

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"Ecodiseño de un sistema de remoción de sulfuro de hidrógeno en un biodigestor pecuario"

TESIS DE MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL Presenta: Marco Antonio Merino Rodarte

> DIRECTOR Dr. Antonino Pérez Hernández

DIRECTOR EXTERNO UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Dr. Javier Morales Castillo

ASESOR EXTERNO INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES FORESTALES, AGRÍCOLAS Y PECUARIAS Dr. Eutiquio Barrientos Juárez

CHIHUAHUA, CHIH.

Julio 2017

1

Dedicatoria

Contenido

1	Introducción	10
2	Antecedentes	12
	El Biogás como fuente de energía renovable	12
	Métodos de remoción de sulfuro de hidrógeno	16
	Adsorción de sulfuro de hidrógeno	21
	Modelado y simulación computacional de la adsorción	27
	Nanopartículas de Ferritas	36
	Ecodiseño	38
3	Justificación	41
	Hipótesis	41
4	Objetivo	41
	Objetivos específicos:	41
5	Metodología	43
	Laboratorio tradicional	43
	Laboratorio virtual	48
6	Resultados	52
	Laboratorio tradicional	52
	Laboratorio virtual	61
7	Discusión de resultados.	64
8	Conclusiones	72
9	Recomendaciones	75
1(Trabajos a futuro	75
11	Referencias	76
12	Anexos	82

A.	Síntesis y caracterización de nanopartículas	82
B.	Evaluación de consumos y optimización de proceso de síntesis	.93
C.	Memoria fotográfica	96

Índice de figuras

Figura	1.1 Etapas de la investigación
Figura	2.1 Diagrama de flujo de la instalación para la generación de energía eléctrica en el
establo	"Los Arados"16
Figura	2.2 Métodos de remoción de H ₂ S más comunes18
Figura	2.3 Curva de ruptura esquemática para método LUB
Figura	2.4 Tipos de porosidad
Figura	5.1 Diagrama de flujo para las pruebas de saturación45
Figura	5.2 Reactor de lecho empacado (PBR)
Figura	5.3 Dominio del modelo49
Figura	6.1 Monitoreo del biogás
Figura	6.2 Patrones de difracción DRX de polvo de ferritas y ferritas de manganeso, sin
saturar	y saturadas
Figura	$6.3 \ Curvas \ de \ ruptura \ para \ saturación \ de \ nanopartículas \ Fe_3O_4 \ y \ Fe_{2.5}Mn_{0.5}O_455$
Figura	6.4 Efectos de la velocidad de entrada en la curva de ruptura para
Figura	6.5 Aplicación de método LUB a curva de ruptura, adsorción en Ferritas (ejemplo)
Figura	6.6 Prototipo de sistema de remoción de H ₂ S58
Figura	6.7 Resumen de parámetros de operación: Ecodiseño
Figura	6.8 Modificaciones en la ruta de síntesis60
Figura	6.9 Resultados del barrido paramétrico
Figura	6.10 Curva de ruptura teórica (azul) y experimental (rojo) para Fe ₃ O ₄ 62
Figura	6.11 Curva de ruptura teórica (azul) y experimental (rojo) para $Fe_{2.5}Mn_{0.5}O_462$
Figura	6.12 Curva de ruptura para el sistema prototipo
Figura	7.1 E-Factor de solo reactivos para nanopartículas de óxido de titanio68
Figura	7.2 PMI común en síntesis de nanopartículas de oro
Figura	7.3 Dispersión del fluido entre las partículas en un medio poroso70
Figura	12.1 Diagrama de flujo para la síntesis de nanopartículas: Fotografías tomadas
durante	e la síntesis de F
Figura	12.2 Difractograma de Rayos X de las nanopartículas sintetizadas

Figura 12.3 Diámetros de cristalita para las nanopartículas, y su tendencia
Figura 12.4 Propiedades porosas de las nanopartículas y su tendencia
Figura 12.5 Isotermas de adsorción (rojo) y desorción (azul) para cada tipo de
nanopartículas. Volumen adsorbido $[cm^3/g]$ contra presión relativa $[p/p_o]$
Figura 12.6 Comportamiento de la densidad real90
Figura 12.7 Micrografía nanopartículas de Fe ₃ O ₄ a) sin saturar, b) saturadas91
Figura 12.8 a) Micrografía, b) dispersión de tamaño de partícula y c) EDS de nanopartículas
de Mn _{0.5} Fe _{2.5} O ₄
Figura 12.9 Rutas de síntesis de nanopartículas: menos deseable (rojo)94
Figura 12.10 Logística de síntesis de nanopartículas95
Figura 12.11 Síntesis de nanopartículas
Figura 12.12 Fotografía de las nanopartículas
Figura 12.13 Nanopartículas $Mn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ sintetizadas por coprecipitación química
expuestas a imanes de neodimio
Figura 12.14 Pruebas de remoción de H ₂ S98
Figura 12.15 Reactor de pruebas de remoción de H ₂ S98
Figura 12.16 Nanopartículas después de remoción de H ₂ S99
Figura 12.17 Pruebas en campo
Figura 12.18 Sistema prototipo saturado100

Índice de tablas

Tabla 2.1 Registro histórico de proyectos aprobados por FIRCO para uso de biogás 15
Tabla 2.2 Capacidad instalada en el estado de Chihuahua (FIRCO)15
Tabla 2.3 Ventajas y desventajas de los métodos de remoción de H_2S
Tabla 2.4 Resumen de trabajos más representativos en desulfuración por adsorción25
Tabla 5.1 Técnicas de análisis para las nanopartículas44
Tabla 5.2 Condiciones de lecho empacado para las pruebas de remoción
Tabla 5.3 Parámetros de diseño de sistema de remoción prototipo
En las Tabla 5.3 y Tabla 5.5 se muestran los parámetros y las condiciones de frontera
especificas a cada uno de los modelos. Se desarrolló una simulación para la adsorción en
Fe ₃ O ₄ y Mn _{0.5} Fe _{2.5} O ₄ con parámetros del material obtenidos de forma experimental. Dada la
complejidad para obtener algunos de los parámetros de forma experimental, se realizó un
barrido paramétrico, con la finalidad de hacer una "calibración inversa" del modelo. En la
Tabla 5.4 se muestran los parámetros y condiciones de frontera para el modelo de Darcy.
Tabla 5.5 Parámetros para el modelo de transporte de especies diluidas
Tabla 5.6 Parámetros para el modelo de Darcy
Tabla 6.1 Técnicas de análisis para las nanopartículas: Resultados
Tabla 6.2 Resumen de parámetros de pruebas de saturación experimental y LUB
Tabla 6.3 Comparación de los rendimientos entre sistema laboratorio y prototipo58
Tabla 6.4 Proyecciones del sistema prototipo 59
Tabla 6.5 Indicadores ambientales para la síntesis de nanopartículas60
Tabla 6.6 Métricas promedio para la síntesis de nanopartículas
Tabla 6.7 Parámetros de adsorción61
Tabla 12.1 Concentración molar de cloruros para la síntesis de las nanopartículas
Tabla 12.2 Dispersiones de tamaño de partícula
Tabla 12.3 Densidad real del material nanoparticulado. 90
Tabla 12 4 Porcentaie atómico teórico y experimental para papopartículas de Mno 55-250492

Abreviaturas

NP nanopartícula

NF nanopartículas de Fe₃O₄

NFM nanopartículas de Fe2.5Mn0.5O4

- q_e Cantidad de soluto del adsorbato en el adsorbente al equilibrio [kg de H₂S /kg NP]
- q_t Cantidad de soluto del adsorbato total en el adsorbente [kg de H₂S /kg NP]
- q_i Cantidad de soluto del adsorbato en un tiempo t en el adsorbente [kg de H₂S /kg NP]
- Q_o Máxima capacidad en la monocapa
- K_L Constante de Langmuir [mol/m³]
- c_i Concentración de H₂S en la fase gas [kg/m³]

 $c_{p,max}$ cantidad de soluto máxima [mol/m³]

- C_e Concentración al equilibrio [kg/m³]
- K_F Constante de Freunlich
- *n* Intensidad de Adsorción
- \hat{V} Volumen de gas acumulado que pasa a través del lecho fijo [m³]
- V Volumen del lecho fijo [m³]
- C Concentración de H₂S de salida [g de H₂S/L]
- C_0 Concentración inicial de H₂S [g de H₂S/L]
- u_s Velocidad superficial [m/s]
- t Tiempo [s]
- ε_t Porosidad total
- ε_p Porosidad de partícula
- ε_b Porosidad del lecho
- *L* Longitud del lecho [m]
- F Flujo volumétrico de gas $[m^3/s]$
- A_t Área de la sección transversal [m²]

- D_L Tensor de dispersión [m²/s]
- D_D Tensor de dispersión principal [m²/s]
- v Velocidad [m/s]
- *R* Constante de los gases ideales [8.314 kJ/kmol K]
- T Temperatura [K]
- p Presión [Pa]
- ρ_s Densidad del solido [kg/m³)
- ρ_b Densidad del lecho poroso[kg/m³)
- k_i Constante cinética de velocidad de reacción [1/s]
- $K_{P,j}$ variación de la concentración en la fase liquida [m³/mol]
- κ Permeabilidad [m²]
- μ Viscosidad dinámica [Pas]
- *L*, *z* Longitud del lecho [m]
- θ Tiempo corregido [s]
- θ_b Tiempo de ruptura [s]
- θ_s Tiempo de saturación [s]
- LUB Longitud de lecho no usado (Length Unused Bed) [m]
- D_p Diámetro de nanopartícula [nm]
- *PM* Peso molecular [g/mol]

1 Introducción

El uso del biogás como fuente de energía renovable ha cobrado auge en las últimas décadas, por beneficio en el sector energético y ambiental. El biogás está compuesto principalmente por metano, el cual tiene un potencial de calentamiento global 21 veces mayor que el dióxido de carbono, este último se genera durante la combustión. El principal problema para el aprovechamiento del biogás es su contenido de sulfuro de hidrógeno: es un gas altamente corrosivo y toxico.

Se han desarrollado diversas tecnologías para la remoción de sulfuro de hidrógeno, entre ellas se encuentran las basadas en adsorción sobre óxidos metálicos. Uno de los retos para la remoción de sulfuro de hidrógeno a partir de óxidos metálicos es la capacidad de adsorción, la cual está estrechamente relacionada con el área superficial. Dado que los óxidos metálicos nanoparticulados exhiben un área superficial relativamente alta representan un área de oportunidad en el desarrollo de procesos de remoción de sulfuro de hidrógeno. La adsorción en metales es una opción para la remoción de sulfuro de hidrógeno a pequeña escala, porque es una operación unitaria de operación sencilla.

Se planteó el uso de nanopartículas de ferritas (Fe₃O₄) y de ferritas de manganeso (Fe_{2.5}Mn_{0.5}O₄) para la remoción de sulfuro de hidrógeno, se diseñó un sistema experimental para estudiar su comportamiento durante la remoción de sulfuro de hidrógeno en lecho fijo, y basado en parámetro experimentales se modeló y proyectó el fenómeno a un prototipo (probado in situ), finalmente se determinaron algunos factores de eficiencia para estimar los impactos ambientales que tenga el uso de las nanopartículas como medio de adsorción a escala de pequeña industria.

Barrientos et al [1], en su trabajo de tesis doctoral sintetizo ferritas y ferritas de manganeso de alta área superficial. En este trabajo se busca una aplicación de dichas nanopartículas en la remoción de sulfuro de hidrógeno. Se presenta un Ecodiseño de la implementación de un sistema de remoción de sulfuro de hidrógeno basado en adsorción con ferritas nanopartículas.

Para abordar el objetivo, el trabajo se organizó en tres etapas la síntesis y caracterización de los materiales, el Ecodiseño y optimización con modelado computacional, y finalmente la evaluación de impacto ambiental. La evaluación del impacto se limita al cálculo de los indicadores de PMI (Process Mass Intensify) y E-Factor (Factor de eficiencia).



Figura 1.1 Etapas de la investigación

2 Antecedentes

El Biogás como fuente de energía renovable

La creciente necesidad mundial de una transición energética, por razones ambientales, sociales y económicas, es un tema prioritario. La transición energética global es un proceso de cambio en los modelos de producción y utilización de la energía, enfocado en sistemas descentralizados, con mejor distribución geográfica y una importante reducción los impactos ambientales, es decir sistemas basados en el aprovechamiento de energías limpias [2].

Según el Reglamento de la Ley para el Aprovechamiento de las Energías Renovables y Financiamiento a la Transición Energética (LAERFTE) una energía limpia es "aquella cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles a ser transformados en energía aprovechable por el ser humano, que se regeneren naturalmente, por lo que se encuentran en forma continua o periódica, y que al ser generadas no liberan emisiones contaminantes" [3]. La LAERFTE considera dentro de sus fuentes de energía renovables al Biogás, un producto de la conversión biológica de la biomasa como resultado de su descomposición [4], y aprueba como proceso de generación de electricidad basado en energía limpias a: "el aprovechamiento calorífico del metano y otros gases asociados en los sitios de disposición de residuos, granjas pecuarias y en plantas de tratamiento de aguas[5]".

El IPCC reporta que para alcanzar la meta de evitar un calentamiento global mayor a 2°C (440 ppm CO₂) la biomasa debe abastecer el 60% del consumo energético mundial. Las políticas mundiales que han promovido el uso de este combustible han buscado impulsar su uso hacia países en vías de desarrollo mediante programas de bonos de carbono y certificados verdes [<u>6</u>].

La producción y uso de biogás ha tenido un incremento importante en los últimos años para 2007, en Europa se aprovechaban 5.9 millones de toneladas equivalentes de petróleo (tep) de biogás en el sector energético, y para 2008 su uso se incrementó a 7.5 millones de tep. En Alemania y Reino Unido se reporta que el 68% de la energía eléctrica consumida se obtiene

a través de biogás. Por otro lado, China cuenta con 5 millones de biodigestores e India con 2.8 millones. Esto resalta la importancia del biogás como fuente de energía renovable [7]. Con base en lo postulado en el (LAERFTE) [3], el gobierno federal ha lanzado su prospectiva de Energías Renovables 2015-2029 [8], donde analiza la pertinencia de las energías renovables en México como parte de la transición energética, el estado del desarrollo del sector energético, su trayectoria futura y las metas del país sobre capacidad y generación de energías renovables a 15 años. El escenario se encuentra enfocado a la generación de energía eléctrica mediante el Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrica Nacional 2015-2029 (PRODESEN).

México cuenta con un potencial de 3000MW (superior al de Europa en 2010 de 2300MW) distribuidos en 721 biodigestores, sin embargo, solo 367 están en operación. Se estima que la capacidad instalada en energías renovables se incrementará en 20,869 MW para el año 2029 (un crecimiento del 134% con respecto al 2014). Los proyectos que aprovechan biomasa solo contribuirán con un crecimiento de 108 MW de capacidad [8].

La biomasa son todos los materiales orgánicos que provienen de plantas, cuya energía proviene del sol y es almacenada en enlaces químicos. De manera natural, la biomasa se descompone para formar biogás, este proceso se conoce como biodigestión. El biogás producido se puede aprovechar en la generación de energía eléctrica por medio de motogeneradores de combustión. Inicialmente la biodigestión anaeróbica se empleó para satisfacer la demanda energética, en las últimas décadas ha demostrado su potencial para el tratamiento de residuos y excretas, esto representa una ventaja ambiental, sanitaria y económica.

Actualmente la utilización de la biomasa a gran escala presenta algunas preocupaciones, como la suficiencia de recursos para mantener los sistemas de generación de energía, que requieren una gestión sostenible de los recursos. Esto puede impactar de manera que sea más atractivo producir monocultivos eficientes para producción de energía, dejando de lado la producción alimentaria, o en uso clandestino e indiscriminado de recursos forestales, tanto para aprovechar sus recursos en biomasa, como para áreas de explotación en agricultura. Sin

embargo, el uso de la biomasa con una aplicación de políticas de gestión sostenible de recursos, implican beneficios sociales, económicos y ambientales.

El biogás es un producto de la digestión anaerobia de desechos orgánicos, su composición consiste principalmente en metano (40-75%), dióxido de carbono (15-60%) y componentes traza como vapor de agua, sulfuro de hidrogeno (H₂S), amoniaco, monóxido de carbono y otros compuestos volátiles orgánicos (COV's).

El aprovechamiento del biogás para la generación de energía térmica o eléctrica presenta dos ventajas fundamentales: una de tipo económico y otra de tipo ambiental. Se estima que la región tiene un potencial de generación eléctrica del biogás por ganado bovino de entre 180-260 MW, cuyo aprovechamiento reduciría aproximadamente 21 veces el efecto al calentamiento global que tiene la descomposición natural de la excreta del ganado bovino a cielo abierto. Cabe destacar, que gran parte de este potencial se focaliza en pequeños productores de ganado para leche y carne.

En México, se estima que en la región comprendida por Chihuahua, Coahuila y Durango se contaban, en 2007, con 500-700 mil cabezas de ganado [9], con un potencial de generación de metano de entre 300-400 mil toneladas por año[10]. Esto equivale a 3.3-4.4 millones de toneladas equivalentes de dióxido de carbono [11] emitidas por año.

Según el Fideicomiso de Riesgo Compartido (Firco), que apoya el desarrollo de sistemas de biodigestión, existen 751 biodigestores en el país, de los cuales aproximadamente el 70% está en operación, el resto se encuentra fuera de servicio. A nivel regional, 10 de estos biodigestores se encuentran en el estado de Chihuahua [7]. En la Tabla 2.1 y Tabla 2.2 se muestra el registro de los proyectos aprobados por FIRCO y la capacidad instalada para el manejo de excretas, respectivamente [12].

Titular	(Año	Cabezas de ganado	Mane	ejo de	Producción de biogás	Producción de energia (estimada)	Adouisición	Inversión	Bonos de carbono
Trester		Media Anual	excreta	m3/año kWh/año	Auquisición	Millones pesos	ton/CO2e		
José Antonio Alonso Villa	2010	1,610	6,156	Ton/año	203,148	485,899	Biodigestor	\$1.913	234,418
Antonio Martínez Beltrán del Rio	2010	971	6,169	Ton/año	203,561	243,360	Biodigestor	\$1.913	3,719
I a common	2010	832	4,234	Ton/año	140,160	231,120	Biodigestor	\$1.825	2,465
La campera	2013	832	11,700	Ton/año	251,640	352,296	Motogenerador 88kW	\$0.826	
Eduardo Faudoa Rodríguez	2011	2,000	8,280	Ton/año			Biodigestor	\$2.122	
Manual Mastinan Daltrin da Dia	2011	1,000	3,189	Ton/año			Biodigestor	\$1.807	2,045
Manuel Martinez Beitran de Rio	2013	1,014	6,840	Ton/año	8	432,000	Motogenerador 55kW	\$0.854	
La Providencia	2011	1,500	5,735	Ton/año		71,280	Biodigestor	\$1.805	2,090
There are a state of the base	2011	1,000			64,605	392,220	Biodigestor	\$1.098	
Empacadora ganadera de chinuanua						432,000	Motogenerador	\$0.854	
	2013	506	4,234	Ton/año	169,331	42,705	Biodigestor	\$1.687	1,061
Menonitas	2013						Biodigestor	\$2.272	
	2013						Biodigestor	\$1.847	
		11,265	49,114		892,285	2,219,380		\$20.823	245,798

Tabla 2.1 Registro histórico de proyectos aprobados por FIRCO para uso de biogás

Tabla 2.2 Capacidad instalada en el estado de Chihuahua (FIRCO)

Métricas promedio (Proyectos aprobados por Firco)		Cantidad
Ton año de excreta por cabeza de ganado	6.76	Ton/año*cabeza
m ³ biogás /ton excreta	31.88	m ³ /ton
kWh/ton excreta	39.03	kWh/ton

El sitio de estudio es el establo lechero Los Arados, registrado a nombre de José Alonso Villa, cuenta un inventario ganadero de 1,610 cabezas promedio anual. En 2010, se instaló un biodigestor con una capacidad de manejo de 6,156 Ton/año de excreta para la producción de 203,148 m³/año de biogás generado, con un potencial de producción de energía de 485,899 kWh/año y una inversión de 1.9 millones de pesos [13].

Desde su instalación hasta la actualidad, la operación del biodigestor ha enfrentado complicaciones técnicas y de operación, el sistema maneja 2,190 Ton/año de excreta, cuenta con un motogenerador de pistones con una capacidad de 100 kW de producción eléctrica y una turbina Capstone de 30kW de producción eléctrica, con un consumo de biogás de 10 m3/h y 11 m3/h, respectivamente.

Actualmente, solo se encuentra en operación la turbina Capstone, ya que su diseño le ha permitido operar hasta 70,000 ppm de H₂S, y le representa un ingreso mensual promedio de aproximadamente \$89,000, según el propietario del establo. El motogenerador tiene una

capacidad de generación de energía eléctrica mayor, sin embargo, requiere un gas con menos de 200 ppm para su funcionamiento adecuado. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo de la instalación para la generación de energía eléctrica a partir de biogás en el establo "Los Arados".



Figura 2.1 Diagrama de flujo de la instalación para la generación de energía eléctrica en el establo "Los Arados"

Esta instalación cuenta con un lavador de gases con NaOH y dos sistemas de adsorción en serie, se sospecha que estos equipos no cumplen su función, ya sea porque no fueron dimensionados correctamente y su vida útil se agotó o porque no son operados de manera adecuada, en cualquiera de los casos se comprobó que a la salida del biodigestor (Puerto M1), y en el resto de los puertos de muestreo no hay una reducción detectable en la concentración de H₂S. La función del compresor es succionar el biogás desde el biodigestor (300m de distancia aprox.), y cumplir con los requerimientos de presión de la turbina Capstone. El condensador remueve humedad del biogás. Finalmente, el filtro de carbón activado apoya en la remoción de sulfuro de hidrógeno.

Métodos de remoción de sulfuro de hidrógeno

El uso de biogás como fuente de energía renovable requiere de un control de su calidad para mejorar su rendimiento energético y la vida útil de los equipos usados en la obtención de energía térmica y eléctrica. El termino mejora de la calidad de biogás hace referencia a la transformación de biogás en biometano: remoción de dióxido de carbono para mejorar el poder calorífico y la remoción de componentes traza.

Los componentes trazas más comunes y problemáticos son el H₂S, amonio y siloxanos. El amonio y los siloxanos, producidos durante la digestión a partir de los compuestos nitrogenados y con contenido de silicio presentes en la materia orgánica, son considerados como el segundo y tercer contaminante más importante en el biogás, respectivamente [2]. El amonio es un gas corrosivo con riesgos a la salud, durante la combustión contribuye a las emisiones de NO_x. Los siloxanos, producidos principalmente en rellenos sanitarios, tienen impactos altamente negativos en la vida útil de los equipos de combustión, pues durante este proceso forman microcristales de sílice vítrea con fuertes efectos abrasivos.

El H₂S, y otros compuestos de azufre, son producidos durante la fermentación, su concentración depende de la materia orgánica digerida. Este compuesto es considerado el más importante de los contaminantes del biogás por sus riesgos a la salud y efectos corrosivos. El contenido de H₂S en el biogás es variado, sin embargo, normalmente se encuentra en 10,000 ppm molar. El H₂S es altamente indeseable en procesos de combustión de biogás porque es corrosivo, tóxico y con impactos ambientalmente altos, además se transforma en dióxido de azufre y ácido sulfúrico lo que intensifica sus efectos negativos [2].

Se han desarrollado diversas técnicas la limpieza y mejora del biogás, en la Figura 2.2 se muestra un esquema con los métodos más cocidos para remoción de H₂S, estos métodos se presentan en una clasificación basada en diversos autores [2, 14-20].



Figura 2.2 Métodos de remoción de H₂S más comunes

Los métodos alternativos involucran la remoción, reducción o la prevención de generación del H₂S durante la digestión de la materia orgánica [<u>15</u>]. Las técnicas in-situ se utilizan para para remover H₂S:

- ✓ La dosificación de oxígeno, dentro del biodigestor, genera oxidación del H₂S a azufre elemental o a sulfatos con eficiencias del 80 al 90%. Sin embargo, no se puede agregar más del 6% de oxígeno al sistema por medidas de seguridad [14].
- ✓ El proceso de enriquecimiento del biogás es una de las técnicas con grandes expectativas, involucra desorción del CO₂ y H₂S de los lodos, dentro del biodigestor,

por medio del contacto de estos con una corriente de nitrógeno. Esta técnica permite obtener biometano de hasta el 87% de pureza [17].

✓ Las sales de hierro, como el cloruro férrico, reaccionan con el H₂S para formar sulfuros de hierro; si estas sales se agregan directamente al biodigestor la pureza del biogás aumenta.

Los sistemas biológicos se basan en el uso de bacterias especificas capaces de oxidar al H₂S. Estos métodos son ampliamente utilizados en remoción de H₂S por ser considerados como económicos y ambientalmente amigables, pero al trabajar con microorganismos, son especialmente delicados en sus condiciones de operación [2].

Los métodos fisicoquímicos más comunes para la remoción de H₂S comprenden la absorción en solventes, la adsorción en diversos materiales y los sistemas de alta tecnología como la criogenización y membranas. La absorción se puede clasificar como absorción física cuando se utiliza agua o algún solvente orgánico para remover el H₂S, y absorción química cuando se aprovecha la solubilidad del H₂S en el agua para hacer reaccionar con alguno agente soluble en agua m. Arespacochaga et al [21] y Ryckebosch [14] analizan varios métodos y costos (Tabla 2.3).

En la actualidad existen procesos para el control de calidad del biogás (Figura 2.2), sin embargo, en su mayoría no son viables para biodigestores en pequeña escala [17]. Los pequeños productores que cuentan con biodigestores para generación de energía eléctrica de autoconsumo, al no ser capaces de controlar la calidad del biogás, presentan gastos operativos y de mantenimiento mayores a los beneficios obtenidos, lo que ha llevado a que cerca del 28% de los biodigestores a nivel nacional se encuentren fuera de operación, y el resto enfrente problemas de corrosión en los equipos, bajas eficiencias y mantenimientos en periodos de tiempo cortos, esto sumado al desconocimiento y desinterés sobre el funcionamiento de los sistemas por los productores [7].

Método	Ventajas	Desventajas		
Biológico con O ₂ /aire	Inversión y aprovechamiento barato, Requerimiento eléctrico y de calor bajo, Operación y mantenimiento sencillos.	La concentración de H ₂ S continua alta, El exceso de O ₂ /N ₂ dificulta una limpieza adicional, La sobrecarga de aire produce una mezcla explosiva		
FeCl ₃ /FeCl ₂ /FeSO4	Inversión barata: tanque de almacenamiento y la bomba de dosificación, Necesidades de calor de electricidad bajas, Funcionamiento y mantenimiento sencillos,	Baja eficiencia, Operación costosa (sal de hierro), Los cambios en el pH / temperatura no son beneficiosos para el proceso de digestión, La correcta dosificación es difícil.		
Fe ₂ O ₃ / Fe(OH) ₃	Alta eficiencia de remoción > 99%, Inversión barata, Sencillo.	Sensible para el agua, Altos costos de operación, La regeneración es exotérmica, La superficie de reacción se reduce en cada ciclo, El polvo liberado puede ser tóxico.		
Absorción en agua	Barato cuando hay agua disponible (no regenerativa), El CO ₂ también se elimina.	Operación costosa: alta presión, baja temperatura, Técnica difícil, Es posible la obstrucción de la columna de absorción.		
Absorción química NaOH, FeCl3	Bajo requisito de electricidad, Volumen más pequeño, menos bombeo, recipientes más pequeños, (en comparación con la absorción de H ₂ O) baja perdida de CH ₄ .	Inversión y operación costosa Técnica más difícil No regenerativa		

Tabla 2.3 Ventajas y desventajas de los métodos de remoción de H_2S

Método	Ventajas	Desventajas
Absorción química Fe(OH) ₃ , Fe- EDTA	Alta eficiencia de remoción: 95- 100%, Operación barata, Pequeño volumen requerido, Regenerativo. Baja perdida de CH4	Técnica difícil, Regeneración por medio de oxigenación, CO ₂ / H ₂ CO ₃ (utilizando EDTA) conduce a la precipitación. Acumulación de tiosulfatos de quelatos
Membranas	Eliminación > 98% El CO ₂ también se elimina	Operación y mantenimiento costoso Complejo
Filtro biológico	Alta remoción > 97% Bajo costo de operación	Requiere un tratamiento extra del H ₂ S El exceso de O ₂ /N ₂ dificulta una limpieza adicional
La adsorción sobre carbón activado	Alta eficiencia Alta tasa de purificación Temperatura de funcionamiento baja Técnica compacta Alta capacidad de carga	Inversión y operación costosa Pérdidas de CH4 H ₂ O y O ₂ necesarios para eliminar el H ₂ S H ₂ O puede ocupar los lugares de unión del H ₂ S Regeneración a 450°C

Tabla 2.3 Ventajas y desventajas de los métodos de remoción de H₂S (Continuación)

*Tomado de [<u>14</u>]

Adsorción de sulfuro de hidrógeno

La adsorción es un fenómeno de superficie que es definido como el incremento en la concentración de un soluto (sorbato) en particular en una superficie de un material adsorbente, causado por el desbalance de fuerzas de atracción superficiales. Fundamentalmente, se pueden distinguir dos tipos de adsorción, la adsorción física o fisisorción, y la adsorción química o quimisorción. La primera de ellas involucra fuerzas

intermoleculares, mientras que la segunda involucra la formación de un enlace químico entre el sorbato y el adsorbente [22].

La adsorción es un proceso en el que se establece un equilibrio cuando una determinada cantidad de soluto ha estado en contacto con al adsorbente el tiempo suficiente para que se logre un estado de equilibrio energético entre al soluto en la fase gaseosa y en la fase sólida [23], y se logra cuando no se observa un cambio en la concentración del soluto en la superficie sólida. La posición del equilibrio es característica del sistema completo: sorbente, adsorbente, pH, presión, solvente, temperatura. La representación gráfica de la cantidad de soluto adsorbida por unidad de adsorbente como una función de la concentración de equilibrio, a una temperatura constante, se le conoce como isoterma de adsorción[22]. Esta grafica describe el comportamiento de los fenómenos que gobiernan la retención, liberación, o movilidad de una sustancia de un medio fluido a uno sólido [24].

Las isotermas de adsorción son una de las herramientas básicas para estudiar el fenómeno de adsorción. Típicamente, se utilizan correlaciones matemáticas analíticas y empíricas (en su mayoría) para el análisis y modelado de estos procesos, las cuales derivan en análisis gráficos para su aplicación en diseños operacionales y aplicaciones prácticas [25].

En las últimas décadas se han postulado una gran variedad de isotermas de equilibrio para la adsorción, fundamentadas bajo tres principales consideraciones: teoría cinética, termodinámica y teoría de potencial. Los modelos basados en consideraciones de la teoría cinética fueron los primeros en ser postulados, y se basan en el supuesto de que el equilibrio se establece como un estado de equilibrio dinámico entre las velocidades de adsorción y desorción son iguales.

Por otro lado, el enfoque termodinámico permite la derivación una variedad de modelos más precisos sustentados en los conceptos termodinámicos básicos: entalpia, entropía, energía libre de Gibbs, por mencionar algunos. Finalmente, el enfoque hacia la teoría de potencial se derivó como herramienta en la obtención de curvas características. Sin embargo, los modelos

para el análisis de isotermas de adsorción fueron derivados en uno o varios enfoques, con la finalidad aportar información que permita la interpretación física del fenómeno.

Foo et al [26] clasifican los modelos de isotermas de adsorción como:

- Isotermas de dos parámetros:
 - o Modelo de Langmuir, Freundilcih, Dubin, Temkin,.
- Isotermas de tres parámetros:
 - o Modelo de Redlich, Sips, Toth, Koble-Corrigan, Khan,
- Modelos para fisisorción en multicapas

El modelo para la isoterma de Langmuir, originalmente desarrollado para describir la adsorción de gases en carbón activado es tradicional para describir sistemas en los que ocurre adsorción química. Considera la existencia de una adsorción homogénea y en una monocapa, donde solo se puede retener un numero finito de moléculas de soluto en un numero finito de sitios activos con iguales propiedades termodinámicas. La ecuación (2.1) describe la isoterma de Langmuir

$$q_e = \frac{Q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2.1}$$

La isoterma de Freundlich (Ecuación (2.2)), con bases termodinámicas, es una correlación desarrollada para describir adsorción en sistemas no ideales y reversibles, para multicapas. Actualmente se usa este modelo para una amplia variedad de sistemas heterogéneos incluyendo la quimisorción.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{2.2}$$

Ambos modelos permiten predecir q_e , que es la cantidad de adsorbato que ha sido adsorbido en la matriz solida en el equilibrio. Estos dos modelos son los de mayor aceptación en el análisis de sistemas para remoción de gases con sustratos sólidos. La adsorción es un método ampliamente utilizado para el tratamiento de H₂S debido a su eficiencia, confiabilidad y al rango de temperaturas de operación [27]. Algunos materiales utilizados en procesos de desulfuración por adsorción involucran óxidos metálicos [28-34], mezclas de óxidos metálicos con materiales inertes[28, 35], zeolitas [36-38], carbones activados [39, 40] y arcillas[41-43]. En la Tabla 2.4 se presenta un resumen de trabajos representativos para la desulfuración de biogás por adsorción.

En su mayoría, los trabajos en la literatura concluyen que la acumulación por unidad de área es pequeña, por ello se prefieren solidos altamente porosos con áreas internas muy grandes por unidad de volumen. En procesos es mucho más importante duplicar la capacidad estequiométricas de un sorbente [44] o un cambio significativo en la forma de la isoterma, que duplicar las velocidades de trasferencia de materia y energía, una de las formas de lograr esto es con el uso de materiales de alta área superficial [44].

Existen diversos trabajos, sobre control de calidad de biogás por medio de adsorción, siendo los materiales más comunes en remoción de H_2S son los óxidos metálicos. Sin embargo, a la fecha, con base en la literatura revisada sobre remoción de H_2S en sistemas nanoparticulados de ferritas se encontró que es una línea de investigación relativamente nueva, con poca información disponible.

Autor	Año	Medio adsorbente	Rendimiento (g S/ g de X)*	Información adicional
	ZnO:TiO ₂			Modelo PFR
Wang et al [<u>45]</u>	1990	ZnFe ₂ O ₄	0.04-0.07	Porosidad: 0.38-0.40
				Modelo PFR
Yasyerli et al	2002	Clinoptilonita	0.03-0.087	Temp: 100-600°C
				No considera porosidad
				Modelo PFR
Vasveli [33]	2006	Óxidos de Ce:Mn:Zn:Fe	0.045-0.115	Temp: 500-700°C
1 asych [<u>35</u>]	2000			BET: 7-52 m ² /g
				Porosidad: 0.34-0.81
	2007	Zn-Mn /	0.015.0.010	Modelo de desactivación - estudio cinético
Ko et al $[33]$	2007	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ : ZrO ₂	0.015-0.018	Temp: 500-700°C
				BET: 45-207 m ² /g
				Modelo de difusión en partícula
Xiao et al [<u>46</u>]	2007	Na ₂ CO ₃ /Carbón	0.003-0.006	Temp: 30-60°C
				BET: 715-730 m ² /g
				Porosidad: 0.76
	2011	Óxidos de Fe		Modelo PFR, Método LUB
Wang et al [<u>47</u>]			0.8-30	Temp: 23°C
				Porosidad: 0.41

Tabla 2.4 Resumen de trabajos más representativos en desulfuración por adsorción

Tabla 2.4 Resumen de trabajos más representativos en desulfuración por adsorción(Continuación)

Autor	Autor Año Medio adsorbente		Rendimiento (g S/ g de X)*	Información adicional
Neveux et al				Fenómeno de núcleo menguante
[<u>48</u>]	2012	ZnO	-	Temp: 295°C
				BET: 1-34 m ² /g
Arespacochaga et al [<u>21]</u>	2014	Óxidos de Fe	0.21	Temp:27°C
				Modelo de desactivación
Garce et al [<u>27</u>]	2010	ZnO	0.006-0.35	Temp: 60-400°C
				BET: 6-55 m ² /g
				Ecuación de transporte
Heymans et al	2012	Industrial MIL- 53(Al)	0.51	Temp: 30°C
[<u>49]</u>				BET: 715-730 m ² /g
				Porosidad: 0.76
				Ecuación de transporte
Sitthikhankaew	2011	KOH:Na ₂ CO ₃ /carbón activado	-	Temp: 30 y 550°C
et al [<u>50]</u>	2011			BET: 1343 m ² /g
				Porosidad: 0.76
Truong et al	2005	Sulfatreat 410HP	0.11	Difusión externa e interna, estudio cinético batch de tanque agitado.
				BET: 5.4 m ² /g
				Porosidad: 0.75

Tabla 2.4 Resumen de trabajos más representativos en desulfuración por adsorción

(Continuacion)	(Con	tinua	ción)
----------------	------	-------	-------

Parkhomenko et al [52]	2012	Ni/SiO ₂	-	Reformado de biogás
Alonso et al [<u>53</u>]	2017	Revisión de nanomateriales	-	Resumen critico
Gutiérrez et al [<u>54</u>]	2014	Residuos de tratamiento de agua	0.065-0.29	Simulación de curvas de ruptura en Aspen Adsorption
Aguilera et al [<u>55</u>]	2016	Residuos de tratamiento de agua	-	Simulación de curvas de ruptura en Comsol
$*S = H_2S$, $X = adsorbente$, Estructura del medio= adsorbente/soporte,				
$Mezclas = Componente_1: Componente_2: : Componente_n$				

La reacción entre el H₂S y las ferritas es en superficie, de manera que la eficiencia en la remoción depende del área superficial, esto hace de interés la aplicación de nanopartículas con alta superficie activa. A partir del método de coprecipitación química estudiado por Barrientos et al [<u>1</u>], se obtienen nanopartículas de magnetita y ferritas de manganeso con superficies de 130 y 210 m²/g respectivamente. De manera que el utilizar altas áreas superficiales implica aumentar la capacidad estequiométrica del adsorbato.

Elseviers et al [56]calcularon las condiciones de equilibrio termodinámico entre los óxidos metálicos y el H₂S y demostraron que los óxidos de manganeso y hierro reaccionan con el H₂S con buenos rendimientos. La reacción de desulfuración para los óxidos metálicos se representa como [30-32, 35]:

$$MO_{x(s)} + xH_2S_{(g)} \rightarrow MS_{x(s)} + xH_2O_{(g)}$$

Modelado y simulación computacional de la adsorción

Los modelos para predecir las isotermas de adsorción se limitan a experimentos, generalmente en batch y de larga duración para garantizar el equilibrio. Sin embargo, modelar

el fenómeno de adsorción en una corriente de gas es complejo, de manera que se requieren modelos matemáticos que consideran el trasporte de especies para adsorción en sistemas continuos.

En esta sección se describen los modelos matemáticos que han sido reportados para analizar el fenómeno de desulfuración, por medio de óxidos metálicos y que sustentan el uso de las ecuaciones de transporte manejadas por el software COMSOL, y la aplicación del método LUB (Lenght Unused Bed) para estimar un escalamiento.

Ko et al [35], en su trabajo de remoción de H_2S a alta temperatura mediante sorbentes de Zn-Mn, soportados en sílice, desarrollaron un modelo de desactivación para el estudio cinético de la reacción, donde consideraron el proceso como isotérmico, pseudo-estacionario y con una velocidad de desactivación del sorbente de primer orden para los sitios activos, y de orden cero para la concentración de H_2S . Adicionalmente, asumen la formación de una capa de productos de reacción que crean una resistencia a la difusión adicional que causa una caída en la velocidad de reacción. Sin embargo, solo analizan el sistema como un reactor catalítico, donde las propiedades cinéticas fueron determinadas por un análisis de regresión, sin considerar los efectos de la porosidad. Este fenómeno, núcleo menguante, fue estudiado experimentalmente por Neveux et al [48] para la reacción de sulfatación en óxidos de zinc.

Bajo el modelo de desactivación cinética Garcés et al [27], analizaron la desulfuración mediante óxidos de zinc en un reactor isotérmico, con limitaciones de transferencia de masa externas despreciables, asume operación batch y estado estacionario, con una velocidad de desactivación del sorbente de primer orden para los sitios activos, y de orden cero para la concentración de H₂S. Dicho modelo puede ser linealizado para obtener la velocidad de desactivación mediante una recta y su pendiente.

Xiao et al [46] resolvieron un modelo de difusión en poros de partícula para simular el proceso de adsorción, el cual analizó el sistema como dos fases: la fase gaseosa y la fase poro. Se trata de un modelo isotérmico, sin dispersión transversal, con partículas de tamaño y densidad homogéneas. Las resistencias a la transferencia de masa en la capa límite de

partícula y en la intra partícula están descritas por el coeficiente externo y la difusividad efectiva de poro, respectivamente. Además, consideraron que se establece un equilibrio entre la concentración del gas y la capa adsorbida descrito por la isoterma de Langmuir. Se empleó el método numérico MOL (Method of Line) para resolver las ecuaciones de transporte, y el método de regresión BFGS para obtener los coeficientes de transferencia de masa.

Heymans et al [49] modelaron la adsorción mediante la ecuación de transporte para un flujo pistón, en una mezcla de tres componentes. Cada uno de los componentes es descrito por un balance de masa parcial:

$$-D_{L,i}\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + v\frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{RT}{p}\left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right)\rho_s\left(\frac{\partial q_i}{\partial t} - c_i\sum_{j=1}^n\frac{\partial q_i}{\partial t}\right) = 0$$
(2.3)

Donde z es la posición axial en la columna. El sistema en general, y la curva de ruptura fue determinada por un balance general de masa [57].

$$\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{RT}{p} \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \rho_s \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0$$
(2.4)

Donde

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_e - q_i) \tag{2.5}$$

A diferencia de los modelos basados en la isoterma de Langmuir, en su trabajo Heymans et al retomaron el modelo IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory), propuesto por Myers en 1965, para predecir la adsorción de equilibrio (q_e) entre una fase gaseosa y una fase gaseosa adsorbida. Este equilibrio depende de la presión de la mezcla, la fracción molar del gas adsorbida y en la fase gaseosa, presión de vapor y presión de esparcimiento. La presión de esparcimiento pude determinarse por un análisis de la isoterma de adsorción de Gibbs. Esta teoría permite predecir la capacidad de adsorción de una mezcla binaria de gases. Los modelos presentados son incluidos en el modelo de *transporte de especies diluidas para un medio poroso saturado en dos dimensiones* del software de simulación Comsol.

$$\left(\varepsilon_{p} + \rho_{b}K_{p,j}\right)\frac{\partial c_{i}}{\partial t} + \left(c_{i} - \rho_{p}c_{p,j}\right)\frac{\partial \varepsilon_{p}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_{Dj} + D_{ej}\right)\nabla C_{i} + R_{i}$$
(2.6)

El primer y segundo término del lado izquierdo, representa la variación de la concentración de soluto en la fase gaseosa y sólida, respectivamente. Del lado derecho el primer término denota la dispersión de las especies debido a la dispersión D_{Dj} y difusión D_{ej} , mientras que el segundo término es la expresión de velocidad de reacción.

En lo que respecta a la variación de la concentración en la fase liquida, ésta se describe por la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$K_{P,j} = \frac{\partial c_{pi}}{\partial c_i} = \frac{K_L c_{p,max}}{(1+K_L)^2}$$
(2.7)

Donde K_L y $c_{p,max}$ son la constante de Langmuir y la cantidad de soluto máxima, que puede ser retenida en el sólido. El termino $c_{p,j}$ se obtiene de esta misma isoterma como:

$$c_{P,j} = \frac{K_L c_{p,max} c_i}{1 + K_L c_i} \tag{2.8}$$

Y

$$\rho_p = \frac{\rho_s}{1 - \varepsilon_p} \tag{2.9}$$

La dispersión es controlada por el tensor del componente principal

$$D_{Dii} = \alpha_L \frac{u_i^2}{|u|} + \alpha_T \frac{u_j^2}{|u|}$$
(2.10)

Donde α_L y α_T son parámetros longitudinales y transversales, respectivamente, y u_i la velocidad de cada componente respecto a una dirección. El campo de velocidades es determinado por la ley de Darcy,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_p \rho) + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \tag{2.11}$$

Donde *u* depende de la permeabilidad del material (κ) y la viscosidad dinámica del H₂S (μ), así como de las propiedades del lecho: campo de presiones (∇p) y elevación (*D*).

$$u = -\frac{\kappa}{\mu} (\nabla p + \rho g \nabla D) \tag{2.12}$$

La difusión es modelada como:

$$D_{e,j} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_{Fj}} D_{F,j}$$
(2.13)

Para una difusividad efectiva descrita por el modelo de Bruggenman $\tau_{Fj} = \varepsilon_p^{-1/2}$ y coeficientes de difusión de cada componente del fluido $D_{F,j}$.La expresión de velocidad de reacción es:

$$R_i = k c_i \tag{2.14}$$

Los modelos para el cálculo de la adsorción en un lecho fijo se basan principalmente en la solución numérica de las ecuaciones de conservación macroscópicas y las que definen la difusión intra partícula, sin embargo, resultan ser complejas y no se ajustan completamente a un sistema nanoparticulado de alta porosidad. De manera que es posible aplicar las ecuaciones empíricas basadas en balances de materia para un lecho fijo, analizadas desde el enfoque de reactores químicos, que a su vez respaldan el método LUB.

Wang et al [45] plantearon el fenómeno de desulfuración sobre óxidos metálicos como un reactor de lecho fijo isotérmico (600-800 °C), heterogéneo y con dependencia del tiempo, donde considera el movimiento del fluido como un flujo pistón y el modelo de núcleo sin reaccionar para representar la reacción con partículas sólidas individuales. El modelo desarrollado por Wang et al. resultó útil y con buena aproximación con respecto a los datos experimentales para mezclas de dos mezclas de óxidos metálicos: óxido de zinc y titanio y ferrita de zinc, con porosidades de entre 0.38 y 0.40.

Yasyerli et al [<u>36</u>] estudiaron la adsorción de manera similar a Wang et al, con el análisis de un reactor de lecho fijo para desulfuración por medio de zeolita clinoptilonita entre 100 y 600°C, y obtienen un modelo para predecir la curva de ruptura basado en tres números adimensionales: módulo de Thiele, de difusividad efectiva y de velocidades de adsorción/desactivación en el lecho. Por medio de un análisis de regresión determinaron las constantes del modelo. Sin embargo, no consideran el lecho como poroso, de manera que resulta ser una aproximación para lechos de baja porosidad.

Yasyeli [33] retoma el modelo descrito anteriormente y lo emplea para predecir la adsorción de H_2S sobre mezclas de óxidos metálicos de cerio-manganeso-zinc- hierro en diferentes composiciones, para porosidades de entre 0.81 y 0.34. Otro modelo utilizado para determinar parámetros de adsorción consiste en asumir el lecho empacado como un reactor de tanque agitado, y realizar un estudio cinético, como el trabajo reportado por Troung et al [51].

Wang et al [47] trabajaron con un reactor empacado de lecho fijo con óxidos de hierro para remoción de H₂S a una concentración de 6%v/v, y utilizaron el método LUB para determinar los parámetros de adsorción útiles al escalamiento: tiempo estequiométrico, capacidad de remoción y longitud para tiempos de ruptura. Con base en las curvas de ruptura y un análisis de regresión, ajustaron un modelo exponencial para predecir la saturación del material, y el modelo propuesto por Ergun para estudiar la caída de presión en la columna [58].

El método LUB consiste en analizar gráficamente las curvas de ruptura experimentales para estimar el estado de equilibrio de la adsorción, este método clásico, fue desarrollado en la época de los 50's, actualmente se sigue aplicando en casos en los cuales el fenómeno de adsorción no se conoce completamente o los datos experimentales requeridos para cálculos exactos no están disponibles [23, 25, 59].

Bajo el supuesto de que para un sistema adsorbato-adsorbente la forma de las curvas obtenidas durante ciertas condiciones dadas permanece constante para otras condiciones. En la Figura 2.3 se presenta una curva de ruptura esquemática, donde se grafica *C/Co* en función de \hat{V}/V [25]. Este último término representa la dimensión espacio-velocidad: la cantidad de alimentación, bajo condiciones determinadas, que puede tratarse, por unidad de tiempo, medida en volúmenes de reactor [60]. Este término se utiliza para normalizar el flujo volumétrico.



Figura 2.3 Curva de ruptura esquemática para método LUB

Donde

$$\frac{\hat{V}}{V} = u_s (t - \frac{\varepsilon_t L}{u_s})/L \tag{2.15}$$

La velocidad superficial es aquella que se tiene cuando un fluido incompresible se desplaza dentro de un tubo vacío, $u_s = F/A_t$ [23]. ε_t es la porosidad total del lecho. cabe destacar que se identifican varios tipos de porosidades: (ε_t) total del lecho, (ε_b) primaria por las partículas y (ε_p) de partícula o secundaria por las nanopartículas. Donde $\varepsilon_b = 1 - \rho_b/\rho_p$ y $\varepsilon_p = 1 - \rho_p/\rho_s$ permiten determinar si magnitud de la porosidad del lecho depende del tamaño de partícula, o es debida a la porosidad intrapartícula (Figura 2.4). La densidad de la partícula $\rho_p = m_p/V_{Hg}$, la densidad del solido $\rho_s = m_p/V_{He}$ y el volumen de poro $V_p = (V_{Hg} - V_{He})/m_p$ se obtienen experimentalmente [24].



Figura 2.4 Tipos de porosidad

Un balance global de masa para el adsorbato se puede expresar como:

$$q_e = \frac{u_s \int_0^\infty (C_0 - C) d\theta}{L\rho_b} \tag{2.16}$$

Donde $\theta = t - \frac{\varepsilon_t z}{u_s}$ es el tiempo corregido. Nótese que q_e es la cantidad estimada de adsorbato retenida en la matriz sólida, en un estado de equilibrio calculado. Es decir, la ecuación (2.16) permite estimar q_e para sistemas continuos.

, Para un estado de equilibrio, cada curva tiene q_e propia y a esta le corresponde una dimisión espacio velocidad al equilibrio o estequiométrico:

$$\left(\frac{\hat{V}}{V}\right)_e = \frac{\rho_b q_e}{C_0} \tag{2.17}$$

Y a su vez una concentración de salida de equilibrio expresada como $(C/C_0)_e$. La magnitud de esta última se puede determinar de manera gráfica mediante la Figura 2.3. Este análisis grafico conlleva a que el área del lado derecho, ubicada en la curva de ruptura acotada entre $(C/C_0)_e$ y $(\hat{V}/V)_e$, es idéntica a la acotada al lado izquierdo: estas dos magnitudes generan dos áreas bajo la curva idénticas.

El comportamiento descrito anteriormente fundamenta la observación: para una columna relativamente larga, con un flujo de gas y tamaño de partículas dadas, la forma de la curva permanece constante y resulta independiente de la longitud de la columna. Este comportamiento permite predecir el rendimiento de una columna de distintos tamaños basándose solo en la medición de las curvas de ruptura. Este método de análisis es conocido como el método de longitud de lecho no usado (LUB, Lenght of Unused Bed), propuesto por Collins en 1967.

Si se conoce la curva de ruptura de manera experimental para una columna prototipo, es posible estimar el rendimiento para una columna escalada. Para ello se define una longitud equivalente del lecho saturado (\hat{L}) :

$$\hat{L} = \frac{C_0 u_s \theta_b}{\rho_b q_e} \tag{2.18}$$

 θ_b es el tiempo de ruptura. Además, se define el tiempo de saturación del lecho como:

$$\theta_s = \frac{L\rho_b q_e}{C_0 u_s} \tag{2.19}$$

El tiempo de ruptura se estima como la integral bajo la curva hasta una (C/C_0) definida por el usuario. Mientras que el tiempo de saturación es propio de la curva de ruptura. La longitud del lecho no utilizado se determina como:

$$LUB = L - \hat{L} \tag{2.20}$$

$$LUB = L \frac{\theta_s - \theta_b}{\theta_s}$$
(2.21)

El valor de LUB es propio para una forma de curvas de ruptura, y se determina para la curva de ruptura experimental. Una vez conocido el valor de LUB, se puede fijar una longitud de columna, por medio de las ecuaciones (2.19) y (2.21), estimar el tiempo de ruptura para dicha columna.

Nanopartículas de Ferritas

En los últimos años, materiales de tamaño micro y nanométrico basados en metales elementales, óxidos de hierro y ferritas, soportados en matrices orgánicas e inorgánicas han sido ampliamente utilizados en aplicaciones biomédicas y ambientales. Una de las aplicaciones ambientales con mayor desarrollo ha sido en la remoción de metales pesados, compuestos tóxicos orgánicos y catalizadores [61]. Los nanomateriales se clasifican en materiales compactos o nano-dispersos. Los primeros también son llamados nanoestructurados, por lo general son isotrópicos en su composición macroscópica y consisten en unidades empaquetadas de tamaño nanométrico, con repeticiones secuenciadas de los átomos estructurales [62]. Para que un material sea nanométrico se requiere un tamaño menor a los cien nanómetros.
Las ferritas son compuestos formados por óxidos de hierro en mayor proporción, principalmente Fe_2O_3 y FeO, los cuales pueden ser parcialmente sustituidos por otro metal de transición. Una de las ferritas más comunes es la magnetita (Fe_3O_4), su forma cristalina es en espinela cubica, presenta ferromagnetismo y buena reactividad química y catalítica. Una de las características de las ferritas es que puede ser sustituido un Fe^{+2} por cualquier metal divalente, como el manganeso, en proporciones variadas [63].

Existen diversos métodos de síntesis de nanopartículas, Zanella [64] describe y agrupa los métodos de síntesis más comunes en dos aproximaciones de acuerdo al procedimiento. La primera aproximación denominada "de arriba hacia abajo" que trata principalmente métodos físicos, mientras que la segunda "de abajo hacia arriba" métodos químicos.

Los métodos de síntesis con una aproximación de arriba hacia abajo consisten en la división de especies químicas en otras más pequeñas, los más comunes son:

- ✓ Evaporación térmica, en la cual se evapora una solución cuyo soluto se desear depositar,
- ✓ La preparación de clúster gaseosos es una técnica que requiere el uso de un láser pulsado de alta potencia para la producción de gases atómicos metálicos, que posteriormente son depositados,
- La implantación de iones, cuyo objetivo es del de depositar iones metálicos en una superficie,
- ✓ Deposito químico de vapor, que se basa en la descomposición de compuestos volátiles a alta temperatura, y una posterior deposición en una superficie sólida,
- ✓ La molienda, es una técnica especializada en la cual se muele un material macroscópico en un molino de alta eficiencia; esta técnica produce materiales con diversos defectos estructurales útiles en los sistemas con reacciones químicas en superficie,
- La activación mecano química, aprovecha la reacción química entre metales y óxidos producida por esfuerzos mecánicos.

Los métodos de síntesis químicos o de abajo hacia arriba involucran:

- ✓ El método coloidal, consiste en disolver una sal precursora, un reductor y un estabilizante en una fase continua para formar una dispersión estable,
- ✓ La reducción fotoquímica, produce la síntesis de nanopartículas por medio de alta energía para la generación de reductores fuertemente activos; este método produce nanopartículas de alta pureza.
- La erradicación por microondas, es una técnica rápida, uniforme y eficaz que permite aprovechar la energía de las micro ondas para sintetizar nanopartículas de baja dispersión de tamaño,
- ✓ El método sol-gel, esta técnica parte de una solución precursora de una red integrada de partículas, que al hidrolizarse forma un gel polimérico que contiene a los sólidos disueltos; posterior a una deshidratación completa, se obtiene un material nano estructurado,
- La coprecipitación química o reducción química, en la cual se parte de una solución precursora de metales iónicos, y por medio una base como agente reductor produce óxidos metálicos solidos nanoparticulados.

De manera general las técnicas de síntesis de nanopartículas previamente descritas son las más comúnmente utilizadas [62]. La mayoría de ellas requiere de equipo especializado o condición de síntesis muy específicas. El método de coprecipitación química es de los más utilizados por ser en fase acuosa, fácilmente reproducible y puede ser escalable[65]. Este método consiste en la adición de un exceso de un medio básico, generalmente hidróxidos, a una disolución de sales de concentración diseñada. Si bien es un método bastante practico presenta diversas desventajas, una de ellas es que posterior a su síntesis el material debe lavarse varias veces y estabilizarse, esto repercute en la cantidad de residuos generados. Además, produce nanopartículas de una amplia dispersión de tamaños [66, 67].

Ecodiseño

El Ecodiseño, considera acciones orientadas a la mejora ambiental del producto o servicio en todas las etapas de su ciclo de vida. Y se basa en los siguientes principios,

- 1. Considera su respuesta sustentable, como parámetro rector a su diseño y desarrollo,
- 2. Internalización del sistema: optimización de costos y recursos utilizados para alcanzar los objetivos de su operación (materiales, energía, agua, aire).
- El ciclo de vida evalúa de forma global los costos e impactos ambientales a lo largo de su funcionamiento.

En las últimas décadas ha surgido la preocupación por los efectos secundarios del uso de las nanopartículas. Han sido variados los esfuerzos para determinar el carácter verde de las síntesis de nanopartículas, sin embargo, fue hasta 2007 que Dahl et al [68] demostraron que los 12 principios de la química verde pueden ser aplicados a la nano ciencia de manera efectiva.

La evaluación de impacto describe ciertas pautas clave como [69]:

- Mejoras en la eficiencia de la síntesis de nanopartículas tiene un significado positivo en un impacto económico y ambiental:
 - > Beneficio potencial de usar materiales eficientes viene con costos ambientales
 - La ineficiencia de los métodos de síntesis tiene un gran residuo generado que se debe disponer de manera adecuada,
 - Rutas verdes debidas a la selección de reactivos, eficiencia de conversión son escasas, es un área de oportunidad,
 - > Para la síntesis de gramos de nanopartículas resultan kg de residuos,
 - Típicamente, las nanopartículas resultan ser dispersas en tamaño y forma, y como sus propiedades dependen de esto, solo una fracción de nanopartículas sintetizada tiene las propiedades deseables, lo que lleva a una operación de separación, dejando aún más residuos

Muchos indicadores diseñados para medir la eficiencia de la síntesis de moléculas pequeñas se están usando para evaluar las síntesis no optimizadas de nanopartículas,

Mirko et al [70] presentan una revisión bibliográfica sobre análisis de ciclo de vida e impactos ambientales de las nanopartículas convencionales y de mayor toxicidad como las de titanio,

plata, molibdeno, nanotubos de carbono, entre otras. Sin embargo, no reporta información sobre la toxicidad e impactos ambientales de las nanopartículas de ferritas.

Se han encontrado pocos esfuerzos para cuantificar la síntesis de nanopartículas usando las métricas de la química verde, uno de estos es el E-factor [71]:

- PMI, RME, ME son indicadores adicionales para síntesis orgánicas, pero no aplican para nanopartículas,
- ✓ AE se ha usado solo como un descriptor cualitativo en síntesis de nanopartículas
- ✓ Una barrera para hacer comparaciones efectivas de las síntesis de nanopartículas es que no hay una métrica para evaluar la ineficiencia asociada con la dispersión de las nanopartículas.

3 Justificación

Se presenta la necesidad de un sistema para el control de calidad del biogás, que sea viable para biodigestores de productores pecuarios regionales, reduciendo con ello el impacto ambiental de este sector productivo. Este Ecodiseño se pretende sea capaz de remover el H_2S , en el biogás a niveles aceptables para su uso en moto generadores eléctricos, que garantice su operación bajo un mantenimiento estándar.

Hipótesis

Es posible el Ecodiseño de un sistema de remoción de H₂S en biogás, basado en el mecanismo de adsorción en ferritas nanoparticuladas.

4 Objetivo

Desarrollar un Ecodiseño de un sistema, para la remoción del H₂S presente en un flujo de Biogás, basado en el mecanismo de adsorción en ferritas nanoparticuladas.

Objetivos específicos:

- ✓ Caracterización del biogás proveniente de un biodigestor pecuario anaerobio,
- ✓ Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferritas (Fe₃O₄) y ferrita de manganeso (Fe_{2.5}Mn_{0.5}O₄).
- ✓ Estudiar experimentalmente de la capacidad y cinética de adsorción de H₂S en nanopartículas de Fe₃O₄ y Fe₂.5Mn₀.5O₄,
- ✓ Comparación de la capacidad y cinética de adsorción de las nanopartículas propuestas.
- ✓ Simulación computacional de la adsorción de H₂S en nanopartículas de magnetita y Fe2.5Mn0.5O4, para el diseño del sistema de filtrado en lecho fijo,
- ✓ Optimización computacional del sistema de remoción de H₂S del biogás,

✓ Evaluar el impacto ambiental de la implementación del sistema de remoción desde la perspectiva de los indicadores PMI y E-Factor.

5 Metodología

Se divide la metodología en dos secciones, el laboratorio tradicional donde se expone la metodología de experimentos. Y el laboratorio virtual donde se diseña el sistema por medio de herramientas computacionales sustentadas por los datos experimentales.

Laboratorio tradicional

Caracterización del biogás

En la Figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo con la instalación de la turbina Capstone y los puertos de muestreo. Por medio de la sonda Biogás CDM LandTec se midió la concentración en fracción mol del metano, dióxido de carbono y H₂S presentes en el biogás de la corriente de salida del biodigestor (M1) y en la entrada de la turbina Capstone (M4), aproximadamente a la misma hora, por varios días en los meses mayo-junio y octubre-noviembre; para identificar las concentraciones de H₂S en la corriente de biogás, considerando el verano y el invierno. El flujo a la salida del biodigestor se monitoreó con un caudalimétro instalado en el proceso.

Síntesis y caracterización de las nanopartículas

De acuerdo al método Massart, para la síntesis de las nanopartículas de ferrita (NF's) se mezclaron 600 ml de Fe⁺³ al 0.483 M con un volumen equivalente de Fe⁺² al 0.177 M. La mezcla se llevó a 343 K, con agitación constante de 2500 rpm, y se añadieron 600 ml de hidróxido de amonio al 10% como agente precipitante: método conocido como coprecipitación química [72]. Después de 5 min, bajo las condiciones de temperatura y agitación descritas, la solución se enfrió a temperatura ambiente sobre 18 imanes de neodimio de (0.5 Gaus) aproximadamente, para acelerar su sedimentación.

Las NF's fueron recuperadas del volumen final de la síntesis (1800 ml) con un recuperador magnético y se llevaron a un volumen de 400ml de agua destilada. Posterior a una agitación por 5 minutos y 120 rpm, se recuperaron las NF's con el recuperador magnético y se llevaron a un volumen de 400ml, en esta etapa del lavado el pH es de entre 8 y 9. Posterior a una

nueva agitación por 5 min a 120 rpm, las NPF fueron recuperadas y decantadas paulatinamente en un crisol, con un volumen final de recuperación de 50 ml. El secado de las NFM's se realizó en una mufla Sybron Thermolyne 1500 a 373 K por cuatro horas, finalmente se molió y cribó a malla 40.

Para la síntesis de las nanopartículas de ferritas de manganeso 0.5 (NFM's) se mezclaron 200 ml de Fe⁺³ al 0.917 M, Fe⁺² al 0.177 M y Mn⁺² al 0.180 M, y se siguió el procedimiento descrito en la síntesis de las NF's. Las soluciones de Fe⁺², Fe⁺³ y Mn⁺² se prepararon a partir de los cloruros ferroso tetrahidratado (FeCl₂·4H₂O), férrico hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) y manganoso tetrahidratado (MnCl₂·4H₂O).

Las nanopartículas fueron caracterizadas por las técnicas presentadas en la Tabla 5.1. Las técnicas DRX, Microscopia Electrónica de Barrido y BET se realizaron a muestras de nanopartículas antes y después de la saturación con H₂S. En el anexo A se detallan las técnicas experimentales de síntesis y caracterización.

Técnica	Equipo	Información obtenida		
Difracción de Rayos X	PANanalytical X'Pert PRO	Identificación de fases cristalográfic presentes en las NP's y de la formació de nuevas fases durante la saturaciór Tamaño de cristalita		
BET	ASAP 2020 PLUS PHYSISORPTION Micromeritics	Determinación de área superficial total (intra y extra partícula) y tamaño de poro.		
Distribución de tamaño de partícula	Mastersizer 2000	Distribución del tamaño de partícula* y área superficial extra partícula.		
Densidad	Picnómetro de nitrógeno Ultrapycnometer 1000	o Densidad real del material		
Microscopia Electrónica de Barrido	JEOL JSM-7401F	Distribución de tamaño o nanopartícula y morfología de las NP y análisis elemental, antes y despue del contacto con H_2S		

Tabla 5.1 Técnicas de análisis para las nanopartículas

En la Tabla 5.1 se hace distinción entre el tamaño de partícula y de nanopartículas; por partícula se refiere a los aglomerados micrométricos que se formaron al pulverizar el material seco, mientras que por nanopartícula se refiere a aquellas que se forman durante el proceso de síntesis y componen a cada partícula dándole la propiedad d porosidad.

Adsorción de sulfuro de hidrógeno

En la Figura 5.1, se muestra el diagrama de flujo del sistema experimental para las pruebas de saturación de NFM's. El reactor de tipo pistón de lecho empacado (Plug Bed Reactor, por sus siglas en inglés, PBR) se diseñó de manera que puedan modificarse el número de cámaras de saturación, en la Figura 5.2 se muestra el montaje de una cámara de 0.013 m de diámetro y 0.026 m de altura.



Figura 5.1 Diagrama de flujo para las pruebas de saturación

Para las pruebas de remoción de H₂S se utilizó biogás sintético con una concentración del 55% CH₄, 45% CO₂ y 2026 ppm molar de H₂S, a una presión de 0.1MPa y 4.16x10⁻⁶ m³/s, dicho flujo es coincidente con el reportado por con Sarperi et al [73] y Sisani et al [74]. Se realizaron dos pruebas de remoción de H₂S (Tabla 5.2), una con lecho fijo de nanopartículas de ferrita (Fe₃O₄) y la otra con ferritas de manganeso (Fe_{2.5}Mn_{0.5}O₄).



Figura 5.2 Reactor de lecho empacado (PBR)

T-1.1. 5 0	C 1: :	1.1.1.1.				1
Tabla 5.2	Condiciones	de lech	o empacado	bara las	pruepas	de remoción
1			• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	P	process.	

Tipo de	Masa de nanopartículas	Masa de Volumen I nopartículas reactor		Densidad real*	Porosidad
nanopartícula	[g]	[ml]	[kg/m ³]	[kg/m ³]	
Fe2.5Mn0.5O4	4.76	3.72	1279	9.738	0.87
Fe ₃ O ₄	4.74	3.72	1275	6.724	0.81
				*]	Ver Anexo A

Para estandarizar las condiciones del lecho fijo en la experimentación, se mantuvo constante la masa del material nanoparticulado y el volumen de la cámara del PBR, de manera que se operó a una densidad aparente de 1270 kg/m³.

El biogás a la salida del PBR se hizo pasar a un lavador de gases a base de NaOH para remover remanentes de H₂S, y posteriormente a un quemador de metano. En intervalos de 20 min, por medio de una válvula de tres vías, se monitoreo el H₂S con la sonda Biogás CDM LandTec. Este equipo opera con sensores ópticos (IR) y sensores químicos (celdas electroquímicas). La concentración de H₂S a la salida es una medida del grado saturación del material.

Método LUB

Partiendo de los datos experimentales de las curvas de ruptura concentración de H₂S [ppm mol] en función del tiempo [min], se obtuvo una tabla de C/Co $[kg/L/(kg/L)_o]$ y \hat{V}/V (ecuación (2.15)), los parámetros experimentales.

Con base en la tabla de C/Co en función de \hat{V}/V y la ecuación (2.16) se obtuvo la capacidad de adsorción al equilibrio q_e y $(\hat{V}/V)_e$. Por medio de las ecuaciones (2.17)-(2.21) se obtuvieron los parámetros a adsorción: \hat{L} , LUB, θ_s y θ_b . Con estos parámetros de adsorción es posible proponer una nueva longitud de columna y calcular su tiempo de ruptura θ_b .

Implementación del sistema de filtración

A partir de los resultados experimentales obtenidos a nivel laboratorio, se desarrolló un sistema prototipo de remoción, en la Tabla 5.3 se muestran los parámetros de diseño. Este sistema se probó en el proceso instalado en el establo "Los Arados", en el puerto de muestreo M4 (Figura 2.1).

Parámetro	Laboratorio	Prototipo
Relación longitud/diámetro	2	1.7
Velocidad superficial [m/s]	0.05	0.005
Carga de nanopartículas [g]	4.7	138
Densidad aparente [kg/m ³]	1270	1200
Flujo [lpm]	0.45	1

Tabla 5.3 Parámetros de diseño de sistema de remoción prototipo

Evaluación de impactos en síntesis de nanopartículas

Se evaluó el indicador intensidad de masa del proceso (PMI, por sus siglas en ingles) y el E-Factor, que evalúan el consumo de materias primas y la generación de residuos, respectivamente, por unidad de producto deseado.

$$PMI = \frac{\sum reactivos + \sum solventes}{productos} [=] \frac{kg \text{ insumos}}{kg \text{ NP}}$$
(5.1)

$$E - Factor = \frac{\sum reactivos + \sum solventes - productos}{productos} [=] \frac{kg \ residuos}{kg \ NP}$$
(5.2)

Para evaluar este indicador únicamente se calculó la masa teórica máxima de nanopartículas obtenida y el consumo de agua y cloruros requeridos en la síntesis y el lavado del material.

Laboratorio virtual

Para la simulación del proceso de adsorción se utilizó la herramienta computacional COMSOL. El dominio en 2D consideró un rectángulo de 0.00675m de ancho (coordenada radial) por 0.12m de altura (coordenada axial), en un esquema de solución axisimétrico, cuyo eje de rotación se determinó sobre la coordenada radial. El Discretizado del dominio consistió en 1,414 elementos triangulares con calidad del 0.98, donde la máxima calidad es 1 [75]. En la Figura 5.3 se muestra el dominio Discretizado y se identifican las fronteras del dominio.



Figura 5.3 Dominio del modelo

En las Tabla 5.3 y Tabla 5.5 se muestran los parámetros y las condiciones de frontera especificas a cada uno de los modelos. Se desarrolló una simulación para la adsorción en Fe_3O_4 y $Mn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ con parámetros del material obtenidos de forma experimental. Dada la complejidad para obtener algunos de los parámetros de forma experimental, se realizó un barrido paramétrico, con la finalidad de hacer una "calibración inversa" del modelo. En la Tabla 5.4 se muestran los parámetros y condiciones de frontera para el modelo de Darcy.

		Parámetro	DS			
Parámetro			Valor			
	Experimenta	Literatura	Barr	ido paramé	etrico	
Temperatura [K]	303		-	-		
Material	Fe ₃ O ₄	Fe _{2.5} Mn _{0.5} O ₄	-			
Porosidad del lecho	0.81	0.87	-			
Densidad del material [kg/m ³]	6724	9738	-			
Permeabilidad [m ²]	1.18x10 ⁻¹⁷	3.05x10 ⁻¹⁷	-			
C_{pmax} [mol/m ³]	25500	31000	-			
Material				Fe ₃ C) ₄	Fe _{2.5} Mn _{0.5} O ₄
K _L [m ³ /mol]			-	Rang Inter	go:15-25 valo:1	Rango:15-25 Intervalo:1
$D_D[m^2/s]$			-	Rang Inter	go:15-30 valo:1	Rango:45-55 Intervalo:1
k [1/s]			-	Rang Inter	go:0.01-1 valo:0.01	Rango:0.01-1 Intervalo:0.01
$K_{pCH4}[m^3/mol]$	-		0	-		
$K_{p CO2} [m^3/mol]$	-		0	-		
Coeficiente de difusión de H ₂ S [m ² /s]	-		2x10 ⁻⁹ [<u>76</u>]	-		
	С	ondiciones de f	frontera			
Frontera			Propiedad		Valor	
3,4			Sin flujo		-	
2			Concentraci	ón	H ₂ S 0.175 CO ₂ 1.65 CH ₄ 0.72	53 mol/m ³ 91 mol/m ³ 71 mol/m ³
5		Valores Inic	Reacción iales			
Frontera			Propiedad		Valor	
5			Concentraci	ón	$H_2S 0 mo$ $CO_2 0 mo$ $CH_4 0 mo$	l/m ³ ol/m ³ ol/m ³

Tabla 5.5 Parámetros para el modelo de transporte de especies diluidas

Tabla 5.6 Parámetros para el modelo de Darcy

- /					
Parámetro	Valor				
	Experimental	Literatura	Barrido paramétrico		
Elevación [m]	0.0226				
Viscosidad dinámica fluido [Pa s]	-	$2x10^{-5}[77]$ -			
С	ondiciones de fronte	era			
Frontera		Propiedad	Valor		
1,3,4		Sin flujo	-		
2		Presión	200 kPa		

Parámetros

En general el modelo se resolvió en un esquema transitorio o temporal en un rango de 0 a 1500 minutos en un intervalo de 0.1 min. Con un barrido paramétrico para la constante de reacción y la constante de Langmuir, así como para el tensor de dispersión.

La permeabilidad del material [58] y la capacidad máxima de adsorción se obtuvo de la capacidad de adsorción experimental de las ecuaciones (5.3) y (5.4), respectivamente.

$$\kappa = \frac{D_p^2}{150} \frac{\varepsilon_t^3}{(1 - \varepsilon_t)^2} \tag{5.3}$$

$$c_{pmax} = \frac{1000 \ q_t \ \rho_s}{PM_{H2S}}$$
(5.4)

Con base en los resultados obtenidos de la calibración inversa en las simulaciones del modelo experimental, se obtuvieron los parámetros de adsorción para el modelo, y se escaló a un dominio con las dimensiones del prototipo de sistema de remoción: 0.044 m de ancho por 0.076 m de altura.

6 Resultados

Laboratorio tradicional

Caracterización de biogás

En la Figura 6.1.se muestran las mediciones realizadas al biodigestor en el puerto M1. El flujo de biogás reportado es el registrado por el caudalimétro instalado a la salida del biodigestor, sin embargo, por las condiciones de operación no se considera útil. El compresor opera de forma intermitente, de manera que el caudalimétro está sujeto a variaciones de presión y velocidad. Por ello se tomó lectura del flujo de biogás alimentado a la turbina, siempre a las mismas condiciones (80 psi), de 11 m³/h. El biodigestor monitoreado presenta varias fluctuaciones en la cantidad y composición del biogás.



Figura 6.1 Monitoreo del biogás

Síntesis y caracterización de las nanopartículas

Se sintetizaron un aproximado de 150 g de cada uno de los dos tipos de nanopartículas. En la

Tabla 6.1 se resumen los resultados obtenidos de la caracterización del material (Ver anexo A para información detallada). En la Figura 6.2, se muestran los difractogramas de rayos X, para las NFM's de ferritas antes y después de saturar con H₂S

Técnica	Equipo	Información obtenida		
		Identificación de fases (Figura 6.2)		
		Tamaño de cristalita		
Difracción de Rayos X	PANanalytical X Pert PRO	Ferritas	9.25 nm	
		Ferritas de manganeso	10.14 nm	
		Ferritas		
		Sin saturar	134 m²/g	
	ASAP 2020 PLUS PHYSISORPTION Micromeritics	Saturadas	68.7 m ² /g	
BET		Ferritas de manganeso		
		Sin saturar	210 m ² /g	
		Saturadas	No medido	
Distribución de	2000	Ferritas	153.154 μm	
tamaño de partícula	Mastersizer 2000	Ferritas de manganeso	271.866 μm	
D 111	Picnómetro de nitrógeno	Ferritas	6.724 gr/ml	
Densidad	Ultrapycnometer 1000	Ferritas de manganeso	9.738 gr/ml	
Distribución de		Ferritas	10.98 nm	
tamaño de nanopartícula	JEOL JSM-7401F	Ferritas de manganeso	10.84 nm	

Tabla 6.1 Técnicas de análisis para las nanopartículas: Resultados



Figura 6.2 Patrones de difracción DRX de polvo de ferritas y ferritas de manganeso, sin saturar y saturadas.

Pruebas de saturación

En la Figura 6.3 se muestran las curvas de ruptura representativas para la adsorción de H_2S en nanopartículas Fe_3O_4 y $Fe_{2.5}Mn_{0.5}O_4$, así mismo se presentan las condiciones de operación experimentales. En la Figura 6.4 se observan ambas curvas de ruptura para cada material, y el efecto de la velocidad de entrada.



Figura 6.3 Curvas de ruptura para saturación de nanopartículas Fe₃O₄ y Fe_{2.5}Mn_{0.5}O₄.



Figura 6.4 Efectos de la velocidad de entrada en la curva de ruptura para

A cada una de las curvas se le aplico el método LUB para obtener parámetros de remoción, en la Figura 6.5 se muestra la aplicación grafica de dicho método, a manera de ejemplo. En la Tabla 6.2 se resumen los parámetros de adsorción obtenidos por el método LUB.



Figura 6.5 Aplicación de método LUB a curva de ruptura, adsorción en Ferritas (ejemplo)

Propiedad	Fe ₃ O ₄	Fe _{2.5} Mn _{0.5} O ₄
Porosidad lecho	0.599	0.690
Porosidad de partícula	0.523	0.575
Porosidad total	0.81	0.87
Presión abs [psi]	29.7	29.7
Flujo [lpm]	0.450	0.425
Longitud del lecho [cm]	2.6	2.6
Masa de NP [g]	4.775	4.760
q _{eff} *	14.46%	10.84%
LUB [cm]	2.2389	1.998
Rendimiento [g S/g NP]	0.1305	0.1084

Tabla 6.2 Resumen de parámetros de pruebas de saturación experimental y LUB

Prototipo y proyecciones

En la Figura 6.6 se muestra el prototipo desarrollado para la remoción de H_2S , este se construyó en tubo de acrílico de 0.044m por 0.076m, con boquillas de PVC, y bridas de acero inoxidable y empaques de caucho para garantizar el sellado. En el interior se colocaron imanes de neodimio para propiciar el ordenado el material y minimizar pérdidas del mismo. El filtro prototipo fue cargado con 130g de Fe_{2.5}Mn_{0.5}O₄.



Figura 6.6 Prototipo de sistema de remoción de H₂S

Según el método LUB el tiempo de saturación teórico para el sistema prototipo de es de 17h. En la Tabla 6.3 se muestra un resumen de los rendimientos y tiempo de ruptura del sistema de remoción a nivel laboratorio (Figura 5.2) y el prototipo (Figura 6.6). A partir del rendimiento obtenido se realizaron algunas proyecciones para su uso en la turbina Capstone y un boiler para agua caliente, en dos tipos de montaje: remoción completa (10,000ppm) y en remoción fina (500 ppm) considerándolo como el equipo final en un sistema de varios equipos de remoción.

	Laboratorio	Prototipo
Rendimiento [%]	10-13	27.7
Tiempo de ruptura [hr]	1.24	11.5

Tabla 6.3 Comparación de los rendimientos entre sistema laboratorio y prototipo

	Flujo	Tipo de montaje	NP requeridos	Uso de agua	Uso de Electricidad	Residuos	Costo de Sintesis	Costo de Sales	Reduccion de emisiones
			kg	L	kWh/kg	kg Residuos/kg	\$/kg	\$/kg	ton $eCO_2/año$
Turbina Capstone	11 m3/hr	Remocion completa	166.524	52,622.068	99,341.588	53,748.173	3,091,442.851	2,445,990.116	4 210
		Remocion fina	41.097	12,986.690	24,516.680	13,264.604	762,942.461	603,650.078	4.317
Experimento de campo	1 lt/min	Remocion completa	4.483	1,416.730	2,674.547	1,447.048	83,230.087	65,852.736	0.024
		Remocion fina	0.224	70.836	133.727	72.352	4,161.504	3,292.637	0.024
Bolier usado en los arados	1.02 k/hr	Remocion completa	0.029	9.185	17.340	9.381	539.597	426.936	0.001
	1.92 lt/hr	Remocion fina	0.007	2.267	4.279	2.315	133.168	105.364	0.001

Tabla 6.4 Proyecciones del sistema prototipo

Impacto ambiental

Durante el desarrollo experimental se fueron monitoreando los insumos y servicios consumidos por la síntesis, y se fue modificando la ruta de síntesis de manera constante, a partir de retroalimentación. En la Figura 6.7 se muestra un resumen, obtenido al final de una serie de paso de optimización en la síntesis (Figura 6.8), en el anexo B se detallan las modificaciones en la síntesis de nanopartículas,



Figura 6.7 Resumen de parámetros de operación: Ecodiseño



Figura 6.8 Modificaciones en la ruta de síntesis

En la Tabla 6.5 y la Tabla 6.6 se muestran los indicadores ambientales obtenidos para la síntesis de nanopartículas considerando solo la reacción química y con solventes en la síntesis, y las métricas promedio para la síntesis de nanopartículas considerando generación de residuos y consumo de recursos.

		Rango		Material		
		Ideal	min	Fe _{2.5} Mn _{0.5} O ₄	Fe ₃ O ₄	Unidades
DMI	Reacción	1	8	2.3	2.5	a Incomo a / a ND
PMI	Síntesis	1	∞	305.7	322.5	g insumos/g NP
E-factor	Reacción	0	8	1.3	1.5	a Dagiduga (ar ND
	Síntesis	0	∞	304.7	321.5	y kestauos/yr Nr
RME	Reacción	100	0	43.3	39.5	g NP/g Insumo

Tabla 6.5 Indicadores ambientales para la síntesis de nanopartículas

Tabla 6.6 Métricas promedio para la síntesis de nanopartículas

Métric	as promedio	Mé	Métricas promedio		
316	ml/g	0.42	\$ Electricidad/g		
0.60	kWh/g	10.88	\$/g		
317.42	g Residuos/g	7.00	\$ Sales/g		
10.46	\$ Reactivos/g				

Laboratorio virtual

En la Figura 6.9 se muestra el comportamiento de los parámetros: constante cinética de reacción (k), constante de Langmuir (K_L), tensor de dispersión (D_D) y capacidad de adsorción máxima (c_{pmax}). En la Tabla 6.7 se muestran los parámetros de adsorción obtenidos por calibración inversa en el barrido paramétrico.



Figura 6.9 Resultados del barrido paramétrico

Parámetro	Valor	
Material	Fe ₃ O ₄	Fe _{2.5} Mn _{0.5} O ₄
$K_L [m^3/mol]$	19	19
$D_D[m^2/s]$	18	50
k [1/s]	0.1	0.1
C _{pmax} [mol/m ³]	25500	31000

En las Figura 6.10 y Figura 6.11 se presentan las curvas de ruptura obtenidas por el modelo matemático resuelto en el Comsol, así como gráficos de concentración de C/Co correspondientes a cada tiempo, para la adsorción de H₂S en nanopartículas de Fe₃O₄ y Fe_{2.5}Mn_{0.5}O₄, respectivamente.



Figura 6.10 Curva de ruptura teórica (azul) y experimental (rojo) para Fe₃O₄



Figura 6.11 Curva de ruptura teórica (azul) y experimental (rojo) para Fe2.5Mn0.5O4

Con base en los parámetros de la Tabla 6.7 para las nanopartículas de $Fe_{2.5}Mn_{0.5}O_4$ se obtuvo la curva de ruptura para el sistema prototipo. En la Figura 6.12 se muestra la curva de ruptura para el sistema prototipo y se hace énfasis en la región del punto de ruptura, obtenido a una concentración (C/Co) de 0.17 y 870 minutos.



Figura 6.12 Curva de ruptura para el sistema prototipo

7 Discusión de resultados.

Se encontró que el biodigestor en estudio presenta varias fluctuaciones en la cantidad y composición del biogás (Figura 6.1); se detectó una fuga de biogás lo cual cambio la concentración de metano del 65% (finales de mayo 2016) a 45% (primeros de junio 2016). Con la temporada de frio (octubre-noviembre), la concentración de sulfuro subió dramáticamente a una concentración mayor de 5000 ppm (límite máximo detectable de la sonda), sin embargo, se cree que actualmente tiene una concentración aproximada de entre 10000 y 11000 ppm de H₂S, según mediciones previas realizadas con técnicas volumétricas por el propietario del establo. El contenido de metano y dióxido de carbono se mantuvieron estables, en las últimas mediciones no se incluye el balance ni el oxígeno, esto por problemas técnicos con la detección de oxígeno. Se observó que la concentración de metano, dióxido de carbono y H₂S. Se consideran como condiciones críticas para el diseño del sistema de remoción de H₂S un flujo de biogás a 80 psi y 11 m³/h, con una concentración de 10000 ppm.

En lo que respecta a la caracterización por DRX se observa que la información presente en los difractogramas no es de buena calidad, la intensidad de los picos principales es muy parecida a la del ruido (Figura 6.2), para que un pico se acepte como tal debe su intensidad debe ser de al menos el doble de la del ruido. Cabe mencionar que por estequiometria de los reactivos durante la síntesis es un hecho que existen fases del Fe₂O₃ y MnO.

Para la muestra de NF's (Nanopartículas de Fe₃O₄) no saturada, se identificaron al menos tres posibles fases cristalográficas presentes: magnetita, magemita y hematita, ya que la intensidad de los picos principales coincide con las familias de planos entre estas fases de óxidos, sin la posibilidad de diferenciarlas; sin embargo, se observa intensidad de la fase de magnetita, lo que conlleva a suponer que esta fase es la de mayor concentración. En el difractograma de las NFM's (Nanopartículas de Fe_{2.5}Mn_{0.5}O₄)saturadas, se identificó la posible presencia de sulfuro de hierro (FeS₂), el cual podría formarse durante el proceso de quimisorción, asumiendo que la reacción de intercambio iónico entre el H₂S y los óxidos de hierro forma FeS₂ [78]. Sin embargo, para las NFM's no se encontró evidencia para

identificar en qué fase se encuentra el manganeso, ni antes ni después de reaccionar con el H₂S.

Con base en la caracterización de las nanopartículas estudiadas y su método de síntesis, se seleccionó el material NFM's como el que presenta las propiedades más adecuadas para la adsorción de H₂S. Como se puede observar el área superficial promedio (Figura 12.4) de las NFM's es superior a la del NF's, así como su diámetro y volumen de poro, esta característica la hace más adecuada para remoción de H₂S: una área superficial mayor eleva la capacidad de adsorción del sulfuro o la capacidad estequiométrica [44]. Se encontró que el tamaño promedio de las nanopartículas observado en las micrografías SEM de 10.84 nm Figura 12.8) es muy cercano al tamaño de cristalita obtenido por DRX de 9.25 nm (Figura 12.3), podría tratarse de nanopartículas compuestas de una cristalita, este efecto podría contribuir a en las resistencias a la difusión intrapartícula. Por otra parte, durante su síntesis se genera una cantidad menor de residuos (Tabla 6.5).

Para la obtención de las curvas de ruptura para las NF's y NFM's (Figura 6.3) se mantuvieron, prácticamente las condiciones de operación similares, solo se cambió el flujo de entrada en 0.45 lpm y 0.425 lpm (0.237 m/s y 0.224 m/s respectivamente). Se encontró que la fracción de H₂S a la salida, en un tiempo relativamente amplio, no llega a un valor de 1, la curva tiende a prologarse de manera semi-lineal con una pendiente baja. No se llevó el experimento hasta la saturación total del material, ya que en un proceso de remoción lo importante es el punto de ruptura, es decir aquel donde la fracción de H₂S de salida no sea mayor a las 400 ppm (C/Co<0.2), puesto que es la concentración que puede soportar un equipo de combustión interna.

Chung et al [28] estudiaron el proceso de desulfuración usando óxido de cobalto, y encontraron un comportamiento similar al observado en las curvas de ruptura por encima de 1700ppm (0.8 C/Co), y ellos concluyen que como la velocidad de difusión tiene una fuerte dependencia del tamaño de grano, la reacción de sulfatación global es controlada por la difusión del sulfuro hacia el interior del grano, en los microporos. Este comportamiento

coincide con la información obtenida por BET, donde los material nanoparticulados presenta isotermas tipo IV (Figura 12.5), característica de los materiales mesoporosos.

En la Figura 6.4, en las pruebas de saturación de las NF's se observó que al disminuir la velocidad del fluido la curva de ruptura se hizo menos deseable, ésta tuvo un punto de ruptura a menor tiempo (<50min), lo cual se justifica con el hecho de que en sistema de adsorción gas-solido el estado de equilibrio (q_e) depende proporcionalmente a la presión, esto sin descartar la posibilidad de la formación de canales preferenciales. Sin embargo, en el caso de las NFM's se observó el efecto contrario, lo cual no fue posible explicar con fundamentos teóricos, de manera que puede tratarse de una falla técnica o la formación de canales preferenciales.

Para analizar los parámetros de adsorción por el método LUB se eligieron las curvas más deseables para ambos casos (curva roja y morado de la Figura 6.4), esto con la finalidad de evitar la posibilidad de evaluar información sometida a fallos técnicos. En la Figura 6.5 se muestra un gráfico esquemático por el cual se obtuvo la q_e a partir de la $(\hat{V}/V)_e$. En la Tabla 6.2 se resumen los parámetros de operación de y adsorción obtenidos para la adsorción de H₂S en NF's y NFM's, y se puede observar que el rendimiento de las NF's es mayor a las NFM's, cabe mencionar que se esperaba el caso contrario, puesto que estas últimas tienen una mayor área superficial y porosidad, este efecto podría atribuirse que el Mn⁺² de las NFM's es menos eficiente en la reacción con el S⁻² que el Fe⁺², sin embargo no se encontró evidencia experimental ni teórica que sustente esta hipótesis.

Se probó un sistema prototipo en el establo lechero los Arados, es importante destacar que es el primero en su clase como desarrollo de propiedad regional. Si bien no fue posible monitorearlo constantemente, se obtuvieron resultados satisfactorios comparados con los obtenidos en laboratorio: el rendimiento en laboratorio es fe 10-13%, mientras que en campo este aumento a 27.7%.

Con base en las proyecciones calculadas con base en los resultados de las pruebas en campo se estima que un dispositivo de este tipo para satisfacer la demanda de gas de la turbina Capstone, demandaría 166 kg de nanopartículas mensuales, con lo cual se removerían 41 kg de azufre. Esta cantidad de azufre es la contenida en 434 ton de metano, es decir el remover esta cantidad de azufre permitiría quemar dicha cantidad de metano, reduciendo el impacto al calentamiento global en 4.3 toneladas equivalentes de dióxido de carbono, eso solo para el establo los arados. El costo ambiental de producir esta cantidad de nanopartículas es de 52 ton de residuos, de las cuales el 99.2% es agua y puede ser reciclada en el proceso de síntesis hasta en un estimado del 80%. Y 99 MWh de consumo eléctrico, este básicamente para el calentado y secado de las soluciones. En este sentido se identificó un área de oportunidad en el proceso de síntesis, que representa el mayor costo ambiental.

Durante el desarrollo de este trabajo se realizaron una serie de mejoras en la ruta de síntesis (los cálculos anteriores se hicieron en base a estas). En Figura 6.7 se muestra un resumen esquemático de estas mejoras (Figura 6.8), como se puede observar la generación de residuos se redujo en un 72% y el consumo eléctrico en 48%, de manera que los indicadores ambientales PMI y E-Factor se reducen considerablemente.

En este contexto, se comparó esta ruta de síntesis de nanopartículas de ferritas, con algunas de las nanopartículas reportadas en la literatura. Cabe mencionar que este tipo de trabajos se reporta en su mayoría para nanopartículas de titanio y plata por su alta toxicidad, y de oro por su valor en la medicina, pero para ferritas no se encontró información contra la cual comparar. Además, las rutas de síntesis seguidas por los autores citados son por spray pirolisis, horno de grafito, sol-gel, entre otros, pero no por coprecipitación química.

Pini et al [71] reportan un análisis de ciclo de vida para la síntesis hidrolítica de nanopartículas de óxido de titanio (TiO₂), para la cual encontraron que los mayores efectos en las categorías de recursos, cambio climático, daños a la salud y ecotoxicidad se centran en la síntesis del material: consumo energético y reactivos. Esto orienta a que la síntesis de nanopartículas de ferritas por precipitación química puede tener impactos en categorías similares, de manera que se buscó mejorar este proceso.

Dado que no se cuenta con información necesaria para un análisis de ciclo de vida, se utilizó solamente el E-Factor y PMI como herramienta de comparación. En la Figura 7.1 se muestra un análisis E-Factor para insumos y productos de una síntesis de TiO_2 , y en ambos casos sus valores netos superan el valor obtenido para la síntesis de nanopartículas de ferritas por coprecipitación química.



Figura 7.1 E-Factor de solo reactivos para nanopartículas de óxido de titanio

Por otro lado Reid et al [69] reportan un gráfico (Figura 7.2) de valores habituales en síntesis de nanopartículas de oro, como se puede observar los valores de PMI (incluyendo solventes) para la síntesis de nanopartículas de ferritas son significativamente inferiores.



Figura 7.2 PMI común en síntesis de nanopartículas de oro

En la Figura 6.9 se muestra el comportamiento de 4 de los parámetros de adsorción en un barrido paramétrico en el software Comsol. Se identifica que la constante cinética de reacción no tiene un efecto importante en el fenómeno, de manera que se trata de un sistema donde las resistencias a la difusión controlan la transferencia de masa. Se observaron efectos significativos en la constante de Langmuir y la capacidad máxima, este último si bien se obtuvo de manera experimental, se buscó como afecta a la adsorción.

Sin embargo, el parámetro de mayor efecto es el tensor de dispersión, el cual controla la forma en que se mueve el gas entre las partículas [79], como se ejemplifica en la Figura 7.3. Cuanto mayor es el tensor de dispersión la curva crece a una tasa menor, de manera que este parámetro es característico de cada medio poroso. Aguilera et al [55], en su trabajo modelaron la adsorción de H₂S en residuos urbanos, y obtiene un gráfico donde ejemplifican este comportamiento del tensor de dispersión.



Figura 7.3 Dispersión del fluido entre las partículas en un medio poroso

En la Tabla 6.7 se resumen los parámetros de adsorción encontrados por un barrido paramétrico, y con los cuales se obtuvieron las curvas de ruptura para las NF's y NFM's. En lo que respecta a la constante de Langmuir no se encontró variación. La capacidad máxima de adsorción es mayor en las NFM's, dado que estas nanopartículas son más densas, 9738 kg/m³ mientras que las NF's tienen solo 6724 kg/m³, se esperaría que su rendimiento experimental fuera mayor: a mayor cantidad de material mayor capacidad de adsorción; sin embargo, se observa que el tensor de dispersión es significativamente mayor en las NFM's, es decir el fluido tiene mayor resistencia a la dispersión, de manera que el H₂S está menos disponible en ciertas regiones del lecho.

En la Figura 6.10 y Figura 6.11 se muestran las curvas de ruptura teóricas obtenidas para las NF's y NFM's, respectivamente. En ambos casos se observa el efecto de la adsorción en medios mesoporosos, las curvas de ruptura experimentales tienden a prolongarse de manera semilineal de pendiente baja; cabe mencionar que los modelos de adsorción clásicos no son capaces de modelar completamente este fenómeno, ya sea porque se trata de un fenómeno desarrollado en porosos de tamaño nanométrico donde las mecánica clásica no aplica de manera precisa o se trata de un fenómeno de condensación capilar [80]. El modelado de esta región de las curvas de ruptura esta fuera de los límites de este trabajo de tesis, ya que es de interés solo el modelo hasta el punto de ruptura, aproximadamente en una fracción de concentración de H₂S de 0.2. Se considera que el modelo de especies diluidas en medios porosos y la ley de Darcy bastan para predecir este punto. Se encontró evidencia de que las NF's poseen mayor rendimiento en la remoción de H₂S, sin embargo, para la construcción del prototipo se optó por las NFM's, esto para adecuarse al objetivo de este trabajo: un sistema prototipo a base de $Fe_{2.5}Mn_{0.5}O_4$. Basándose en la información experimental y del laboratorio virtual se modelo un sistema de remoción de H₂S de dimensiones 0.044m de diámetro y 0.076m de altura, para el cual se obtuvo la curva de ruptura teórica mostrada en la Figura 6.12. Para este sistema se predijo el punto de ruptura (0.17 C/Co) a los 870 min (14.5 h), mientras que por el método LUB su estimado fue de 17 h. Durante la implementación en campo de este sistema prototipo no fue posible monitorear su desempeño por más de 4 h, y se mantuvo por debajo del punto de ruptura.

8 Conclusiones

En la presente investigación se encontró que la concentración de H₂S en el biogás producido, en el biodigestor del establo los Arados, varia significativamente con la época del año, estas fluctuaciones deben considerarse para el diseño del sistema de remoción de H₂S. En este trabajo se consideró para la parte experimental una concentración correspondiente al monitoreo de verano ($\approx 2,000 \, ppm$), sin embargo, durante las pruebas del sistema prototipo el biogás contenía > 10,000 ppm de H₂S. En ambos casos se encontraron resultados satisfactorios. Esto permite concluir que las nanopartículas pueden operar a estas dos condiciones de concentración de sulfuro de hidrogeno, de manera que ésta solo repercute en la cantidad de material nanoparticulado requerido.

Una de las características del proceso de síntesis de las nanopartículas, es la relación masa de material producido por tiempo, se obtuvieron cerca de 50 g de magnetita por hora, siendo más eficiente con respecto a otras técnicas cuyos rendimientos son del orden de miligramos por hora. Sin embargo, presenta un costo elevado en su huella hídrica, los requerimientos de agua para la síntesis y el lavado son cuestionables, 316 L de agua/kg de nanopartículas, además de que el material obtenido no es de alta pureza, lo que afecta en su identificación de fases por DRX y Microscopia Electrónica de Barrido.

Las nanopartículas presentan una carga positiva en superficie que les permite sorber compuestos orgánicos polares presentes en el biogás, además del H₂S, así también podrían tener riesgos toxicológicos en organismos, no se debe descartar realizar estudios toxicológicos en organismos.

Si bien se obtuvieron resultados satisfactorios en la etapa experimental y virtual, se evidenciaron problemas técnicos en el sistema experimental para la obtención de curvas de ruptura. Cabe mencionar que esta técnica se desarrolló desde cero, de manera que tomó tiempo estandarizar las condiciones experimentales: de 16 curvas de ruptura obtenidas, solo fueron útiles 2, el resto presentó fallos operacionales durante la experimentación.
Se observó que las curvas de ruptura se hacen "asintóticas" al llegar al 0.80 de C/Co, para explicar este fenómeno se plantearon diversas hipótesis, que para resolverlas se requiere de un análisis experimental y numérico más riguroso:

- ✓ Se considera una resistencia adicional asociado a la formación de una película de producto sobre la superficie del material, lo que ocasiona que cuando el material queda completamente cubierto de una capa de sulfuros de hierro y manganeso, la adsorción será controlada por un proceso difusivo en esta película.
- ✓ Al saturarse los mesoporosos (diámetro de 2-50 nm), el H₂S se difunde hacia los microporos (diámetro menor a 2 nm), y el acceso a esta región involucra resistencia adicional a la difusión: el vapor de agua formado presenta condensación capilar, generando un medio líquido.

Con base en las experiencias y los resultados obtenidos se encontró evidencia que el modelo matemático resuelto por el software Comsol no es adecuado para sistemas nanoparticulados en la región cercana a la saturación completa del material, pues la teoría en la cual se fundamenta es clásica y no se ajusta al comportamiento de la adsorción es sistemas nanoparticulados. Sin embargo, en los alcances de este trabajo de tesis no es de interés el modelar el comportamiento completo de la curva, se limita a la predicción del punto de ruptura (θ_b Figura 2.3).

El uso de la herramienta computacional Comsol permitió generar información útil a la comprensión del fenómeno de adsorción de H₂S en un medio nanoparticulado de NF's y NFM's, con el apoyo de los barridos paramétricos se logró determinar las variables de mayor efecto en este fenómeno. Así como el valor de propiedades complejas de determinar experimentalmente.

La herramienta de simulación Comsol resultó ser útil en la predicción de puntos de ruptura en sistemas escalados para la remoción de H_2S , sin embargo, para su uso requiere de licencias y de equipos de cómputo especializados, a diferencia del método LUB, con el cual se obtuvieron resultados similares de una forma sencilla.

Se encontró: evidencia para sustentar que la síntesis de nanopartículas por coprecipitación química es más amigable con el ambiente que otras técnicas de síntesis, y un potencial beneficio ambiental en el aprovechamiento del metano, que a su vez representa una reducción de emisiones.

Se logró desarrollar un sistema para la remoción del H_2S presente en un flujo de Biogás, basado en el mecanismo de adsorción en nanopartículas de Fe2.5Mn0.5O4 y Fe₃O₄, considerando aspectos operacionales y ambientales

9 Recomendaciones

Mejorar la síntesis de nanopartículas a fin de reducir tiempo y residuos generados, así como las pruebas de remoción.

Modificar el diseño del PBR de manera que la relación longitud – diámetro sea de al menos 10 con un diámetro de 5mm, esto para minimizar los efectos de la dispersión axial, y reducir el consumo de nanopartículas y tiempo por prueba de remoción.

10 Trabajos a futuro

Desarrollo de un proceso de síntesis de nanopartículas continuo con reciclaje de agua e hidróxido de amonio,

- Se buscará minimizar generación de residuos y consumo de energía.
- Obtener un material de referencia contra el cual comparar el material no purificado y evaluar la posibilidad de usarlo impuro.
- Las impurezas de óxidos de hierro no representan una desventaja ante la remoción de H₂S pues también reaccionan con este, sin embargo, aún no es conocido como controlar su producción durante la síntesis, por lo que representan un error al momento de obtener resultados de capacidad y cinética de adsorción.
- Se buscará obtener un material más puro para verificar la formación de las nuevas fases, que posiblemente se estén perdiendo por el ruido en los difractogramas, y obtener los diámetros de cristalita con mayor precisión y repetibilidad.

Búsqueda y/o formulación de un modelo capaz de describir el fenómeno de adsorción en sistemas nanoparticulados, haciendo énfasis en la región cercana a la saturación completa.

11 Referencias

- [1] Barrientos, E., Estudio del comportamiento de fluidos magnéticos en FC y ZFC mediante Susceptibilidad AC de MnxFe3-xO4, obtenidos por co-precipitación química, 2015, Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- [2] Abatzoglou, N. and S. Boivin, A review of biogas purification processes. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2009. 3(1): p. 42-71, DOI: 10.1002/bbb.117.
- [3] Secretaría De Energía, *Reglamento de la Ley para el Aprovechamiento de EnergíasRenovables y el Financiamiento de la TransiciónEnergética*. 2009.
- [4] Diario Oficial De La Federacion, *Ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos*. 2009.
- [5] Diario Oficial De La Federacion, Ley de la Industria Eléctrica; 2014.
- [6] Change, I.P.O.C. *Working Group I: The Physical Science Basis*. 2007 [cited 2014 18 septiembre].
- [7] Bioenergía;, R.M.D., LA BIOENERGÍA EN MÉXICO: situación y perspectivas; 2011,
- [8] Secretaría De Energía, Prospectiva de Energías Renovables 2015-2029; 2015.
- [9] Sagarpa, *VIII Censo agrícola, ganadero y forestal*, Secretaría De Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca Y Alimentación, Editor. 2007. p. 21-27.
- [10] Sener, Prospectiva de Energías Renovables 2012-2016, Secretaría De Energía, Editor. 2012.
- [11] I.P.C.C., *Working Group I: The Physical Science Basis*, Intergovernmental Panel on Climate Change, Editor. 2007.
- [12] Fideicomiso De Riesgo Compartido (Firco), Proyectos exitosos: Energá Renovable y Eficiencia Energética, Secretaría De Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca Y Alimentación (Sagarpa), Editor. 2016.
- [13] Secretaría De Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca Y Alimentación (Sagarpa), Proyecto de Energia Renovable y Eficiencia Energetica 2010: BIECO-CHIH-10-000207, Fideicomiso De Riesgo Compartido (Firco), Editor. 2010. p. 1.
- [14] Ryckebosch, E., et al., *Techniques for transformation of biogas to biomethane*. Biomass and Bioenergy, 2011. 35(5): p. 1633-1645, DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033.
- [15] Zicari, S.M., *Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost*. 2003, Cornell University.
- [16] Dumont, E., H₂S removal from biogas using bioreactors: a review. International Journal of Energy and Environment, 2015. 6(5): p. 479-498,
- [17] Sun, Q., et al., Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. 51: p. 521-532, DOI: 10.1016/j.rser.2015.06.029.
- [18] Awe, O.W., et al., A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. Waste and Biomass Valorization, 2017. 8(2): p. 267-283, DOI: 10.1007/s12649-016-9826-4.

- [19] López, M.E., et al., Biogas Technologies and Cleaning Techniques, in Environmental Chemistry for a Sustainable World: Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution, E. Lichtfouse, et al., Editors. 2012, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 347-377, DOI: 10.1007/978-94-007-2439-6_9.
- [20] Zhao, Q., et al., *Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion*. Compressed Biomethane, CSANR, Ed, 2010,
- [21] De Arespacochaga, N., et al., *Biogas deep clean-up based on adsorption technologies* for Solid Oxide Fuel Cell applications. Chemical Engineering Journal, 2014. 255: p. 593-603, DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.072.
- [22] Faust, S.D. and O.M. Aly, Adsorption processes for water treatment. 2013: Elsevier,
- [23] Wankat, P.C. and V.G. Y Pozo, *Ingeniería de procesos de separación*. 2008: Pearson Educación,
- [24] Seader, J.D. and E.J. Henley, Separation process principles. 2011: Hoboken, NJ: Wiley,
- [25] Tien, C., FIXED-BED ADSORPTION CALCULATIONS, in Adsorption Calculations and Modelling. 1994, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 121-166, DOI: 10.1016/B978-0-7506-9121-5.50013-6.
- [26] Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 2010. 156(1): p. 2-10, DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [27] Garces, H.F., et al., Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. 127(3): p. 190-197, DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.07.022.
- [28] Chung, J.B. and J.S. Chung, *Desulfurization of using cobalt-containing sorbents at low temperatures*. Chemical Engineering Science, 2005. 60(6): p. 1515-1523, DOI: 10.1016/j.ces.2004.11.002.
- [29] Haimour, N.M., et al., *Equilibrium adsorption of hydrogen sulfide onto CuO and ZnO*.
 Desalination, 2005. 181(1-3): p. 145-152, DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.017.
- [30] Kim, K., et al., Removal of Hydrogen Sulfide from a Steam-Hydrogasifier Product Gas by Zinc Oxide Sorbent. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. 46(18): p. 5848-5854, DOI: 10.1021/ie0614531.
- [31] Tamhankar, S.S., et al., Mixed-oxide sorbents for high-temperature removal of hydrogen sulfide. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1986. 25(2): p. 429-437, DOI: 10.1021/i200033a014.
- [32] Fei, H. and G. Yang. Hot gas desulphurization of red mud in the dual-layer granular bed filter. in Electrical and Control Engineering (ICECE), 2011 International Conference on. 2011. IEEE.
- [33] Yasyerli, S., Cerium-manganese mixed oxides for high temperature H₂S removal and activity comparisons with V-Mn, Zn-Mn, Fe-Mn sorbents. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008. 47(4): p. 577-584, DOI: 10.1016/j.cep.2006.11.016.

- [34] Baird, T., et al., Mixed cobalt-iron oxide absorbents for low-temperature gas desulfurisation. J. Mater. Chem., 2003. 13(9): p. 2341-2347, DOI: 10.1039/b303449f.
- [35] Ko, T.H., et al., A study of Zn-Mn based sorbent for the high-temperature removal of H₂S from coal-derived gas. J Hazard Mater, 2007. 147(1-2): p. 334-41, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.018.
- [36] Yaşyerli, S., et al., *Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2002. 41(9): p. 785-792, DOI: 10.1016/s0255-2701(02)00009-0.
- [37] Kopac, T. and S. Kocabas, Sulfur dioxide adsorption isotherms and breakthrough analysis on molecular sieve 5A zeolite. Chemical Engineering Communications, 2003. 190(5-8): p. 1041-1054, DOI: 10.1080/00986440390207594.
- [38] Christoforou, S.C., et al., Sulfidation of Mixed Metal Oxides in a Fluidized-Bed Reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. 34(1): p. 83-93, DOI: 10.1021/ie00040a006.
- [39] Cal, M.P., et al., *High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon*. Carbon, 2000. 38(13): p. 1757-1765, DOI: 10.1016/s0008-6223(00)00010-5.
- [40] Bagreev, A.A., et al., Predictions of H₂S Breakthrough Capacity of Activated Carbons at Low Concentrations of Hydrogen Sulfide. Adsorption, 2005. 11(S1): p. 461-466, DOI: 10.1007/s10450-005-5968-6.
- [41] Nguyen-Thanh, D., et al., Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. Chemosphere, 2005. 59(3): p. 343-53, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.022.
- [42] Nguyen-Thanh, D. and T.J. Bandosz, Activated carbons with metal containing bentonite binders as adsorbents of hydrogen sulfide. Carbon, 2005. 43(2): p. 359-367, DOI: 10.1016/j.carbon.2004.09.023.
- [43] Nguyen-Thanh, D. and T.J. Bandosz, *Effect of Transition-Metal Cations on the Adsorption of H₂S in Modified Pillared Clays*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(24): p. 5812-5817, DOI: 10.1021/jp0223509.
- [44] Douglas Levan, M., et al., *Adsorción e intercambio iónico*, in *Manual del ingeniero químico*, R.H.G. Perry, et al., Editors. 2003, McGraw-Hill,
- [45] Wang, J.C.P., et al., Modeling high temperature desulfurization in a fixed-bed reactor. Chemical Engineering Science, 1990. 45(7): p. 1693-1701, DOI: 10.1016/0009-2509(90)87048-w.
- [46] Xiao, Y., et al., Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions. J Hazard Mater, 2008. 153(3): p. 1193-200, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.081.
- [47] Wang, H., et al., A sulfur removal and disposal process through H₂S adsorption and regeneration: Breakthrough behaviour investigation. Process Safety and Environmental Protection, 2011. 89(1): p. 53-60, DOI: 10.1016/j.psep.2010.08.001.

- [48] Neveux, L., et al., New insight on the ZnO sulfidation reaction: Evidences for an outward growth process of the ZnS phase. Chemical Engineering Journal, 2012. 181-182: p. 508-515, DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.019.
- [49] Heymans, N., et al., A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53 (Al). Microporous and Mesoporous Materials, 2012. 154: p. 93-99, DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.10.020.
- [50] Sitthikhankaew, R., et al., Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption by using Alkaline Impregnated Activated Carbons for Hot Fuel Gas Purification. Energy Procedia, 2011. 9: p. 15-24, DOI: 10.1016/j.egypro.2011.09.003.
- [51] Truong, L.V.A. and N. Abatzoglou, A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. Biomass and Bioenergy, 2005. 29(2): p. 142-151, DOI: 10.1016/j.biombioe.2005.03.001.
- [52] Parkhomenko, K., et al., *Mesoporous amorphous silicate catalysts for biogas reforming*. Catalysis Today, 2012. 189(1): p. 129-135, DOI: 10.1016/j.cattod.2012.03.057.
- [53] Alonso, A., et al., Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane. Sci Total Environ, 2017. 595: p. 51-62, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.229.
- [54] Gutiérrez Ortiz, F.J., et al., Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage-sludge. Chemical Engineering Journal, 2014.
 253: p. 305-315, DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.114.
- [55] Aguilera, P.G. and F.J. Gutiérrez Ortiz, Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design. Chemical Engineering Journal, 2016. 289: p. 93-98, DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.075.
- [56] Elseviers, W.F. and H. Verelst, *Transition metal oxides for hot gas desulphurisation*. Fuel, 1999. 78(5): p. 601-612, DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00185-9.
- [57] Shafeeyan, M.S., et al., A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. Chemical engineering research and design, 2014. 92(5): p. 961-988,
- [58] Ansys-Fluent, Cell Zone and Bounday Conditions, in ANSYS Fluent User's Guide v16. 2015. p. 243-244,
- [59] Geankoplis, C.J. and M.T.A. Ortega, Procesos de transporte y principios de procesos de separación: incluye operaciones unitarias, ed. Edición. 2011: Grupo Editorial Patria,
- [60] Levenspiel, O., Ingeniería de las reacciones químicas, ed. E. Reverte. 2004,
- [61] Kharissova, O.V., et al., *Magnetic adsorbents based on micro-and nano-structured materials*. RSC Advances, 2015. 5(9): p. 6695-6719,
- [62] Kharisov, B.I., et al., Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. RSC Advances, 2012. 2(25): p. 9325, DOI: 10.1039/c2ra20812a.
- [63] Kharisov, B.I., et al., *Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis*. Arabian Journal of Chemistry, 2014, DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.10.049.

- [64] Zanella, R., Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología, 2012. 5(1),
- [65] Baena, J. and J. Marulanda. Análisis de procesos químicos para la síntesis de magnetita en Aplicaciones Biomédicas. in XVIII Congreso Argentino de Bioingeniería SABI 2011. 2011. Mar del Plata, Argentina.
- [66] Petcharoen, K. and A. Sirivat, *Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method*. Materials Science and Engineering: B, 2012. 177(5): p. 421-427, DOI: 10.1016/j.mseb.2012.01.003.
- [67] Leslie-Pelecky, D.L. and R.D. Rieke, Magnetic Properties of Nanostructured Materials. Chemistry of Materials, 1996. 8(8): p. 1770-1783, DOI: 10.1021/cm960077f.
- [68] Dahl, J.A., et al., *Toward greener nanosynthesis*. Chem Rev, 2007. 107(6): p. 2228-69, DOI: 10.1021/cr050943k.
- [69] Reid, B.T. and S.M. Reed, *Improved methods for evaluating the environmental impact of nanoparticle synthesisdagger*. Green Chem, 2016. 18(15): p. 4263-4269, DOI: 10.1039/C6GC00383D.
- [70] Miseljic, M. and S.I. Olsen, *Life-cycle assessment of engineered nanomaterials: a literature review of assessment status*. Journal of nanoparticle research, 2014. 16(6): p. 2427,
- [71] Pini, M., et al., *Environmental assessment of a bottom-up hydrolytic synthesis of TiO*₂ nanoparticles. Green Chemistry, 2015. 17(1): p. 518-531,
- [72] Liu, Z.L., et al., Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. 283(2-3): p. 258-262, DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.05.031.
- [73] Sarperi, L., et al., *The use of an industrial by-product as a sorbent to remove CO₂ and H₂S from biogas.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. 2(2): p. 1207-1213, DOI: 10.1016/j.jece.2014.05.002.
- [74] Sisani, E., et al., Adsorptive removal of H₂S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. 39(36): p. 21753-21766, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.173.
- [75] Comsol, Free Tetrahedral Meshing of a Piston Geometry, Comsol Multiphisics 5.3, Editor. 2017.
- [76] Nešić, S. and W. Sun, Un modelo mecanicista de corrosión uniforme del sulfuro de hidrógeno/dióxido de carbono en el acero dulce. Petrotecnia, 2012,
- [77] Schmidt, K.a.G., et al., *Hydrogen Sulfide Viscosity Modeling*. Energy & Fuels, 2008.
 22(5): p. 3424-3434, DOI: 10.1021/ef700701h.
- [78] Ren, X., et al., Study of intrinsic sulfidation behavior of Fe₂O₃ for high temperature H₂S removal. Fuel, 2010. 89(4): p. 883-887, DOI: 10.1016/j.fuel.2009.04.010.
- [79] Comsol, Transport of Diluted Species in Porous Media, 2017.

- [80] Rouquerol, J., et al., Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. 2013: Academic press,
- [81] Iwasaki, T., et al., Mechanochemical preparation of magnetite nanoparticles by coprecipitation. Materials Letters, 2008. 62(25): p. 4155-4157, DOI: 10.1016/j.matlet.2008.06.034.
- [82] Ruthven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. 1984: John Wiley & Sons,
- [83] Rawle, A. and C. Puebla, Principios básicos en el análisis del tamaño de partículas, Malvern, Editor. 1993, Instrumentación Específica de Materiales SA,.
- [84] Feng, L., et al., Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. J Hazard Mater, 2012. 217-218: p. 439-46, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.073.

12 Anexos

A	A. Síntesis y caracterización de nanopartículas	
	Difracción de Rayos X	85
	Área superficial BET	
	Distribución de tamaño de partícula	
	Densidad	
	Microscopia electrónica de barridos	90
F	B. Evaluación de consumos y optimización de proceso de síntesis	93
	Ruta de síntesis convencional	94
	Decantado magnético	94
	Secuenciado en precalentamientos	95
C.	Memoria fotográfica	96

A. Síntesis y caracterización de nanopartículas

En acorde con los objetivos iniciales del trabajo, se sintetizaron y caracterizaron 4 tipos de nanopartículas: ferrita y ferritas de manganeso 0.1, 0.3 y 0.5, y con base en los resultados obtenidos se seleccionaron solo dos para ser evaluadas en pruebas de remoción: las nanopartículas de ferritas (F) y de ferritas de manganeso 0.5 (M5). A continuación, se describen los procedimientos y resultados de las nanopartículas sintetizadas.

En lo que respecta a las ferritas de manganeso el numero corresponde a la relación atómica entre el hierro y el manganeso. La ecuación (12.1)es la reacción química propuesta por Iwasaky et al [81] para la síntesis de magnetita. Las (12.2), (12.3) y (12.4)presentan las reacciones químicas propuestas para la síntesis del resto de las nanopartículas de manganeso.

$$FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 8NH_4^+ + 8Cl^-$$
 (12.1)

$$\begin{array}{ll} 0.1MnCl_{2} + 0.9FeCl_{2} + 2FeCl_{3} + 8NH_{4}OH & (12.2) \\ & \rightarrow Mn_{0.1}Fe_{2.9}O_{4} + 4H_{2}O + 8NH_{4}^{+} + 8Cl^{-} \\ 0.3MnCl_{2} + 0.7FeCl_{2} + 2FeCl_{3} + 8NH_{4}OH & (12.3) \\ & \rightarrow Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_{4} + 4H_{2}O + 8NH_{4}^{+} + 8Cl^{-} \\ 0.5MnCl_{2} + 0.5FeCl_{2} + 2FeCl_{3} + 8NH_{4}OH & (12.4) \\ & \rightarrow Mn_{0.5}Fe_{2.5}O_{4} + 4H_{2}O + 8NH_{4}^{+} + 8Cl^{-} \end{array}$$

En la Tabla 12.1 se muestran las concentraciones y el volumen para las síntesis de cada tipo de nanopartícula. Para la síntesis de las nanopartículas de magnetita (F) se mezclaron 600 ml de cloruro férrico y con 600ml de cloruro ferroso en un vaso de precipitados de 2000 ml, y se calentaron en una parrilla eléctrica hasta 343 K con agitación constante de 2500 rpm aproximadamente. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron 600 ml de hidróxido de amonio al 10%, como agente precipitante, y se agitó por de 5 min (Figura 12.1). Para la síntesis de las nanopartículas con manganeso Mn0.1, Mn0.3 y Mn0.5 (M1, M3 y M5, respectivamente) se mezclaron 400 ml de cada uno de los tres cloruros en un vaso de precipitados de 2000 ml y se siguió la misma metodología que en la síntesis de las nanopartículas F. Las soluciones precursoras se prepararon a partir de cloruros ferroso tetrahidratado (FeCl₂·4H₂O), férrico hexahidratado (FeCl₃·6H₂O) y manganoso tetrahidratado (MnCl₂·4H₂O). Nótese que se utiliza una nomenclatura más específica a la empleada en el capítulo de metodología donde para las nanopartículas de F y M5 se emplea el acrónimo NPF y NPM respectivamente.

Nanopartículas	Cloruro [N	Volumen			
Tipo	Etiqueta	Fe ⁺³	Fe ⁺²	Mn ⁺²	ml
Fe ₃ O ₄	F	0.483	0.177	0.000	300
$Mn_{0.1}Fe_{2.9}O_4$	Mn0.1	0.917	0.303	0.036	200
$Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$	Mn0.3	0.917	0.236	0.108	200
$Mn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$	Mn0.5	0.917	0.177	0.180	200

Tabla 12.1 Concentración molar de cloruros para la síntesis de las nanopartículas



Figura 12.1 Diagrama de flujo para la síntesis de nanopartículas: *Fotografías tomadas durante la síntesis de F.*

Posterior a la síntesis la solución se enfrió a temperatura ambiente sobre 18 imanes de neodimio de (0.5 Gaus), para acelerar su sedimentación. Las NP fueron recuperadas del volumen final de la síntesis (1800 ml) con un recuperador magnético y se llevaron a un volumen de 400ml de agua destilada. Posterior a una agitación por 5 minutos y 120 rpm, se recuperaron las NFM con el recuperador magnético y se llevaron a un volumen de 400ml, en esta etapa del lavado el ph es de entre 8 y 9. Posterior a una nueva agitación por 5 min a 120 rpm, las NPF fueron recuperadas y decantadas paulatinamente en un crisol, con un volumen final de recuperación de 50ml.

El secado de las NP se realizó en una mufla Sybron Thermolyne 1500 a 373 K por cuatro horas, finalmente se molió y cribó a malla 40. En la Figura 12.12 se muestra una fotografía de las nanopartículas obtenidas.

Difracción de Rayos X

En la Figura 12.2 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos por el equipo PANanalytical X'Pert PRO, en un rango 20 de 10 a 80, a 0.05 de tamaño de paso y 188 segundos por paso. Con base en las características del pico de mayor intensidad y la ecuación de Sherrer se calculó el diámetro de cristalita para las nanopartículas (Figura 12.3).

En lo que respecta a la ferrita, se identificaron 3 posibles fases presentes magnetita, maghemita y hematita (códigos de referencias 01-075-1610,00-039-1346 y 01-073-0603, respectivamente), para las ferritas de manganeso se observó una similitud con la ferrita como reportó [1]. Sin embargo, no se encontró evidencia para identificar en qué fase se encuentra el manganeso. Se hace notar que este trabajo de tesis parte de las nanopartículas obtenidas por él, y el objetivo fue reproducirlas.



Figura 12.2 Difractograma de Rayos X de las nanopartículas sintetizadas

		Diám	etro de o	eristalit	a [nm]	15.00			0 1	- 2
		F	M1	M3	M5				0 1	- 2
	0	9.59	7.63	8.31	10.36	10.00 -		_	_	
Corrida	1	9.53	8.21	7.99	14.91	5.00 -				
	2	8.64	8.85	7.90	5.15	5.00				
Media	l.	9.25	8.23	8.07	10.14	0.00 -		,	,	
Des. Est.		0.53	0.61	0.22	4.88		F	M1	М3	Μ

Figura 12.3 Diámetros de cristalita para las nanopartículas, y su tendencia

Área superficial BET

En la Figura 12.4 se resumen los resultados de BET de las nanopartículas y su tendencia. En la Figura 12.5 se muestran las isotermas de adsorción con nitrógeno a 150°C, obtenidas con el equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption, se puede observar una isoterma de tipo IV, característica de los materiales mesoporosos, en los cuales la curva de adsorción difiere de la de desorción, a causa de un fenómeno conocido como condensación capilar [82]

	Área superficial (m²/g)					
	F	M1	M3	M5		
0	144.000	172.900	190.800	238.900		
Corrida 1	144.200	156.700	194.300	185.900		
2	125.700	135.600	203.200	205.300		
Promedio	137.967	155.067	196.100	210.033		
Des. Est.	10.624	18.704	6.393	26.815		
1		Diámetro d	e poro (nm)		
	F	M1	M3	M5		
0	8.830	6.363	5.352	4.395		
Corrida 1	8.459	6.999	5.266	5.182		
2	9.971	6.835	5.051	4.348		
Promedio	9.087	6.732	5.223	4.642		
Des. Est.	0.788	0.330	0.155	0.469		
ĥ	V	olumon de	noros (em ³)	(a)		
	F	M1	M3	M5		
0	0.318	0.275	0.255	0.263		
Corrida 1	0.305	0.274	0.256	0.240		
2	0.313	0.232	0.257	0.223		
Promedio	0.312	0.260	0.256	0.242		
Des. Est.	0.007	0.025	0.001	0.020		

Figura 12.4 Propiedades porosas de las nanopartículas y su tendencia.



Figura 12.5 Isotermas de adsorción (rojo) y desorción (azul) para cada tipo de nanopartículas. Volumen adsorbido $[cm^3/g]$ contra presión relativa $[p/p_o]$.

Distribución de tamaño de partícula

El material nanoparticulado seco se molió a malla 40 para homogenizar los procesos de transferencia de calor y masa entre partículas. Se hace diferencia entre el tamaño de partícula y de nanopartículas; por partícula se refiere a los aglomerados micrométricos que se formaron al pulverizar el material seco, mientras que por nanopartícula se refiere a aquellas que se formaron durante el proceso de síntesis, y que conforman y dan la propiedad de porosidad a las partículas.

Para obtener la distribución de tamaño de partícula se utilizó el equipo MasterSizer 2000, el cual se basa en la técnica de difracción de rayos láser para medir el tamaño de partículas en polvo en un rango de 0.02 a 2000 μ m. En la Tabla 12.2 se muestran los tamaños de partícula a D (4, 3), que es el diámetro medio del volumen equivalente o media de "De Broucker"[<u>83</u>].

	Repetición	D (4,3)	Área D (4,3) superficial especifica		d (0.5)	d (0.9)	
		μm	m²/g	μm	μm	μm	
	1	153.154	0.317	13.103	98.265	379.506	
F	2	147.934	0.352	11.807	84.591	386.262	
F	Promedio	150.544	0.335	12.455	91.428	382.884	
	Desv. Est.	3.691	0.025	0.916	9.669	4.777	
	1	170.710	0.279	12.989	100.500	437.242	
2.61	2	120.452	0.402	9.247	64.786	332.162	
MI	Promedio	145.581	0.341	11.118	82.643	384.702	
	Desv. Est.	35.538	0.087	2.646	25.254	74.303	
	1	165.701	0.294	12.200	104.143	415.240	
) (2	2	146.165	0.397	9.163	82.555	390.269	
M3	Promedio	155.933	0.346	10.682	93.349	402.755	
	Desv. Est.	13.814	0.073	2.147	15.265	17.657	
	1	306.191	0.105	25.795	288.423	617.391	
	2	243.339	0.300	10.170	223.341	542.324	
M5	3	266.068	0.432	6.743	299.197	528.434	
	Promedio	271.866	0.279	14.236	270.320	562.716	
	Desv. Est.	31.825	0.165	10.156	41.040	47.856	

Tabla 12.2 Dispersiones de tamaño de partícula

Densidad

Para determinar la densidad real de las ferritas se utilizó el picnómetro de nitrógeno Ultrapycnometer 1000, con nitrógeno grado 5.0, 20 psi y 22.5°C, con 3 repeticiones por muestra. La Tabla 12.3 muestra la densidad de los materiales nanoparticulados. Como se puede observar hay una tendencia en el aumento de densidad conforme aumenta la cantidad de manganeso en la composición de la nanopartícula. En la Figura 12.6 se observa la tendencia en el aumento de la densidad, se tiene un aumento repentino de las ferritas de

manganeso (M1) con respecto magnetita (F), mientras que la tendencia lineal es mejor entre las ferritas de manganeso.

	Densidad	Incertidumbre
	kg/m3	±
F	6,724	0.05
M1	8,577	0.022
M3	9,056	0.039
M5	9,738	0.062

Tabla 12.3 Densidad real del material nanoparticulado.



Figura 12.6 Comportamiento de la densidad real.

Microscopia electrónica de barridos

En la Figura 12.7 se muestra una micrografía para nanopartículas de Fe_3O_4 sin saturar y saturadas con H₂S, se puede observar que cambia la consistencia de la nanopartícula (se aglomeran) y el tamaño de nanopartícula promedio aumenta de 10.93 a 14.93 nm.



Figura 12.7 Micrografía nanopartículas de Fe₃O₄ a) sin saturar, b) saturadas

En la Figura 12.8 se muestra una micrografía para nanopartículas de $Mn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ y su grafico de distribución de partícula con un tamaño promedio de 10.84 nm. Además, se puede observar un análisis elemental (EDS) de estas nanopartículas. En la Tabla 12.4 se comparan los porcentajes atómicos teóricos para cada metal y los experimentales obtenidos a partir del análisis EDS.



Figura 12.8 a) Micrografía, b) dispersión de tamaño de partícula y c) EDS de nanopartículas de $Mn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$

Tabla 12.4 Porcentaje atómico teórico y experimental para nanopartículas de Mn_{0.5Fe2.5}O₄

%Atómico	Teórico	EDS	%error
Mn	16.44%	16.69%	1.5%
Fe	83.56%	83.31%	0.3%

Las nanopartículas son altamente positivas en su superficie [84], por lo que están inmersas en una matriz orgánica como se observó en las imágenes de microscopia electrónica de barrido: Esta condición les facilita el sorber compuestos orgánicos polares presentes en el biogás, además del H₂S, y en contra parte podrían tener riesgos toxicológicos en organismos.

B. Evaluación de consumos y optimización de proceso de síntesis

La parte de mayor impacto en la generación de residuos para la implementación de un sistema de remoción de H₂S por adsorción es la síntesis del material nanoparticulado. El método para la síntesis de las nanopartículas descrito en el anexo A es el resultado de una serie de modificaciones técnicas a la ruta convencional de laboratorio. Estas modificaciones se encaminaron a reducir los residuos generados, el tiempo de síntesis y el uso de energía eléctrica, con el objetivo de dar los primeros pasos y proyecciones de un proceso para la producción de nanopartículas continuo o semicontinuo a escala piloto.

Se partió de una ruta de síntesis-lavado-secado convencional no optimizada, posteriormente se evaluaron las ventajas de implementar un recuperador magnético, y el calentamiento de las soluciones secuenciada. En la Figura 12.9 se esquematizan las modificaciones implementadas en cada técnica. Las características y modificaciones de cada una se detallan más adelante.



Figura 12.9 Rutas de síntesis de nanopartículas: menos deseable (rojo).

Ruta de síntesis convencional

Una vez sintetizadas las NP se procedió a lavarlas y recuperarlas. Partiendo del volumen final de síntesis de 1800 ml, las NP se decantaron y se lavaron (8 veces) hasta lograr un pH neutro, cada lavado consiste de la adición 800 ml de agua destilada, agitación y decantado. Las precipitaciones fueron aceleradas con imanes de neodimio.

El secado de las NFM's se realizó en un secador de convección forzada no comercial a 363 K aproximados por cuatro horas diarias por 4-5 días a un volumen remanente de agua 400 ml, finalmente se molió y cribó a malla 40.

Decantado magnético

Las NP fueron recuperadas del volumen final de la síntesis (1800 ml) con un recuperador magnético y se llevaron a un volumen de 400ml de agua destilada. Posterior a una agitación por 5 minutos y 120 rpm, se recuperaron las NP con el recuperador magnético y se llevaron a un volumen de 400ml, en esta etapa del lavado el pH es de entre 8 y 9. Posterior a una nueva agitación por 5 min a 120 rpm, las NP fueron recuperadas y decantadas paulatinamente

en un crisol, con un volumen final de recuperación de 50ml. El secado de las NP se realizó en una mufla Sybron Thermolyne 1500 a 373 K por cuatro horas, finalmente se molió y cribó a malla 40.

El recuperador magnético consta del tubo de vidrio de una bureta con imanes alojados en su interior, y que pueden ser extraídos en cualquier momento. Para cada recuperación se introdujo el recuperador dentro de la solución para separar las NP magnéticamente. Una vez adheridas las NP, el recuperador se extrajo y se introdujo en un matraz de 400ml, se retiraron los imanes y se lavó con agua destilada.

Secuenciado en precalentamientos

El tiempo de calentamiento de las soluciones precursoras es de entre 30-35 min, y el periodo de agitación para la síntesis de 5 min, de manera que por síntesis se requiere de entre 35 a 40 min. Para reducir el consumo de energía eléctrica en la parrilla y el tiempo de síntesis se buscó un procedimiento logístico para precalentar las soluciones. Con la planeación de síntesis presentada el tiempo para la primera síntesis no cambia, sin embargo, para las síntesis posteriores se reduce a 14 minutos. En la Figura 12.10 se muestra un esquema que describe el procedimiento para le precalentamiento.

Sintagia 1	Calentamiento												
Sincesis 1	Agitacion y precipitacion												
Sintegic 2	Calentamiento												
Sincsis 2	Agitacion y precipitacion												
Sintagia 3	Calentamiento												
Sincesis 5	Agitacion y precipitacion												
Sintagia 1	Calentamiento												
Sintesis 4	Agitacion y precipitacion												
Tiempo		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55

Figura 12.10 Logística de síntesis de nanopartículas

C. Memoria fotográfica



Figura 12.11 Síntesis de nanopartículas



Figura 12.12 Fotografía de las nanopartículas.



Figura 12.13 Nanopartículas Mn_{0.5}Fe_{2.5}O₄ sintetizadas por coprecipitación química expuestas a imanes de neodimio.



Figura 12.14 Pruebas de remoción de H_2S



Figura 12.15 Reactor de pruebas de remoción de H_2S



Figura 12.16 Nanopartículas después de remoción de H₂S



Figura 12.17 Pruebas en campo



Figura 12.18 Sistema prototipo saturado

Agradecimientos