, tanto para  $H_2S$  como para  $CO_2$ . A medida que aumenta la concentración de la alcanolamina, aumenta la remoción de los gases contaminantes y por lo tanto también la capacidad de absorción. Las concentraciones que presentaron una mayor capacidad de absorción fueron la del 25%v y 50%v MEA, aunque es conocido que para concentraciones mayores al 30%v se deben utilizar inhibidores de corrosión dado que se favorece la corrosión del sistema y del 15%v y 20%v DEA para la remoción de  $H_2S$  y  $CO_2$  respectivamente.

Palabras claves:  $H_2S$ ,  $CO_2$ , MEA, DEA, capacidad de absorción, eficiencia de absorción y alcanolamina.

## INTRODUCCIÓN

El biogás es una fuente de energía renovable que consiste en una mezcla de gases provenientes de la descomposición de materia orgánica realizada por acción bacteriana en condiciones anaeróbicas, las cuales reducen esta materia principalmente a  $CH_4$ ,  $CO_2$  y pequeñas cantidades de  $H_2S$ . Se tiene como una interesante alternativa la utilización del biogás en motores de combustión interna tanto de gasolina como diesel, para su posterior uso en generación de energía eléctrica. Esto, debido a que el gas obtenido por fermentación tiene un octanaje que oscila entre 100 y 110 y lo hace muy adecuado para su uso en motores de alta relación volumétrica de compresión [2].

Sin embargo, la presencia de una pequeña concentración de  $H_2S$  en el biogás causa deterioros en las válvulas de admisión y de escape de determinados motores obligando a un cambio más frecuente de los aceites lubricantes y restringiendo su uso por presencia de corrosión en ciertas piezas del motor como se muestra en la figura 1 [3]; por otro lado la presencia de  $CO_2$  disminuye el contenido energético del combustible y su emisión al medio es causante del efecto invernadero [4]. Lo anterior hace necesaria la implementación de técnicas adecuadas para la eliminación del  $H_2S$  del biogás, las cuales reportan algunas tecnologías utilizadas industrialmente para la separación de  $CO_2$  y  $H_2S$  del biogás. Diferentes estudios demuestran que por muchas razones las tecnologías que utilizan sistemas de absorción de  $CO_2$  basados en aminas son los más apropiados para las plantas de generación de energía eléctrica [5, 6].

La solución acuosa de MEA es el absorbente industrial más importante debido a su alta velocidad de reacción,

bajo costo, estabilidad térmica y baja solubilidad de hidrocarburos. Aunque también presenta ciertas desventajas a lo largo del proceso de absorción, como lo es su alta entalpía de reacción y algunos problemas de corrosión que dependen de la concentración utilizada de la solución amina. [7]



Figura 1. Corrosión de la cabeza del pistón por contenido de ácido sulfúrico [8]

Los resultados reportados en este estudio están dirigidos a determinar el comportamiento de la capacidad de absorción, la eficiencia de absorción del  $H_2S$  y  $CO_2$  a diferentes concentraciones de solución de amina (MEA y DEA) y evaluar la saturación de las soluciones con respecto a la concentración y tipo de alcanolamina utilizada.

## MEDICIÓN Y EXPERIMENTACIÓN

Las diferentes concentraciones de MEA y DEA fueron evaluadas con el fin de evaluar la capacidad de absorción de  $H_2S$  y  $CO_2$  del biogás, para lo que se propuso un sistema experimental de absorción a escala de laboratorio como se muestra en la figura 2. El sistema fue diseñado para operar a presión atmosférica y constaba de un baño isotérmico para garantizar la no variación en la temperatura del sistema [9]. Esta configuración supone un contacto íntimo entre la corriente del gas y la sustancia absorbente en condiciones de equilibrio termodinámico en la interfase líquido gas.

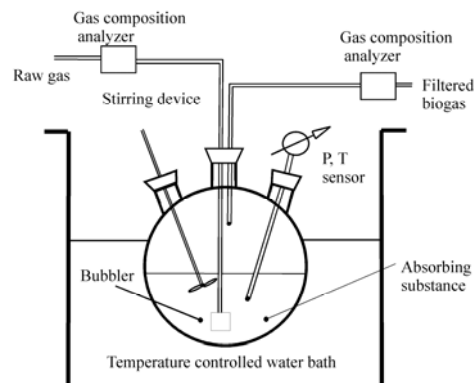


Figura 2. Sistema para la determinación de la capacidad de absorción.

Las mediciones de la concentración de  $H_2S$  y  $CO_2$  se realizaron en el Rancho La Joya ubicado en Puebla, México por medio del detector portátil de gas a la salida del biodigestor. Se obtuvo una concentración promedio de  $4800 \pm 200$  ppm de  $H_2S$  en el biogás, la cual es considerablemente alta para su uso en motores de combustión interna comparado contra el valor recomendado de 200 ppm [10].

El procedimiento consiste en hacer burbujear el gas a través de un recipiente cerrado de vidrio que contiene 500 ml de la solución de alcanolamina a una concentración específica (de 5%v a 50%v). Se realizaron mediciones de concentración de  $H_2S$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$  principalmente, tanto a la salida del biodigestor como después del proceso de absorción. Para aumentar el área de contacto entre el gas y la solución se adicionó al montaje un burbujeador, como se muestra en la figura 3, que propicia la absorción química y el gas sale purificado por la parte superior del recipiente.

La medición de concentración de los gases se realizó por medio del medidor Biogás Check, el cual cuenta con sistema de autocalibración para cada grupo de medidas.



Figura 3. Burbujeador para facilitar la absorción.

La metodología utilizada para la estimación de la capacidad de absorción del  $H_2S$  y  $CO_2$  contenidos en el biogás cuando son absorbidos de la fase gaseosa, se basa en las reacciones químicas que se llevan a cabo en el sistema y se muestran como sigue [11]:



La eficiencia de filtrado se calcula mediante la siguiente expresión.

$$\eta_f = \frac{y_i - y_o}{y_i} \cdot 100\% \quad (3)$$

Donde:

$y_i$  Concentración molar del componente a la entrada

$y_o$  Concentración molar del componente a la salida

Adicionalmente se define la capacidad de absorción por medio de la siguiente expresión:

$$A_{c,e} = \frac{P \cdot M}{R^o T m} \int_0^t (y_o - y_i) \cdot Q dt \quad (4)$$

Donde:

$R^o$  Constante universal de los gases ( $kPa \cdot L / mol \cdot K$ )

$T$  Temperatura (K)

$M$  Masa de la sustancia de absorción en el burbujeador (g/mol)

$Q$  Flujo volumétrico de gas medido a condiciones estándar (L/min)

$P$  Presión absoluta del sistema (kPa)

El principal factor que determina el desempeño del proceso es la solubilidad de la especie contaminante en el líquido absorbente. Físicamente la absorción de un gas contaminante de una corriente de gas por medio de un líquido absorbente, sucede inicialmente por movimientos turbulentos de contraflujo, donde la especie de interés se transfiere hacia la interfase gas líquido. Cerca de la interfase, el movimiento es esencialmente laminar por lo tanto, el contaminante se verá obligado a recorrer la distancia restante por procesos difusivos. Después de que el contaminante se difunde en dirección al volumen principal de la corriente

del líquido, recorre una distancia dentro de la corriente y nuevamente por procesos turbulentos la especie se adentra al interior del volumen principal del líquido (Wark, 2000).

Para este trabajo experimental se usó monoetanolamina (MEA) y también una amina secundaria como lo es la dietanolamina (DEA). El mecanismo de reacción de estas aminas es muy parecido. El  $CO_2$  y  $H_2S$  reaccionan con las soluciones de aminas primarias y secundarias, alcanzando el equilibrio cuando se forma el carbamato, bicarbonato y carbonato. La máxima absorción de  $CO_2$  ocurre cuando todo el gas absorbido existe como bicarbonato. Las alcanolaminas remueven el  $H_2S$  y  $CO_2$  de la corriente de vapor de gas por la reacción exotérmica de estos gases con la amina.

## RESULTADOS

Los resultados experimentales son mostrados en las Figuras 4 – 11. De la figura 4 – 7 se observa el comportamiento de la capacidad de absorción para cada concentración de MEA tanto para el  $CO_2$  como para el  $H_2S$ , manteniendo la temperatura de absorción a 295 K para cada uno de los experimentos. La tendencia de las gráficas 6 y 7 muestran que para un aumento en la concentración la capacidad de absorción aumenta proporcionalmente. También se observa que hay saturación de las soluciones al 10 y al 25%, pero al 50% es mucho más tardado este fenómeno, puesto que la capacidad de absorción mostrada es mayor.

### Monoetanolamina (MEA)

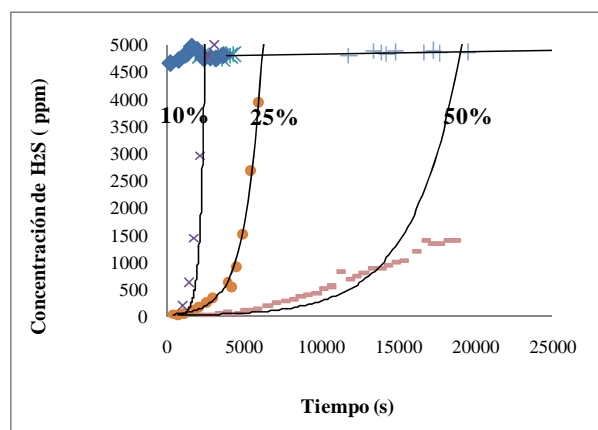


Figura 4. Capacidad de absorción de  $H_2S$  para la MEA

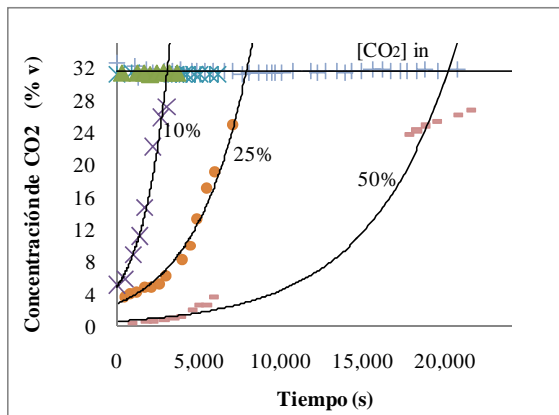


Figura 5. Capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> para la MEA

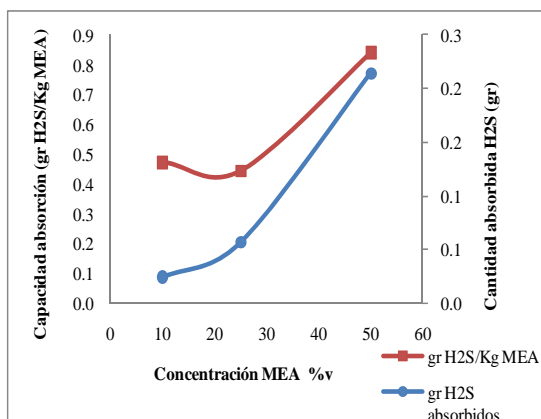


Figura 6. Comportamiento de la cantidad de H<sub>2</sub>S absorbida con respecto a la concentración de MEA

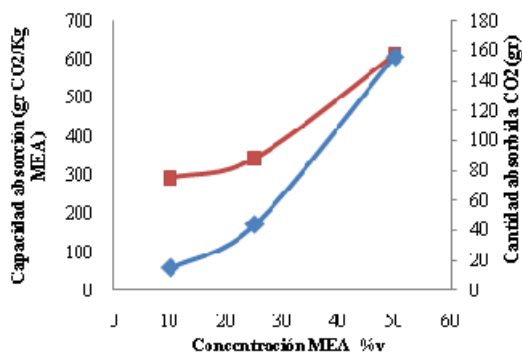


Figura 7. Comportamiento de la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbida con respecto a la concentración de MEA

Para el caso del comportamiento de la capacidad de absorción para la DEA, en las figuras 8 a 11 se observa

que la tendencia para la dietanolamina (DEA) es similar, las concentraciones de DEA se saturan en una cantidad de tiempo no superior a 4000 segundos, pero la capacidad de absorción es menor con las soluciones de DEA comparados con las de MEA, como se muestra en las figuras 8 y 9.

Adicional a esto, en la absorción del H<sub>2</sub>S se encuentra que tienen su pico máximo de remoción de este contaminante a una concentración del 15%, dado que a la del 20% tiene una tendencia a disminuir los gramos de H<sub>2</sub>S removidos. Este fenómeno se puede apreciar en la figura 10, para el caso del CO<sub>2</sub> se tiene que existe un aumento proporcional de los cantidad de CO<sub>2</sub> removida al aumentar la concentración de lo que se infiere que la DEA tiene un comportamiento selectivo hacia el CO<sub>2</sub> conforme aumenta la concentración de esta alcanolamina.

Dado que se encuentra un comportamiento proporcional de la capacidad de absorción de H<sub>2</sub>S y en algunos casos de CO<sub>2</sub> a medida que aumenta la concentración, se podría seleccionar la concentración del 50% MEA como la mejor para la absorción de estos contaminantes, pero según estudios y reportes realizados se debe tener en cuenta que a concentraciones superiores al 30% w de MEA es necesario utilizar en el sistema inhibidores de corrosión que no permitan la formación de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y óxidos de sulfuro (SO<sub>2</sub>) que son altamente corrosivos y por tanto perjudiciales para la cinética de reacción de este proceso [12 y 13].

## Dietanolamina (DEA)

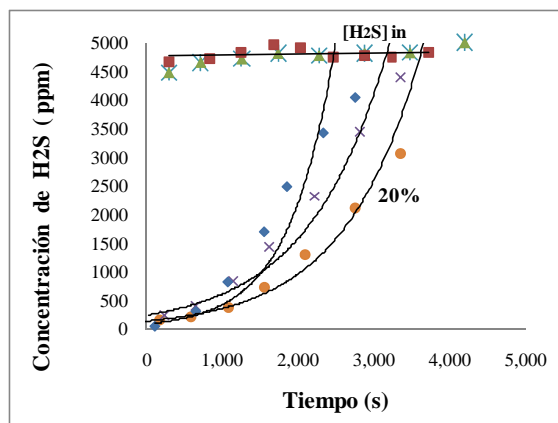


Figura 8. Capacidad de absorción de H<sub>2</sub>S para la DEA

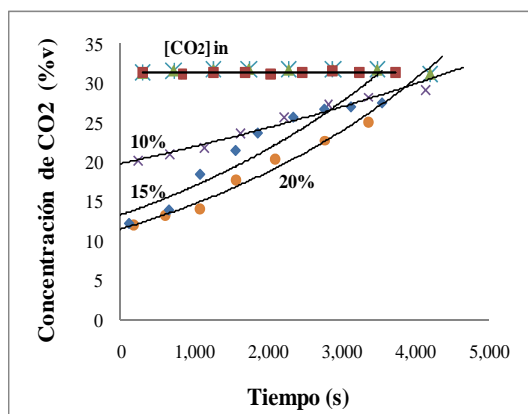


Figura 9. Capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$  para la DEA

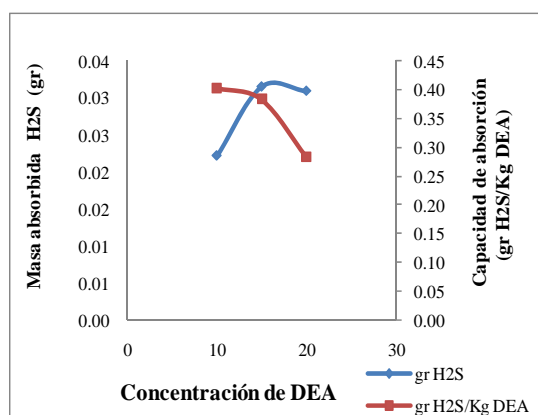


Figura 10. Comportamiento de la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  absorbida con respecto a la concentración de DEA

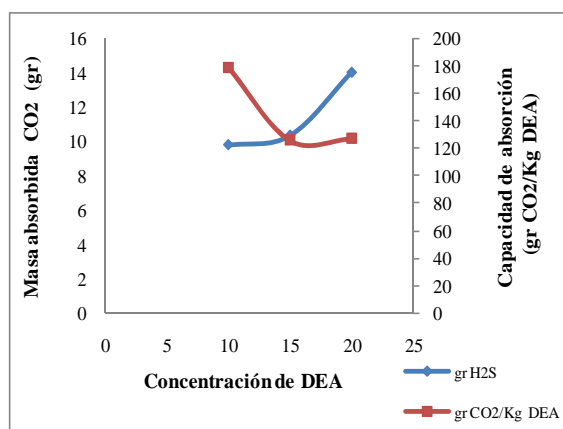


Figura 11. Comportamiento de la cantidad de  $\text{CO}_2$  absorbida con respecto a la concentración de DEA

Para el cálculo de la capacidad de absorción, se tiene que tanto masa de contaminante absorbida como la concentración de alcanolamina (MEA y DEA) presentan un comportamiento directamente proporcional. El tiempo donde la eficiencia permanece en 100% es una función del flujo del biogás y del grado de disolución de la amina

Para el  $\text{CO}_2$  la masa absorbida aumenta conforme aumenta la concentración de DEA, mostrando que a la concentración que más se absorbe  $\text{CO}_2$  es la del 20% v. El tiempo de saturación para los dos contaminantes es similar, no tiene una diferencia tan marcada como en el caso de la MEA.

## CONCLUSIONES

Se propuso el método de burbujeador para determinar la capacidad de absorción de gases por medio de reactivos en fase líquida, en donde las mediciones fueron continuas hasta observar un tiempo estable de saturación del reactivo.

El método fue aplicado para determinar la capacidad de absorción de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  es el reportado como más conveniente para este tipo de proceso, por medio de aminas (MEA y DEA).

Los resultados experimentales muestran se pueden obtener eficiencias de absorción de hasta el 100% y que el comportamiento es mejor con la MEA. Sin embargo, se requieren evaluar otros rangos de concentración con DEA dado que el valor máximo de concentración obtenido para la remoción de  $\text{CO}_2$  fue de 70%.

Finalmente, los resultados muestran que la capacidad de absorción:

- Depende de la concentración de la alcanolamina.
- Es máxima al 50%v tanto para  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CO}_2$  con MEA y al 20% para DEA.
- Varía entre 0.024 y 0.214 gr  $\text{H}_2\text{S}$  absorbidos para concentraciones entre el 10% y 50%v de MEA.
- Varía entre 14.99 y 156.3 gr  $\text{CO}_2$  absorbidos para concentraciones entre el 10% y 50%v de MEA.
- Varía entre 0.022 y 0.031 gr  $\text{H}_2\text{S}$  absorbidos para concentraciones entre el 10% y 20%v de DEA.
- Varía entre 9.81 y 13.97 gr  $\text{CO}_2$  absorbidos para concentraciones entre el 10% y 20%v de DEA.



- <sup>1</sup> Aroonwilas A, Veawab A, 2004. *Characterization and comparison of the CO<sub>2</sub> absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43: 2228–2237.
- <sup>2</sup> Hilbert J., INSTITUTO de Ingeniería Rural, INTA. Cómo es el proceso de fabricación del biodiesel. En: *Revista de los CREA* (Argentina). v.36(308) p. 88-92. Disponible en B.D. SIDALC (H2029). (Junio 2006).
- <sup>3</sup> Walsh, J.L; Ross, C.C; Smith, M.S; Harper, S.R; Wilkins, W.A. (1988). *Handbook on biogas utilization*. U.S Department of energy. Consultado el 20 de Mayo del 2010. Disponible en línea: <http://www.p2pays.org/ref/22/21262.pdf>
- <sup>4</sup> Coto, J.E, Maldonado, J.J y Botero, R. 2007. *Implementación de un Sistema Para Generar Electricidad a Partir de Biogás en la finca pecuaria integrada de EARTG*. Universidad EARTH. 2007.
- <sup>5</sup> Lars, E. 2007. *Aspen HYSYS Simulation of CO<sub>2</sub> Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant*. Telemark University College, SIMS2007 Conference, Gøteborg, October 30-31st 2007.
- <sup>6</sup> Mohammad R.M. Abu-Zahra a, Leon H.J. Schneiders a, John P.M. Niederer. CO<sub>2</sub> capture from power plants Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine.
- <sup>7</sup> Chakma, A. (1994), “Separation of Acid Gases from Power Plant Flue Gas Streams by Formulated Amines”, Gas Separation, Edited by Vansant, E.F., Elsevier Science Publishers, pp. 727-737.
- <sup>8</sup> IMPO Magazine Online 2010. *Custom oil blend helps treatment plant use caustic sewage gas for energy*. Consultada el 10 de Junio de 2010. Disponible en línea: [www.impomag.com/Scripts/ShowPR~RID~6474.asp](http://www.impomag.com/Scripts/ShowPR~RID~6474.asp)
- <sup>9</sup> Izquierdo S., Huertas J.I. *Desulfurización del biogás utilizado en motores de combustión interna para la generación de energía eléctrica*. III Congreso Internacional Sobre Uso Racional y Eficiente de la Energía – CIUREE 2008.
- <sup>10</sup> Conil, Philippe. (1999). El aprovechamiento del biogás de las lagunas de palma: Perfil del proyecto “Palmeiras” en Tumaco. Colombia. Consultada el 3 de Abril de 2008. Disponible en línea: [http://www.bio-tec.net/archivos/publicaciones/pc6-c28\\_palmeiras.doc](http://www.bio-tec.net/archivos/publicaciones/pc6-c28_palmeiras.doc)
- <sup>11</sup> Zare Aliabad, H., and Mirzaei, S. 2009. Removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using Aqueous Alkanolamine Solutions. *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering* 2:2 2009. Pág. 78-87.
- <sup>12</sup> Um H M, 2003. The Study on the Development of Demo Plant Scale Carbon Dioxide Separation and Conversion Technologies in Power Station. 2000-C-CD02-P-01. Korea.
- <sup>13</sup> Almat Bedelbayev, Timothy Greer, Bernt Lie. 2008. Model Based Control of Absorption Tower for CO<sub>2</sub> Capturing. *The 49th Scandinavian Conference on Simulation and Modeling* 7.-8. October 2008 – Oslo University College.
- <sup>13</sup> Wark, W. 2000. *Contaminación del Aire. Origen y Control*. s.l. : Limusa, 2000. ISBN 968-18-1954.
14. Günther L. Purificación de Biometano con la depuración sin presión para la fabricación de biometano y dióxido de carbono. Simposio INNOGAS – Producción de biometano de biogás. Consultada el 10 de Mayo de 2010. Disponible en línea: <http://www.dge-wittenberg.com/espaniol/vortraege/DGE%20Fachtagung%20WB%202006.pdf>