

Membranas Híbridas Fabricadas por el Proceso Sol-Gel Para el Enriquecimiento del Gas Metano y Nitrógeno Generado en un Biodigestor Anaerobio

P. Quechulpa-Pérez^{1,*}, J. F. Pérez-Robles¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, C.P. 76230, Libramiento Norponiente No.2000. Frac. Real de Juriquilla Querétaro, Qro., México.

*Tel: +52 (442) 2 11 99 00, mail: martin.pompeyo@hotmail.com

ABSTRACT

Actualmente la investigación sobre energías alternas se enfoca a la producción y uso de los biocombustibles como el biogás generado en biodigestores anaerobios a partir de la descomposición de la materia orgánica por medio de bacterias. Sin embargo, en la producción de biogás en donde el mayor porcentaje corresponde al gas CH₄ seguido del N₂, se producen otros gases no deseables como el CO₂ y compuestos sulfurados que deben ser eliminados. El presente trabajo de investigación, muestra la caracterización estructural y morfológica de membranas híbridas soportadas con malla de acero inoxidable de abertura 325, producidas por el proceso sol-gel usando diferentes solventes, diferentes composiciones de sílice y polímero y diferentes tratamientos térmicos, para el enriquecimiento del CH₄ y N₂. Para analizar las membranas se diseñó y construyó un equipo que permitió difundir gases puros a diferentes presiones, simulando la composición de los gases generados en la biodigestión del nopal, lirio acuático, desperdicio de basura orgánica domestica y pulpa de café.

Los resultados muestran que la membrana fabricada con el solvente metanol a un 65% de PVAc, tratada a temperatura ambiente y a 40°C por 15 horas, saturada con el gas CO₂, incrementan la purificación y selectividad para el gas CH₄ y N₂. Dentro de los resultados de la caracterización podemos destacar que, las membranas deben ser tratadas por debajo de los 100°C, de lo contrario la estructura de la película se fractura. El equipo y las membranas pueden ser usados para separar mezclas de gases CH₄/CO₂, N₂/CO₂ y CH₄/N₂ y esto se logra cambiando la membrana para el gas a purificar. El gas enriquecido puede ser usado como combustible de estufas y lámparas, en la nanotecnología para la fabricación de nanotubos de carbono o en celdas de combustible de óxido sólido y demás aplicaciones.

Palabras Clave: Difusión, Biogás, Membranas, Sol-Gel

1. Introducción



Uno de los usos que se puede dar a los desechos domésticos, agropecuarios, agrícolas y agroindustriales, es en la producción de biogás (gas incoloro e inflamable), el cual se obtiene dentro de un biodigestor [2]; compuesto aproximadamente por un 20% - 50% de CO_2 , un 1% - 4% de N_2 , pequeñas cantidades de otros gases como H_2 , ácido sulfhídrico H_2S y un 50% - 80% de CH_4 principal componente del biogás el cual le confiere las características de combustión, [4, 6]. Debido a esto es que el biogás puede ser usado como fuente alterna de energía [2]. Dado que el gas obtenido del biodigestor es una mezcla de gases, se propone como una de las alternativas para enriquecer el gas metano [1] o alguno de los gases generados en los biodigestores, emplear el proceso de difusión y permeado del biogás a través de membranas híbridas poliméricas [5]. Las cuales constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de bajo costo de inversión, bajo volumen y peso como desde el campo de las diversas aplicaciones posibles [7].

Una membrana puede definirse, como una barrera selectiva, que separa dos fases y restringe el transporte de uno o más componentes de una mezcla; o bien como una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella [7,8]. Es necesario considerar que la forma del gas influye sobre el coeficiente de difusión, por lo que partículas de gran tamaño del gas que se difunda tienen mayor dificultad para moverse, que partículas más pequeñas, entonces mientras mayor sea el tamaño de la partícula, menor será la difusión. En el caso de moléculas lineales como CO_2 , éste es mayor que para moléculas esféricas como CH_4 , debido a la habilidad de difundirse a través del eje lineal. El diámetro cinético de una molécula, muestra la facilidad de difundir [9].

2. Sección Experimental

Se prepararon soluciones híbridas de Resina (PVAc B18) - Sílice (SiO_2), en concentraciones del 75, 65 y 50% en peso de resina y en concentración equivalente de diferentes solventes (metanol, etanol, propanol y butanol), mediante el proceso sol-gel [3], tal como se muestra en la Figura 1.

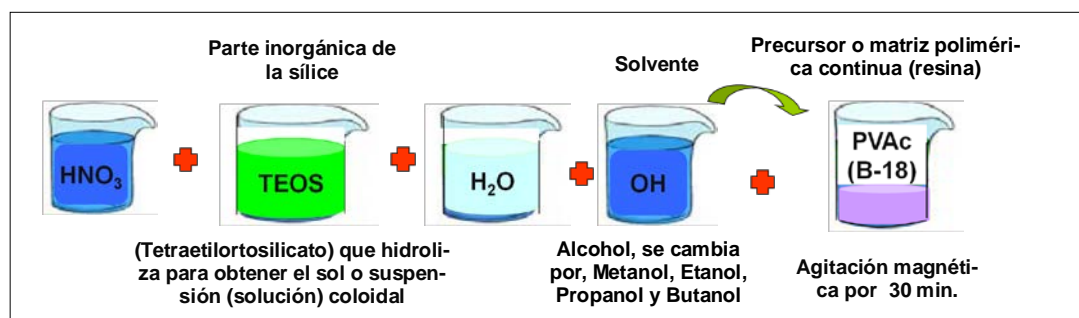


Figura 1. Metodología usada para preparar la solución híbrida sílice-polímero mediante el proceso sol—gel.

Para fabricar las membranas se usaron mallas de acero inoxidable 325 para dar soporte a la solución híbrida, cada malla se recubrió con la solución mediante la técnica de inmersión-remoción (Dip-Coating) a velocidad constante, tratadas a 25°C, 40°C, 60°C, y 80°C durante 6, 15 y 24 horas. Una vez obtenidas las membranas, se caracterizaron mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microscopía RAMAN.

Además se realizaron pruebas de difusión para determinar la membrana ideal y las condiciones en las que se logra la mejor selectividad para el gas CH₄, y N₂ respecto al CO₂. El equipo usado es un banco de pruebas el cual está compuesto por una zona de alta presión, una de baja presión, tres columnas de permeado de pvc de alta resistencia de 1.772 cm de diámetro conectadas en serie y el sistema de análisis de composición del gas usado en mezclas de gases.

3. Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestran los TGA de las soluciones con 35% SiO₂ y 65% PVAc obtenidas con los solventes, metanol, etanol, propanol y butanol. Pude apreciarse en general que la descomposición de la resina se lleva a cabo en el rango de 80 a 350 °C con una pérdida en peso del 70%, además el material obtenido pierde la mayoría del solvente alrededor de los 100°C siendo la temperatura máxima de tratamiento de cada membrana ya que igual o superior a esta temperatura el recubrimiento de la malla se fractura disminuyendo la selectividad de los gases.

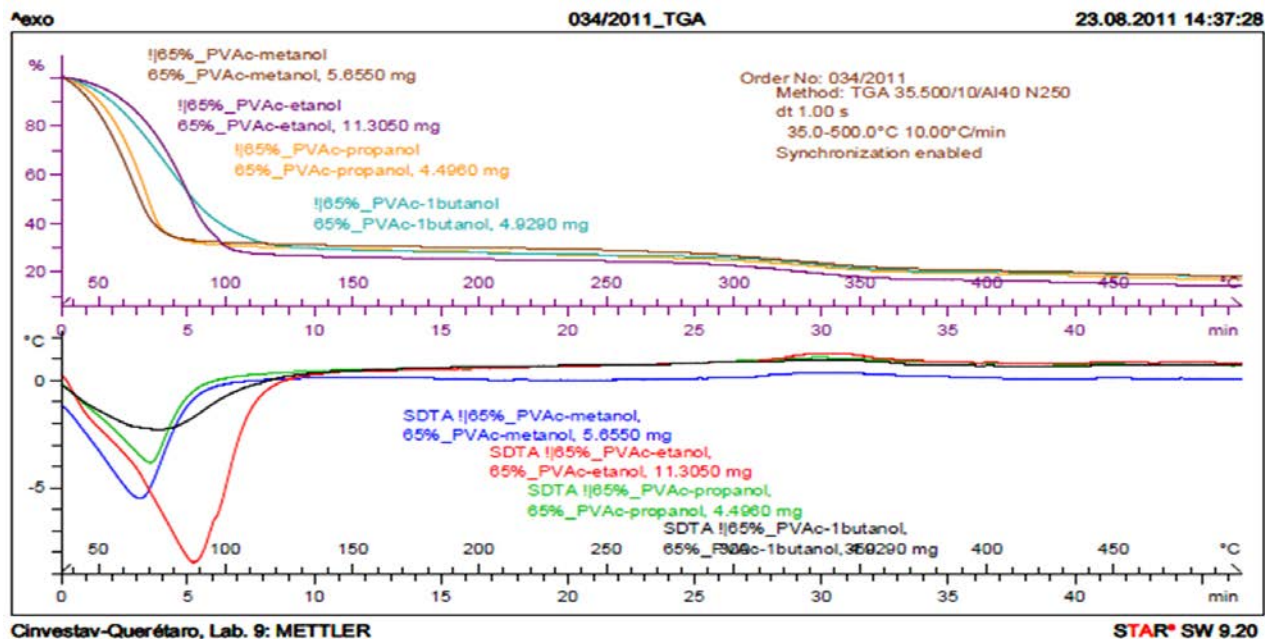


Figura 2. Análisis por TGA del material sílice – polímero preparado con diferentes solventes

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de las membranas fabricadas con un 35% SiO_2 - 65% PVAc usando como solvente metanol.

En la Figura 3 se observan las micrografías tomadas por SEM de la membrana tratada a temperatura ambiente. En la Figura 3a y b, se observa el excelente recubrimiento y adherencia sobre la malla 325, en la Figura 3c se observa el polímero recubriendo las nanopartículas de sílice y las pequeñas microcavidades por donde se difunden los gases.

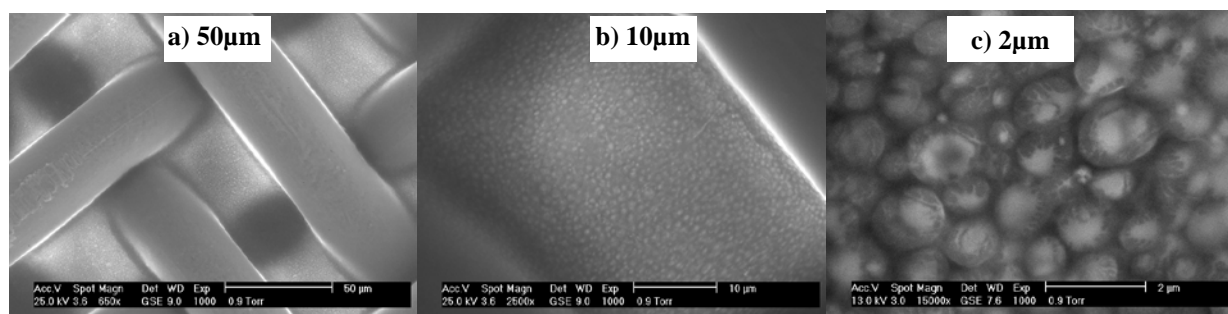


Figura 3. Micrografías por SEM de membranas al 65% PVAc y metanol tratadas a temperatura ambiente

En la Figura 4 se presentan las micrografías de la membrana en blanco, analizadas en diferentes fechas. En Figura 4a, se observa el avance de la polimerización generada en un mes y en seis meses, Figura 4b, se muestra una mayor polimerización del recubrimiento, dicha polimerización obstruye las microcavidades como lo muestra la Figura 4c tomada a una mayor resolución.

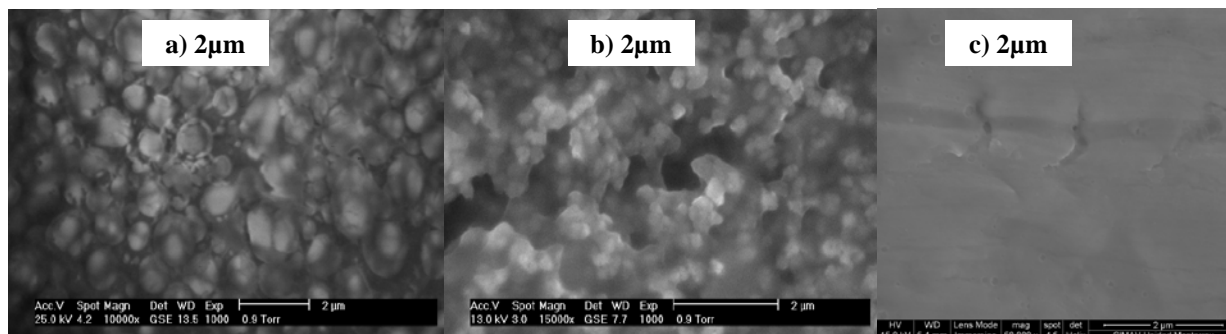


Figura 4. Micrografías por SEM de membranas al 65% PVAc y metanol sin difusión

En la Figura 5 se presentan las micrografías de la membrana sometida a las pruebas de difusión de los gases CO_2 , N_2 y CH_4 . En la Figura 5a, se observa la membrana analizada a seis meses en la que se destacan las nanopartículas de sílice recubiertas y las microcavidades. En la Figura 5b se observan las nanopartículas recubiertas, y las microcavidades de la membrana tratada a una temperatura constante de 40°C por 15 horas. En la Figura 5c se presenta la membrana tratada a 80°C , en la que se observa la presencia de pequeñas microgrietas, generadas por la elevada temperatura de tratamiento, por lo que la membrana ideal es la tratada a 40°C .

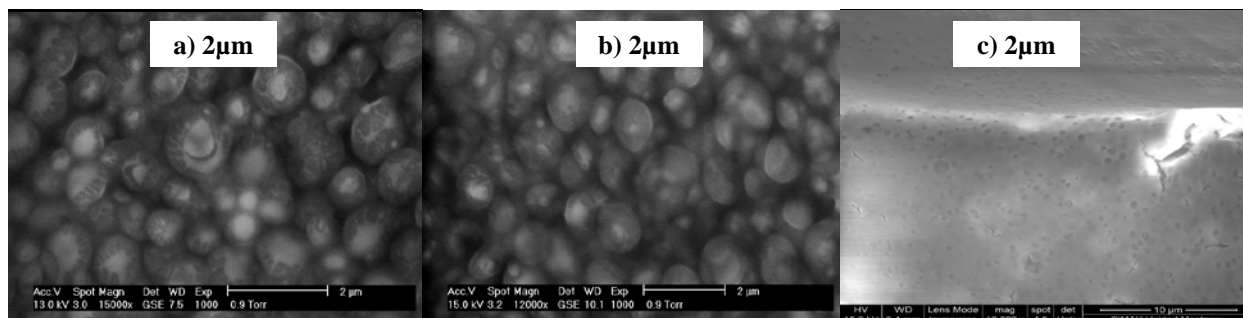


Figura 5. Micrografías por SEM de membranas al 65% PVAc y metanol difundidas con gases

Se realizaron pruebas sobre cada membrana, difundiendo los gases puros en el orden CO_2 , N_2 y CH_4 a una presión de entrada desde 2.5 PSIG (0.1724 Bar) hasta una presión de 30PSIG (2.0684 Bar) con incrementos de presión de 2.5 PSIG. En la Figura 6 se muestra que la difusión del gas está en función de la presión, esto es; si se aumenta la presión, la difusión aumenta, en virtud de que la membrana es elástica y el compuesto que le confiere las propiedades elásticas es la resina PVAc. En la Figura 6b se muestra las difusiones mas elevadas para la membrana tratada a 40°C en la que se observa una mayor difusión para el gas CH_4 seguido del N_2 y CO_2 .

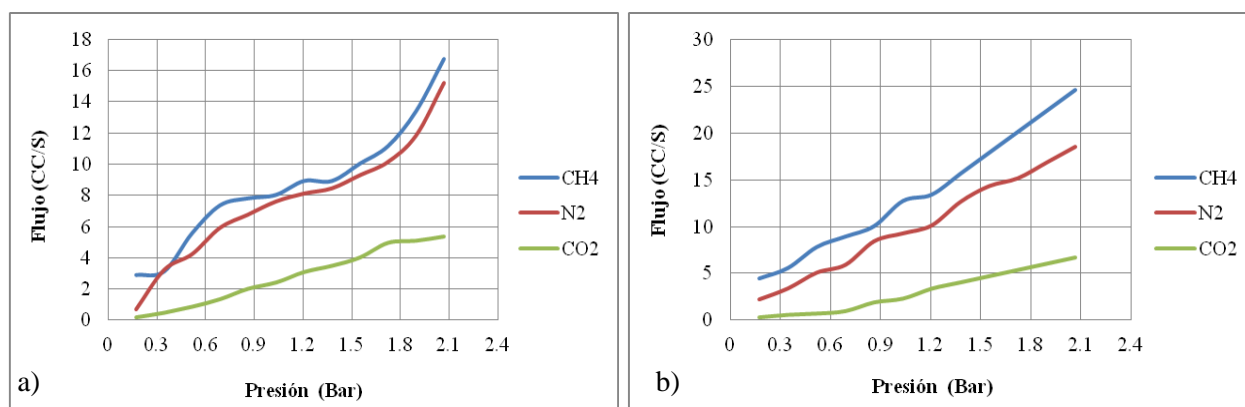


Figura 6. Flujo de permeado de gases en membranas al 65% PVAc - metanol. a) Tratada a temperatura ambiente (25°C). b) Tratadas a 40°C .

Con el objeto de observar la baja difusión del CO_2 a bajas presiones se realizaron pruebas de difusión a una presión constante de 110 cm de H_2O con respecto al tiempo, difundiendo los gases puros en el orden CO_2 , H_2 , N_2 y CH_4 . En la Figura 7 se muestra la difusión de los gases de mayor a menor flujo comenzando con el gas H_2 registrando un flujo de 8 mL/seg incrementando hasta un tiempo de 5 min y se mantiene constante a 10.5 mL/seg; posteriormente se difunde el gas CH_4 con un flujo entre 4 y 5 mL/seg; seguido del gas N_2 con un flujo entre 2 y 3 mL/seg. Por último se difunde el gas CO_2 registrando un flujo de 2 mL/seg y después de los 10 min aproximadamente este gas ya no se difunde.

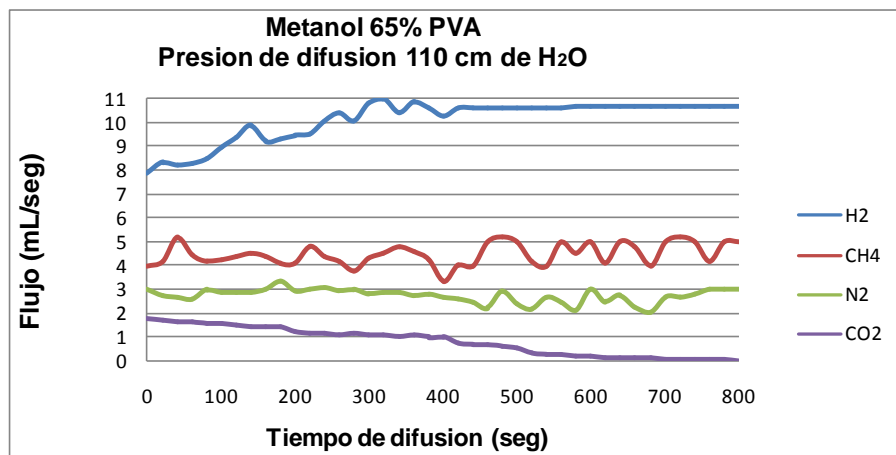


Figura 7. Flujo de permeado de gases en membranas al 65% PVAc - metanol. a) Tratada a temperatura ambiente (25°C). b) Tratadas a 40°C.

En la Figura 8 se muestran las selectividades para los gases N₂ y CH₄ respecto al gas CO₂ en la que se puede observar que a mayor presión de entrada, la selectividad del gas disminuye hasta una presión de 1.034 Bar en la que la selectividad se vuelve casi constante, ya que la presión abre el microporo de la membrana dejando pasar con mayor facilidad las moléculas de los gases. En la Figura 8b se muestra la mejor selectividad para la membrana tratada a 40°C en el rango de presión de 0.1724 Bar (2.5 PSIG) a 1.034 Bar (17.5 PSIG), a una presión de 0.1724 Bar por cada 1 cc/seg del gas CO₂ se separa 16.8 cc/seg de CH₄.

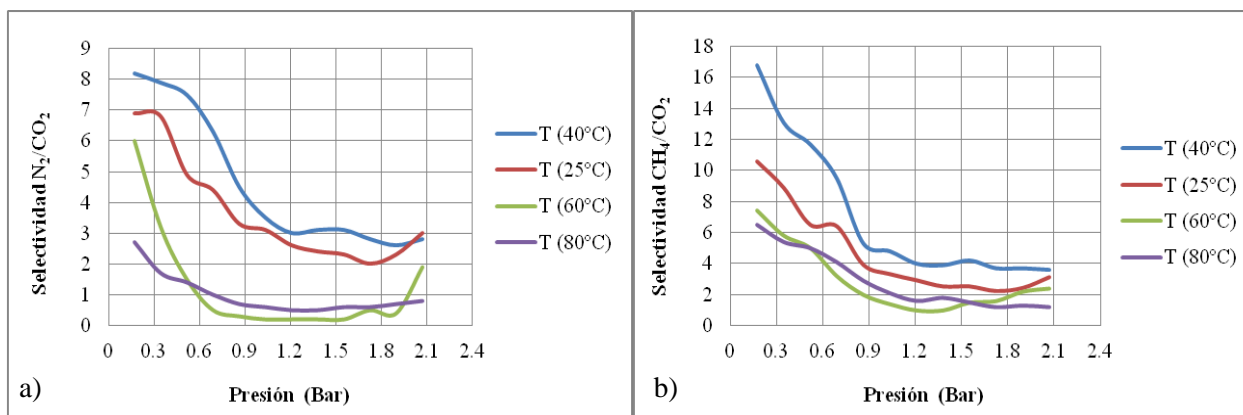


Figura 8. Selectividad de gases en membranas al 65% PVAc - metanol tratadas a diferentes temperaturas. a) N₂/CO₂. b) CH₄/CO₂.

Una vez analizas las selectividades de cada membrana se realizó la caracterización por Raman. En la Figura 9 se observan los espectros para la membrana al 65% de PVAc a cuatro tratamientos térmicos. En la Figura 9a se observa una señal de intensidad baja para las membranas que no se sometieron a pruebas de difusión, dichas señales están en función de la temperatura de tratamiento; la intensidad para la membrana tratada a 40°C es la más baja seguida de la señal a 25°C, 60 y a 80°C la señal de intensidad aumenta ya que el tratamiento térmico acelera la polimerización en un tiempo de tratamiento de 15 horas, también a temperaturas superiores a los 40°C se genera mayor porosidad disminuyendo permitiendo que en los microporos se queden retenidos los compuestos presentes en el aire y el ambiente aunque la membrana no haya sido difundida. En la Figura 9b se presentan las señales de la membrana difundida con gases, en el primer día de tratamiento se le difundieron los gases y la intensidad de la señal aumenta ya que se detecta la señal generada por el tratamiento y agregada a esta la señal, la señal del gas CO₂ atrapado en los microporos y que reacciona con el polímero formando enlaces. En el día 45 y se puede observar que la señal de intensidad permaneció constante.

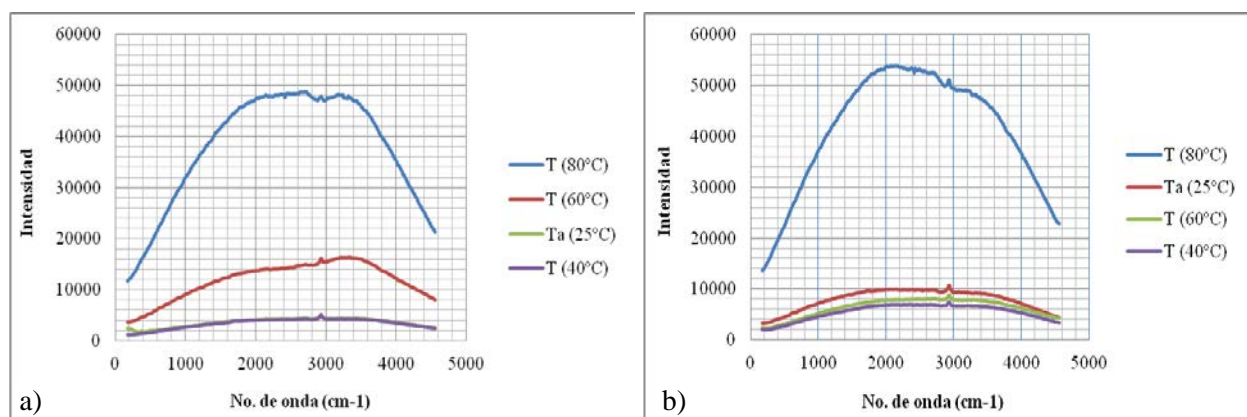


Figura 9. Espectros Raman de las membranas al 65%PVAc-Metanol con tratamiento térmico. a) Sin difusión en el día 1. b) Con difusión del día 1 al día 45.

En la Figura 10 se observan los espectros para la membrana tratada a temperatura ambiente. En la Figura 10a se presentan una señal de intensidad baja para la película en blanco y al difundirle los gases la intensidad aumenta. En la Figura 10b se presenta la señal de intensidad baja, para la membrana en blanco y conforme pasa el tiempo la señal de intensidad aumenta ya que como a la membrana no se le dio un tratamiento térmico y no se ha expuesto a difusión de gases la película se polimeriza y los microporos atrapan los compuestos presentes en el aire y el ambiente.

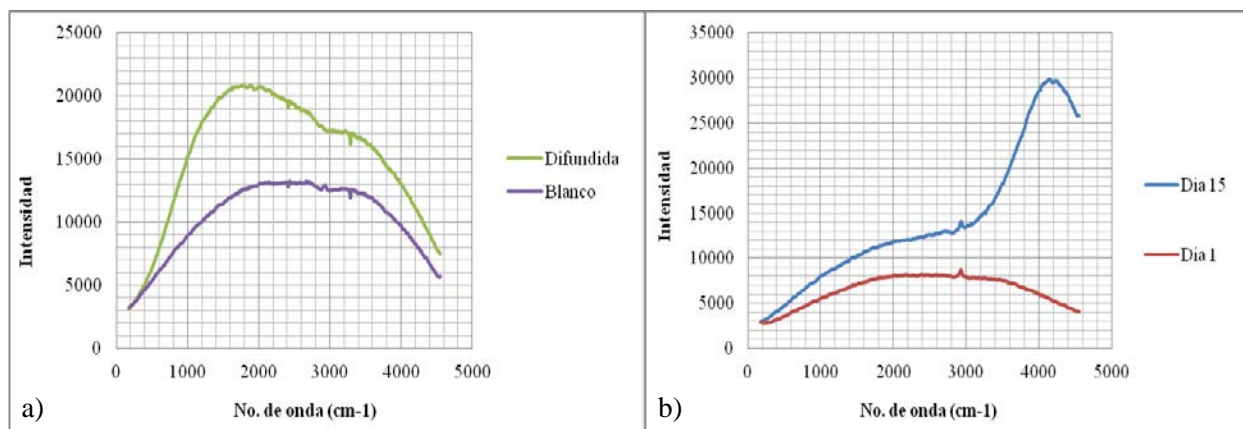


Figura 10. Espectros Raman de las membranas al 65%PVAc-Metanol a temperatura ambiente. a) En blanco y con difusión. b) Sin difusión

Para determinar porque ya no se difunde el gas CO_2 a bajas presiones se analizó la membrana por Raman en tres momentos antes de la difusión de CO_2 , a los 2 min y a los 13 min. La Figura 11 muestra que a los 2 min. se observa un enlace C-H, finalmente a un tiempo de 13 min se presenta otro enlace C-C, por lo que al difundir el CO_2 se llevan a cabo enlaces entre el C del CO_2 y el C de la solución, motivo que origina la baja difusión del CO_2 y el aumento en la eficiencia de la separación para los gases CH_4 y N_2 .

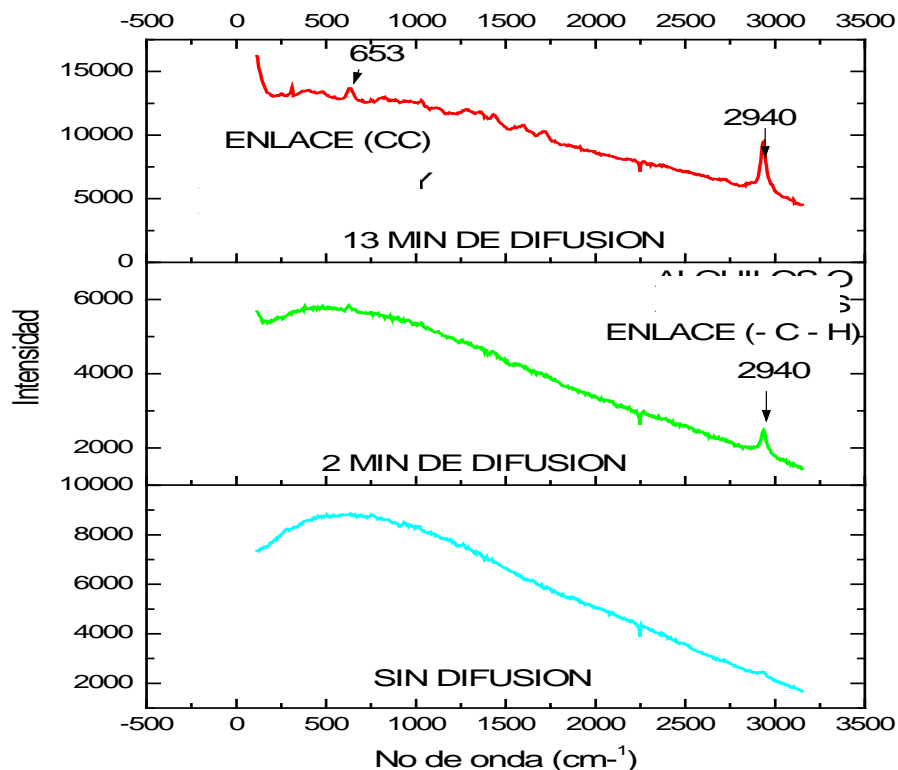


Figura 11. Espectros Raman de la membrana al 65% PVAc - metanol antes, a los 2 y 13 min de difusión del CO_2

4. Conclusiones

El uso de solventes ayuda a generar diferentes porosidades y separar los gases CH_4 y N_2 del CO_2 , obteniendo que el material con el que se logra una mejor porosidad, difusión y selectividad característica a los gases metano (CH_4) y Nitrógeno (N_2), fue el fabricado con 65% de resina y 35% de sílice usando como solvente el metanol llevada a un tratamiento térmico de 40°C .

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo otorgado, al proyecto FOMIX de clave QRO-2010-01-146489, al Ing. Ma. Carmen Delgado por su apoyo en TGA y DCC, al M. C. Adair Jiménez y al Ing. Francisco Rodríguez por análisis de SEM y Raman.

6. Referencias

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [1] Asim Laeeq Khan, et - al. Mixed - gas CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation with sulfonated PEEK membranes, Elsevier B. V. All rights reserved. Journal of Membrane Science 372, 87 - 96. www.elsevier.com/locate/memsci. (2011).
- [2] Biogas forum – India (BiGFIN), A Registered Society for Promotion of Biogas. Technology in India, E - Newsletter, Volume III, No. 3. (2012).
- [3] C. J. Brinker y G. W. Scherer. Sol - gel Science, Academic Press Inc. (1990).
- [4] EPA Technology Market Summit. Case Study Primer for Participant. Discussion: Biodigesters and Biogas, U. S. Environmental Protection Agency, p. 30, 5 - 6. (2012).
- [5] Fiore Pasquale N., Daniela Cupelli, et – al; Light Responsive Polymer Membranes: A Review, Membranes, 2, 134 - 197. doi:10.3390/membranes2010134. (2012).
- [6] Hans Oonk, Oonkay. Review: Methane from landfills, methods to quantify generation, oxidation and emission. Innovations in Environmental Technology. Netherlands, p 75, 8 – 11. (2010).
- [7] Reza Abedini, Amir Nezhadmoghadam. Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms, Petroleum & Coal. 52(2), 69 – 80. (2010).
- [8] Richard W. Baker. Membrane Technology and Applications. 2nd Ed., John Wiley and Sons, Ltd. McGraw-Hill, California, p 545. (2004).
- [9] Mansoori, S. A. A Pakizeh M. Jomekian A. CO_2 Selectivity of a new PDMS/PSf Membrane Prepared at Different Conditions, Membrane Science Technology 1:106 doi:10.4172/2155-9589.1000106., (2011).

