

APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA EN UN PROCESO DE ABSORCIÓN DEL CO₂ DE UN BIOGÁS EN UNA SOLUCIÓN ALCALINA

RESPONSE SURFACE METHODOLOGY APPLICATION IN A CO₂ ABSORPTION PROCESS FROM BIOGAS INTO AN ALKALINE SOLUTION

JULIÁN DAVID MUÑOZ SIERRA

Ingeniero Químico, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, jdmunoz@unal.edu.co

DIEGO ALEJANDRO CAMARGO TRILLOS

Ingeniero Químico, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, dacamarg@unalmed.edu.co

DARÍO GALLEGO SUÁREZ

Profesor Asociado, Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, dgallego@unalmed.edu.co

Recibido para revisar julio 14 de 2008, aceptado octubre 28 de 2008, versión final noviembre 20 de 2008

RESUMEN: Se empleó un diseño factorial 2³ ampliado a central compuesto para investigar los efectos de las variables relación [CO₃⁼/HCO₃⁻], presión inicial del gas y temperatura del sistema gas-líquido, en el proceso de absorción de CO₂ en una solución alcalina de carbonato-bicarbonato de sodio, utilizando un biogás simulado como mezcla gaseosa problema. Se encontró una significativa influencia de la relación de concentración en el proceso de remoción del dióxido de carbono, obteniéndose un modelo de superficie de respuesta de segundo orden validado estadísticamente mediante análisis de varianza, el cual explica cerca del 98.41% de la variabilidad del cambio del porcentaje (v/v) de CO₂ en el biogás simulado. Se logró una máxima remoción de CO₂ del 62.86% para un tiempo de contacto de sesenta minutos.

PALABRAS CLAVE: superficie de respuesta, diseño experimental, absorción de CO₂, solución alcalina, análisis de varianza.

ABSTRACT: In the present study a 2³ factorial design extended to central composite has been used to analyse the effects of a number of variables including the [CO₃⁼/HCO₃⁻] ratio, initial gas pressure and gas-liquid system temperature on the absorption of CO₂ into a sodium carbonate/bicarbonate alkaline solution using a simulated biogas as the gas mixture sample. A response surface analysis using a second order model has shown that the concentration ratio has a significant influence on the carbon dioxide removal process. The model has been statistically validated (analysis of variance) and explained 98.41% of the variability of the CO₂ concentration (v/v) change in the simulated biogas. The maximum amount of CO₂ removed has been 62.86% during a contact time of sixty minutes.

KEY WORDS: response surface, experimental design, CO₂ absorption, alkaline solution, analysis of variance.

1. INTRODUCCIÓN

La obtención de energía a partir de residuos orgánicos renovables con alto valor energético se ha convertido en una alternativa frente a la crisis que el mundo prevé. Una de las tendencias actuales es el uso del biogás proveniente de la digestión anaerobia de lodos en la generación de energía térmica y eléctrica mediante sistemas de

cogeneración [1]. En el biogás, el metano se encuentra acompañado por otros gases productos de la estabilización los cuales reducen la eficiencia de la combustión y la energía disponible del mismo, debido a que estos representan aproximadamente un treinta y cinco por ciento del volumen total, ocasionando la disminución de su poder calorífico [2], el deterioro de los equipos y el incremento en la

emisión de gases ácidos (CO_2 , H_2S) [3]. Por lo tanto se realiza un estudio para la remoción por absorción reactiva del componente ácido de mayor presencia, el CO_2 , en un sistema alcalino carbonato-bicarbonato, reduciendo su concentración para enriquecer el biogás en metano antes de su uso en sistemas de transformación energética, logrando un aumento representativo de la energía aprovechable del biocombustible.

La reacción entre el dióxido de carbono y los iones hidróxido es de especial interés debido a que ocurre en las soluciones alcalinas [4]. En este proceso, el CO_2 absorbido cambia primero a iones bicarbonato y luego a iones carbonato estableciéndose un equilibrio de la especie en la solución. La absorción de CO_2 en soluciones alcalinas es un ejemplo típico de disolución combinado con reacción, proceso que ha sido usado como una tecnología de absorción de gas. [5]. La remoción de gases contaminantes por medio de soluciones de hidróxido de sodio [6] ha demostrado ser muy efectiva, pero no se regenera después de la absorción del gas ácido. Esta es una de las ventajas y hacia donde apunta el desarrollo de un sistema alcalino carbonato-bicarbonato para la limpieza del biogás, ya que adquiere jerarquía esta posibilidad regenerativa.

Las principales ventajas de la remoción de CO_2 con soluciones de carbonato a pH altos son una mayor capacidad de disolución del CO_2 en el sistema carbonato/bicarbonato y los bajos costos del solvente [7]. Asimismo se encuentran análisis teóricos de la absorción de CO_2 con soluciones alcalinas de carbonato, donde se evalúa la posibilidad de hacer una sustitución química con hidróxido de calcio para la recuperación del sistema y la obtención de un subproducto de valor agregado [8]. De esta manera, la remoción de gases ácidos/inertes, como lo es el CO_2 , de corrientes gaseosas a nivel industrial se vuelve importante para satisfacer especificaciones de procesos, para reducir emisiones y para aumentar la disponibilidad energética de procesos, en especial, el de las plantas de tratamiento de aguas residuales de manera anaerobia.

Así, aplicando la metodología de superficie de respuesta a partir de un diseño factorial 2^3

aumentado a central compuesto, el estudio evaluó las variables del sistema alcalino carbonato-bicarbonato de sodio para ser aplicado en la remoción de CO_2 de un biogás simulado, hallando un modelo de segundo orden que explica el comportamiento de las mismas en el proceso de absorción reactiva.

2. METODOLOGÍA

2.1 Diseño experimental

Utilizando un diseño de experimentos tipo factorial ampliado a DCC (diseño central compuesto) se evaluaron los efectos de las variables seleccionadas, concentración inicial (relación $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$) de la solución alcalina, presión inicial en el reactor y temperatura del sistema gas-líquido en la absorción del CO_2 ; representadas en la Tabla 1. como variables codificadas A, B y C respectivamente, con sus valores naturales evaluados en los niveles de la experimentación.

Tabla 1. Variables y niveles del diseño experimental
Table 1. Variables and levels of experimental design

Variable	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (+1)	Punto axial		Punto Central (0)
			Bajo (-1.68)	Alto (+1.68)	
A [$\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$]	1.35	4.04	0.43	4.96	2.69
B [mbar]	1241.05	1861.58	1029.52	2073.12	1551.32
C [°C]	25	35	21.59	38.40	30

Las relaciones de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ se establecieron con referencia a estudios anteriores [9] ampliándose su intervalo de evaluación.

Se ejecutaron los ensayos aleatoriamente para garantizar la validez estadística de los resultados, realizándose cuatro replicas en los puntos centrales ($3 \leq n_c \leq 5$) tal y como se recomienda [10]. La elección de la distancia α de las corridas axiales al centro del diseño, se estableció con el fin de obtener una varianza consistente y estable de la respuesta en los puntos de interés ($\alpha = 1.68179$, proporciona una precisión de estimación igual en todas las direcciones), por lo que se optó por un diseño rotatable.

2.2 Superficie de respuesta

Se procuró encontrar una aproximación adecuada de la verdadera relación funcional entre la variable de respuesta ($\Delta\%$ CO₂ en el biogás simulado) y el conjunto de variables seleccionadas. Se modeló la respuesta en primer lugar por una función lineal con el análisis ANOVA del diseño factorial 2³, cuya función de aproximación es un modelo empírico de primer orden de la forma:

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + B_3x_3 + B_{12}x_1x_2 + B_{23}x_2x_3 + B_{13}x_1x_3 + \varepsilon \quad (1)$$

Debido a que el análisis estadístico indicó que existe una curvatura significativa en el sistema, se evaluó con el DCC un modelo de orden superior, tipo empírico de segundo orden de la forma:

$$y = B_0 + \sum_{i=1}^3 B_i x_i + \sum_{i=1}^3 B_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} B_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

Se verificó el ajuste del modelo mediante el análisis estadístico de varianza, y se redujo despreciando los términos que no fuesen significativos ($p < 0.05$).

Para el planteamiento del diseño de experimentos y el desarrollo de la metodología de superficie de respuesta se utilizó el software Design Expert 7.1.2.

2.3 Evaluación del CO₂ que se absorbe

El seguimiento de la fase gaseosa se realizó mediante el cambio de presión del sistema en el tiempo, medido por un sensor digital cada tres minutos a partir de la inyección del gas al reactor. Se realizó la estimación del porcentaje de CO₂ absorbido, referido a las moles iniciales de CO₂, para lo cual, como se trabaja con un biogás simulado que corresponde a una mezcla de CO₂ y N₂, se estimó el factor de compresibilidad de la mezcla a diferentes temperaturas y presiones por interpolación, tomando un valor promedio [11, 12]; la presión de vapor del sistema (calculado en software Chemcad 5.1X mediante el método UNIQUAC/UNIFAC para las condiciones de

temperatura y composición de la fase líquida), determinando finalmente con el conocimiento de la fracción de CO₂ presente, el *Cambio del % de CO₂ en el biogás simulado*. De esta manera:

El porcentaje absorbido de CO₂ se define en la Ec.3 como:

$$\% CO_{2,Abs} = \frac{n_{CO_2,Abs}}{n_{CO_2,iniciales}} \cdot 100\% \quad (3)$$

y, después del proceso de absorción, se define el Cambio del % de CO₂ (v/v) en la Ec. 4 como:

$$\Delta \% CO_2 \text{ en el biogás simulado} = 34.32 - \left(\frac{n_{CO_2,i} - \Delta n_{Totales}}{n_{N_2} + (n_{CO_2,i} - \Delta n_{Totales})} \right) * 100 \quad (4)$$

2.4 Desarrollo de la experimentación

2.4.1 Composición del biogás simulado

Se analizaron los reportes de cromatografía de los últimos meses de operación de los reactores anaerobios de una planta de estabilización de lodos de la ciudad de Medellín. La composición promedio del biogás y su desviación estándar se observan en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición característica del biogás de PTAR seleccionada

Table 2. Biogas characteristic composition from WWTP selected

Compuesto	Porcentaje v/v	Desviación estándar
Metano CH ₄	65.13 %	± 1,05
Dióxido de Carbono CO ₂	33.99 %	± 1,11
Aire	0.97 %	± 0,90

El biogás fue simulado con un gas certificado de 34.32% (v/v) de CO₂ y 65.68% (v/v) de N₂, reemplazando así el CH₄ por el gas inerte nitrógeno por tener un similar comportamiento en la absorción (no reaccionan con la solución alcalina), por efectos de seguridad, evitando una emisión de gas contaminante en la experiencia; y con el fin de garantizar que el proceso de absorción del gas sólo se lleva a cabo para el dióxido de carbono, lo cual es corroborado por los bajos coeficientes de absorción de Bunsen de estos gases en comparación con el del CO₂ ($\alpha =$

0.0143 para N_2 , $\alpha = 0.03$ para CH_4 y $\alpha = 0.759$ para CO_2 , en H_2O a $25^\circ C$ [13]).

2.4.2 Descripción del sistema de absorción

El sistema de absorción de CO_2 (Fig. 1.) fue diseñado y fabricado a escala laboratorio para ser operado en discontinuo en intervalos de presión y temperatura de 0.5 atm - 2.5 atm y $20^\circ C$ - $40^\circ C$ respectivamente, compuesto por: 1.) un tanque de homogenización de solución alcalina de 3 L. 2.) Un presaturador de gas de 3 L, donde el biogás simulado que sale de la pipeta es burbujeadado en agua desionizada (pH 5.0) con el fin de saturarlo para garantizar que la transferencia de masa sea unidireccional en el sistema. 3.) Un reactor de absorción hermético de volumen efectivo de 3 L con sensor de presión absoluta (Modelo ABB 264AS de alta precisión 0.075%). 4.) Una piscina de calentamiento que garantiza una temperatura homogénea del sistema con la ayuda de un termostato que posee agitación. 5.) Una bomba de vacío para el purgado y generación de vacío en el sistema, y 6.) Un lecho de sílica gel para la deshumidificación del gas obtenido finalmente después del proceso de absorción, antes de su análisis cromatográfico.

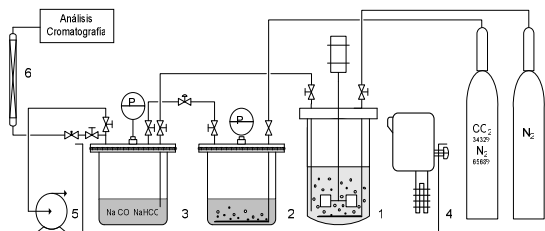


Figura 1. Diagrama del sistema de absorción de CO_2 en solución alcalina de carbonato/bicarbonato de sodio

Figure 1. Scheme of CO_2 absorption system into sodium carbonate/bicarbonate alkaline solution

2.4.3 Operación del sistema de absorción

Se ejecutó exactamente el mismo procedimiento para cada uno de los ensayos del desarrollo experimental (Fig. 2). Se fijó en primer lugar, mediante el termostato, la temperatura del sistema a evaluar en el experimento.

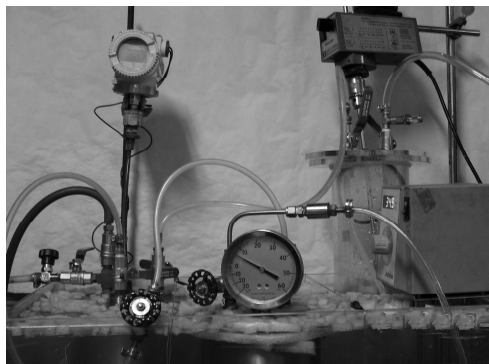


Figura 2. Montaje experimental
Figure 2. Experimental Setup

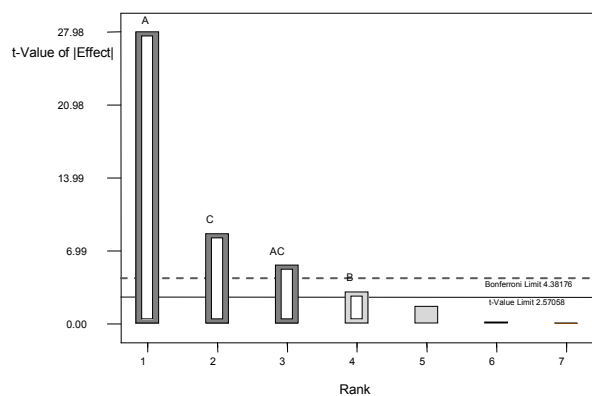
Se prepararon las soluciones alcalinas con reactivos grado analítico de carbonato y bicarbonato de sodio las cuales se llevan a un volumen de 1.5 litros con agua desionizada (conductividad del agua de $3 \mu mho/cm$ a $20^\circ C$) para ser mezclados con un agitador tipo paleta, garantizando homogeneidad. Se desairea la solución mediante la inyección de nitrógeno, agitando hasta el momento de llevarla al reactor de absorción. Se ingresaba el biogás simulado al presaturador, llevando la presión a un valor superior al correspondiente de cada ensayo. Manipulando las válvulas se alimentaba el gas al reactor de absorción hasta una presión cercana a los 1200 mbar. Luego, mediante la bomba de vacío se disminuía la presión a 550 mbar, repitiendo este procedimiento de purga por cuatro veces, verificando al mismo tiempo la condición hermética del reactor. Una vez purgado el sistema con el gas, se realizaba vacío en el reactor y luego se transportaba la solución alcalina por efecto de succión, ingresando un volumen de 1.25 L. Establecida la presión en el presaturador medida con el manovacuómetro, se alimentaba al reactor el biogás simulado hasta la presión inicial deseada en el menor tiempo posible. Se efectuó seguimiento del cambio de presión en el sistema durante un tiempo de contacto gas-líquido de 60 min, tiempo en el cual se observaban que las curvas de absorción de los diferentes ensayos tendían a un estado estacionario. Finalizado el tiempo de evaluación del proceso, se hacía fluir el gas hacia el cromatógrafo de gases modelo GC-Autosystem XL de Perkin Elmer para su análisis, pasándolo antes por un lecho de sílica gel para retirar la humedad del mismo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Diseño Factorial 2³

El sistema alcalino presentó un cambio en el porcentaje de CO₂ en la mezcla del 18.05 %, para una relación de concentración de 4.0445 de [CO₃⁼/HCO₃⁻], una presión inicial de 1241.05 mbar y temperatura de 35°C; otro ensayo alcanzó una remoción de CO₂ del biogás simulado del orden de 16.88% para las tres variables de interés en el nivel alto.

Los resultados obtenidos del análisis ANOVA del diseño factorial 2³ indicaron que la variable altamente significativa es la relación de concentración [CO₃⁼/HCO₃⁻] (estadístico de prueba p<0.0001), son significativas la temperatura (p<0.0003), la interacción [CO₃⁼/HCO₃⁻] - temperatura (p<0.0024) y la presión (p<0.0284). La influencia en la respuesta del sistema ante cambios en las variables pueden ser observadas claramente y de manera estandarizada en el diagrama de Pareto (Fig. 3), en el cual, se confirma que la relación [CO₃⁼/HCO₃⁻] de la solución alcalina presente en el reactor es la variable que mayor predominio tiene sobre la respuesta. Las variables e interacciones que no sobrepasan el límite estadístico del valor t representan un aporte insignificante; por lo cual los efectos BC, AB y ABC no aparecen en la ecuación de regresión que representa al sistema.



Con A= relación [CO₃⁼/HCO₃⁻], B= Presión, C= Temperatura.

Figura 3. Diagrama de Pareto
Figure 3. Pareto chart

Los efectos principales y la interacción presentada en el sistema, se ilustran en la Fig. 4.

A medida que la pendiente sea mayor, es decir, que la diferencia entre el nivel bajo y alto es más grande, el efecto sobre la respuesta es más influyente. Ahora bien, si se observa la interacción de la relación de concentración-temperatura, se puede concluir que las condiciones favorables del sistema de absorción se dan a una concentración y temperatura alta, y son estas condiciones de operación las que se deben establecer. Es preciso aclarar que estos efectos son representativos para los intervalos establecidos para cada una de las variables en la configuración de contacto con la cual se trabajó.

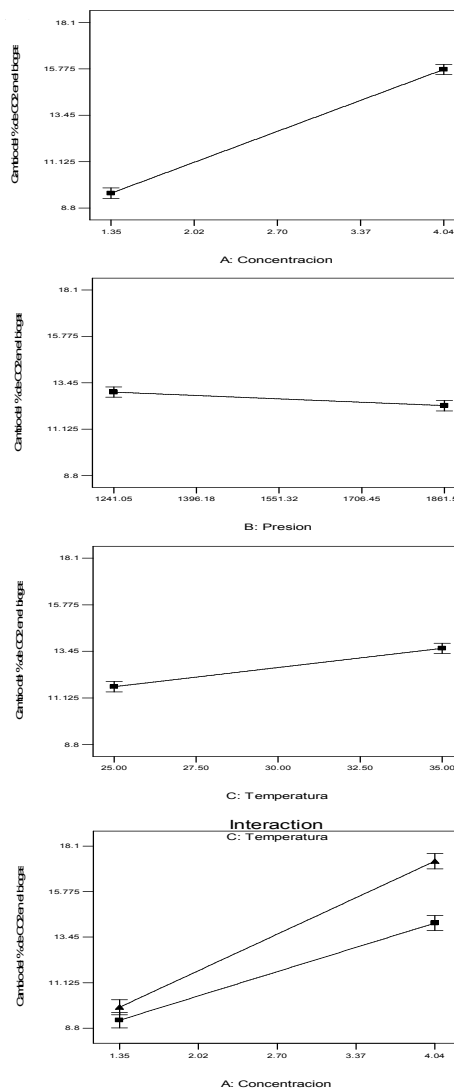


Figura 4. Efectos de las variables e interacciones en el diseño factorial

Figure 4. Factorial design variables and interaction effects

El modelo de regresión lineal de primer orden, del cambio del % de CO₂ en el biogás simulado en la solución alcalina para el diseño factorial, esta dado por:

$$\Delta\% CO_2 \text{ en biogas simulado} = \beta_0 - \beta_1 \left(\frac{[CO_3^{=}]}{[HCO_3^{-}]} \right) - \beta_2 P - \beta_3 T + \beta_{13} \left(\frac{[CO_3^{=}]}{[HCO_3^{-}]} \right) * T \quad (5)$$

siendo:

$$\beta_0 = 9.88857, \beta_1 = 0.47945, \beta_2 = 0.001090, \beta_3 = 0.058761, \beta_{13} = 0.092746$$

Sin embargo, este modelo no es totalmente representativo debido a que el análisis ANOVA infiere la existencia de una curvatura sobre la superficie que este representa, con una contribución del 7.59% sobre el sistema, correspondiente a la suma de cuadrados de los efectos (Ver Tabla 3.)

Tabla 3. Contribución de términos en el modelo de primer orden

Table 3. Terms contribution in first order model

Término	% Contribución
[CO ₃ ⁼ /HCO ₃ ⁻]	80.10
Presión	0.95
Temperatura	7.60
[CO ₃ ⁼ /HCO ₃ ⁻]*Temperatura	3.25
Curvatura	7.59

con p<0.0003 para la curvatura predicha.

Por lo tanto, el modelo que predice correctamente la respuesta es de grado superior, razón por la cual se amplió el diseño con un DCC para ajustarlo a uno de segundo orden.

3.2 Diseño Central Compuesto – Superficies de respuesta

El análisis estadístico del modelo de superficie de respuesta, como lo predijo el diseño factorial, tuvo un ajuste adecuado con una función de tipo cuadrático. La medida de la cantidad de reducción en la variabilidad de la respuesta que se obtiene al utilizar las variables de regresión en el modelo arrojado, R², fue de 0.9862 y el estadístico R² ajustada de 0.9655. Sin embargo, para aumentar el ajuste del modelo (optimizando R² ajustada) se excluyeron los términos no significativos que el análisis de varianza reportó.

La concentración y la temperatura fueron las variables de muy alta significancia como se indica en la Tabla 4., aumentando el efecto de esta última en comparación con lo arrojado por el diseño factorial.

Con la reducción del modelo cuadrático, se obtuvo una R² ajustada mayor de 0.9703, y se determinó que aplicando un análisis de regresión lineal múltiple a los datos obtenidos, el modelo de segundo orden que representa cerca del 98.41% de la variabilidad del Cambio del % de

Tabla 4. Contribución de términos y significancia en el modelo de segundo orden

Table 4. Terms contribution and significance in quadratic model

Término	Valor P	% Contribución
Modelo	< 0.0001 significante	100%
A- Concentración	< 0.0001	81,41%
B-Presión	0.0426	1,50%
C-Temperatura	< 0.0001	8,63%
AC	0.0043	2,35%
A ²	0.0125	1,77%
B ²	0.0015	4,90%
C ²	0.0088	2,03%

Nivel de significancia α=0.05.

CO₂ en el biogás simulado con el sistema alcalino es:

$$\Delta\% CO_2 \text{ en Biogas simulado}$$

$$= \beta_0 - \beta_1 \left(\frac{[CO_3^{=}]}{[HCO_3^{-}]} \right) - \beta_2 P - \beta_3 T + \beta_{13} \left(\frac{[CO_3^{=}]}{[HCO_3^{-}]} \right) * T + \beta_{11} \left(\frac{[CO_3^{=}]}{[HCO_3^{-}]} \right)^2 + \beta_{22} P^2 + \beta_{33} T^2$$

(6)

con:

$$\beta_0 = 46.00567, \beta_1 = 2.00859, \beta_2 = 0.025004, \beta_3 = 1.20483, \beta_{13} = 0.092746, \beta_{11} = 0.24413, \beta_{22} = 7.66178 * 10^{-6}, \beta_{33} = 0.018971$$

El análisis de varianza (Tabla 5.) demostró que el modelo de regresión es altamente significativo, como es evidente a partir del test de Fisher (F_{modelo} = 19.03) con un muy bajo valor de probabilidad (P_{modelo} > F < 0.0001).

Tabla 5. Análisis de varianza ANOVA para el modelo cuadrático reducido
Table 5. Analysis of variance ANOVA for quadratic reduced form model

Término	Respuesta (Δ%CO ₂ en el biogás)
Valor F	19.03
Valor p P>F	<0.0001
Media	11.70
R ²	0.9841
R ² ajustada	0.9703
R ² predicha	0.8774
Coefficiente de variación %	4.43
Precisión adecuada	30.3150

El valor del coeficiente de determinación ajustada (R² ajustada) es también muy alto por lo que defiende la alta significancia del modelo [10,14]. La R² predicha concuerda razonablemente con la R² ajustada, estadístico que ofrece cierto indicio de la capacidad predictiva del modelo de regresión. Por lo tanto podría esperarse que el modelo explique cerca del 88% de la variabilidad al predecir nuevas observaciones, en comparación con el aproximadamente 98% de la variabilidad en los datos originales que explica el ajuste de mínimos cuadrados. La capacidad predictiva global del modelo basado en este criterio es satisfactoria.

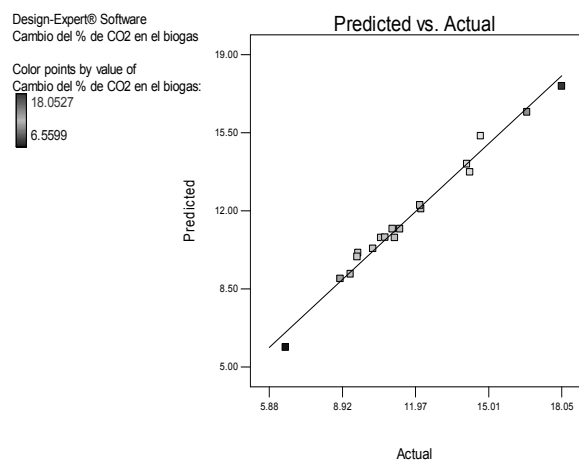


Figura 5. Valores predichos por el modelo cuadrático vs actuales observados
Figure 5. Predicted values for quadratic model vs Actual values

Al mismo tiempo, un bajo valor del coeficiente de variación (CV= 4.43%) indica una buena precisión y confiabilidad de los experimentos realizados [10,15]. La precisión adecuada, que mide la relación de la señal al ruido fue de 30.3150 (se desea una relación >4), por lo tanto el modelo puede ser usado para navegar el espacio del diseño.

La Fig. 5. muestra una satisfactoria correlación entre los valores experimentales y los predichos (Tabla 6.) del cambio del %CO₂ en el biogás simulado, donde, los puntos cercanos alrededor de la diagonal que indica el óptimo del modelo, determinan que la desviación entre dichos valores fue mínima.

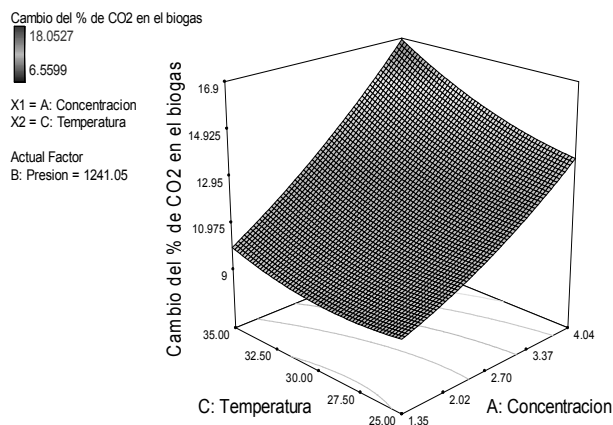


Figura 6. Superficie de respuesta: Concentración - Temperatura (Presión de 1241.05 mbar)
Figure 6. Response surface plot: Concentration - Temperature (Pressure value 1241.05 mbar)

El modelo obtenido del análisis de superficie de respuesta indica el comportamiento de las variables en el proceso, demostrando que la concentración de solución alcalina posee un efecto positivo imponente sobre el proceso Fig. 6., seguida por la temperatura, mientras la presión inicial del gas en el reactor no presentó la significancia que era de esperarse. Como se observa en el comportamiento de las superficies Fig. 7 – Fig. 8, su efecto fue negativo y poco relevante en toda la región del espacio, es decir, a mayor presión se obtuvo menor absorción. Este resultado, en parte, se puede explicar debido a que la distancia entre los niveles bajo y alto

Tabla 6. Resultados obtenidos del DCC y predicción del modelo para Cambio del % de CO₂ en el biogás simulado

Table 6. CCD results and predicted model values for Change in the CO₂ percentage of simulated biogas

Ensayo	Valores codificados			Cambio del % de CO ₂ en el biogás simulado	Valor predicho por el modelo	% CO ₂ absorbido
	A	B	C			
1	-1	-1	-1	9,5744	9,37	37,07
2	1	-1	-1	14,1021	13,75	51,50
3	-1	1	-1	8,8388	8,61	34,56
4	1	1	-1	14,2295	12,98	51,88
5	-1	-1	1	10,1957	9,96	39,15
6	1	-1	1	18,0527	16,83	62,86
7	-1	1	1	9,5429	9,19	36,96
8	1	1	1	16,6059	16,06	58,80
9	0	0	0	11,0063	10,45	41,81
10	0	0	0	11,3211	10,45	42,83
11	0	0	0	10,5261	10,45	40,24
12	0	0	0	11,0952	10,45	42,11
13	-1.68	0	0	6,5599	6,96	26,45
14	1.68	0	0	14,6750	16,43	53,21
15	0	-1.68	0	12,1961	13,18	45,63
16	0	1.68	0	10,7009	11,89	40,82
17	0	0	-1.68	9,2532	10,25	35,98
18	0	0	1.68	12,1545	13,34	45,50

A= relación [CO₂/HCO₃⁻], B= Presión, C= Temperatura.

del factor presión es muy poca (1241.05 mbar - 1861.58 mbar), por lo tanto la variabilidad aleatoria presente en la respuesta podría estar ajustando al ruido el verdadero efecto de la presión en el modelo y en el proceso de absorción como tal.

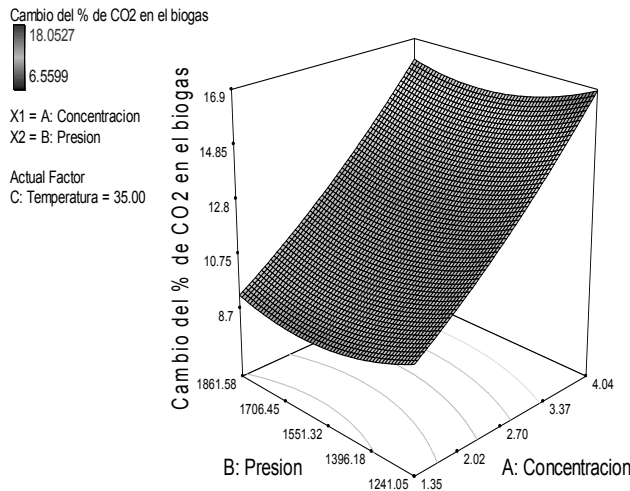


Figura 7. Superficie de respuesta: Concentración – Presión (Temperatura de 35°C.)
Figure 7. Response surface: Concentration - Pressure (Temperature value 35 °C)

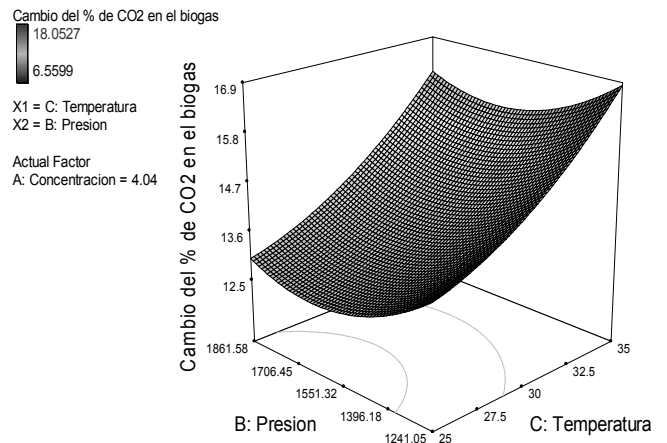


Figura 8. Superficie de respuesta: Temperatura - Presión (relación de concentración 4.04)
Figure 8. Response surface: Temperature – Pressure (Concentration ratio value 4.04)

En aplicaciones industriales, el CO₂ es removido de gases con frecuencia a altas presiones [16]. A pesar de esto, no es de interés para el proceso de limpieza del biogás comprimirlo a presiones elevadas debido a los costos que esto incurriría por los volúmenes tan grandes que se manejan.

Además, en esta condición, aunque la velocidad de absorción es mucho mayor, los iones hidroxilo y carbonato son severamente agotados en la zona de transferencia de masa.

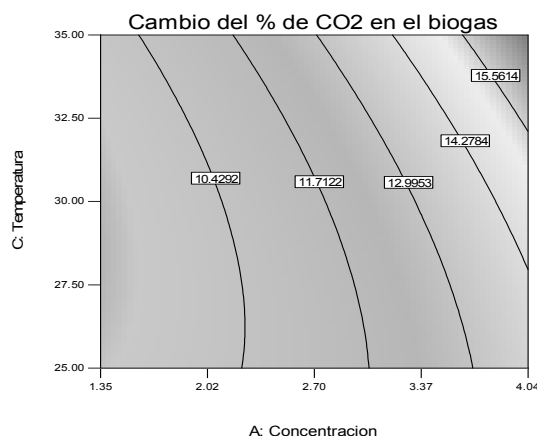


Figura 9. Líneas de contorno de la superficie de Concentración - Temperatura (Presión de 1241.05 mbar)

Figure 9. Contour plot: Concentration - Temperature (Pressure value 1241.05 mbar)

Cuando la concentración de la solución es aumentada (relación buffer $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$), la concentración de carbonatos incrementa la concentración de hidroxilos en el líquido, convirtiéndose en un sistema buffer más estable, con una capacidad mayor de amortiguación en la absorción, ocasionando así una concentración muy reducida y despreciable de CO_2 frente a las concentraciones de las sales en la fase líquida, por lo que la presión parcial en el equilibrio, dada por la ley de Henry es tendiente a cero, favoreciendo así la transferencia de masa del CO_2 por el amplio gradiente de concentración ($\text{CO}_{2i} - \text{CO}_2^*$) existente. Así, podemos esperar que la resistencia a la transferencia de masa en la interfase gas-líquido sea la etapa controlante del sistema, considerando que la reacción en la fase líquida es instantánea, debido a que el sistema buffer posee una buena capacidad de absorción y el efecto de película en esta fase es despreciable.

Las líneas de contorno de la superficie relación de concentración-temperatura (Fig. 9), infieren que aún se está lejos de la región del óptimo pues no es apreciable ningún tipo de cambio de curvatura en la tendencia creciente que el comportamiento posee. Sin embargo, son estas

dos variables, y esta interacción las necesarias para realizar el proceso de optimización, aumentando gradualmente el valor de la relación concentración hasta encontrar una disminución del cambio del % de CO_2 en el biogás simulado (cambio de concavidad en la superficie), punto en el cual teóricamente se tendrá la mejor condición de operación del proceso de absorción con el sistema y configuración de contacto evaluados.

4. CONCLUSIONES

Las tres variables, relación $[\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-]$, presión y temperatura, envueltas en el desarrollo de los modelos de superficie de respuesta, resultaron tener efectos significativos en el proceso, incluyendo la interacción $[\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-]$ - temperatura, según lo arrojado por el análisis de varianza. El máximo cambio obtenido en el porcentaje (v/v) de dióxido de carbono en el biogás fue de 18.05% correspondiente a un valor de CO_2 absorbido respecto a las moles iniciales presentes del 62.86 % para unas condiciones de 4.0445 de $[\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-]$, 1241.05 mbar y 35°C.

El aumento en la relación de concentración ocasiona el incremento de iones hidróxido en la solución alcalina, propiciando el incremento en la fuerza impulsora para la transferencia de masa en la interfase gas-líquido, etapa controlante del sistema. El estudio realizado aplicando la metodología de superficie de respuesta es una primera aproximación para la optimización del proceso de absorción del CO_2 de un biogás en un sistema alcalino carbonato-bicarbonato de sodio, para aumentar la disponibilidad energética del mismo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Ingeniería Sanitaria y al Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, por su apoyo incondicional en la realización del trabajo.

NOMENCLATURA

L	Volumen en litros.
Z	Factor de compresibilidad del gas.
n	Moles.
Δn	Cambio másico en moles.
$\Delta\%$	Cambio en el porcentaje de la mezcla gaseosa.
C_0	Concentración inicial de especies de carbono.
V_0	Volumen de la fase líquida.
y	Variable de respuesta.
β_0	Coefficiente independiente del modelo.
β_i	Coefficiente de regresión de efectos lineales de la variable i-ésima.
β_{ii}	Coefficiente de regresión de efectos cuadrático de la variable i-ésima.
β_{ij}	Coefficiente de regresión de efectos de interacción ij-ésima.
\mathcal{E}	Error estándar del modelo.

REFERENCIAS

- [1] BENNETT, A. Energy efficiency: Wastewater treatment and energy production. Clarity Authoring. Filtration and Separation. December 2007.
- [2] HERNANDEZ, L. Tecnologías para el aprovechamiento del gas producido por la digestión anaerobia de la materia orgánica. Agronomía Colombiana. Vol. 13, 76-9, 1996.
- [3] KUMAR, S. Natural Gas Engineering. Gulf Publishing Company. Book Division, Houston, TX, USA, 1987.
- [4] KUCKA, L., KENIA, E. AND GORAK, A. Kinetics of the gas – liquid reaction between carbon dioxide and hydroxide ions. Industrial and Engineering Chemical Research, Vol. 42, N° 7, 5952 – 5957, 2002.
- [5] TAKEMURA, F., MATSUMOTO, Y. Dissolution rate of spherical carbon dioxide bubbles in strong alkaline solutions. Chemical Engineering Science. Vol 55, 3907-3917, 2000.
- [6] BRETTSCHEIDER, O., THIELE, R., FABER, R., THIELERT, H., WOZNY, G. Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{S-NaOH-H}_2\text{O}$. Separation and Purification Technology. Vol 39, 139-159, 2004.
- [7] PROLL, T., TODINCA, T., SUTA M., FRIEDL, A. Acid gas absorption in trickle flow columns-Modelling of the residence time distribution of a pilot plant. Chemical Engineering and Processing, 2006.
- [8] CORTI, A. Thermoeconomic evaluation of CO_2 alkali absorption system applied to semi-closed gas turbine combined cycle. Energy Journal. Vol 29, 415-426, 2004.
- [9] DANCKWERTS, P., ROBERTS, D. Kinetics of CO_2 absorption in alkaline solutions I. Chemical Engineering Science Vol. 17, 961-969, 1962.
- [10] MONTGOMERY, D. Diseño y análisis de experimentos. Segunda edición. Limusa Wiley, 2005.
- [11] SMITH J.M, VAN NESS H.C, ABBOTT M. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. Sexta edición. Mc Graw Hill, 2003.
- [12] ROBERT H.P., GREEN D., W. Manual del Ingeniero químico. Séptima edición. Mc Graw Hill, 2004.
- [13] CASTELLAN, G.W. Fisicoquímica. Segunda edición. Pearson Education, 1998.
- [14] ROBERT O., KUEHL. Diseño de experimentos: principios estadísticos de diseño y análisis de investigación. Segunda edición. México, D.F : Thomson Learning, 2001.
- [15] GEORGE E. P. BOX, HUNTER J.S, HUNTER W.G. Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery. Segunda edición. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.
- [16] CENTS, A.H.G., BRILMAN, D.W.F., VERSTEEG, G.F. CO_2 absorption in carbonate/bicarbonate solutions: The Danckwerts - criterion revisited. Chemical Engineering Science, Vol. 60, 5830-5835, 2005.