

DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA PARA EL DISEÑO DE UN SISTEMA DE
REMOCIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO PRESENTE EN EL BIOGÁS
EMPLEANDO LANA DE ACERO.

EDWIN NICOLÁS GÓMEZ BERNAL
NATALIA ROA PALACIOS

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D.C
2020

DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA PARA EL DISEÑO DE UN SISTEMA DE
REMOCIÓN DE SULFURO DE HIDRÓGENO PRESENTE EN EL BIOGÁS
EMPLEANDO LANA DE ACERO.

EDWIN NICOLAS GOMEZ BERNAL
NATALIA ROA PALACIOS

Proyecto Integral de Grado para optar el título de:
INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR:
ING.QUÍMICO
HÉCTOR JAVIER LUNA WANDURRAGA

CODIRECTOR:
ING.QUÍMICO
JUAN DANIEL VALDERRAMA RINCON

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D.C
2020

Nota de aceptación:

Firma del jurado

Firma del jurado

Bogotá D.C., agosto de 2020

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Mario Posada García-Peña

Consejero Institucional

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de investigaciones

Dra. María Claudia Aponte González

Vicerrector Administrativo y financiero

Dr. Ricardo Alfonso Peñaranda Castro

Secretaria General

Dra. Alexandra Mejía Guzmán

Decano General de la Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director del Programa Ingeniería Química

Ing. Iván Ramírez Marín

Las directivas de la Fundación Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis principalmente a mis padres Henry Gómez Rodríguez y Olga lucia Bernal Hernández, a los cuales les debo todo de mí, por estar siempre apoyándome y dándome fuerzas para realizar esta carrera, por todo el sacrificio que hacen día a día por mí, por enseñarme los valores y principios que me han formado y sobre todo por todo el cariño que me demuestran cada día.

A mi hermano Camilo Andrés Gómez Bernal a quien admiro mucho y siempre ha estado presente apoyándome. De quien he aprendido y compartido toda mi vida, y también me ha inspirado a ser un mejor profesional.

A mi compañera de tesis y gran amiga Natalia Roa, con quien compartí horas y horas de trabajo. Por permitirme realizar esta tesis a su lado, aprender y alcanzar esta meta juntos. Por ser una excelente persona de quien he aprendido mucho, por saber escuchar y brindar su ayuda en los momentos más difíciles.

A todos mis amigos que me acompañaron durante esta etapa de mi vida, quienes me motivaron con sus palabras y consejos, y en especial a mi gran amiga Mónica Celis por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas, por enseñarme el valor de la verdadera amistad y darme ánimo cada vez que lo necesité.

Finalmente, a todas aquellas personas que de una u otra forma me brindaron su ayuda.

Edwin Nicolás Gómez Bernal.

Quiero dedicar este trabajo principalmente a mis padres, Gloria Palacios y Juan Alberto Roa quienes siempre han depositado su confianza en mí y me han dado su apoyo en cada momento, gracias a ellos ha sido posible que me encuentre en esta etapa final para convertirme en profesional, por su gran amor, por su hermosa manera de motivarme, por su gran esfuerzo y porque son aquellas personas que hacen de mi vida una experiencia maravillosa.

Dedico este trabajo a mis hermanos, Daniel Alejandro y Laura Alexandra, son un impulso impresionante en mi vida, los admiro mucho, ellos han estado conmigo de manera incondicional, me brindaron su apoyo y su gran amor a lo largo de mi carrera profesional y porque cuando sentía algún obstáculo en el camino, ellos estaban ahí para hacerme ver las cosas de una mejor manera.

A Gabriel Felipe Arias, quien ha estado a mi lado apoyándome, por su linda manera de guiarme cuando pienso que estoy en dificultades, quien es aquella persona especial en mi vida y porque me hace ver que puedo dar una mejor versión de mí y puedo lograr todo lo que me proponga, a ti porque cuando estoy a tu lado, soy feliz.

A mis amigos, quienes estuvieron paso a paso en este camino profesional, a mi amigo y compañero de tesis, Nicolás Gómez, a quien aprecio mucho, sin él no hubiese sido posible la realización de este trabajo, por su dedicación, su paciencia, su inteligencia y por su gran y valiosa amistad que lograron que este trabajo hubiese quedado de la mejor manera.

Quisiera dar las gracias a Dios porque es quien me ha permitido conocer a personas maravillosas, porque me ha dado a la mejor familia del mundo, quienes llenan mi vida y corazón de alegría día a día.

Gracias a todas las personas que me apoyaron a lo largo de este camino, a quienes me dieron su consejo y ayuda para poder culminar este sueño de convertirme en una Ingeniera Química.

Natalia Roa Palacios.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo, brindan sus más sinceros agradecimientos a todas las personas que entregaron su apoyo y tiempo para la realización de este proyecto de grado.

A nuestro director, Héctor Javier Luna, quien nos permitió participar, en los proyectos del grupo de investigación GRESIA de la Universidad Antonio Nariño, por ayudarnos en todo proceso, por darnos su confianza, acompañamiento y sobre todo sus conocimientos, los cuales fueron esenciales para el desarrollo de este trabajo.

A nuestro codirector Juan Daniel Valderrama, por su colaboración, su conocimiento y por siempre tener la disposición de ayudarnos y orientarnos de la mejor manera, para solucionar problemas que se pudiesen presentar al momento de ejecutar el proyecto.

A la empresa transportadora de gas internacional S.A. ESP. (TGI) y a la Universidad Antonio Nariño por el apoyo financiero y soporte técnico de este trabajo enmarcado en el convenio específico número 751187.

Al equipo del grupo de investigación GRESIA de la Universidad Antonio Nariño, por permitirnos trabajar con ustedes y contribuir en su investigación. Por su entrega y apoyo en cada circunstancia que se presentó al momento de llevar a cabo ciertos procedimientos.

A Sergio Alejandro Pérez, nuestro compañero que nos dio su confianza y la oportunidad de conocer a las personas del grupo de investigación GRESIA, quien nos recibió y enseñó de la mejor manera los procedimientos que se llevaban a cabo en el semillero.

Al orientador del comité de proyectos de grado de Ingeniería Química, Harvey Andrés Milquez por guiarnos con su asesoría profesional y colaborarnos desde que iniciamos la realización de este proyecto, así mismo también quisiéramos agradecer al personal de la biblioteca de la Universidad América, quienes siempre estuvieron dispuestos a resolver nuestras dudas.

A todos aquellos docentes, que nos escucharon y nos ayudaron a resolver dudas asociadas a temas del presente trabajo, a aquellos que aportaron grandes ideas y consejos para la elaboración del mismo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	24
1. MARCO TEÓRICO.	27
1.1 DIGESTIÓN ANAEROBIA.	27
1.1.1 Biodigestor.	28
1.1.1.1 Biodigestor discontinuo o por lotes	28
1.2 PARÁMETROS DE OPERACIÓN DEL BIODIGESTOR.	29
1.2.1 Nutrientes	29
1.2.2 Temperatura.	30
1.2.3 pH.	30
1.2.4 Inhibidores.	31
1.2.5 Demanda química de oxígeno (DQO).	32
1.3 BIOGÁS	33
1.3.1 Composición del biogás.	33
1.4 GENERALIDADES DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H ₂ S)	34
1.4.1 Efectos al medioambiente	34
1.4.2 Afectaciones a la salud.	35
1.4.3 Inconvenientes operativos.	35
1.4.4 Regulación en el biogás.	35
1.4.5 Corrosión.	36
1.4.5.1 Efecto corrosivo del H ₂ S.	36
1.5 METODOS DE REMOCIÓN DE H ₂ S.	36
1.5.1 Tratamiento biológico.	37
1.5.2 Tratamiento fisicoquímico	37
1.6 ADSORCIÓN	37
1.6.1 Tipos de adsorción.	38
1.6.1.1 Adsorción física.	38
1.6.1.2 Adsorción química.	38
1.6.2 Relaciones de equilibrio.	38
1.6.2.1 Isoterma de Langmuir.	39
1.6.2.2 Isoterma de Freundlich.	39
1.6.3 Columna de lecho fijo.	40
1.6.4 Curvas de ruptura.	40
1.6.5 Efecto de la temperatura.	41
1.7 LANA DE ACERO	42
1.7.1 Reacción del H ₂ S con hierro	42
1.7.2 Pretratamiento de la lana de acero	45
1.7.3 Eficiencia de la lana de acero como adsorbente.	46
1.7.4 Regeneración del lecho adsorbente de lana de acero	47
1.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE).	48
1.9 MODELO MATEMÁTICO.	48

1.9.1 Transferencia de materia.	50
1.9.1.1 Modelo de Thomas.	51
1.9.1.2 Modelo de Bohart-Adams	52
1.9.1.3 Modelo de Wolborska.	53
1.9.1.4 Modelo Yoon-Nelson	54
1.10 HERRAMIENTAS O SOFTWARE PARA DISEÑO DE COLUMNAS DE REMOCIÓN.	54
1.11 PROGRAMACIÓN COMPUTACIONAL	55
1.11.1 Programación estructurada.	55
1.11.2 Minitab.	55
1.11.3 Excel.	56
2. METODOLOGÍA.	57
2.1 GENERACIÓN DE BIOGÁS ENRIQUECIDO CON H ₂ S.	57
2.1.1 Parámetros de operación del biodigestor.	57
2.1.2 Selección de nutrientes.	58
2.1.2.1 Adición de bicarbonato de sodio.	59
2.1.3 Construcción de biodigestores.	59
2.1.3.1 Materiales y métodos	59
2.1.4 Operación de biodigestores.	61
2.1.4.1 Almacenamiento del biogás	61
2.1.4.1.1 Gas de desplazamiento.	62
2.1.5 Cuantificación de H ₂ S presente en el biogás	63
2.1.5.1 Detector y monitor de gas H ₂ S con clip marca BW Technologies, S.	63
2.2 METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA COLUMNA DE REMOCIÓN.	65
2.2.1 Selección de variables y parámetros del diseño de experimentos.	65
2.2.2 Selección del diseño experimental	69
2.2.2.1 Diseño Doehlert.	70
2.2.3 Niveles del Diseño de experimentos.	71
2.2.4 Propuesta de análisis de datos.	74
2.2.5 Ejemplo paso a paso de la metodología.	74
2.2.5.1 Obtención del modelo estadístico	76
2.3 METODOLOGÍA PARA EL DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA QUE PERMITA EL DISEÑO DE LA COLUMNA DE REMOCIÓN DE H ₂ S.	86
2.3.1 Dimensionamiento de la columna de remoción.	86
2.3.2 Materiales de construcción.	89
2.3.3 Simulación de la curva de ruptura y parámetros de adsorción.	89
2.3.3.1 Selección del modelo.	89
2.3.3.2 Solución mediante el modelo de Thomas.	90
2.3.3.3 Revisión bibliográfica para validación del modelo a partir de adsorbentes de hierro.	91
2.3.3.4 Criterios para la selección de artículo para la validación de la herramienta.	95
2.3.4 Caídas de presión.	95
2.3.5 Cálculo de densidad y viscosidad del biogás.	96

2.3.6 Desarrollo del software.	97
2.3.7 Instrucciones de uso de la herramienta.	102
2.3.8 Limitaciones de la herramienta para el diseño de una columna de remoción de sulfuro de hidrógeno.	108
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	110
3.1 ESTABILIDAD DE LOS REACTORES R-B1 Y R-N1	110
3.1.1 pH.	110
3.1.2 DQO.	111
3.1.3 Concentración de H ₂ S a la salida.	115
3.2 METODOLOGÍA PARA LA SELECCIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN.	118
3.3 VALIDACIÓN DE LA HERRAMIENTA	119
3.3.1 Información sobre el trabajo utilizado para la validación.	119
3.3.2 Validación del modelo linealizado de Thomas.	121
3.3.3 Validación del modelo transferencia de Thomas.	122
3.3.4 Validación de las caídas de presión.	127
4. CONCLUSIONES	129
5. RECOMENDACIÓN	130
BIBLIOGRAFÍA	131
ANEXOS	140

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composiciones típicas del biogás junto con las desventajas asociadas de cada componente.	34
Tabla 2. Especificaciones de calidad mínimas del biogás para redes aisladas.	36
Tabla 3. Composición química y propiedades de la lana de acero	42
Tabla 4. Eficiencia de remoción de adsorbentes de hierro.	47
Tabla 5. Parámetros de operación de los biodigestores.	57
Tabla 6. Composición de sustrato para carga orgánica de 6000 mg/L.	58
Tabla 7. Rango de medición de H ₂ S del detector BW Clip.	64
Tabla 8. Factores que afectan la remoción de H ₂ S.	66
Tabla 9. parámetros fijos recomendados para el DOE	68
Tabla 10. Variables del diseño de experimentos	68
Tabla 11. Comparación de eficiencias de CCD, BBD y DB.	70
Tabla 12. Valores codificados de la Matriz Doehlert para dos variables.	72
Tabla 13 Valores naturales y codificados correspondientes para la remoción de H ₂ S del diseño Doehlert.	73
Tabla 14. Matriz Doehlert para la masa de lana de acero y flujo.	73
Tabla 15. Resultados del diseño de experimentos	74
Tabla 16. Datos de referencia para la matriz Doehlert.	75
Tabla 17. Parámetros de adsorción por distintos autores.	93
Tabla 18. Parámetros para el cálculo de las caídas de presión.	96
Tabla 19. Estadística obtenida del DQO.	113
Tabla 20. Relación DQO/SO ₄ ²⁻ y %Remoción.	114
Tabla 21. Concentración de H ₂ S a la salida de biogás diluido con nitrógeno.	115
Tabla 22. Concentración aproximada de H ₂ S del biogás	116
Tabla 23. Concentración de H ₂ S en el biogás de acuerdo a la cantidad de sulfatos alimentados.	117
Tabla 24. Experimentos realizados por WANG, De Ming.	120
Tabla 25. Parámetros de operación de la columna.	120
Tabla 26. Constantes del modelo Thomas a partir de la linealización.	122
Tabla 27. Resultados de las caídas de presión para la columna de Wang.	128
Tabla 28. Tabla del diseño experimental realizado por Klumb.	141
Tabla 29 Cálculo de DQO/SO ₄ ²⁻	145

LISTA DE ILUSTRACIONES

	pág.
Ilustración 1. Etapas de la digestión anaeróbica.	27
Ilustración 2. Biodigestor discontinuo.	29
Ilustración 3. Equilibrio entre las formas ionizadas del H ₂ S y pH.	31
Ilustración 4. Curva de ruptura en una columna de lecho fijo	41
Ilustración 5. Proceso de solución de problemas en ingeniería.	49
Ilustración 6. Volumen de control del sistema.	51
Ilustración 7. Diagrama de flujo del proceso de construcción.	60
Ilustración 8. Proceso de construcción de biodigestores Batch.	61
Ilustración 9. Bolsas de almacenamiento de biogás.	62
Ilustración 10. Función del gas de desplazamiento.	63
Ilustración 11. Detector de gas H ₂ S con clip marca BW Technologies.	64
Ilustración 12. Diagrama de metodología propuesta	65
Ilustración 13 Planteamiento grafico de la matriz Doehlert.	72
Ilustración 14. Datos del ejemplo ingresados al software Minitab.	76
Ilustración 15. Acceso al diseño de superficie respuesta desde Minitab 19.	77
Ilustración 16. Selección de variables independientes en Minitab 19.	77
Ilustración 17. Valores alto y bajo de las variables independientes en Minitab 19.	78
Ilustración 18. Selección de términos disponibles en el DOE en Minitab 19.	78
Ilustración 19. Nivel de confianza ingresado en Minitab 19.	79
Ilustración 20. Análisis de varianza del ejemplo.	80
Ilustración 21. Elaboración de la gráfica de superficie respuesta en Minitab 19.	82
Ilustración 22. Optimizador de respuesta de Minitab 19	84
Ilustración 23. Interfaz de optimización de Minitab 19.	84
Ilustración 24. Respuesta optima del modelo.	85
Ilustración 25. Prototipo de columna de adsorción.	88
Ilustración 26. Algoritmo primera parte de la herramienta.	98
Ilustración 27. Algoritmo de la segunda parte de la herramienta.	99
Ilustración 28. Algoritmo de la tercera parte de la herramienta.	100
Ilustración 29. Algoritmo para el cálculo de las caídas de presión.	101
Ilustración 30. Procedimiento para planteamiento de tabla Doehlert.	103
Ilustración 31. Uso de herramienta de Excel para ingreso de datos del diseño experimental.	104
Ilustración 32. Acceso a resultados en la herramienta de Excel.	105
Ilustración 33. Proceso para cálculo de caídas de presión en la herramienta	106
Ilustración 34. Proceso para hallar curvas de ruptura en la herramienta.	107
Ilustración 35. Metodología para la obtención de parámetros de operación de la columna.	118

Ilustración 36. Prototipo de Biodigestor batch.	142
Ilustración 37. Plano Reactor Batch.	143
Ilustración 38. Prototipo de columna de remoción de H ₂ S empleando lana de acero	144
Ilustración 39. Procedimiento para análisis de datos en el software Minitab.	146
Ilustración 40. Análisis de resultados de regresión de software Minitab.	147
Ilustración 41. Obtención de curvas de superficie y variables óptimas.	148
Ilustración 42. Interfaz de la pestaña de inicio de la herramienta H ₂ S Remove.	149
Ilustración 43. Interfaz plantilla para el diseño Doehlert de la herramienta H ₂ S Remove	149
Ilustración 44. Interfaz de la tabla de la matriz Doehlert de la herramienta H ₂ S Remove	150
Ilustración 45. Pestaña datos de entrada de la herramienta H ₂ S Remove.	150
Ilustración 46. Pestaña de datos técnicos de la herramienta H ₂ S Remove.	151
Ilustración 47. Pestaña de datos del fluido de la herramienta H ₂ S Remove.	151
Ilustración 48. Pestaña de datos del adsorbente de la herramienta H ₂ S Remove.	152
Ilustración 49. Pestaña de resultados de la herramienta H ₂ S Remove.	152
Ilustración 50. Pestaña de caídas de presión del lecho (partículas esféricas) de la herramienta H ₂ S Remove.	153
Ilustración 51. Pestaña de caídas de presión del lecho (adsorbente con fibras) de la herramienta H ₂ S Remove.	154
Ilustración 52. Interfaz de inicio curvas de ruptura de la herramienta H ₂ S Remove.	154
Ilustración 53. Interfaz de entrada para el modelo Thomas de la herramienta H ₂ S Remove.	155
Ilustración 54. Interfaz de modelo de Thomas linealizado de la herramienta H ₂ S Remove.	155
Ilustración 55. Interfaz de curva de ruptura a partir del modelo Thomas de la herramienta H ₂ S Remove.	156
Ilustración 56. Revisión bibliográfica de curvas de ruptura en la herramienta H ₂ S Remove.	157
Ilustración 57. Pestaña de curvas de ruptura de la literatura de la herramienta H ₂ S Remove.	158

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.	81
Gráfica 2. Diagrama de superficie respuesta.	82
Gráfica 3. pH del alimento y efluente del reactor R-B1.	110
Gráfica 4. pH del alimento y efluente del reactor R-N1.	111
Gráfica 5. Gráfica de caja DQO.	112
Gráfica 6. % Remoción.	113
Gráfica 7. Curva de ruptura para validación de la herramienta.	121
Gráfica 8. Linealización realizada por el modelo Thomas.	122
Gráfica 9. Curva de ruptura realizada a partir del modelo de Thomas.	123
Gráfica 10. Comparación de curvas de ruptura para la validación.	124
Gráfica 11. Efecto del parámetro q_0 en las curvas de adsorción.	125
Gráfica 12. Efecto del parámetro K_{Th} en las curvas de adsorción.	126
Gráfica 13. Curva de ruptura con ajuste de los parámetros q_0 y K_{Th}	127

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Relación estequiométrica de la sulfatorreducción.	32
Ecuación 2. Relación másica en el proceso de sulfatorreducción.	32
Ecuación 3 Isoterma de Langmuir.	39
Ecuación 4. Isoterma de Freundlich.	39
Ecuación 5. Reacción del hierro metálico con sulfuro de hidrógeno.	43
Ecuación 6. Reacción de sulfidación del hierro metálico.	43
Ecuación 7. Reacción de sulfidación del óxido de hierro (II).	43
Ecuación 8. Reacción del H ₂ S con el hierro (III).	44
Ecuación 9. Reacción del óxido de hierro (III) con el H ₂ S.	44
Ecuación 10. Reacción el hidróxido de hierro con el H ₂ S.	44
Ecuación 11. Reacción del H ₂ S con el oxígeno.	45
Ecuación 12. Reacción de regeneración del lecho.	48
Ecuación 13. Balance de masa del lecho adsorbente.	50
Ecuación 14. Modelo de transferencia de materia de Thomas.	52
Ecuación 15. Expresión de diferenciales de transferencia por Bohart y Adams.	52
Ecuación 16. Modelo de transferencia de Bohart y Adams.	53
Ecuación 17. Modelo de transferencia de Wolborska.	53
Ecuación 18. Modelo de transferencia Wolborska simplificado.	54
Ecuación 19. Modelo de transferencia de Yoon-Nelson.	54
Ecuación 20. Número de experimentos Matriz Doehlert.	71
Ecuación 21. Cálculo para el % remoción de H ₂ S.	74
Ecuación 22. Ecuación del modelo estadístico del ejemplo.	81
Ecuación 23. Determinante Hessiana.	83
Ecuación 24. Forma reducida de la determinante Hessiana.	83
Ecuación 25. Cálculo de volumen del Lecho fijo	86
Ecuación 26. Diámetro de la columna.	87
Ecuación 27. Relación altura de la columna/ altura del lecho.	87
Ecuación 28. Tiempo de retención.	88
Ecuación 29. Modelo linealizado de Thomas.	91
Ecuación 30. Ecuación de Thomas expresada en el tiempo.	91
Ecuación 31. Volumen del efluente.	91
Ecuación 32. Ecuación de Ergún.	95
Ecuación 33. Ecuación de Ergún modificada.	96
Ecuación 34. cálculo de la densidad real de un fluido.	96
Ecuación 35. Densidad normal del biogás.	97
Ecuación 36. Cálculo de la viscosidad dinámica para una mezcla gaseosa.	97

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Diseño experimental para selección de parámetros, evaluación de producción de biogás.	141
ANEXO B. Ilustraciones y planos de los reactores R-B1 Y R-N1.	142
ANEXO C. Prototipo de la columna de remoción de h ₂ s empleando lana de acero	144
ANEXO D. Determinacion de la relacion DQO/SO ₄ .	145
ANEXO E. Instrucciones de uso de minitab 19	146
ANEXO F. Interfaz de la herramienta H ₂ S Remove.	149

ABREVIATURAS

μ	Viscosidad del fluido (kg/ms)
A	Área transversal del lecho (m ²).
AGV	Ácidos grasos volátiles.
b	Constante de Langmuir. (l mg ⁻¹)
BBD	Diseño Box-Behnken.
BM	Bacteria metanogénicas.
C	Concentración de soluto de H ₂ S (ppm o mg/m ³).
CCD	Diseño compuesto central.
C_o	Concentración de soluto a la entrada H ₂ S (ppm o mg/m ³).
C_p	Numero de repeticiones en el punto central de la matriz Doehlert
D	Coefficiente de dispersión del adsorbato (cm ² min ⁻¹).
D_f	Diámetro de fibra (m).
DOE	Diseño de experimentos.
D_p	Diámetro de partícula (m).
DQO	Demanda química de oxígeno (mg/L).
dW	Masa de soluto en un diferencial de volumen (mg)
H	Determinante Hessiana.
H_o	Hipótesis nula.
k	Numero de variables en la matriz Doehlert.
K,n	Constante de Freundlich [(mg g ⁻¹)(mg l ⁻¹) ⁿ].
k_{AB}	Constante cinética del modelo Bohart-Adam (mg l ⁻¹).
K_{Th}	Constante cinética del modelo de Thomas (ml mg ⁻¹ min ⁻¹).
K_{YN}	Tasa de velocidad de Yoon-Nelson (l min ⁻¹).
MD	Matriz Doehlert.
m_{La}	Masa de lana de acero (g).
N_o	Concentración de saturación (mg l ⁻¹).
\emptyset	Diámetro del lecho (m).
p	Valor p (Adimensional).
q	Cantidad de soluto por unidad de masa de adsorbente (mg/g).
Q	Caudal o flujo volumétrico de biogás (cm ³ /min).
q_m	Capacidad máxima del adsorbente (mg/g).
q_o	Constante del modelo de Thomas (mg/g).
r	Coefficiente de correlación. (Adimensional)
R^2	Coefficiente de determinación. (Adimensional)
$R-B1$	Reactor Batch anaerobio 1.
r_n	Velocidad de reacción.
$R-N1$	Reactor Batch anaerobio 2.
SRB	Bacterias sulfato reductoras.
t_m	Tiempo medio de la curva de ruptura (min o hora).
V_{eff}	Volumen del efluente (cm ³).
V_L	Volumen del lecho (cm ³)
V_o	Velocidad superficial del fluido (cm/s).
\bar{v}	Velocidad intersticial del fluido(cm/s).

$X=m_{La}$	Cantidad de adsorbente en la columna (g).
z	Altura del lecho (m).
α	Valor de significancia (adimensional).
β_a	Constante cinética de la transferencia de masa externa (min^{-1}).
ΔP	Caídas de presión (Pa)
ε	Porosidad (%)
ρ	Densidad del fluido (g/cm^3)
ρ_{abs}	Densidad del adsorbente (g/cm^3)
ρ_{apa}	Densidad aparente o empacada (g/cm^3)

GLOSARIO

ADSORBATO: partículas que se adhieren a los sitios proporcionados en la superficie del adsorbente.

ADSORBENTE: superficie sólida que proporciona los sitios donde las partículas de adsorbato se adhieren¹. Material donde sucede el fenómeno de la adsorción.

ANÁLISIS DE VARIANZA: es un método que contrasta las hipótesis y evalúa la importancia de uno o más factores, al comparar las medias de la variable respuesta en los diferentes niveles de los factores².

ÁREA SUPERFICIAL: es la medida del área total que ocupa la superficie de un material. Es una propiedad de gran importancia debido a que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases.

BACTERIAS METANOGÉNICAS (BM): las bacterias metanogénicas son microorganismos procariontes anaerobias que obtiene su energía mediante la producción metabólica de gas metano, al usar sustratos como dióxido de carbono, acetato y sustratos de metilo a través de procesos de hidrólisis y acetogénesis. Son esenciales para la degradación de la materia orgánica en la naturaleza³.

BACTERIAS SULFATO REDUCTORAS (SRB): las bacterias sulfato reductoras son un conjunto de microorganismos anaerobios que comprenden bacterias y arqueas, las cuales utilizan el sulfato como agente oxidante, reduciéndolo a sulfuro⁴.

BALANCE DE MASA: puede definirse como un equilibrio entre las entradas y salidas de masa en un proceso. Es una aplicación de la ley de la conservación de la masa que expresa que, “la masa no se crea ni se destruye”⁵.

BIOMASA: es aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, susceptible a ser aprovechada energéticamente.

¹ HENDRICKS, David. Adsorption. En: Fundamentals of water treatment unit processes. United states of America: Taylor and Francis Group, LLC.2011. p. 457-510

² MINITAB. Soporte de Minitab: ¿Qué es ANOVA? [En línea]. [consultados 23, junio,2020]. Disponible en: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/anova/supporting-topics/basics/what-is-anova/>

³ BIOGÁS. Bacterias metanogénicas. [En línea]. [consultado 23, junio,2020]. Disponible en: <https://biogassite.wordpress.com/bacterias-metanogenicas/>

⁴ INSTITUTO VALENCIANO DE MICROBIOLOGÍA. Bacterias productoras de H₂S: Importancia en el deterioro de productos pesqueros y cárnicos- cultivo cualitativo y cuantitativo ; identificación molecular (PCR y secuenciación). [En línea]. Valencia.2018. [Consultado 23, junio,2020]. Disponible en: <https://www.ivami.com/es/microbiologia-de-alimentos/5444>

⁵ DEIANA, A; GRANADOS, D Y SARDELLA, M. Balance de masa. INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA. San Juan, argentina.2018. p.2

CARGA ORGÁNICA: es la cantidad de materia orgánica o compuestos de carbono en un efluente, cualquiera sea su origen.

HEURÍSTICA: son funciones, técnicas o métodos compuestos por la intuición, el conocimiento ingenieril y los principios físicos para la solución de problemas⁶. Método empírico para la solución de problemas asociados al diseño.

HIPÓTESIS: representa una suposición hecha por el investigador que se considera cierto de entrada, a lo que se le otorga un cierto grado de posibilidad. Su validez depende del sometimiento a varias pruebas partiendo de teorías elaboradas.

LODO GRANULAR: los lodos granulares son densas capas de microorganismos que presentan un metabolismo sintrófico, en el que ninguna de las especies presentes puede degradar los residuos orgánicos complejos en forma individual. El gran contenido de biomasa presente en estos gránulos, sus características físicas y microbiológicas les permite tolerar elevadas cargas orgánicas durante el tratamiento de aguas residuales.

NIVEL: número de valores que puede asumir un factor durante un experimento.

POROSIDAD: la porosidad describe la porción de espacios, huecos o vacíos en determinado material.

VARIABLE DEPENDIENTE: la variable dependiente de una función, es la representación de un determinado fenómeno que no se encuentra especificado. Es la variable respuesta que obtiene un investigador en un experimento.

VARIABLE INDEPENDIENTE: una variable independiente de una función, es la propiedad que supone la causa de determinado fenómeno estudiado. Esta variable es la que manipula el investigador en un experimento con la finalidad de realizar un estudio sobre la incidencia de la expresión de la variable.

⁶ KAZES GÓMEZ, SAMUEL; DE LA CRUZ MORALES, JAVIER FERNANDO. Aplicación de reglas heurísticas en la síntesis de procesos. [En línea]. Colombia. 2009. [Consultado 06, agosto, 2020]. Disponible en: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/10255/13481>.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó una investigación sobre la purificación parcial del biogás para la remoción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) mediante el uso lana de acero. Para tal fin, se obtuvo biogás con una concentración de 11006.64 ppm y 10492.375 ppm de H_2S a partir de dos biodigestores batch nombrados en el texto como R-B1 y R-N1. Para la remoción de H_2S del biogás producido, se recomendó la implementación de una columna de adsorción de lecho fijo, que tuviese como sustancia adsorbente a la de lana de acero debido su facilidad de acceso.

A razón de esto, se propuso una herramienta desarrollada en Excel que permite el diseño columnas de lecho fijo, la cual tiene como únicas entradas el flujo de biogás (Q) y la masa de adsorbente (lana de acero), variables que son obtenidas al aplicar una metodología que se explica detalladamente y se basa en un diseño de matriz Doehlert de dos variables que minimizan la concentración de H_2S en el biogás a la salida de la columna.

Finalmente, la herramienta desarrollada en Excel se presentó como una alternativa rápida para el diseño de una columna de remoción de H_2S que implementa modelos matemáticos, y fundamentos teóricos para el cálculo de curvas de ruptura y predice de esta manera el comportamiento de la columna.

Palabras clave: Adsorción, lana de acero, sulfuro de hidrógeno(H_2S), biogás.

ABSTRACT

The following project is a research about the removal of hydrogen sulfide (H_2S) for a partial purification of biogas using steel wool. For this purpose, was obtained biogas with a concentration of 11006.64 ppm y 10492.375 ppm of H_2S from two batch biodigesters called in the text as R-B1 and R-N1. For the removal of H_2S from the biogas produced, the implementation of a fixed bed adsorption column that has steel wool as an adsorbing substance was recommended due to its ease of access.

For this reason, a tool developed in Excel is proposed that allows the design of fixed-bed columns, which have as their only inputs the flow of biogas (Q) and the mass of adsorbent (steel wool), variables that are obtained by apply a methodology that is explained in detail and is based on a two-variable Doehlert matrix design that minimizes the concentration of H_2S in the biogas at the outlet of the column.

Finally, the tool developed in Excel was presented as a quick alternative for the design of an H_2S removal column which implements mathematical models, based on the mass balance and equilibrium relations for the calculation of rupture curves.

Key words: Adsorption, Steel wool, Hydrogen sulfide(H_2S), Biogas.

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores desafíos que enfrenta la humanidad, es la obtención de fuentes de energía renovables alternativas al uso de combustibles fósiles. El biogás es un producto de la digestión anaerobia que ha surgido como una forma de abastecimiento de energía y tratamiento de problemas asociados a desechos orgánicos. Sin embargo, el biogás necesita de una purificación y remoción previa de contaminantes como lo es el sulfuro de hidrógeno.

Este tipo de impurezas, se producen durante el proceso de digestión anaerobia junto con el dióxido de carbono (CO₂) y el metano (CH₄), gas de alto poder calorífico y principal fuente de energía en el biogás. El H₂S es un gas incoloro que tiene regulaciones establecidas debido a su toxicidad. A concentraciones mayores a 20 ppm causa mal olor, riesgos para la salud humana, su emisión continua a la atmósfera contribuye a la degradación de la calidad del aire y tiene un efecto perjudicial en el medio ambiente local como la lluvia ácida.⁷ Por otra parte, este compuesto debe removerse para prevenir daños mecánicos y eléctricos significativos en los equipos de control, generación de energía y recuperación de calor⁸, debido a su potencial corrosivo en los tanques de almacenamiento, compresores, tuberías y motores⁹.

Las zonas rurales en Colombia, tienen un gran potencial para la producción y uso de biogás como fuente de energía, varios campesinos y agricultores se han inscrito en proyectos para capacitarse y poder hacer un correcto aprovechamiento de sus residuos¹⁰. Una de las razones por las que hay desinterés por parte de estas personas hacia los proyectos, es la necesidad de realizar mantenimientos costosos a sus biodigestores a causa de los procesos de corrosión ocasionados por el sulfuro de hidrógeno. Adicionalmente, estos productores también presentan dificultades cuando desean purificar el biogás en columnas de adsorción que tienen en su interior adsorbentes costosos y de difícil acceso.

En razón de esta problemática, la propuesta del desarrollo de una herramienta que permita el diseño de un sistema de remoción de sulfuro de hidrógeno H₂S con un

⁷ VELASCO, A, SAGASTUME, Morgan y GONZALEZ SÁNCHEZ, A. Evaluation of a hybrid physicochemical/biological technology to remove toxic H₂S from air with elemental sulfur recovery. *Chemosphere*, 222, (2019). p. 733. ISSN 0045-6535

⁸ NIELSEN, Richard y KOHL, Arthur L. Gas purification. 2 ed. Gulf publishing company, Houston, Texas, 1974. [8] A. Davydov, K.T. Chuang, A.R. Sanger, Mechanism of H₂S oxidation by ferric oxide and hydroxide surfaces. 1998. p. 4745–4752.

⁹ JUNG-JENG, Su y YEN-JUNG, Chen. Monitoring of sulfur dioxide emission resulting from biogas utilization on commercial pig farms in Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment*. no. 187. 2015. p. 1-2. ISSN 15732959.

¹⁰ ACOSTA, Melvin y PASQUALINO, Jorgelina. Potencial de Uso de Biogás en Colombia. *Revista TEKNOS*. 2014. ISSN 1900–7388

adsorbente de lana de acero, que provea una purificación parcial al biogás, está dirigida al diseño de una tecnología que evitaría la corrosión de equipos, permitiría mejorar la calidad biogás producido y propone el uso de un adsorbente de fácil acceso y bajo costo en zonas rurales. Este proyecto surge, con el fin de apoyar los procesos de producción de biogás que realiza el grupo de investigación GRESIA de la Universidad Antonio Nariño en conjunto con la empresa transportadora de gas internacional (TGI) S.A. ESP.

Ahora bien, el presente trabajo consta de tres capítulos, en el primero se realiza una breve descripción de conceptos relacionados a la digestión anaerobia, generalidades sobre el H_2S , técnicas de remoción del mismo, fundamentos del fenómeno de adsorción y se hace mención de términos relacionados a la programación de la herramienta.

En el segundo capítulo, se describe la metodología que se llevó a cabo para lograr la obtención del biogás enriquecido con H_2S , se detalla el procedimiento adecuado para la realización de un diseño experimental asociado a dos variables, explicando a su vez el manejo del software Minitab y se hace alusión a los modelos que permiten describir el comportamiento de la columna de remoción. En el tercer capítulo se hace una discusión de acuerdo a los resultados obtenidos y finalmente se dan las conclusiones y recomendaciones a tener en cuenta, en caso tal de que se quiera reproducir este trabajo de manera experimental.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una herramienta para el diseño de un sistema de remoción de sulfuro de hidrógeno presente en el biogás empleando lana de acero.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Generar una corriente de biogás a nivel laboratorio enriquecida con sulfuro de hidrógeno.
- Plantear una metodología basada en dos variables, que permita definir los parámetros de operación para la remoción de sulfuro de hidrógeno presente en el biogás, empleando lana de acero a nivel laboratorio.
- Elaborar una herramienta para el diseño de la columna de remoción de H_2S , empleando un lecho fijo de lana de acero en función de las variables independientes planteadas para la metodología del diseño de experimentos.

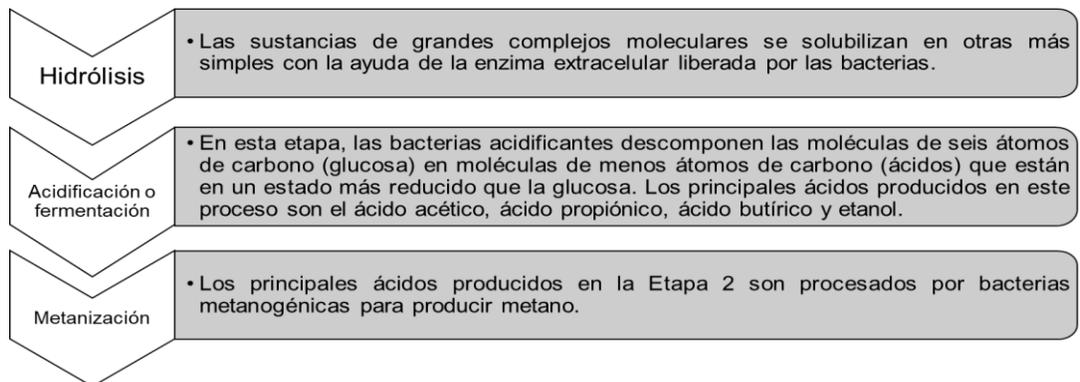
1. MARCO TEÓRICO.

En este primer capítulo, se hace énfasis en los conceptos a tener en cuenta para la remoción de sulfuro de hidrógeno en columnas de adsorción, así como sus efectos nocivos para el ser humano, como al medio ambiente, sus inconvenientes operativos en máquinas y tuberías. También, se explicarán aquellos conceptos que permitan entender el proceso de producción de biogás en digestores anaerobios, se comentará información acerca de procesos de adsorción y modelos matemáticos, que permitan predecir el comportamiento de una columna de lecho fijo.

1.1 DIGESTIÓN ANAEROBIA.

La digestión anaerobia es un proceso biológico complejo y degradativo aplicado a instalaciones de tratamiento de residuos de gran escala, con bajos costos de operación y requisitos de energía¹¹. Este es un proceso en el cual parte de los materiales orgánicos de un sustrato (residuos animales y vegetales) son convertidos en biogás por un consorcio de bacterias que son sensibles o completamente inhibidas por el oxígeno o sus precursores. En resumen, es un proceso fisicoquímico que involucra diferentes factores y etapas de cambio¹² los cuales se explican brevemente en la ilustración 1.

Ilustración 1. Etapas de la digestión anaeróbica.



Fuente: elaboración Propia con base en: MORENO, María. T. V. Manual de biogás. Proyecto CHI/00/G32 “Chile: Remoción de Barreras Para La Electrificación Rural Con Energías Renovables,” 2011. p.73–122.

¹¹ RIBEIRO, F. R, et al. Anaerobic digestion of hemicellulose hydrolysate produced after hydrothermal pretreatment of sugarcane bagasse in UASB reactor. 2017. *Science of the Total Environment*. p. 1108–1113 p. ISSN 18791026.

¹² MORENO, María. T. V. Manual de biogás. Proyecto CHI/00/G32 “Chile: Remoción de Barreras Para La Electrificación Rural Con Energías Renovables,” 2011. p.73–122.

No obstante, hay factores facilitadores e inhibidores que juegan su papel en el proceso¹³, como lo son:

- pH.
- Temperatura.
- Tasa de carga.
- Tiempo de retención.
- Toxicidad (materiales tóxicos).

1.1.1 Biodigestor. El biodigestor es una estructura física, comúnmente conocida como la planta de biogás, aunque dado que varias reacciones químicas y microbiológicas tienen lugar en el biodigestor, también se conoce como biorreactor o reactor anaeróbico. La función principal de esta estructura es proporcionar una condición anaeróbica dentro de ella. Como cámara, debe ser hermética al aire y al agua. Puede estar hecho de varios materiales de construcción y en diferentes formas y tamaños. Algunos de los diseños de uso común se nombran a continuación¹⁴.

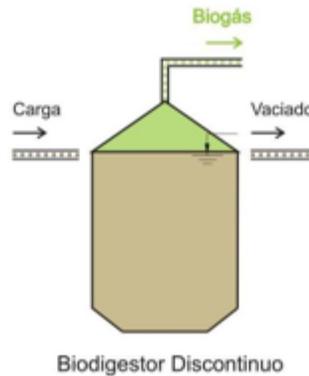
- Digestor de tambor flotante
- Digestor de domo fijo
- Digestor por lotes
- Digestor de flujo tapón
- Digestor de filtro anaeróbico
- Manta de lodo anaeróbico de flujo ascendente

1.1.1.1 Biodigestor discontinuo o por lotes. Este es un tipo de digestor sencillo de operación y diseño, con un mantenimiento económico. En este proceso el material a digerir se introduce al reactor una vez en forma total y se desarrolla la fermentación hasta que cesa la producción de biogás. La ilustración 2 muestra gráficamente lo explicado anteriormente.

¹³ *Ibíd.*, p. 45.

¹⁴ JUNE, P. A system approach to biogas technology. Biogas technology, a training manual for extension. Junio, 1997. p.2.

Ilustración 2. Biodigestor discontinuo.



Fuente: DINAMARCA, Ángela Irene. Trabajo de grado. Tesis. “Tratamiento Biológico Combinado Anaeróbico/Aeróbico de Estiércol Generado en la Cría Intensiva de Cerdo”. Universidad FASTA. 2010. [Consultado el 24 de abril 2020].

1.2 PARÁMETROS DE OPERACIÓN DEL BIODIGESTOR.

En la digestión anaerobia existen ciertos parámetros que influyen de manera directa la producción de biogás, ya que afectan el metabolismo de los microorganismos metanogénicos, la descomposición de los residuos y el rendimiento del proceso. Algunos de estos parámetros son explicados brevemente a continuación:

1.2.1 Nutrientes. El proceso para la producción de biogás se realiza a partir de reacciones bioquímicas que necesitan un sustrato enriquecido con nutrientes que permitan un buen funcionamiento de los microorganismos. Estos se dividen en dos grupos, los macronutrientes, los cuales son indispensables para llevar a cabo la biodigestión y los micronutrientes que permiten que las reacciones de descomposición se realicen de una manera más rápida y eficaz.

Entre los macronutrientes se encuentra por ejemplo la melaza, la cual es utilizada como fuente de carbono, los microorganismos necesitan de este debido a que es usada como fuente de energía y también se encuentra el nitrógeno, el cual es necesario para la formación de nuevas células¹⁵.

Los micronutrientes o nutrientes traza son utilizados en forma de sales minerales para la elaboración del sustrato. Algunos de estos nutrientes son azufre, calcio, cobalto, hierro, magnesio, manganeso, potasio y zinc.

¹⁵ GARCIA CARO L. Estudio del Comportamiento del Tratamiento Anaerobio de Fangos ante Modificaciones del pH. 2013. p. 1–94.

1.2.2 Temperatura. La temperatura de operación del digestor, es considerada uno de los principales parámetros de diseño, debido a la gran influencia de este factor en la velocidad de digestión anaeróbica y el crecimiento de los microorganismos involucrados. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de crecimiento de los microorganismos y se acelera el proceso de digestión, dando lugar a una mayor producción de biogás. La mayoría de digestores trabajan en intervalos entre 35-40°C (Mesófilo) debido a que a temperaturas superiores el balance energético puede ser desfavorable ¹⁶.

1.2.3 pH. El pH del medio es función de la alcalinidad bicarbonatada, de la presión parcial del dióxido de carbono y de la concentración de los ácidos volátiles. Las bacterias acetógenas y metanógenas son sensibles al pH, por lo que habitualmente debe mantenerse en un intervalo óptimo entre 6.5 y 8¹⁷.

El valor del pH determina la producción total de biogás y su composición, ya que por debajo de pH = 6,2, la acidez del medio inhibe la actividad de las bacterias metanogénicas, y para valores de pH comprendidos entre 4.5 y 5.0, la inhibición afecta también a las bacterias fermentativas. Efectos similares se detectan para valores de pH superiores a 8.0-8.5¹⁸.

En adición, el valor del pH juega un papel fundamental en el grado de inhibición, ya que determina el equilibrio entre las formas de sulfuro ionizado y no ionizado como se puede ver en la ilustración 3¹⁹ La forma no ionizada de sulfuro es la molécula responsable del proceso de inhibición²⁰.

¹⁶ MORENO, María. T. V. Op. Cit., p.38

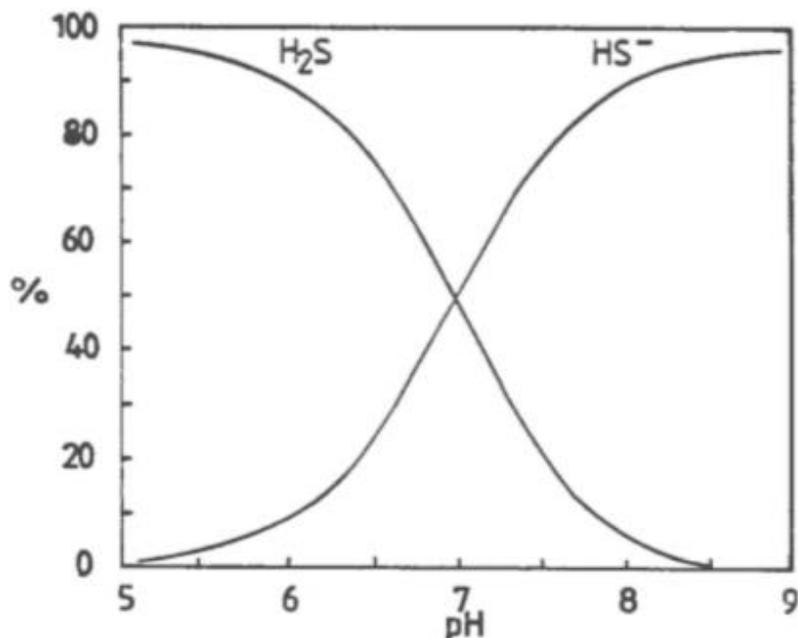
¹⁷ TOLEDO CERVANTES, A. et al. Biogas upgrading using algal-bacterial processes. *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts: From Feedstock Cultivation to End-Products*. 2017. p. 284.

¹⁸ GARCIA-CARO, L. Op. Cit., p.36.

¹⁹ SAWYER, CN; MCCARTY, PL. y PARKIN, CF. Chemistry for Environmental Engineering Science. McGraw- Hill, Higher Education, New York. 2003. p. 603.

²⁰ VISSER, A. et al. Anaerobic degradation of volatile fatty-acids at different sulfate concentrations. *Appl Microbiol Biotechnol*. 1993. p.549-556.

Ilustración 3. Equilibrio entre las formas ionizadas del H₂S y pH.



Fuente: VISSER, A. et al. Anaerobic degradation of volatile fatty acids at different sulfate concentrations. *Appl Microbiol Biotechnol.* 1993. p.549-556.

1.2.4 Inhibidores. Existen diferentes sustancias o factores que pueden inhibir el proceso de digestión anaeróbica y en algunos casos pueden ser letales para los microorganismos que llevan a cabo este proceso vital para la producción de biogás.

Algunas de estas sustancias son, por ejemplo, los cloro fenoles, alifáticos halogenados o los compuestos de lignina los cuales son nocivos para la metanogénesis, aunque también cabe resaltar que factores como el pH, temperatura y una alta o baja concentración de micronutrientes puede conllevar a la inhibición de la producción de biogás²¹.

Un caso particular es la inhibición por contenido de sulfatos, en los biorreactores hay microorganismos conocidos como sulfato-reductores, aquellos que reducen los sulfatos a sulfuros. Según Ye Chen ²², en el 2008 comentó que “La reducción de sulfato es realizada por dos grupos principales de bacterias sulfato reductoras, incluidas las oxidantes incompletas, que reducen compuestos como el lactato en acetato y CO₂, y las oxidantes completas, que convierten completamente el acetato en CO₂ y HCO₃.” Como consecuencia, se genera un tipo de competencia entre los

²¹ CHEN, Ye; CHEN, Jay J y CREAMER, Kurt. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99. Marzo, 2007. p 4047.

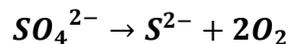
²² Ibid.p.4047

microorganismos por sustratos orgánicos e inorgánicos, lo cual puede afectar la etapa de metanogénesis de la digestión anaeróbica.

1.2.5 Demanda química de oxígeno (DQO). La demanda química de oxígeno, DQO, es un parámetro colectivo e indirecto que expresa la cantidad de materia orgánica, químicamente oxidable, contenida en el sustrato. Por su reproducibilidad y relativa rapidez, es la variable más utilizada en el control y gestión de un reactor anaerobio²³.

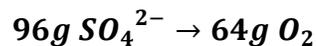
En adición, a partir de éste se puede obtener la relación DQO/SO₄²⁻, la cual es el parámetro más importante en la competencia de las bacterias metanogénicas y sulfato reductoras²⁴. Según la relación estequiométrica, reducir 1 g de SO₄²⁻ equivale a 0.67g de DQO (Ecuación 1 y Ecuación 2). Esto significa que por cada kilogramo de SO₄²⁻ reducido la producción de CH₄ se disminuye en 0.23 m³ (Esto sin tener en cuenta el consumo de los microorganismos, lo cual incrementaría esta relación DQO/SO₄²⁻)²⁵.

Ecuación 1. Relación estequiométrica de la sulfatorreducción.



Fuente: GUERRERO, Lorna, et al. Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. *Environmental Reviews*. 2015, p.84–100. ISSN 11818700

Ecuación 2. Relación másica en el proceso de sulfatorreducción.



Fuente: GUERRERO, Lorna, et al. Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. *Environmental Reviews*. 2015, p.84–100. ISSN 11818700

En forma general, la competencia determinará los productos finales de ambos procesos (metanogénesis o sulfatorreducción) que pueden ser H₂S, metano (CH₄) o ambos dependiendo de la relación DQO/SO₄²⁻. Ahora bien, en el estudio realizado por Choi y Rim²⁶, se observó que a relaciones de DQO/SO₄²⁻ bajas predominan las bacterias sulfatoreductoras (SRB) mientras a relaciones altas predominan las

²³ GARCIA-CARO, L. Op. Cit., p.42.

²⁴ VELASCO, A. et al. Evaluation of feed COD/sulfate ratio as a control criterion for the biological hydrogen sulphide production and lead precipitation. *Chemosphere*. 2008. 407-413 p. ISSN 0045-6535.

²⁵ GUERRERO, Lorna, et al. Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. *Environmental Reviews*. 2015, p.84–100. ISSN 11818700

²⁶ CHOI, E; RIM, JM. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. *Water Sci Technol*. 1991. p. 1249–1254.

bacterias metanogénicas (BM). Por lo tanto, la producción de H₂S se verá favorecida con relaciones de DQO/SO₄²⁻ bajas lo cual será un parámetro importante a tener en cuenta en la operación del biodigestor.

1.3 BIOGÁS

El biogás es una de las fuentes alternativas más implementadas para la generación de energía renovable. Este es el resultado de un proceso degradativo donde gracias a un conjunto de bacterias se logra la descomposición de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Estas bacterias varían según el sustrato y nutrientes alimentados que favorecerán la metanogénesis dentro del reactor²⁷. En esta medida el biogás gas se valora por su uso como fuente de energía y por ser una tecnología adecuada para convertir los desechos orgánicos de la agricultura, ganadería, industrias, municipios y otras actividades humanas en energía.

En adición, el uso de este tipo de energía puede contribuir con la reducción de la contaminación ambiental y otros beneficios socioeconómicos. Debido al contenido energético del biogás además se puede transformar en otras formas de energía, como la energía mecánica (para máquinas en funcionamiento) y la energía térmica (para cocinar e iluminar), según la necesidad y la disponibilidad de la tecnología. Algunos de los usos comunes del biogás son: cocina, iluminación, refrigeración y funcionamiento del motor de combustión interna²⁸.

1.3.1 Composición del biogás. El biogás producido por digestión anaerobia se compone principalmente de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂) además de algunas impurezas (Ver tabla 1), entre las cuales se encuentra el sulfuro de hidrógeno (H₂S) entre 500 ppmv y 10000 ppmv dependiendo del sustrato alimentado y las condiciones operativas del reactor²⁹.

En la Tabla 1 se muestra la composición del biogás generado por vía digestión anaerobia, junto con las desventajas asociadas a algunos de sus componentes.

²⁷ MORENO, María. T. V. Op. Cit., p.9.

²⁸ JUNE, P. Op. Cit., p.6.

²⁹ ABATZOGLOU, Nicolas y BOIVIN, Steve. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2009. p.42-71.

Tabla 1. Composiciones típicas del biogás junto con las desventajas asociadas de cada componente.

Componente	Composición	Desventajas
CH ₄	53%-70%	-
CO ₂	30%-47%	Disminución del calor específico del biometano.
N ₂	0-3%	Disminución del calor específico del biometano.
O ₂	0-1%	Riesgo de explosión.
H ₂	-	Disminución de la concentración de CH ₄ .
CO	-	Disminución de la concentración de CH ₄ .
H ₂ S	0-10000ppmv	Corrosión en tuberías, compresores y motores.
NH ₃	0-100ppmv	Corrosión en tuberías, compresores y motores.
COVS	0-200mg/m ³	Disminución de la concentración de CH ₄ .

Fuente: TOLEDO CERVANTES, A. et al. Biogas upgrading using algal-bacterial processes. *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts: From Feedstock Cultivation to End-Products*. 2017. p 284.

1.4 GENERALIDADES DEL SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S)

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es un gas incoloro, inflamable, extremadamente peligroso con olor característico a "huevo podrido". La producción de este gas ocurre naturalmente en petróleo crudo, gas natural, y aguas termales. Además, el sulfuro de hidrógeno se produce por descomposición bacteriana de materiales orgánicos y desechos humanos y animales a partir de la reducción de sulfatos. (por ejemplo, aguas residuales). Las actividades industriales que pueden producir el gas incluyen petróleo / gas natural, perforación, refinación, tratamiento de aguas residuales, hornos de coque, curtiembres y fábricas de papel³⁰.

El H₂S generado durante la digestión anaerobia por SRB, causa efectos inhibitorios en los microorganismos metanogénicos al ser capaz de penetrar su membrana celular obstruyendo las actividades de la coenzima y evitando el proceso de asimilación de azufre³¹.

1.4.1 Efectos al medioambiente. Las emisiones de H₂S pueden ser responsables de los efectos adversos para la salud de animales y humanos. Además, las altas

³⁰ OSHA. Hydrogen Sulfide (H₂S). [En línea] U.S. Department of Labor: 2005. [Consultado 20, octubre, 2019]. Disponible en: https://www.osha.gov/OshDoc/data_Hurricane_Facts/hydrogen_sulfide_fact.pdf

³¹ CHEN, Ye; CHEN, Jay J y CREAMER, Kurt. Op Cit., p.4047.

concentraciones de sulfuros en el mar pueden influir en la salud, la supervivencia, la productividad y la distribución de los organismos acuáticos, así como efectos adversos sobre la ecología marina. En adición, unos altos niveles de H₂S pueden afectar negativamente la producción de biomasa vegetal³².

1.4.2 Afectaciones a la salud. Los efectos sobre la salud del H₂S pueden variar dependiendo del nivel y la duración de la exposición, así pues, las bajas concentraciones causan irritación en los ojos, la nariz, garganta y sistema respiratorio, mientras que las concentraciones moderadas pueden afectar el sistema nervioso central y causar irritación ocular y respiratoria severa. También, el H₂S es un gas altamente inflamable, por lo que las mezclas de gas / aire pueden ser explosivas, y con su combustión se producen vapores y gases tóxicos, como el dióxido de azufre (SO₂).

1.4.3 Inconvenientes operativos. El H₂S es un compuesto altamente reactivo y corrosivo por lo que este puede causar daños mecánicos y eléctricos significativos en los equipos de control, generación de energía y recuperación de calor³³.

A su vez, el H₂S también presenta inconvenientes operativos al interior del biodigestor debido a que provoca dos tipos de inhibición. La inhibición primaria debida a la competencia por sustratos orgánicos e inorgánicos comunes de SRB, que suprime la producción de metano³⁴ y la inhibición secundaria resultante de la toxicidad misma del compuesto a otros grupos de bacterias, incluidas las sulfato reductoras y las arqueas metanogénicas³⁵.

1.4.4 Regulación en el biogás. El biogás debe cumplir con algunas características que son presentadas en Resolución 240 de 2016 de la Comisión de Regulación de Energía y Gas del Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia para ser utilizado en redes aisladas. Las especificaciones se encuentran en la tabla 2.

³²ROTH, Sheldon H. Toxicological and Environmental Impacts of Hydrogen Sulfide. *Signal Transduction and the Gasotransmitters*, 2004. p. 309.

³³ NIELSEN, Richard y KOHL, Arthur L. Op. Cit., p.73–122.

³⁴ HARADA, H; UEMURA, S y MONOMOI, K. Interactions between sulphate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulphate. 1994. p. 355–367.

³⁵ ANDERSON, G.K.; DONNELLY, T. y MCKEOWN, K.J., 1982. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial waste- water. *Process Biochem.* 17, p. 28–32.

Tabla 2. Especificaciones de calidad mínimas del biogás para redes aisladas.

Especificaciones	Cantidad	Unidad
Poder calorífico inferior	>16	MJ/m ³
Índice de Wobbe	>18	MJ/m ³
CH ₄	>50	mol %
H ₂ S	<20	mg/m ³
Dióxido de carbono	<45	mol %

Fuente: COLOMBIA. Comisión de regulación de energía y gas. Resolución 240. (6 diciembre 2016). Por la cual se adoptan las normas aplicables al servicio público domiciliario de gas combustible con biogás y biometano. BOGOTÁ, D.C. 2016. 240.

1.4.5 Corrosión. Se refiere al desgaste debido a reacciones químicas, principalmente oxidación. Éste ocurre cada vez que un gas o líquido ataca químicamente una superficie expuesta, a menudo un metal, y se acelera por temperaturas cálidas y por ácidos y sales. Normalmente, los productos de corrosión permanecen en la superficie y la protegen. La eliminación de estos depósitos vuelve a exponer la superficie y la corrosión continúa. Algunos materiales resisten la corrosión naturalmente; otros pueden ser tratados para protegerlos³⁶.

1.4.5.1 Efecto corrosivo del H₂S. La corrosión por efecto del H₂S comúnmente existe en la producción y el transporte de sistemas en los campos de petróleo y gas, esta es un tipo de corrosión muy destructiva, que conduce a una alta tasa de corrosión, corrosión localizada y fallas por grietas³⁷. La corrosión por H₂S es compleja debido a la diversidad de productos de corrosión que incluyen mackinawita (FeS), FeS cúbico, troilita (FeS), pirrotita (Fe_{1-x}S) y pirita (FeS₂). La especie de los productos de corrosión está determinada por el entorno de corrosión³⁸.

1.5 METODOS DE REMOCIÓN DE H₂S.

Como se mencionó anteriormente, el H₂S es un componente no deseado del biogás y puede ser controlado y/o removido de la corriente de biogás por diversas técnicas. Algunos de estos métodos son reportados por Muñoz et al³⁹ entre los cuales destacan los siguientes métodos:

³⁶ ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. Corrosion Chemical process. [Sitio WEB]. Inglaterra. Editores de encyclopedia Britannica. [27 de abril de 2020]. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/corrosion>.

³⁷ KANE, R.D. Y CAYARD, M.S. NACE Committee Report 8X294: Review of Published Literature on Wet H₂S Cracking. *NACE Corrosion*. San Antonio, TX, 1999. p 1.

³⁸ SUN, Q. et al. Ion-selectivity of iron sulfides and their effect on H₂S corrosion. *Corrosion Science* vol. 158. 2019. p 1.

³⁹ MUÑOZ, R; MEIER, L; DIAZ, I Y JEISON, D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 2015.p.1-33.

- Biofiltración.
- Tratamiento físico-químico.
- Tratamiento biológico.
- Separación por membrana.
- Precipitación de H₂S in-situ.

A pesar de que las biotecnologías para la desulfuración de biogás se implementan actualmente a gran escala debido a sus eficiencias similares y menores costos operativos en comparación con sus contrapartes físicas / química, los métodos que utilizan hierro para la eliminación de H₂S siguen presentándose como una alternativa viable gracias a su operación y mantenimiento simple además de su alta eficiencia de remoción⁴⁰.

1.5.1 Tratamiento biológico. En estos métodos se utilizan microorganismos y materia orgánica de origen natural para la elaboración de unidades de biofiltración y fotobioreactores bacterianos de algas⁴¹. Estos métodos dependen de la oxidación para obtener compuestos que se eliminan fácilmente.

1.5.2 Tratamiento fisicoquímico Existen varias técnicas fisicoquímicas que pueden usarse para eliminar el H₂S. Estos se basan en reacciones químicas o físicas de los contaminantes y compuestos utilizados para la eliminación. Entre los métodos de tratamiento fisicoquímico se encuentran:

- Adsorción con carbon activado.
- Absorción con agua.
- Absorción con compuestos orgánicos.
- Adsorción con hierro.

1.6 ADSORCIÓN

El proceso de adsorción es un fenómeno superficial que se basa en la interacción de la capa (adsorbente) y el contaminante (adsorbato) lo que permite que uno o más compuestos objetivo se separen selectivamente de una solución⁴². La adsorción se lleva a cabo principalmente en filtros o lechos empacados que consisten en sólidos en forma ordenada o desordenada y su funcionamiento depende de la longitud del filtro, su radio, material y porosidad.

⁴⁰ RYCKEBOSCH, E; DROUILLON, M y VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*. 2011. p. 1636

⁴¹ ABATZOGLOU, Nicolas y BOIVIN, Steve. Op. Cit., p.42-71.

⁴² MAGOMNANG, A. S. M. y VILLANUEVA, E. P. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Dry Desulfurization Systems. *Environmental and Biological Sciences*. 2014. p 65–68.

1.6.1 Tipos de adsorción. El tipo de adsorción que ocurre en el sistema adsorbato-adsorbente depende de la naturaleza de las especies, la reactividad de la superficie, el área de la superficie del adsorbente, la temperatura y la presión de adsorción.⁴³ Existen dos tipos de adsorción los cuales son explicados a continuación.

1.6.1.1 Adsorción física. La adsorción física es un fenómeno que ocurre cuando un gas adsorbible (adsorbato) se pone en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente). En este proceso se ejercen fuerzas intermoleculares además de las fuerzas de dispersión, fuerzas repulsivas de corto alcance e interacciones moleculares específicas (por ejemplo, polarización, campo-dipolo, gradiente de campo cuadrupolo) que generalmente ocurren como resultado de propiedades geométricas y electrónicas particulares del adsorbato y el adsorbente.⁴⁴

1.6.1.2 Adsorción química. La adsorción química, también conocida como quimisorción, se logra mediante el intercambio de electrones entre la superficie del adsorbente y el adsorbato para crear un enlace covalente o iónico. Debido a esto, este tipo de adsorción no puede ser completamente reversible y puede requerir de grandes cantidades de energía para su regeneración. Se forma una monocapa a medida que las moléculas del adsorbato son adsorbidas por la superficie del adsorbente, este proceso ocurre mediante enlaces de valencia⁴⁵.

La energía de quimisorción entre las moléculas del gas y los adsorbentes puede tener cambios significativos dependiendo de la fuerza de unión que existe entre el adsorbente y las especies adsorbidas⁴⁶. Es conocida también como energía de activación de la reacción en términos cinéticos, si la reacción entre las especies tiene una alta energía de activación, el estado de equilibrio ocurrirá de manera lenta, y en caso contrario, mientras más bajo sea el valor de la energía de activación, más rápido se podrá llegar al equilibrio entre las dos fases.

En el caso de que en un sistema se presente tanto la adsorción física como química, se recomienda usar el término sorción⁴⁷.

1.6.2 Relaciones de equilibrio. Es un método común utilizado para representar el equilibrio del proceso, haciendo uso de isothermas de adsorción. Las isothermas de

⁴³ ALVAREZ, N. Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogás. [En línea] Tesis doctoral de ingeniería energética. Universidad de Oviedo. 2016. [Consultado 14, junio, 2020]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10261/137813>

⁴⁴ THOMMES, Matthias, et al. Physisorption of gases, with special reference to evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. vol 87.2015, p1051-1069. ISSN 1365-3075

⁴⁵ SOONCHUL, Kwon, et al. Chapter 10 - CO₂ Sorption. *Coal Gasification and Its Applications*. 2011. p. 293-339. ISBN 9780815520498

⁴⁶ *Ibid.* p. 293-339

⁴⁷ ALVAREZ, N. Op. Cit., p.42-71.

adsorción son curvas elaboradas partir de correlaciones entre la concentración del adsorbato en la fase fluida y la concentración del adsorbato en la fase solida a una temperatura determinada⁴⁸.

1.6.2.1 Isotherma de Langmuir. La isoterma de Langmuir es un modelo teórico determinado por Irving Langmuir en 1916, el cual asume que el proceso de adsorción ocurre en una monocapa sobre la superficie del adsorbente donde los gránulos o sitios de adsorción son homogéneos y que el calor de adsorción no varía con la cobertura. Es decir, que el modelo asume que la adsorción se da cuando una molécula de adsorbato libre colisiona con un sitio de adsorción desocupado y que cada molécula adsorbida tiene el mismo porcentaje de desorción⁴⁹. Este modelo es expresado en la Ecuación 3.

Ecuación 3 Isotherma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Fuente: HOWE, Kerry j. et al. Adsorption and ion exchange. En: Principles of water treatment. New Jersey. John Wiley & Sons, Inc. 2012. p.377.

Donde q_e es la cantidad de soluto por unidad de masa de adsorbente, q_m es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente, C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio y b es la constante de Langmuir.

1.6.2.2 Isotherma de Freundlich. Otro modelo ampliamente utilizado es la isoterma de Freundlich, que en contraste con la isoterma de Langmuir es un modelo empírico desarrollado por Erwin Finlay Freundlich que soporta superficies heterogéneas y crecimiento en multicapa⁵⁰. La isoterma de Freundlich se expresa en la Ecuación 4.

Ecuación 4. Isotherma de Freundlich.

$$q_e = K C_e^{1/n}$$

Fuente: HOWE, Kerry j. et al. Adsorption and ion exchange. En: Principles of water treatment. New Jersey. John Wiley & Sons, Inc. 2012. p.425.

⁴⁸ MCCABE, W.; SMITH, J. Y HARRIOT, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Sexta edición. Editorial Mc Graw Hill.2002. p. 877-913.

⁴⁹ LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916. p .2221-2295.

⁵⁰ VASCO, O; RAMÍREZ, M. y GÓMEZ, J. Mathematical Models Applied to Biogas contaminants Breakthrough Curves Aplicação de modelos matemáticos em Curvas de ruptura de poluentes Biogás. *Revista UIS ingenierías*. 2016.p. 81–94.

Donde K y n son parámetros que se determinan al graficar la forma linealizada de esta ecuación.

1.6.3 Columna de lecho fijo. Es una unidad comúnmente utilizada en procesos industriales que requieran separaciones por adsorción. Está compuesta por estructuras cilíndricas, las cuales se encuentran rellenas de un material conocido como adsorbente. Las propiedades de este adsorbente deben ser consideradas, una de estas muy importante por ejemplo es la porosidad del medio, la cual permitirá que las partículas del gas que se deseen retirar se puedan contener en los poros del material⁵¹.

La afinidad entre el adsorbente y la sustancia contaminante también es otro aspecto importante a tener en cuenta, es más favorable que esta sustancia sea afín al medio que la sustancia que se desea purificar, pues esto también dependerá del proceso de separación. Las dimensiones de diámetro y altura definidas según la escala del proceso que se realice y del adsorbente a utilizar.

1.6.4 Curvas de ruptura. El comportamiento de un proceso de adsorción en una columna de lecho fijo se representa gracias a las curvas de ruptura, las cuales son herramientas que permiten al investigador predecir el rendimiento de la columna y el tiempo de vida útil de las mismas. Al ser graficadas, estas se pueden dividir en 3 etapas dependientes del tiempo, posición y la concentración del contaminante que se desea retirar del gas.

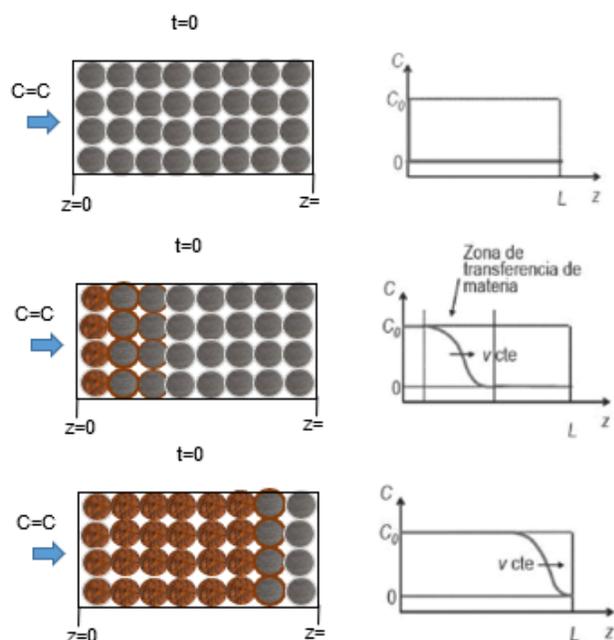
La primera etapa sucede cuando el tiempo (t) es igual a 0. En este caso, la concentración inicial del contaminante se mantiene constante, la posición z es igual a cero y el lecho se encuentra totalmente fresco.

Después de ingresar el gas al sistema, se puede hablar de un tiempo (t) igual a (t_i). En este caso, empieza a haber transferencia de materia entre la fase fluida y el adsorbente de manera difusiva y la posición empieza a aumentar sucesivamente. A medida que avanza el gas, el lecho a la entrada es aquel que tiende a una saturación más rápida, mientras que el que se encuentra a la salida de la columna, es el que tardará más tiempo en saturarse.

Por último, la etapa final, es aquella cuando lecho se encuentra en la posición $z=L$ y hay saturación de material adsorbente, es allí cuando se puede hablar de tiempo de ruptura, el cual marca la etapa final de la adsorción. En la Ilustración 4 se puede evidenciar el proceso de adsorción en una columna.

⁵¹ COULDSON. J. M y RICHARDSON J.F. Ingeniería Química Tomo III.2 ed. Editorial Reverté. Oxford, Inglaterra. 1984.

Ilustración 4. Curva de ruptura en una columna de lecho fijo



Fuente: elaboración propia con base en: ALVAREZ, N. Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogás. [En línea] Tesis doctoral de ingeniería energética. Universidad de Oviedo. 2016. [Consultado 14, junio, 2020]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10261/137813>

1.6.5 Efecto de la temperatura. La temperatura es un parámetro importante a tener en cuenta en procesos de adsorción, debido a que controla la competencia entre el equilibrio termodinámico y la adsorción.⁵² En el caso particular de H₂S, al llevarse a cabo una reacción exotérmica (ver Ecuación 9) las eficiencias se verán favorecidas con bajas temperaturas. Sin embargo, en los estudios realizados por RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R.⁵³ la temperatura no afectó significativamente las eficiencias de remoción. En razón de esto y para evitar el uso de servicios de enfriamiento que incrementarían costos, se trabajó una temperatura ambiente.

⁵² MORENO, Betzabet y CAMPANELLA, Erique. Simulación del proceso de adsorción química con soluciones de aminas para la purificación biogás. 2013. p 27.

⁵³ RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R. Utilization of steel wool as removal media of hydrogen sulfide in biogas. *OP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2015. p. 1-4. "

1.7 LANA DE ACERO

La lana de acero también conocida como esponjilla de acero, consiste en un conjunto de filamentos finos de acero. Esta es comúnmente utilizada como material abrasivo para pulir madera o superficies de metal⁵⁴. Y debido a su composición química y propiedades descritas en la Tabla 3, puede ser utilizada como adsorbente efectivo y económico para la remoción de H₂S.

Se selecciona este tipo de adsorbente, debido a que es un producto de fácil acceso en zonas rurales y también porque es una técnica ampliamente utilizada en los campos, de la cual hay escasa información ingenieril en la literatura.

Se han realizado pruebas que indican que la lana de acero tiene un potencial como adsorbente efectivo y económico para la remoción de H₂S⁵⁵.

Tabla 3. Composición química y propiedades de la lana de acero

Descripción	Unidad	Valor
Composición química		
hierro	%	99
Carbono	%	0.08-0.13
Manganeso	%	0.81-0.96
Silicio	%	0.04
Fosforo	%	0.05-0.08
Azufre	%	0.03
Diámetro de la fibra	µm	59.49-78.47
Resistencia a la tracción	Kg/mm ²	90-130
Densidad aparente	g/cm ³	0.83-1.15
Gravedad específica	-	7.5-7.95
Tamaño de partícula	mm	10
Porosidad	%	99.5

Fuente: VIJAY, R et al. Optimization of tribological properties of Nonasbestos brake pad material by using steel wool. *Advances in Tribology*. 2013.p 2.

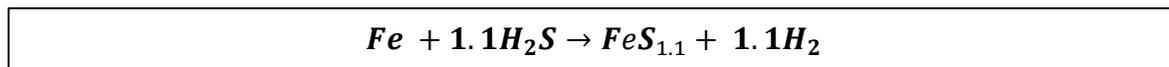
1.7.1 Reacción del H₂S con hierro. En los procesos de adsorción puede producirse un fenómeno llamado quimisorción, donde la especie adsorbente reacciona

⁵⁴ LÓPEZ, A., et al. Characterization of a new cartridge type electrocoagulation reactor (CTECR) using a three-dimensional steel wool anode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. p 93–98.

⁵⁵ KULKARNI, M y GHANEGAONKAR, P. Hydrogen sulfide removal from biogas using chemical absorption technique in packed column reactors. *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2019.p 156.

químicamente con el adsorbato. Teniendo en cuenta la composición de la lana de acero (compuesta principalmente por hierro), se realizó una búsqueda de información relacionada a las reacciones que pueden ocurrir entre este material adsorbente y el H₂S como adsorbato. En la literatura se comenta que los compuestos de hierro férrico (Fe (III)) y ferroso (Fe (II)) se han usado intensamente para eliminar H₂S de soluciones acuosas o corrientes gaseosas⁵⁶. El autor Tamhankar et al⁵⁷ en el año 1981, estudió como parte de su trabajo, la reacción global de sulfidación, desde la forma metálica del hierro. En la Ecuación 5 se representa la reacción descrita por el autor.

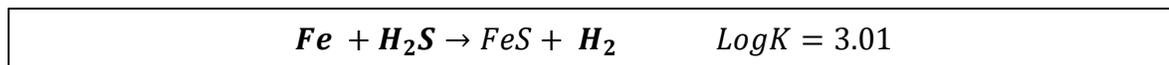
Ecuación 5. Reacción del hierro metálico con sulfuro de hidrógeno.



Fuente: TAMHANKAR, S. S, TSENG, S. C y WEN, C. Y. Kinetic studies on the reactions involved in the hot gas desulfurization using a regenerable iron oxide sorbent-II. *Chemical Engineering Science*. 1981. p. 1287-1294. ISSN 0009-2509.

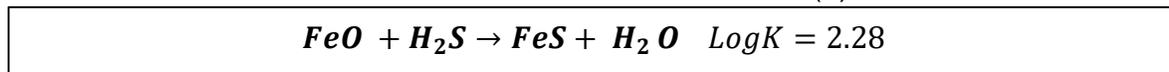
En los estudios realizados en el año 1991 por Fuda et al.⁵⁸, se puede evidenciar que el comportamiento termodinámico de las reacciones de sulfidación del hierro metálico y del óxido de hierro (II) están desplazadas hacia la formación del sulfuro. Estas reacciones se presentan en la Ecuación 6 y Ecuación 7 junto con sus respectivas constantes de equilibrio.

Ecuación 6. Reacción de sulfidación del hierro metálico.



Fuente: FUDA, K. et al. Chemical Changes Occurring During Sulphidation and Regeneration of Iron-Containing Sorbents. *Fuel*. January 1991, Vol 70.

Ecuación 7. Reacción de sulfidación del óxido de hierro (II).



Fuente: FUDA, K. et al. Chemical Changes Occurring During Sulphidation and Regeneration of Iron-Containing Sorbents. *Fuel*. January 1991, Vol 70.

⁵⁶ VELASCO, A, SAGASTUME, Morgan y GONZALEZ SÁNCHEZ, A. Op. Cit., p.73–122.

⁵⁷ TAMHANKAR, S. S, TSENG, S. C y WEN, C. Y. Kinetic studies on the reactions involved in the hot gas desulfurization using a regenerable iron oxide sorbent-II. *Chemical Engineering Science*. 1981. p. 1287-1294. ISSN 0009-2509.

⁵⁸ FUDA, K. et al. Chemical Changes Occurring During Sulphidation and Regeneration of Iron-Containing Sorbents. *Fuel*. January 1991, Vol 70.

Sin embargo, el autor Tamhankar et al⁵⁹ a partir de un estudio cinético al comparar la rapidez con la que se produce la reacción entre el hierro y el H₂S, encontró que esta reacción es lenta al ser comparada con la reacción que puede ocurrir entre el sulfuro de hidrógeno y óxidos de hierro como la hematita.

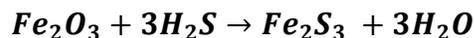
Existen técnicas para la remoción de H₂S donde las especies derivadas del hierro tales como Fe₂O₃, FeCl₂ y Fe (OH)₃ son utilizadas como agentes purificadores para transformar el H₂S en otras sustancias para su fácil remoción. La interacción iónica entre especies como el hierro (III), óxido de hierro (III), el hidróxido de hierro y el sulfuro de hidrógeno se muestran en la Ecuación 8, Ecuación 9 y Ecuación 10 respectivamente .

Ecuación 8. Reacción del H₂S con el hierro (III).



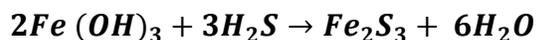
Fuente: Sun, C.; Sun, J.; Wang, Y.; Lin, X.; Li, X.; Cheng, X.; Liu, H. Synergistic effect of O₂, H₂S and SO₂ impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system. *Corros.* 2016. p.193–203

Ecuación 9. Reacción del óxido de hierro (III) con el H₂S.



Fuente: RYCKEBOSCH, E; DROUILLON, M y VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy.* 2011. p. 1636. Consultado el 26 de abril de 2020.

Ecuación 10. Reacción el hidróxido de hierro con el H₂S.



Fuente: RYCKEBOSCH, E; DROUILLON, M y VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy.* 2011. p. 1636. Consultado el 26 de abril de 2020.

Entre las ecuaciones anteriores, las más estudiadas corresponden a óxidos de hierro como la hematita (Ecuación 9). Otro aspecto a tener en cuenta es, que en ambientes con presencia de oxígeno la reacción general del H₂S pueden implicar la producción de azufre elemental y agua como se expresa en la Ecuación 11.

⁵⁹ TAMHANKAR, S. S, TSENG, S. C y WEN, C. Y. Op. Cit., p. 1287-1294.

Ecuación 11. Reacción del H₂S con el oxígeno.



Fuente: Sun, C.; Sun, J.; Wang, Y.; Lin, X.; Li, X.; Cheng, X.; Liu, H. Synergistic effect of O₂, H₂S and SO₂ impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system. *Corros.* 2016. p.193–203

El mecanismo de adsorción depende ampliamente de las características del adsorbente como la porosidad y área superficial, así como las condiciones de operación (concentración de H₂S, concentración de O₂, humedad relativa, temperatura y presencia de otros contaminantes)⁶⁰. Entre mayor sea la concentración de H₂S y el área de superficie, la corrosión del hierro se llevará a cabo de manera más rápida.

Se explican las reacciones del hierro y los óxidos de hierro con el sulfuro de hidrógeno con el fin de proveer a los lectores una diferente visión de cómo puede ser utilizada la lana de acero como adsorbente. Su potencial para la remoción de sulfuro de hidrógeno puede ser evaluada en su composición pura (principalmente compuesta por hierro) o con tratamientos previos para que esta lana de acero se convierta en un adsorbente de óxido de hierro.

1.7.2 Pretratamiento de la lana de acero. Con el propósito promover una rápida reacción entre la lana de acero y el H₂S del biogás, se propone un pretratamiento de la lana de acero con el fin de obtener óxidos de hierro.

La investigadora Huertas⁶¹ en el año 2019, realizó en su tesis de grado un pretratamiento a la lana de acero para producir óxidos, el cual consiste en sumergir la lana de acero limpia en una solución de ácido clorhídrico al 5 % durante 10 minutos, la lana se deja secar al aire, para un paso posterior que consiste en sumergirla por otros 10 minutos en hidróxido de sodio al 5 %. Al terminar este procedimiento, y dejando secar al aire la lana de acero quedara totalmente oxidada.

A pesar de la efectividad descrita por la autora, hay que tener en cuenta que el acceso a este tipo de reactivos es limitado y sobretodo peligroso, en zonas rurales, en caso de que se desee llevar a cabo este procedimiento, se necesitaría de capacitaciones, accesos a reactivos peligrosos y costos adicionales que no aportan beneficios al proyecto.

⁶⁰ SURRA, E. et al. New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H₂S removal from biogas. *Waste Management.* 2019. p.73–122. ISSN 0956-053X

⁶¹ HUERTAS, Joanna Kenit. Evaluación de la remoción del sulfuro de hidrógeno en el biogás mediante el método de la aireación. [en línea]. Tesis de grado. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima Perú.2019 [Consultado 3, agosto, 2020]. p. 44

Otra opción para la oxidación de esta materia prima es la impregnación con vinagre, el cual tiene entre 4 a 5 % de ácido acético en su composición. Al remojar la lana de acero con vinagre, se produce una reacción exotérmica, y se oxida el hierro de la lana de acero. En las zonas rurales el acceso al vinagre es de fácil acceso debido a que es utilizado como producto de cocina o desinfección. Para realizar el pretratamiento se puede remojar la lana de acero por 10 minutos en vinagre, dejar secar y posteriormente volver a remojar en el vinagre por otros 10 minutos. Las personas que realicen este proceso deben ser precavidos al realizar este procedimiento debido a la reacción exotérmica que esta reacción produce. Para conocer más sobre este procedimiento, The Australian School Science Information Support for Teachers and Technicians ⁶², brinda información sobre la oxidación de lana de acero con vinagre.

Este pretratamiento se da a modo de recomendación para oxidar la lana de acero, en caso de realizarlo, se deben tener todas las precauciones necesarias para prevenir inconvenientes con la naturaleza de la reacción.

1.7.3 Eficiencia de la lana de acero como adsorbente. Con el fin de exponer la eficiencia de remoción que puede llegar a tener la lana de acero, en la Tabla 4 se encuentra una comparación de la eficiencia de remoción encontrada por algunos autores que estudiaron la remoción de H₂S con adsorbentes derivados del hierro.

⁶²THE AUSTRALIAN SCHOOL SCIENCE INFORMATION SUPPORT FOR TEACHER AND TECHNICIANS. Rusting of Steel wool with vinegar. [En línea]. Australia .2016 [Consultado 4, agosto,2020]. Disponible en: <https://assist.asta.edu.au/question/3684/rusting-steel-wool-using-vinegar>

Tabla 4. Eficiencia de remoción de adsorbentes de hierro.

Autor	Adsorbente	Eficiencia de remoción de H₂S	Detalles de la técnica de remoción
MAGOMNANG y VILLANUEVA ⁶³ , (2015)	Lana de acero oxidada	Mayor al 95%	Se utilizaron 3 columnas de lecho fijo en serie.
RIYADI, et al ⁶⁴ (2018)	Lana de acero	97%	Columna de PVC de 2 pulgadas de diámetro y 100 cm de diámetro.
TORII, S & MUHAMMAD, R ⁶⁵ (2015)	Hierro cero-valente	95%	Se utilizó un tubo en forma de U.
AWE et al ⁶⁶ (2017)	Óxidos e hidróxidos de hierro	>99%	Se justifica que de esta manera también se pueden retirar Mercaptanos
HUERTAS ⁶⁷ , (2019)	Lana de acero oxidada	70%	Remoción a partir de una columna de PVC con un flujo de entrada entre 1,1 L/min y 1,5 L/min

Fuente: elaboración propia.

Con la información de la tabla, podemos evidenciar que los adsorbentes de hierro, pueden llegar a eficiencias de remoción por encima de un 90%. Sin embargo, es preciso tener en cuenta los factores que puedan afectar la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, para que de esta manera se pueda llegar a eficiencias altas de remoción.

1.7.4 Regeneración del lecho adsorbente de lana de acero. Teniendo en cuenta que la reacción del sulfuro de hidrógeno con especies de hierro se desplaza a la formación de sulfuro de hierro (FeS) como se evidencia en la Ecuación 6 y Ecuación 7, es importante conocer cuál será la disposición del lecho después de su proceso de saturación en la columna de remoción. La regeneración del lecho se puede producir al exponer este a una atmosfera oxigenada⁶⁸, en la Ecuación 12 se puede ver la reacción que sucede al exponer el lecho de sulfuro de hierro al oxígeno.

⁶³ MAGOMNANG, A. S. M. y VILLANUEVA, E. P. Op. Cit., p. 65-68.

⁶⁴ RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R. Op cit. p. 2

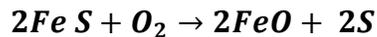
⁶⁵ TORII, S y MUHAMMAD, R. Removal of Hydrogen Sulfide (H₂S) from Biogas Using Zero-Valent Iron. *Journal of Clean Energy Technologies*. 2015. Vol 3. p. 428-432.

⁶⁶ AWE, Olumide Wesley, et al. A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. *Waste and Biomass Valorization*. 2017. p. 267-283. ISSN 1877265X

⁶⁷ HUERTAS, Joanna Kenit. Op. Cit., p. 45-75.

⁶⁸ BURBANO CENDALES, A. M. Utilización del metano generado en un reactor anaerobio como fuente de energía en una industria. [en línea]. Tesis. Universidad de la Salle. Bogotá D.C: 2006

Ecuación 12. Reacción de regeneración del lecho.



Fuente: BURBANO CENDALES, A. M. Utilización del metano generado en un reactor anaerobio como fuente de energía en una industria. [en línea]. Tesis. Universidad de la Salle. Bogotá D.C: 2006 [Consultado 10, mayo, 2020]. Disponible en: https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/174.

Según La autora Huertas ⁶⁹, este proceso de regeneración se puede realizar el número de veces que sea necesario, sin embargo, también menciona que la eficiencia de remoción irá disminuyendo mediante se vaya regenerando el filtro adsorbente.

1.8 DISEÑO DE EXPERIMENTOS (DOE).

El diseño experimental es una técnica estructurada formal utilizada para estudiar cualquier situación que implica una respuesta que varía en función de una o más variaciones independientes y que se usa para examinar sistemáticamente diferentes tipos de problemas complejos donde más de una variable puede afectar una respuesta y dos o más variables pueden interactuar entre sí⁷⁰.

El DOE se utiliza para la recopilación y análisis de datos experimentales y es implementado en todas las ramas de la investigación científica, aunque este se está generalizando cada vez más en ingeniería, manufactura, biología, medicina, economía, sociología, psicología, marketing, agricultura, etc. debido a que cuando se utilizan correctamente, el DOE puede proporcionar las respuestas a preguntas específicas sobre el comportamiento de un sistema, utilizando un número óptimo de observaciones experimentales⁷¹.

Este tipo de diseño experimental se explica con más detalle en el capítulo 2.2.2.1.

1.9 MODELO MATEMÁTICO.

Los modelos matemáticos se pueden definir como una formulación o una expresión que logra describir el comportamiento de un sistema físico o de un proceso en

[Consultado 10, mayo, 2020]. Disponible en: https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/174. p. 86

⁶⁹ HUERTAS, Joanna Kenit

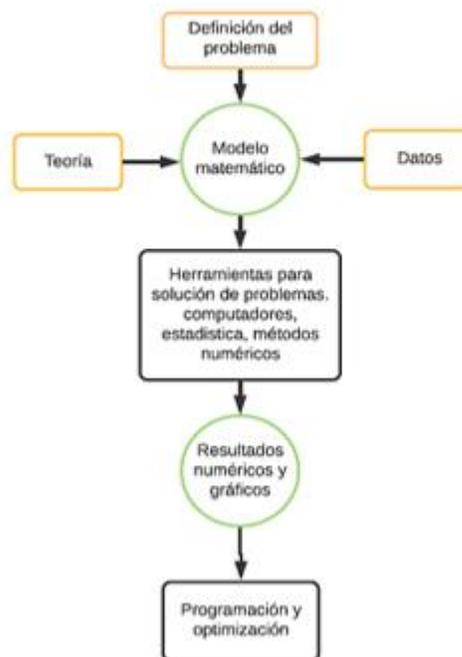
⁷⁰ OLIVERO, R. A; NOCERINO, J. M y DEMING, S. N. Experimental Design and Optimization. *Handbook of Environmental Chemistry*. Mayo 1998. vol 2. p. 1.

⁷¹ MATHEWS, Paul G. Preface. En: Design of Experiments with MINITAB. Milwaukee, Wisconsin: ASQ American society for quality. 2005. p.13.

términos matemáticos⁷². Se pueden representar al decir que una variable de tipo dependiente está descrita en función de variables independientes, parámetros de operación del sistema y funciones de fuerza.

A modo de diagrama, el proceso de definición y solución de un modelo matemático se puede dar de la siguiente manera, representado en la ilustración 5.

Ilustración 5. Proceso de solución de problemas en ingeniería.



Fuente: elaboración propia con base en: CHAPRA, S. Modelos matemáticos En: Métodos numéricos para ingenieros. México: McGraw-Hill. 2006. p. 11-12.

⁷² CHAPRA, S. Modelos matemáticos En: Métodos numéricos para ingenieros. México: McGraw-Hill. 2006. p. 11-12.

1.9.1 Transferencia de materia. El Conocimiento de dinámica de adsorción y modelado son esenciales debido a que proporcionan información valiosa sobre algunos aspectos prácticos, como la capacidad adsorbente y la predicción del tiempo necesario para el funcionamiento eficaz de una columna de lecho fijo. En este caso, teniendo en cuenta que la columna contiene un adsorbente que se satura a medida que pasa el tiempo, es importante considerar que el lecho deberá cambiarse, es decir el lecho tendrá un comportamiento no estacionario dentro de la columna. La operación de la columna por lo tanto será de tipo semicontinuo.

El proceso de adsorción en lechos empacados se puede modelar utilizando ecuaciones de conservación de materia, para describir el fenómeno de transporte de adsorbato a través del elemento diferencial dz (correspondiente a la altura, ver Ilustración 6) del lecho fijo. La Ecuación 13, describe el comportamiento de un sistema de lecho fijo donde suceden procesos de adsorción.

Ecuación 13. Balance de masa del lecho adsorbente.

$$\left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_0 = \bar{v} \frac{\partial C}{\partial Z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \rho \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial X}{\partial t}$$

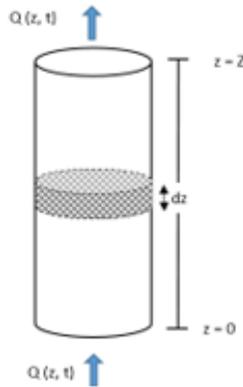
Fuente: HENDRICKS, David W. Desing. En: Water Treatment Unit Processes. United States of America: CRC Press, 2018. p. 473.

Donde el valor de \bar{v} (cm/s). corresponde a la velocidad intersticial del fluido, D es el coeficiente de dispersión para los medios porosos, C (ppm o mg/m^3) es la concentración del adsorbato o soluto en el lecho adsorbente, t (min) es el tiempo, Z (cm) es la distancia desde un punto de referencia y ε la porosidad del material adsorbente⁷³. Para los procesos de adsorción es importante el concepto de acumulación debido a que en la fase sólida se espera la acumulación del soluto de la fase fluida.

Cabe resaltar que la transferencia de masa ocurre respecto a un volumen de control definido en este caso como el espacio comprendido por el lecho. En este volumen de control, la concentración de adsorbato varía a lo largo de la zona adsorbente, por lo tanto, la homogeneidad es sólo válida para una porción infinitesimal de la altura denotada como dz , ver ilustración 6

⁷³ HENDRICKS, David W. Desing. En: Water Treatment Unit Processes. United States of America: CRC Press, 2018. p. 473

Ilustración 6. Volumen de control del sistema.



Fuente: HAMED, Ahmed M. Theoretical and experimental study on the transient adsorption characteristics of a vertical packed porous bed. *Renewable Energy*. 2002. p. 528. ISSN 09601481.

Cabe resaltar que, si se desea tener una mayor exactitud para predecir el comportamiento de las columnas de lecho fijo, se recomienda incluir información cinética relacionada al proceso de adsorción química que puede ocurrir entre las especies (Adsorbente- adsorbato). En este caso debido a que la información sobre la cinética del proceso es escasa, no se tuvo en cuenta el efecto de este tipo de adsorción para el diseño de la herramienta.

A raíz de esto se realizó la búsqueda de diferentes modelos que puedan describir el comportamiento de procesos de transferencia de masa en columnas de lecho fijo. A continuación, se dará explicación de algunos de estos.

1.9.1.1 Modelo de Thomas. El modelo de Thomas es uno de los más aplicados cuando se quiere describir el proceso de adsorción o transferencia de materia en una columna de lecho fijo. Es uno de los más utilizados para encontrar el valor de la capacidad de adsorción del adsorbente y sirve como herramienta para predecir las curvas de avance o de ruptura del sistema asumiendo una la cinética de reacción reversible (adsorción-desorción) de segundo orden y la isoterma de Langmuir⁷⁴. La solución de este modelo también supone que no se produce dispersión axial y que el factor de separación es constante. El modelo se representa mediante la Ecuación 14.

⁷⁴ ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2013. p.169. ISSN 1673565X

Ecuación 14. Modelo de transferencia de materia de Thomas.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_o * X - C_o * V_{eff})\right)}$$

Fuente: AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*. 2004. p. 603. ISSN 13595113

En esa expresión el coeficiente k_{Th} es la constante de velocidad, q_o es la capacidad de adsorción en el modelo de Thomas, X es la masa del adsorbente, V_{eff} es el volumen del efluente y Q el caudal de la corriente de entrada a la columna.

Cabe añadir que la Ecuación 14 de este modelo, se puede linealizar con el fin de hallar las constantes del sistema. Algunas de las consideraciones del modelo se explican en el capítulo 2.3.3.2.

1.9.1.2 Modelo de Bohart-Adams. Es un modelo desarrollado por Bohart y Adams en el año 1920, el cual describe la relación del cociente de la concentración del efluente C (ppm o mg/m^3) y la concentración inicial en la fase fluida C_o (ppm o mg/m^3) con respecto al tiempo. Supone que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad residual del adsorbente y a las especies de sorción. Según este modelo, el balance de transferencia de materia se describe con las Ecuación 15 y Ecuación 16⁷⁵.

Ecuación 15. Expresión de diferenciales de transferencia por Bohart y Adams.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_{AB} q C_b ; \frac{\partial C_b}{\partial Z} = -\frac{k_{AB}}{V_o} q C_b$$

Fuente: ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2013. p.169. ISSN 1673565X.

Donde k_{AB} (mg l^{-1}) es la constante cinética del modelo Bohart-Adam, q (mg/g) capacidad de adsorción residual del adsorbente, V_o (cm/s) es la velocidad superficial, C_b (ppm o mg/m^3) es la concentración del efluente en la fase adsorbente o sólida. En este caso, para la solución de la ecuación diferencial del modelo general de transferencia de materia, se hace necesario realizar consideraciones como, por ejemplo, decir que cuando el tiempo es igual a 0, la relación entre la capacidad de adsorción residual q y la capacidad de adsorción q_m es igual a 1. De igual forma, se

⁷⁵ AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*. 2004. p. 603. ISSN 13595113

puede decir que cuando la altura z es igual a 0, la relación entre la concentración del efluente en la fase fluida es igual a la concentración inicial de la fase fluida y cuando el tiempo tiende a infinito el valor de q es igual a N_o (mg l⁻¹) que es la concentración de saturación⁷⁶.

Finalmente teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se obtiene la ecuación del modelo de transferencia de materia, descrito en la Ecuación 16.

Ecuación 16. Modelo de transferencia de Bohart y Adams.

$$\ln \frac{C}{C_o} = -\frac{k_{AB} N_o Z}{V_o} - k_{AB} C_o t$$

Fuente: ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2013. p.169. ISSN 1673565X

A partir de esta expresión, se pueden describir los parámetros operativos característicos de una columna de adsorción, al realizar un gráfico de $\ln \frac{C}{C_o}$ con respecto al tiempo t (min) con valores de flujo y altura definidos.

1.9.1.3 Modelo de Wolborska. Este modelo es ampliamente utilizado para describir procesos de adsorción, usando ecuaciones de transferencia de masa para mecanismos de difusión. La descripción del proceso de transferencia en una columna de lecho fijo se puede describir en la Ecuación 17.

Ecuación 17. Modelo de transferencia de Wolborska.

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + V_o \frac{\partial C_b}{\partial Z} + \frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_b}{\partial Z^2} \text{ Donde } \frac{\partial q}{\partial t} = -v \frac{\partial q}{\partial Z} = \beta a (C_b - C_s)$$

Fuente: ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2013. p.169. ISSN 1673565X

En la Ecuación 17, C_s (ppm o mg/m³) es la concentración del efluente en la interfaz del sólido adsorbente, v es la tasa de migración, D (cm² min⁻¹) es el coeficiente de difusión axial y βa (min⁻¹) es la constante cinética de la transferencia de masa externa, Finalmente teniendo algunas suposiciones del autor se puede llegar a la expresión de la Ecuación 18⁷⁷.

⁷⁶ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Op. Cit., p. 169

⁷⁷ AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Op. Cit., p. 599-613

Ecuación 18. Modelo de transferencia Wolborska simplificado.

$$\frac{C_o}{C_b} = \frac{\beta a C_o}{N_o} + \frac{\beta a Z}{U_o}$$

Fuente: AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*. 2004. p. 603. ISSN 13595113.

1.9.1.4 Modelo Yoon-Nelson. En este modelo, se supone que la disminución en la probabilidad de que cada adsorbato sea adsorbido, es directamente proporcional a la probabilidad de su adsorción y avance en la fase sólida del lecho adsorbente. Se representa en la Ecuación 19, donde K_{YN} ($l \text{ min}^{-1}$) es la tasa de velocidad de Yoon-Nelson. Al graficar el cociente de $\ln \frac{C}{C_o - C}$ contra el tiempo, se pueden hallar las constantes del modelo propuesto. Es recomendable para esto tener datos experimentales detallados del proceso experimental, que permitan descifrar el comportamiento de la fase fluida y la fase sólida⁷⁸.

Ecuación 19. Modelo de transferencia de Yoon-Nelson.

$$\ln \frac{C}{C_o - C} = K_{YN} t - t_{1/2} K_{YN}$$

Fuente: ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2013. p.169. ISSN 1673565X

1.10 HERRAMIENTAS O SOFTWARE PARA DISEÑO DE COLUMNAS DE REMOCIÓN.

En la actualidad existen softwares de computación que permiten simular el desempeño de procesos químicos haciendo estimaciones para el diseño de columnas de adsorción. Entre los más conocidos y aplicados a la ingeniería se encuentra Aspen Plus y Aspen HYSYS, herramientas que pueden ser utilizadas para abordar diferentes procesos químicos para el modelamiento, optimización y especificaciones de diseño. Otro software ampliamente utilizado es ProMax, un paquete de simulación de procesos potente y versátil para diseñar y optimizar el procesamiento de gases.

El inconveniente de estos softwares es que a pesar de contar con una gran base de datos y modelos aproximados que les permiten predecir el comportamiento de procesos químicos, estos requieren de conocimientos previos y claros para su manejo y aplicación, además de requerir de licencias costosas. Otra opción menos

⁷⁸ ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Op. Cit., p. 171

conocida pero igualmente viable para el diseño de columnas de lecho fijo fue presentada por SERRANO, Ina⁷⁹ en su trabajo de tesis, la herramienta SIMACROM fue desarrollada en el entorno de programación de MATLAB y considera modelos de transferencia de masa desarrollados por métodos numéricos para el cálculo de dimensiones y parámetros de adsorción.

Todas las opciones anteriores pese a ser validas requieren de licencias costosas y cuentan con interfaces de usuario complejas. En razón de esto, se propuso el software Excel, teniendo en cuenta que es un software de fácil acceso y manejo, el cual puede ser implementado en zonas rurales.

1.11 PROGRAMACIÓN COMPUTACIONAL

Los programas computacionales se pueden entender como un conjunto de instrucciones o un medio de procesamiento de datos que se lleva a cabo a través de una computadora para obtener un resultado en específico⁸⁰. En un entorno como el de la ingeniería, estas instrucciones que se dan mediante el uso de un software, deben ser procesadas y obedecen a cálculos numéricos orientados a este campo.

1.11.1 Programación estructurada. La necesidad de estructurar y organizar los para los programadores es un tema de hablar puesto que, un programa que sea ordenado y bien estructurado, será una herramienta clara para los usuarios. Por esta razón la programación estructurada es un conjunto de reglas que desarrolla un programador con el fin de que su programa sea accesible y fácil de entender para sus usuarios.

Por ejemplo, los algoritmos numéricos requieren de tres estructuras de control, tales como la secuencia, la selección y la repetición⁸¹. Para el entendimiento de estos se pueden generar diagramas de flujo, los cuales son una representación gráfica de un procedimiento.

1.11.2 Minitab. Minitab es software de análisis estadístico que permite automatizar los cálculos y la creación de gráficos para análisis estadístico a partir de técnicas basadas en diseño de experimentos.

Este programa posee un potente motor gráfico con una interfaz fácil de usar. La mayoría de los atributos de gráficos son fáciles de configurar y se pueden editar después de crear un gráfico. Permite el análisis y métodos estadísticos que los

⁷⁹ SERRANO, Ina. Diseño y simulación de adsorción de cromo de aguas tratadas de tenerías utilizando adsorbentes desarrollados en países iberoamericanos. Tesis de grado. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.2004. [Consultado 3, agosto,2020]. p.1-106.

⁸⁰ CHAPRA, S. Programación y software. En: Métodos numéricos para ingenieros. México: McGraw-Hill. 2006. p.26-37.

⁸¹ CHAPRA, S. Op. Cit., p.28

usuarios necesitan, como estadísticas básicas descriptivas e inferenciales, confiabilidad, capacidad de proceso, etc⁸².

1.11.3 Excel. El programa Excel es una hoja de cálculo desarrollada por Microsoft Inc. Es un software orientado a operaciones matemáticas, que permite la solución de problemas a través de cálculos y columnas de datos dadas como instrucciones por el usuario. Éste cuenta con varios recursos numéricos para la resolución de ecuaciones, ajustes de curvas y optimización⁸³. Tiene también un lenguaje de macro incluido: Visual Basic para aplicaciones (VBA).

Tiene un sistema de casillas, en el cual el usuario introduce los datos que son importantes para el problema que quiere solucionar y posteriormente a través de comandos o de las ya mencionadas macros, se puede llegar a obtener un resultado. Una ventaja de éste, es que es un software que permite la visualización de los datos de manera accesible y tiene herramientas para la realización de diagramas y graficas que son de mucha ayuda para el usuario que desee analizar el comportamiento de los datos obtenidos mediante el software.

⁸² MATHEWS, Paul G. Op. Cit., p.16.

⁸³ CHAPRA, S. Op. Cit., p.38

2. METODOLOGÍA.

2.1 GENERACIÓN DE BIOGÁS ENRIQUECIDO CON H₂S.

En este capítulo se abordarán temas relacionados a la construcción y condiciones de operación de los biodigestores que fueron realizados para lograr la obtención de biogás enriquecido con H₂S.

2.1.1 Parámetros de operación del biodigestor. Una vez se realizó una revisión bibliográfica se procedió a establecer los parámetros de operación que se utilizaran para generar una corriente de biogás enriquecida con H₂S, estos se ven representados en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de operación de los biodigestores.

Parámetro	Valor	Justificación
Volumen reactor (L)	8-9	El volumen de los biodigestores fue seleccionado teniendo en cuenta las recomendaciones de Pranas Baltrėnas ⁸⁴ quien indica que el volumen del biorreactor está determinado por la duración de la retención de biomasa y la cantidad de biomasa tratada por unidad de tiempo.
T (°C)	30-35	Según Phaik Eong Poh ⁸⁵ en el libro <i>Advances in bioprocess technology</i> , este intervalo de temperatura presenta un óptimo crecimiento y una alta operación por parte de los microorganismos mesofílicos para la producción de biogás.
pH	7-8	Frente a los valores apropiados del pH Ye Chen ⁸⁶ recomienda este intervalo, con el cual se previenen problemas operativos y se dan condiciones favorables para el funcionamiento de los microorganismos.

⁸⁴ BALTRENAS, Pranas Y BALTRENAITE, Edita. *The Selection and Economic Assessment of Small-Scale Bioreactors Producing Biogas*. En: *Small Bioreactors for Management of Biodegradable Waste*. Lituania: Springer International Publishing AG, 2018.p. 72

⁸⁵ PHAIK EONG POH. *Current Advances of Biogas Production via Anaerobic Digestion of Industrial Wastewater*. En: *Advances in bioprocess technology*. Suiza.: Springer International Publishing AG, 2015.p. 153.

⁸⁶ CHEN, Ye; CHEN, Jay J y CREAMER, Kurt. Op Cit., p.4047.

Tabla 5. (Continuación).

Tiempo de retención (h)	24	El tiempo de retención fue seleccionado teniendo en cuenta el volumen del reactor fijado y la carga orgánica que se le administrará a este.
DQO (mg/L)	6000	Según Klump ^(*) el valor óptimo de carga orgánica en un reactor de volumen de 8 a 9L para la generación de biogás en un reactor tipo batch es de 6000mg/L, teniendo en cuenta un diseño experimental que se explica brevemente en el ANEXO A. Gracias a éste también se determinó la cantidad de inóculo siendo la relación: 1mL lodo/30mL Volumen específico.

Fuente: elaboración propia

2.1.2 Selección de nutrientes. El sustrato utilizado para la operación de los biodigestores es de tipo sintético. En la Tabla 6 se encuentran los reactivos, divididos entre macronutrientes y micronutrientes que se manejan para preparar el agua sintética que será suministrada a los biodigestores.

Tabla 6. Composición de sustrato para carga orgánica de 6000 mg/L.

Composición para 4L (Carga orgánica 6000 DQO)		
	Reactivo	Cantidad
Macronutrientes	Melaza	32.64 g
	Cloruro de amonio (NH ₄ Cl)	6 g
	Fosfato trisódico (Na ₃ PO ₄)	17.28 g
	Cloruro de magnesio (MgCl ₂)	3.6 g
	Sulfato de sodio (Na ₂ SO ₄)	24.48 g
Micronutrientes	ZnSO ₄	3 mL
	FeCl ₃ .6H ₂ O	3 mL
	CuSO ₄ .5H ₂ O	3 mL
	CoCl ₂ .6H ₂ O	2.88 mL
	MnSO ₄ .H ₂ O	2.88 mL
	CaCl ₂ .2H ₂ O	3 mL

Fuente: elaboración propia con base en: PÉREZ PEÑA, Sergio. Evaluación de la producción de biogás en un reactor metanogénicos escalonado (RME) usando cenizas de cascarilla de arroz como material adsorbente para diferentes cargas orgánicas (OLR). [en línea]. Tesis. Fundación Universidad América. Bogotá D. C. [Consultado 7, mayo, 2020]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.11839/7796>. p. 52.

^(*) KLUMP, Eva. Universidad Antonio Nariño. Bogotá D.C, Colombia. Diseño experimental, 2019

La tabla 6 es una modificación de la información obtenida de PÉREZ⁸⁷ quien realizó un proyecto junto con el grupo de investigación GRESIA de la Universidad Antonio Nariño, en su proyecto indica los compuestos utilizados para simular un agua de tipo sintética para preparar 10L de una solución de 2000mg DQO/L. La modificación realizada para nuestro proyecto se basó en el cambio de la cantidad de compuestos para lograr obtener una solución de 4 L con una carga orgánica de 6000mg DQO/L.

Cabe resaltar que los micronutrientes en este trabajo fueron de gran relevancia para lograr la obtención de sulfuro de hidrógeno en el biogás, por esta razón y en aras de obtener una mayor conversión de H₂S, se agregó un 20% más de compuestos azufrados al sustrato con respecto a los reportados por PÉREZ⁸⁸. De esta forma, la carga de sulfatos en el alimento preparado fue de 4.14 g/L la cual se justifica teniendo en cuenta el parámetro de DQO/SO₄⁻² en donde se esperaba que la competencia entre los microorganismos metanogénicos y sulfato-reductores permitiera tanto una buena producción de metano como una alta concentración de sulfuro de hidrógeno que enriqueciera al biogás. El porcentaje en exceso se escogió teniendo en cuenta la información de la Tabla 20 y se explica con más detalle en el capítulo 3.1.2.

2.1.2.1 Adición de bicarbonato de sodio. La adición del bicarbonato se realizó con el fin de que éste actuara como mediador del pH, teniendo en cuenta que, según los parámetros de operación seleccionados, éste debe estar en valores entre 7-8. La acción del bicarbonato se vio reflejada en la operación del biodigestor R-B1 el cual se operó en dos etapas, con y sin la adición de éste. La cantidad utilizada de bicarbonato de sodio fue de 24 g para la solución de 4L con carga orgánica de 6000mg DQO/L.

2.1.3 Construcción de biodigestores. Una vez considerados los parámetros de operación para los biodigestores identificados a lo largo de este documento como reactores R-B1 y R-N1, se llevó a cabo su construcción, teniendo en cuenta el volumen seleccionado y los materiales adecuados para que las estructuras de estos cumplieran con las especificaciones de calidad deseadas.

2.1.3.1 Materiales y métodos. La construcción de los biodigestores tipo batch R-B1 y R-N1, se realizó con materiales de fácil acceso y de bajo costo, lo cual permite que la reproductibilidad de su construcción sea accesible a los investigadores.

Se debe mencionar que el polietileno de alta densidad seleccionado como estructura principal de los reactores, fue escogido debido a sus propiedades de

⁸⁷ PÉREZ PEÑA, Sergio. Evaluación de la producción de biogás en un reactor metanogénico escalonado (RME) usando cenizas de cascarilla de arroz como material adsorbente para diferentes cargas orgánicas (OLR). [en línea]. Tesis. Fundación Universidad América. Bogotá D. C: 2020 [Consultado 7, mayo, 2020]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.11839/7796>.

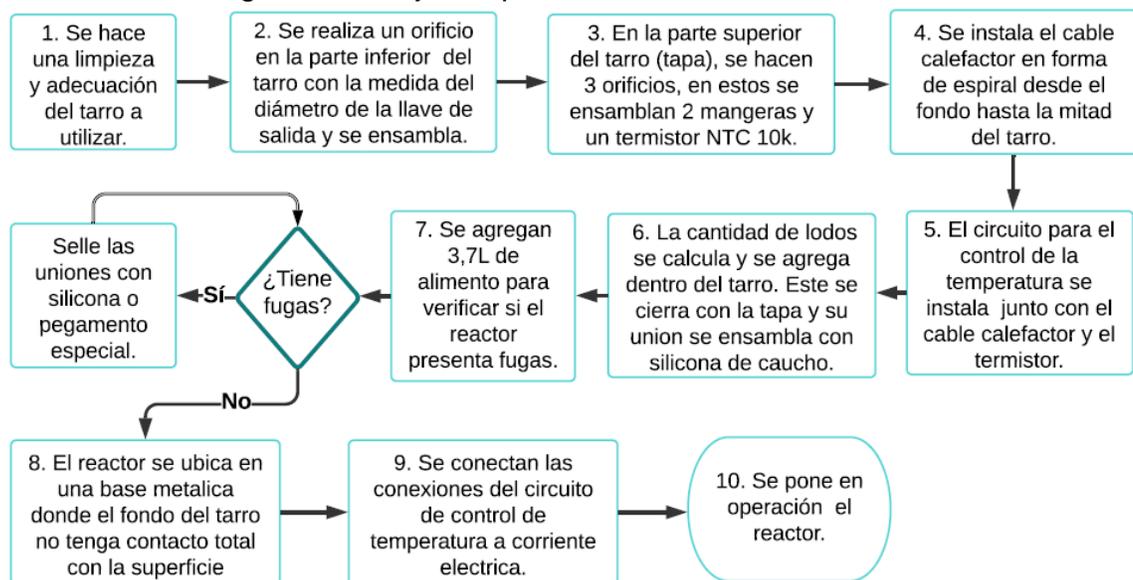
⁸⁸ PÉREZ PEÑA, Sergio. Op. Cit., p. 52.

resistencia y dureza que facilitan la operatividad y control de los biodigestores. A continuación, se presentan los materiales que se utilizaron para la elaboración de los biodigestores junto con un diagrama de flujo presentado en la Ilustración 7.

- Tarro cilíndrico con tapa de rosca de 8 o 9 L
- Silicona (Blanca)
- Cable de resistencia (15 W m⁻¹ – 120 V)
- Termistor NTC 10 K y Circuito
- Cargadores de 12 V
- Llaves de paso
- Mangueras diámetro ()
- Válvulas de chequeo
- Cinta aislante.

En el ANEXO B se encuentran las ilustraciones, planos y dimensiones de los biodigestores R-B1 y R-N1 respectivamente, teniendo en cuenta que estos dos presentan diferencias en cuanto a su volumen.

Ilustración 7. Diagrama de flujo del proceso de construcción.



Fuente: elaboración propia.

En la Ilustración 8 se representa la construcción del biodigestor R-N1, utilizado para la obtención de biogás enriquecido con sulfuro de hidrógeno H₂S.

Ilustración 8. Proceso de construcción de biodigestores Batch.

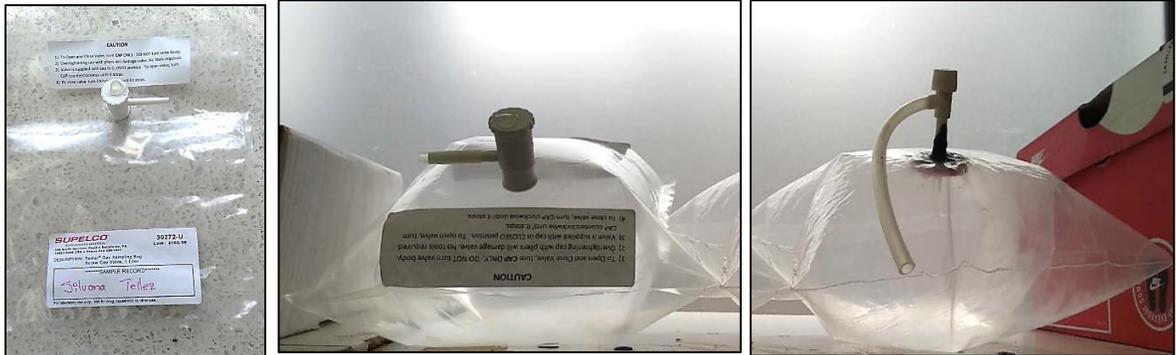


Fuente. elaboración propia.

2.1.4 Operación de biodigestores. La operación del biodigestor R-B1 empezó el día 11 de noviembre del 2019 y el biodigestor R- N1 inicio su operación el día 13 de febrero del 2020, ambos son alimentados diariamente con un volumen de 3.7 L de agua sintética: el sustrato preparado a partir de los reactivos de la Tabla 6. A partir de su puesta en marcha se ha hecho un control de factores como la temperatura, pH, DQO y tiempo de retención.

2.1.4.1 Almacenamiento del biogás. Al tener biodigestores tipo batch, es necesario almacenar el biogás producido después del tiempo de retención de 24 h. El almacenamiento se realizó en bolsas tipo Tedlar, representada en la Ilustración 9 (a), las cuales retenían el biogás con su tecnología de sellado hermético, éstas tienen una válvula que permitía la entrada y salida del mismo como se evidencia en la Ilustración 9 (b).

Ilustración 9. Bolsas de almacenamiento de biogás.



(a) Bolsa tipo Tedlar sin almacenar biogás.

(b) Bolsa tipo Tedlar con biogás almacenado.

(c) Prototipo generado en la Universidad Antonio Nariño.

Fuente: elaboración propia.

Como se comentó anteriormente, se han realizado algunos prototipos de bolsas de almacenamiento, como se representa en la Ilustración 9 (c), teniendo en cuenta el alto costo que representaban las bolsas tipo Tedlar, una recomendación para realizar este tipo de bolsas fue dada por Valerio⁸⁹ quien realizó una bolsa para recolectar muestras de 30 Litros de biogás con polietileno calibre 8, a la cual le adaptó una llave de paso de PVC de 12mm y la selló con calor. Cabe resaltar que el volumen de las bolsas que se desean construir para apoyar el proyecto es de 1 a 2 litros, a diferencia de la referencia, por esta razón se buscaron diferentes válvulas que cumplieran con la función de la llave de paso utilizada por Valerio.

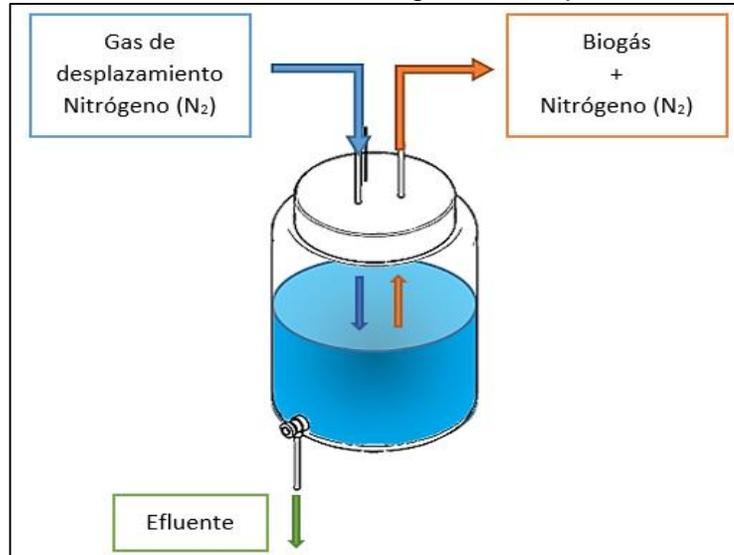
2.1.4.1.1 Gas de desplazamiento. Para poder retirar el biogás que se encontraba dentro del biodigestor, fue necesario agregar un gas de desplazamiento. Pasado un tiempo de retención de 24 horas, se procedió a retirar el efluente del biodigestor y a almacenar el biogás enriquecido con H_2S . Para esto fue necesario acoplar la manguera de almacenamiento a una bolsa especial que retenía el biogás y posteriormente abrir la llave que permitía la salida del efluente.

Al realizar este procedimiento la presión del sistema se equilibraba, en consecuencia, no salía ni entraba biogás del sistema. El gas de desplazamiento actuaba al generar un aumento en la presión del biodigestor que obligaba al efluente a salir como se presenta en la ilustración 10. Finalmente, al retirar todo el efluente se dejaba de suministrar nitrógeno e inmediatamente se adicionaba el sustrato

⁸⁹ VALERIO GARCIA, María A. Diseño y evaluación de un sistema para la purificación del metano producido mediante biodigestión en el ITCR Cartago. [en línea] Trabajo de grado. Instituto tecnológico de Costa Rica. Cartago: 2010. [Consultado 7, mayo, 2020]. Disponible en: <https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/6312/dise%C3%B1o-evaluaci%C3%B3n-sistema-purificaci%C3%B3n.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

fresco al inóculo mediante otra manguera, en este momento era cuando se almacenaba el biogás en la bolsa especial de almacenamiento Tedlar.

Ilustración 10. Función del gas de desplazamiento.



Fuente: elaboración propia.

Se seleccionó el nitrógeno (N_2) como gas de desplazamiento debido a que es un gas inerte accesible y de bajo costo. El aire no debe entrar al biodigestor por dos razones importantes, en primer lugar, su presencia hace que el rendimiento de los microorganismos descienda, ya que los procesos biológicos que éstos realizan son de tipo anaerobio, es decir, sin presencia de oxígeno y debido a esto la producción de biogás disminuye.

Por otra parte, la producción de biogás en entornos micro aeróbicos afecta la producción de H_2S , ya que el aire contiene 21% de oxígeno, el cual oxida el H_2S convirtiéndolo en agua y azufre elemental⁹⁰.

2.1.5 Cuantificación de H_2S presente en el biogás. Para identificar la concentración de H_2S en el biogás obtenido, fue necesario el uso de equipos que lograran detectar y cuantificar la cantidad de gas con el fin de obtener la concentración de entrada al sistema de remoción, a continuación, se presenta el equipo con el que se llevó a cabo esta actividad.

2.1.5.1 Detector y monitor de gas H_2S con clip marca BW Technologies, S. El equipo seleccionado para la cuantificación de sulfuro de hidrógeno representado en la Ilustración 11, fue el detector y monitor de la serie BW Clip de detectores tipo mono gas, el cual identifica únicamente un tipo de gas, en este caso H_2S . El

⁹⁰ MENG MENG WU, YIMA ZHANG, YUANYUAN YE y CHUNMIAN LIN. in situ Removal of Hydrogen Sulfide During Biogas Fermentation at Microaerobic Condition. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2016. p 818-823.

instrumento fue inspeccionado, probado y calibrado en fábrica, es un dispositivo que presenta una vida útil de 2 años desde su activación, es compacto, ligero y de fácil manejo.

Ilustración 11. Detector de gas H₂S con clip marca BW Technologies.



Fuente: elaboración propia.

Este equipo presenta un rango específico de lectura para las concentraciones de sulfuro de hidrógeno como se presenta en la Tabla 7. Su límite de lectura de H₂S es de 0 a 100 ppm, si se le suministra una concentración más alta a las 100 ppm, el equipo arrojará información de alerta, pero esto debe evitarse ya que se puede llegar a saturar el sensor. Por esta razón, se realizó una dilución al biogás generado por los biodigestores R-B1 y R-N1, con el fin de que el gas se ajustara al intervalo recomendado según las especificaciones del equipo.

Tabla 7. Rango de medición de H₂S del detector BW Clip.

Especificaciones del sensor	Rango de medición	Alarma de nivel bajo	Alarma de nivel alto
H ₂ S	0-100 ppm	10 ppm	15 ppm

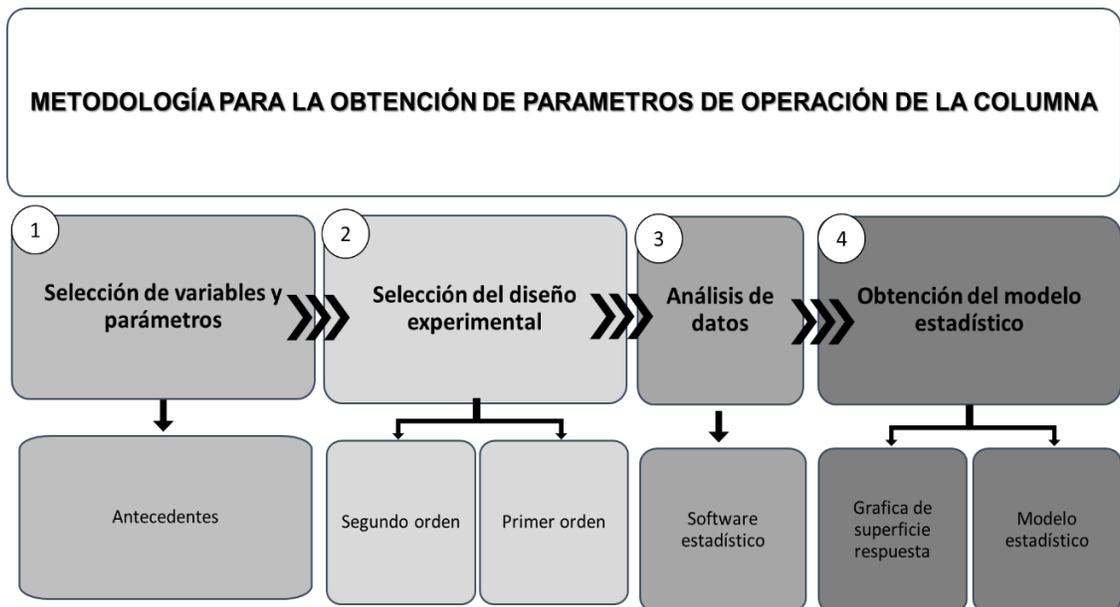
Fuente: HONEYWELLANALYTICS. Detectores Mono gas. [en línea].2020. [Consultado el 11, mayo, 2020]. Disponible En: <https://www.honeywellanalytics.com/~-/media/honeywell-analytics/products/bw-clip-rt/documents/bw-clip-operators-manual.pdf?la=es-mx>

2.2 METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE LA COLUMNA DE REMOCIÓN.

Al momento de diseñar un sistema de remoción se hace necesaria la selección de los parámetros a los cuales se desea operar, para tal efecto se propuso una metodología dividida en 4 fases resumida en la Ilustración 12. A continuación, se explicarán cada una de estas etapas para llevar a cabo el planteamiento de la metodología para la obtención de parámetros de operación de la columna de remoción.

Cabe resaltar que en este proyecto no se alcanzó a realizar la metodología planteada con datos experimentales y por esta razón, es importante informar los datos experimentales que se analizaron en esta metodología fueron tomados de artículos de otros autores quienes aplicaron sus datos a diseños experimentales como el propuesto a continuación en el capítulo 2.2. Esto se realizó con el fin de presentar a los lectores una explicación detallada de cómo pueden utilizar el software Minitab, para análisis de datos, en caso de tener información experimental.

Ilustración 12. Diagrama de metodología propuesta



Fuente: elaboración propia

2.2.1 Selección de variables y parámetros del diseño de experimentos. Es común que un sistema se vea afectado por más de una variable de operación, de acuerdo a esto, el experimentador debe hacer un correcto análisis para su elección. Este análisis puede llevarse a cabo con base en los antecedentes consultados o bien, se puede optar por un diseño factorial para analizar la incidencia de cada uno de los factores en la variable respuesta. Si bien la elaboración de un diseño factorial

es una alternativa válida, puede resultar en altos costos debido al gran número de experimentos que se deben realizar, además del tiempo que lleva su ejecución. En razón de esto, la búsqueda bibliográfica resulta ser más eficiente para la selección de las variables siempre y cuando sea bien fundamentada.

En este orden de ideas, algunos de los parámetros de operación a tener en cuenta en el diseño de una columna de adsorción son mencionados por Zhu, X. et al⁹¹ entre los cuales se encuentran:

- Concentración inicial del adsorbato.
- Flujo del gas o solución.
- Peso del adsorbente.
- Tipo de adsorbente.
- Altura de la columna.
- Presión.
- Temperatura.

En la Tabla 8 se encuentra una recopilación de información de acuerdo a una revisión bibliográfica, sobre la relevancia de las variables anteriormente mencionadas, descrita por autores que han realizado procesos de remoción de H₂S.

A partir de estos antecedentes se procedió a realizar una selección de las más influyentes en el proceso de remoción.

Tabla 8. Factores que afectan la remoción de H₂S.

Parámetros	Descripción
Masa adsorbente	La cantidad de adsorbente está relacionada con el volumen del lecho, el cual estará en contacto directo con el adsorbato e influirá directamente en la transferencia de masa que se lleva a cabo vía adsorción, la capacidad para adsorber un ion metálico está en función de la cantidad de adsorbente utilizada ⁹² . por lo que este se considera como una variable potencial en la remoción de H ₂ S.

⁹¹ ZHU, X., SHI, et al . System and Processes of Pre-combustion Carbon Dioxide Capture and Separation. *Royal society of chemistry*.2018. p 325.

⁹² CÁRDENAS, S., & ORTEGA, J. Modelamiento Y Simulación De Una Columna De Adsorción De Lecho Fijo Para La Remoción De Cr (VI) De Soluciones Acuosas Utilizando Aserrín Como Adsorbente.Tesis de grado de ingeniería química. Escuela profesional de ingeniería química, Arequipa peru.2015.[consultado 17, junio,2020].p. 55.

Tabla 8. (Continuación).

Concentración inicial del adsorbato (H ₂ S)	Es un factor importante a tener en cuenta en el equilibrio de la adsorción. Sin embargo, este es suele ser tomado como un parámetro fijo y está determinado por la cantidad de soluto (H ₂ S) en el biogás generado.
Flujo volumétrico	Este parámetro al igual que la masa del adsorbente influye en gran medida la transferencia de masa del proceso, que a su vez determina la eficiencia de la remoción.
Altura de la columna	La altura de la columna, así como el diámetro de la misma resultan importantes, al tener en cuenta el criterio de varios autores, quienes argumentan que, a mayor altura, se obtienen mejores resultados de remoción de H ₂ S, esto debido a que es un parámetro que está altamente relacionado a la cantidad de masa que habrá en la columna de lecho fijo, así pues, la altura y la masa son parámetros directamente proporcionales.
Presión	Al tratarse de gases este parámetro suele influir. Sin embargo, en el estudio realizado por KULKARNI, M y GHANEGAONKAR, P. ⁹³ demuestran que la presión no tiene un efecto significativo en la remoción del H ₂ S
Temperatura	Este parámetro se tiene en cuenta debido a la naturaleza exotérmica de la reacción la cual puede afectar de alguna forma el proceso. Sin embargo, algunos autores como RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R ⁹⁴ reportan que este no afecta significativamente la remoción de H ₂ S.
Tipo de adsorbente	La selección del adsorbente debe estar orientada a su alta capacidad de adsorción, propiedades físicas, tamaño de partícula, costo bajo y fácil regeneración ⁹⁵ . En este estudio se eligió la lana de acero debido a su fácil acceso y propiedades físicas.

Fuente: elaboración propia

Ahora bien, según los resultados de la prueba ANOVA del estudio realizado por RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R⁹⁶, se menciona que las variaciones de

⁹³ KULKARNI, M y GHANEGAONKAR, P. Op. Cit., p. 156.

⁹⁴ RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R. Op Cit., p26-37

⁹⁵ CÁRDENAS, S., & ORTEGA, J. Op. Cit., p. 23-24.

⁹⁶ RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R. Op Cit., p 26

altura de la columna aplicadas en el estudio de la eficiencia de eliminación de H₂S tienen una relación directa. El experimento se determinó variando la altura y el flujo de biogás al interior de la columna donde se concluye que la mayor eficiencia está dada con una altura de 100 cm. En cuanto a la presión y temperatura no se tuvieron en cuenta y se tomaron en condiciones ambiente, debido a que no generan diferencias significativas a la remoción del sulfuro de hidrógeno. Por esta razón, fueron consideradas para este proyecto como parámetros fijos a condiciones ambiente, los cuales se mencionan en la tabla 9.

Tabla 9. parámetros fijos recomendados para el DOE

Parámetro fijo	Valor
Temperatura	293,15 °C
Presión	86600 Pa
Concentración inicial del adsorbato (H ₂ S)	11006.64 ppm

Fuente: elaboración propia.

Por consiguiente, los parámetros de flujo de biogás (Q) y la masa de lana de acero (m_{La}) fueron consideradas como variables potenciales a tener en cuenta en el diseño de experimentos y la variable respuesta o dependiente de la investigación, es la concentración de H₂S del biogás medido antes y después de atravesar la columna de lecho fijo, que obtuvo el valor de eficiencia o %remoción. Por consiguiente, el experimento queda definido para dos variables y sus intervalos recomendados se mencionan en la Tabla 10 .

Tabla 10. Variables del diseño de experimentos

Variable	Tipo	Intervalo	Justificación
m _{La} (g)	Independiente	6-12	El intervalo se escogió teniendo en cuenta la densidad aparente de la lana de acero, y las recomendaciones de Burbano ⁹⁷ .
Flujo(L/min)	Independiente	0.1-1.5	Este intervalo se escogió con base en la bibliografía consultada ⁹⁸ .
% Remoción	Dependiente	N/A	Esta será la variable respuesta del sistema y por lo tanto tiene un comportamiento variable.

Fuente: elaboración propia.

⁹⁷ BURBANO CENDALES, A. M. Op cit. p. 85.

⁹⁸ RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R. Op cit. p. 2.

Cabe resaltar, que antes de realizar un diseño de experimental, es esencial definir tanto la hipótesis nula, y alternativa del experimento, con el fin de realizar un correcto análisis de los datos obtenidos. La hipótesis nula H_0 , es aquella que el investigador desea rechazar o refutar, mientras que la hipótesis alterna H_a corresponde al comportamiento que el investigador espera del experimento.

En este caso, al evaluar 2 variables en el diseño experimental, obtendremos 2 hipótesis nulas:

1. La cantidad de masa de lana de acero no afecta significativamente la remoción de H_2S del biogás en un proceso de adsorción.
2. El flujo de biogás que ingresa al sistema no afecta significativamente la remoción de H_2S del biogás en un proceso de adsorción.

En consecuencia, habrá dos hipótesis alternativas, siendo contrarias a las hipótesis nulas, anteriormente postuladas.

1. La cantidad de masa de lana de acero afecta de manera significativa la remoción de H_2S del biogás en un proceso de adsorción.
2. El flujo de biogás que ingresa al sistema afecta de manera significativa la remoción de H_2S del biogás en un proceso de adsorción.

2.2.2 Selección del diseño experimental. Ahora bien, elegir el diseño experimental que se implementó fue una decisión esencial, ya que el uso de este tipo de técnicas permite el estudio de variables de control de manera simultánea, además, son más rápidas y rentables que los métodos tradicionales⁹⁹. En este orden de ideas existen varios modelos de diseño experimental que pueden reducir el número de experimentos y pueden usarse en diferentes situaciones.

Entre los métodos más populares se encuentra el diseño factorial. Éste es un diseño de primer orden que investiga las influencias de todas las variables experimentales, factores y efectos de interacción en la respuesta. Sin embargo, los modelos a los que se ajustan son pocos, debido a su simplicidad. En este tipo de diseños se utilizan solo dos niveles y, en consecuencia, es implementado principalmente para detectar factores influyentes y estudios preliminares¹⁰⁰.

Por lo tanto, si se requiere un modelo más apropiado para la ubicación de un conjunto óptimo de condiciones experimentales, se debe recurrir a diseños para

⁹⁹ MONTGOMERY, D.C. Simple comparative Experiment. Design and Analysis of Experiments, 4th ed., Wiley, New York, 1997. p. 6-18.

¹⁰⁰ FERREIRA, S, et al. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. *Talanta*. 2004.p.1061–1067.

modelos de segundo orden o de superficie respuesta, los cuales emplean más niveles para permitir el ajuste de un polinomio cuadrático.

Entre los modelos de segundo orden se encuentran los diseños de compuesto central (CDD) que combinan el diseño factorial con puntos adicionales y uno central, los diseños Box- Behnken (BBD) que son diseños rotativos de segundo orden basados en diseños factoriales incompletos de tres niveles y el diseño Doehlert o matriz Doehlert (DM) que al igual que el CCD es un tipo de diseño con punto central ampliamente utilizado para optimizar variables.

En el artículo “Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry – Review”, FERREIRA, S, et al.¹⁰¹ hace una comparación de las eficiencias de los modelos mencionados anteriormente, estos se mencionan en la tabla 11.

Tabla 11. Comparación de eficiencias de CCD, BBD y DB.

Variables (<i>k</i>)	Número de coeficientes (<i>p</i>)	Número de experimentos (<i>f</i>)			Eficiencia(<i>p/f</i>)		
		CCD	DM	BBD	CCD	DM	BBD
2	6	9	7	-	0.67	0.86	-
3	10	15	13	13	0.67	0.77	0.77
4	15	25	21	25	0.6	0.71	0.6
5	21	43	31	41	0.49	0.68	0.61
6	28	77	43	61	0.36	0.65	0.46
7	36	143	57	85	0.25	0.63	0.42
8	45	273	73	113	0.16	0.62	0.4

Fuente: FERREIRA, S, et al. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. *Talanta*. 2004.p.1061–1067.

Las eficiencias fueron calculadas de acuerdo al número de coeficiente estimado del modelo (*p*) dividido en el número de variables (*k*). En la tabla 11 se puede observar que el diseño Doehlert es el más eficiente para dos variables, por lo tanto, este fue el diseño que se implementó en esta metodología y se explicará más detalladamente a continuación.

2.2.2.1 Diseño Doehlert. La matriz Doehlert es un tipo de diseño experimental alternativo y muy útil para modelos de segundo orden propuesto por Doehlert en 1970¹⁰², el cual puede ser aplicado al estudio de superficie de respuesta de dos

¹⁰¹ *Ibíd.*, p. 1062.

¹⁰² *Ibíd.*, p. 1062.

variables y puede efectuarse para diferentes niveles. Su diseño consta de un punto central y de otros seis puntos experimentales, los cuales dan como resultado un hexágono regular, con un punto situado en el centro¹⁰³.

El uso de este tipo de matrices permite estimar las variables mediante un modelo cuadrático, pudiendo detectar la pérdida de ajuste para el modelo. Además, es una alternativa práctica y económica para efectuar pocos experimentos con una alta eficiencia¹⁰⁴.

El número de experimentos (N) que se realiza está dado por la Ecuación 20:

Ecuación 20. Número de experimentos Matriz Doehlert.

$$N = k^2 + k + Cp$$

Fuente: FERREIRA, S, et al. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. *Talanta*. 2004.p.1061–1067.

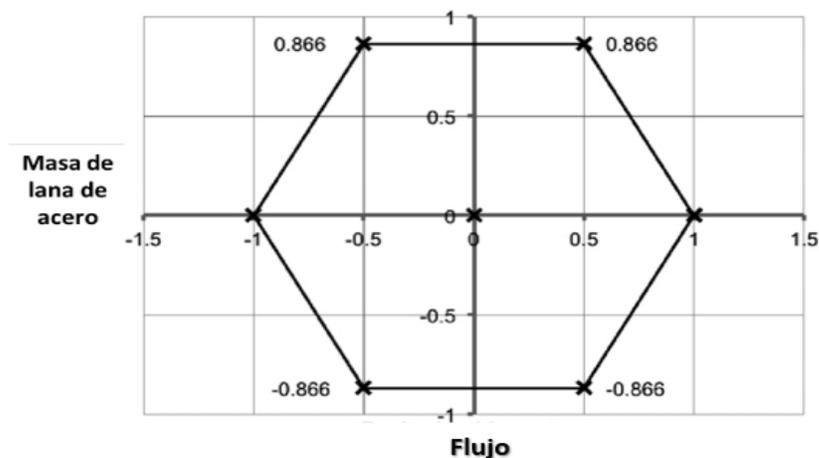
Donde k es el número de variables y Cp es el número de réplicas del punto central.

2.2.3 Niveles del Diseño de experimentos. Teniendo en cuenta las variables mencionadas en la Tabla 10, se aplicó el diseño de una matriz Doehlert para encontrar las mejores condiciones para la remoción del H₂S, donde el número de experimentos requeridos (N) viene dado por la Ecuación 20. De esta forma, quedaron planteadas 2 variables (Flujo y masa de lana de acero) y una réplica en el punto central, para un total de 7 puntos de la matriz de Doehlert que forman un hexágono regular como se muestra en la lustración 13.

¹⁰³ OLIVERO, R. A; NOCERINO, J. M y DEMING, S. N. Op. Cit., p.73–122.

¹⁰⁴ PALOMERA, Donagi. Desarrollo de un sistema automático para la extracción y pre-concentración de 131i en muestras biológicas y residuos hospitalarios. [En línea]. Tesis. Universidad de le Illes Balears. Chihuahua, Mayo: 2018 [Consultado 7, febrero, 2020]. Disponible en: <https://dspace.uib.es/xmlui/handle/11201/149259>

Ilustración 13 Planteamiento grafico de la matriz Doehlert.



Fuente: elaboración propia con base en: REINALDO F, Teófilo y FERREIRA, Marcía. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Quimica Nova. [en línea]. 2005. [Consultado 07 abril 2020]. ISSN 1678-7064. Disponible en: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>

Para el cálculo estadístico, las variables experimentales X_i se obtuvieron a partir de un valor codificado x_i definido para el diseño Doehlert de 2 variables (Ver Tabla 12).

Tabla 12. Valores codificados de la Matriz Doehlert para dos variables.

Número de experimento	Variables	
	X_1	X_2
1	0	0
2	1	0
3	0.5	0.867
4	-1	0
5	-0.5	-0.867
6	0.5	-0.867
7	-0.5	0.867

Fuente: elaboración propia con base en: REINALDO F, Teófilo y FERREIRA, Marcía. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Quimica Nova. [en línea]. 2005. [Consultado 07 abril 2020]. ISSN 1678-7064. Disponible en: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>

Como se puede evidenciar en la Tabla 12, la variable que X_1 es la que tendrá más relevancia en el diseño experimental debido a que presenta más niveles que la variable X_2 . En el diseño propuesto, la masa de lana de acero se planteó como la

variable más relevante y en consecuencia se estudió a cinco niveles (6, 7.5, 9, 10.5 y 12 g) y el flujo a tres niveles (0.1, 0.8 y 1.5 L/min). Estos valores se definieron teniendo en cuenta un intervalo para las variables de proceso ($X_{i \min} - X_{i \max}$) y los valores codificados x_i correspondientes, los cuales se utilizaron para configurar los experimentos y el modelo como se muestra en la Tabla 13.

Cabe resaltar que los valores mínimos y máximos de las variables independientes son escogidos por el investigador, teniendo en cuenta los antecedentes estudiados. En la Tabla 13 a modo de ejemplo, como valor máximo para lana de acero, se tomó 12 g y como valor mínimo 6 g, mientras que para el flujo se tomó 0,1 L/min como mínimo y 1.5 L/min como máximo.

Tabla 13 Valores naturales y codificados correspondientes para la remoción de H₂S del diseño Doehlert.

Variables independientes		Valores codificados y naturales						
		-1	-0.867	-0.5	0	0.5	0.867	1
Masa de lana de acero (g)	X_1	6		7.5	9	10.5		12
Flujo (L/min)	X_2	0.1			0.8			1.5

Fuente: elaboración propia.

Una vez encontrados los valores naturales y codificados del diseño experimental, la Tabla 14 fue la que se elaboró para el experimento relacionado a la remoción de lana de acero.

Tabla 14. Matriz Doehlert para la masa de lana de acero y flujo.

No. Experimento	Masa de lana de acero (g)	Flujo (L/min)
1	9	0.8
2	12	1.5
3	10.5	0.8
4	6	0.1
5	7.5	0.1
6	10.5	1.5
7	7.5	0.8

Fuente: elaboración propia

Para realizar la Tabla 14, la hoja de cálculo de Excel del presente trabajo, tiene una herramienta la cual permite el cálculo de esta tabla, teniendo en cuenta los valores mínimos y máximos de las variables a evaluar, en el capítulo 2.3 se explica el uso de la herramienta.

2.2.4 Propuesta de análisis de datos. La obtención de resultados de manera experimental, es un paso que permite conocer el comportamiento de la remoción en un lecho adsorbente como la lana de acero. En este caso, el presente trabajo explica el procedimiento que se debe llevar a cabo para realizar un diseño experimental asociado a la remoción de H₂S.

Una vez reproducido el experimento propuesto, se deben anotar los resultados obtenidos y se registran como se muestra en la Tabla 15. Donde C_o es concentración de H₂S inicial correspondiente al biogás generado por digestión anaerobia y C_f es la concentración de H₂S final correspondiente a la variable respuesta generada al realizar el experimento y que puede también ser expresada cómo % de remoción al aplicar la Ecuación 21.

Ecuación 21. Cálculo para el % remoción de H₂S.

$$\%remoción = \frac{\text{Concentración H}_2\text{S inicial} - \text{Concentración H}_2\text{S final}}{\text{Concentración H}_2\text{S inicial}} \times 100$$

Fuente: elaboración propia

En la Tabla 15, es necesario que reemplace los valores de C_o, C_f y % remoción por los valores que se hayan encontrado de manera experimental.

Tabla 15. Resultados del diseño de experimentos

No. Experimento	Concentración H ₂ S antes	Masa de lana de acero (g)	Flujo (L/min)	Concentración de salida de H ₂ S	% Remoción
1	C _o	9	0.8	C _{f1}	%remoción 1
2	C _o	12	1.5	C _{f2}	%remoción 2
3	C _o	10.5	0.8	C _{f3}	%remoción 3
4	C _o	6	0.1	C _{f4}	%remoción 4
5	C _o	7.5	0.1	C _{f5}	%remoción 5
6	C _o	10.5	1.5	C _{f6}	%remoción 6
7	C _o	7.5	0.8	C _{f7}	%remoción 7

Fuente: elaboración propia.

2.2.5 Ejemplo paso a paso de la metodología. Debido a que los experimentos de la Tabla 14, no se alcanzaron a realizar de manera experimental y el presente trabajo no tiene resultados experimentales relacionados con la remoción de H₂S. Fue necesaria la búsqueda de información experimental de la literatura, que tuviese datos aplicados a un diseño experimental tipo Doehlert como el propuesto en la metodología planteada. Los datos encontrados en la literatura, fueron recolectados

y utilizados en este proyecto con el fin de dar una explicación detallada del uso del software Minitab, para el análisis de datos encontrados a partir del diseño experimental propuesto en el capítulo 2.2.4.

Se utilizaron los datos de un estudio realizado por el autor FERREIRA, S. L. C. et al.¹⁰⁵ donde se realizó una aplicación del diseño experimental tipo Doehlert y diseños factoriales para la optimización de variables experimentales asociadas a la preconcentración y determinación de molibdeno en el agua de mar. Estos datos se presentan en la Tabla 16, la cual fue determinada teniendo en cuenta la estructura de la matriz Doehlert tal y como se explicó anteriormente. Cabe resaltar que los datos presentados en la Tabla 16 no tienen relación con la remoción de H₂S y que fueron utilizados únicamente para explicar la metodología propuesta.

Adicionalmente, cuando se reproduzca el experimento propuesto en el capítulo 2.2.4, se espera que la Tabla 16, obtenga los resultados de la Tabla 15, siendo la variable X, los valores de la masa de lana de acero (g), la variable Y, los datos del flujo y finalmente en la columna de respuesta Z, se deberán ingresar los resultados de la concentración de salida de H₂S obtenidos de manera experimental.

Tabla 16. Datos de referencia para la matriz Doehlert.

No. Experimento	Variable X	Variable Y	Respuesta Z
1	2	0.06	0
2	20	0.06	8.5
3	11	0.11	87.5
4	11	0.2	83
5	11	0.02	7
6	20	0.16	98.5
7	2	0.16	19.5

Fuente: FERREIRA, S. L. C. et al. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Enero 2001. p. 117. ISSN 02679477

Ahora bien, existen varios tipos de software en el mercado que realizan cálculos de planificación experimentales, como Statistica, Unscrambler, Statgraphics, Design Expert, Modde, Minitab, entre otros. Sin embargo, en este trabajo se propone la

¹⁰⁵ FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Enero 2001. p. 117. ISSN 02679477

utilización del software Minitab, el cual es un software de análisis estadístico que permite la automatización de los cálculos y la creación de gráficos a partir de técnicas basadas en un diseño de experimentos.

Al ingresar al software Minitab, se encuentran casillas vacías en el lado inferior derecho, allí se diligencia la información respectiva al experimento, los datos de la Tabla 16 (o los que sean encontrados de manera experimental) se ingresaron al programa como se muestra en la Ilustración 14.

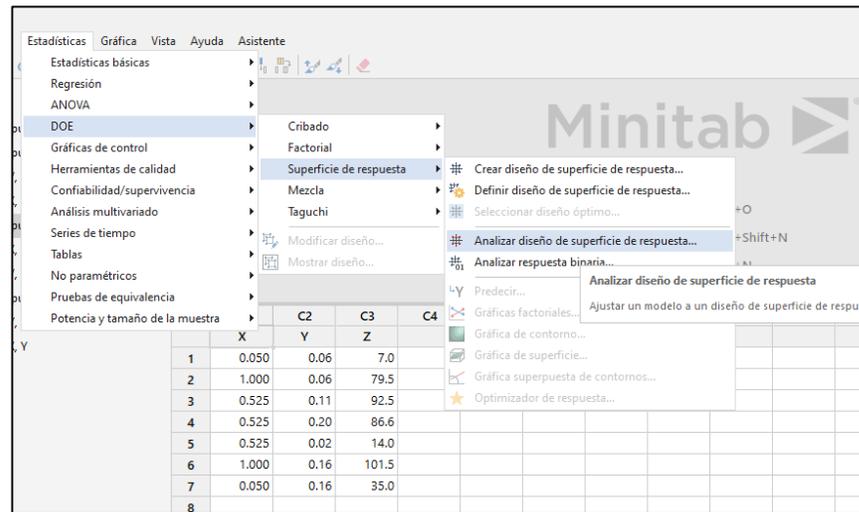
Ilustración 14. Datos del ejemplo ingresados al software Minitab.

↓	C1	C2	C3
	X	Y	Z
1	0.050	0.06	7.0
2	1.000	0.06	79.5
3	0.525	0.11	92.5
4	0.525	0.20	86.6
5	0.525	0.02	14.0
6	1.000	0.16	101.5
7	0.050	0.16	35.0

Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

2.2.5.1 Obtención del modelo estadístico Para la obtención del modelo estadístico se realiza un análisis de superficie respuesta de los datos ingresados con la ayuda del software Minitab. Este software realiza este tipo de análisis, al cual puede se puede acceder fácilmente como se muestra en la Ilustración 15.

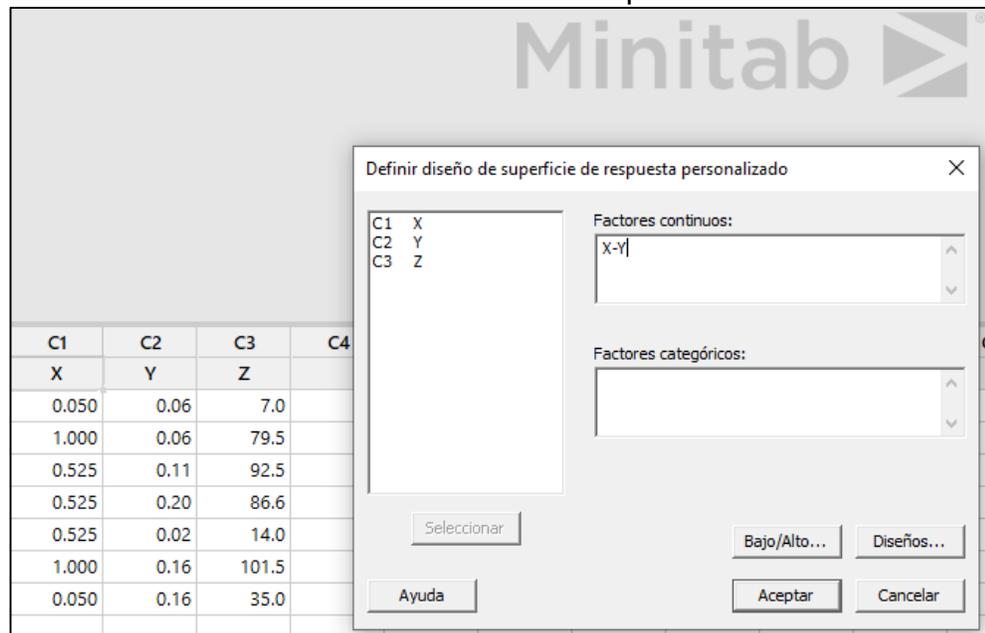
Ilustración 15. Acceso al diseño de superficie respuesta desde Minitab 19.



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Una vez elegido el análisis estadístico de superficie respuesta, el software solicita el ingreso de las variables independientes como se muestra en la Ilustración 16, las cuales son seleccionadas por el investigador según lo explicado anteriormente.

Ilustración 16. Selección de variables independientes en Minitab 19.



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Adicionalmente se debe verificar el intervalo bajo/alto de la matriz. Por ejemplo, en la Ilustración 17, se muestran los valores bajo y alto, donde el valor mínimo de la

variable X sería 0.05 y el máximo 1. En el caso de que se ingresen valores experimentales sobre la remoción del H₂S con lana de acero, los valores mínimo y máximo dependerán de lo mencionado en el numeral 2.2.3.

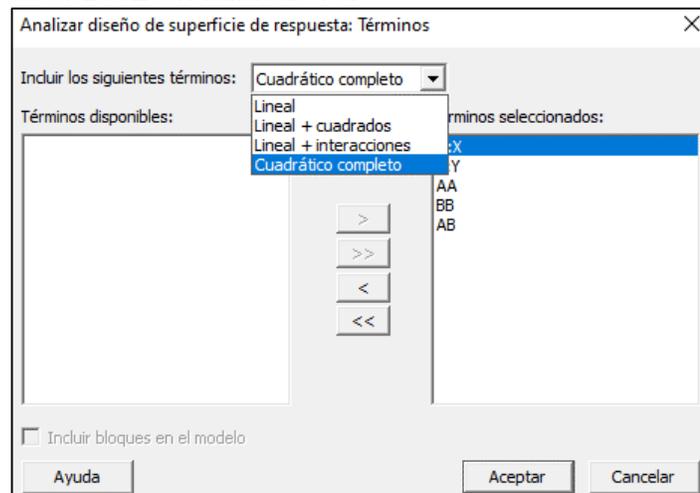
Ilustración 17. Valores alto y bajo de las variables independientes en Minitab 19.

Factor	Nombre	Bajo	Alto
A	X	0.05	1.00
B	Y	0.02	0.20

Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Posteriormente, se eligen las combinaciones de estas variables como se muestra en la Ilustración 18. En este caso se selecciona cuadrático completo debido a que se desean evaluar todas las interacciones entre las variables que se ajusten a un modelo cuadrático.

Ilustración 18. Selección de términos disponibles en el DOE en Minitab 19.



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Para realizar un análisis de varianza, es importante definir un nivel de significancia (α), para efectos de decisión estadística. Este valor, por ejemplo, puede ser 0,05 o 5% con la finalidad de tener un nivel de confianza de 95%, en el programa el nivel de confianza debe configurarse como se presenta en la Ilustración 19, al definir este valor, se entiende que hay 5 posibilidades por cada 100 de que la hipótesis nula sea

rechazada, llegado este caso, se podría decir que hay una probabilidad de error de 0,05 y por lo tanto se debe aceptar la hipótesis alternativa¹⁰⁶.

Ilustración 19. Nivel de confianza ingresado en Minitab 19.

Analyze Surface Design: Options

Ponderaciones:

Nivel de confianza para todos los intervalos:

Tipo de intervalo de confianza:

Transformación de Box-Cox

Sin transformación

λ óptimo

$\lambda = 0$ (logaritmo natural)

$\lambda = 0.5$ (raíz cuadrada)

λ :

Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Una vez configuradas todas las entradas como se mencionó anteriormente, se da clic en aceptar y el software presentará los resultados del análisis estadístico. La forma más confiable de evaluar la calidad del ajuste del modelo es mediante el análisis de varianza.

Realizado el análisis de varianza, se obtiene el valor (p). Gracias a éste se pueden efectuar interpretaciones relacionadas al valor de significancia (α) y a la selección de la hipótesis. El valor p se puede evidenciar en la última columna de la tabla presentada en la Ilustración 20, cuando el valor (p) es menor o igual a (α), se puede rechazar la hipótesis nula H_0 , de lo contrario al ser mayor el valor (p) que (α), H_0 debe ser aceptada.

Por ejemplo, en el caso de las hipótesis nulas y alternativas propuestas para el diseño experimental de la remoción de H_2S , éstas pueden analizarse según el criterio anterior, es decir, si el valor (p) para la masa de lana de acero es menor o igual a 0.05. La hipótesis nula se rechaza y se acepta la hipótesis alternativa, siendo esta una variable significativa en el sistema de remoción. Pero, si suponemos que

¹⁰⁶ REINALDO F, Teófilo y FERREIRA, Marcia. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Química Nova. [en línea]. 2005. [Consultado 07 abril 2020]. ISSN 1678-7064. Disponible en: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>.

el valor (p) para el flujo es mayor a 0.05, la hipótesis nula se acepta y se rechaza la hipótesis alternativa, esto quiere decir que la variable no presenta un efecto significativo en el proceso de remoción. Adicionalmente, cabe añadir que puede haber casos donde el valor (p) arroje un efecto significativo o no para ambas variables, o que solo sea significativa para alguna de las dos variables.

GL indica los grados de libertad, que se utilizan para estimar los valores de parámetros de población desconocidos. El valor de SC Ajust, corresponde a las sumas ajustadas de los cuadrados, donde se mide la variación de diferentes componentes del modelo, son necesarios para calcular el valor (p) al igual que los datos CM Ajust, que son los medios cuadrados ajustados¹⁰⁷.

Ilustración 20. Análisis de varianza del ejemplo.

Regresión de superficie de respuesta: Z vs. X, Y					
Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	9369.05	1873.81	448263.64	0.001
Lineal	2	8080.41	4040.20	966520.56	0.001
X	1	4835.81	4835.81	1156850.47	0.001
Y	1	3244.60	3244.60	776190.65	0.001
Cuadrado	2	1280.00	640.00	153104.64	0.002
X*X	1	745.99	745.99	178459.47	0.002
Y*Y	1	1131.63	1131.63	270714.20	0.001
Interacción de 2 factores	1	8.64	8.64	2067.77	0.014
X*Y	1	8.64	8.64	2067.77	0.014
Error	1	0.00	0.00		
Total	6	9369.06			

Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

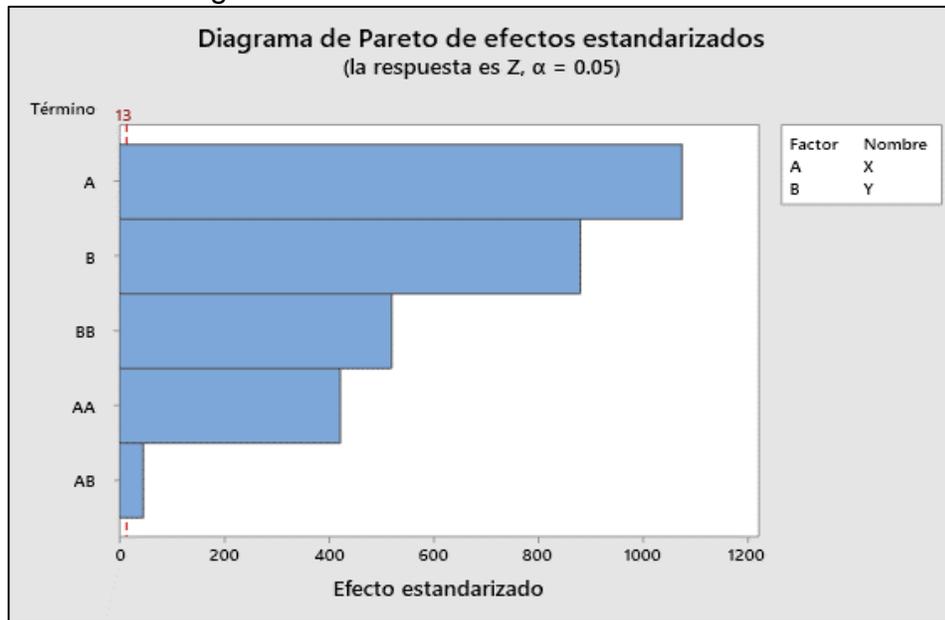
Junto con la tabla anterior, se presenta el diagrama de Pareto, representado en la Gráfica 1, el cual permite determinar la magnitud e importancia de los factores. Este contiene información sobre los valores absolutos de los factores estandarizados¹⁰⁸ y, además presenta una línea de referencia que está relacionada con el valor de significancia (α). En este diagrama se pueden evidenciar cuales son los factores estadísticos más significativos, si las barras correspondientes a las variables

¹⁰⁷ MINITAB. Análisis de varianza. [en línea]. Estados Unidos. 2019. [Consultado 12, Junio, 2020]. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/analysis-of-variance-table/#f-value>

¹⁰⁸MINITAB. Valor de significancia. [en línea]. Estados Unidos. 2019. [Consultado 11, junio, 2020]. Disponible en: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/response-surface/analyze-response-surface-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/>

sobrepasan la línea de referencia, indica que estos son significativos estadísticamente en el experimento.

Gráfica 1. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Posterior al análisis, el software Minitab permite la obtención del modelo estadístico que se ajusta a la Matriz Doehlert y se representa en una ecuación de segundo orden. Para el ejemplo en cuestión se obtiene la Ecuación 22, de regresión en unidades no codificadas.

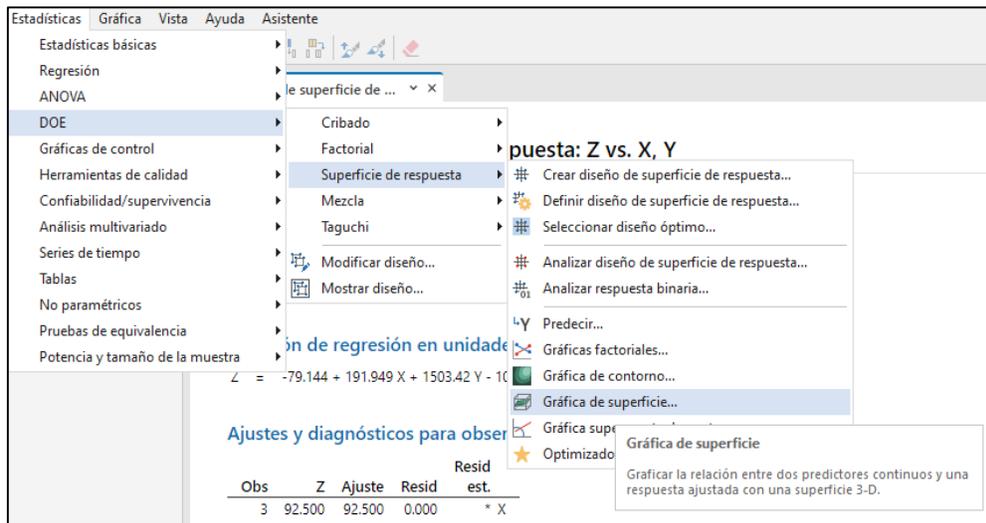
Ecuación 22. Ecuación del modelo estadístico del ejemplo.

$$Z = -79.144 + 191.949 X + 1503.42 Y - 61.89 XY - 106.61 X^2 - 5086.42 Y^2$$

Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Adicionalmente, se procede a realizar la gráfica de superficie con la ayuda del software como se muestra en la Ilustración 21.

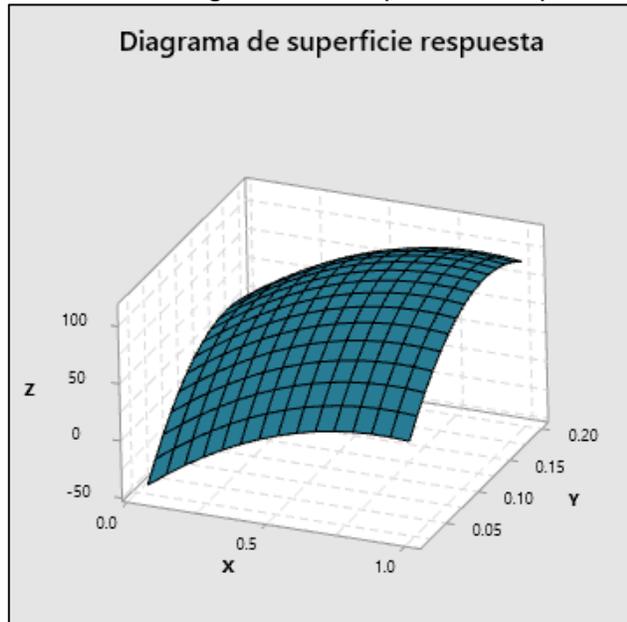
Ilustración 21. Elaboración de la gráfica de superficie respuesta en Minitab 19.



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Este tipo de diagramas permiten visualizar la tendencia del modelo obtenido como se muestra en la Gráfica 2, correspondiente al ejemplo expuesto. A partir de este, se puede evidenciar la relación entre 3 variables, como los factores (y), (x) y el valor de respuesta (z), es un elemento que brinda información útil para la selección de condiciones de operación del experimento.

Gráfica 2. Diagrama de superficie respuesta.



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Para la optimización del modelo, el software hace una serie de consideraciones, entre los cuales se aplican los multiplicadores de Lagrange para la determinación de puntos críticos de la ecuación de segundo orden, y se basa en el cálculo de la determinante Hessiana¹⁰⁹.

Ecuación 23. Determinante Hessiana.

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Z}{\partial X^2} & \frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} \\ \frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X} & \frac{\partial^2 Z}{\partial Y^2} \end{vmatrix}$$

Fuente: FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. En: *Talanta*, 63(4). Enero 2004. p. 1064.

El cual se reduce a:

Ecuación 24. Forma reducida de la determinante Hessiana.

$$H = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X^2} \right) \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial Y^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} \right) \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X} \right)$$

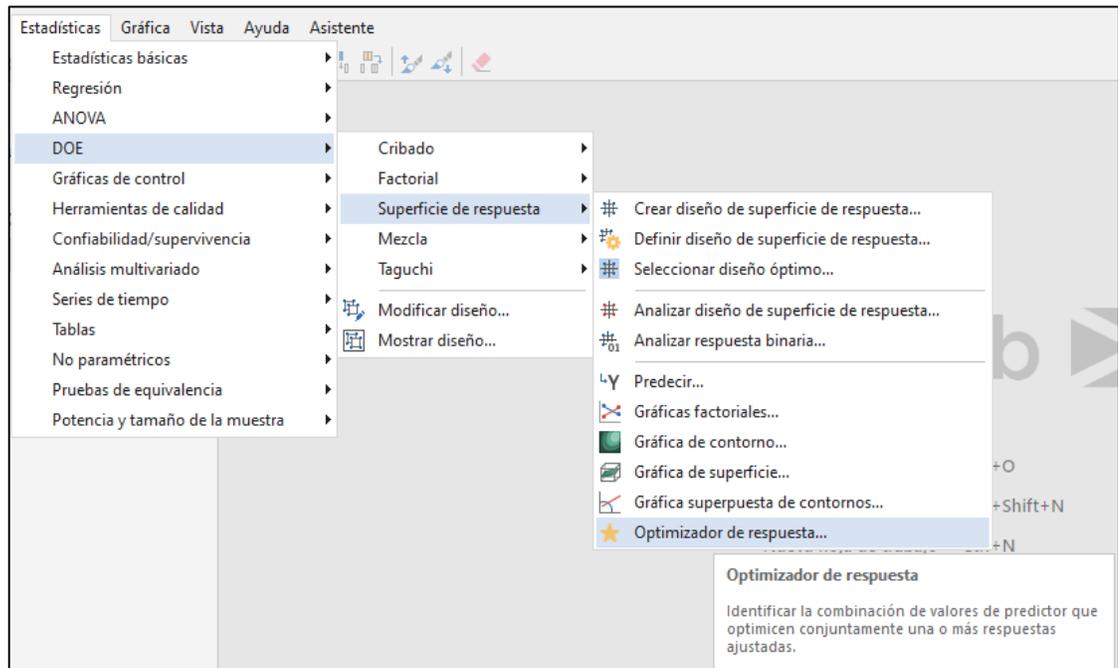
Fuente: FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. En: *Talanta*, 63(4). Enero 2004. p. 1064.

El punto crítico será un máximo si $H(X_0, Y_0) > 0$ y $\partial^2 Z / \partial X^2 (X_0, Y_0) < 0$, y un mínimo si $H(X_0, Y_0) > 0$ pero con $\partial^2 Z / \partial X^2 (X_0, Y_0) > 0$. En cambio, será un punto de inflexión si $H(X_0, Y_0) < 0$.

Para acceder a la opción de optimización y hallar puntos mínimos o máximos en el software se hace como se muestra en la Ilustración 22

¹⁰⁹ FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry. Op. Cit., p. 1064.

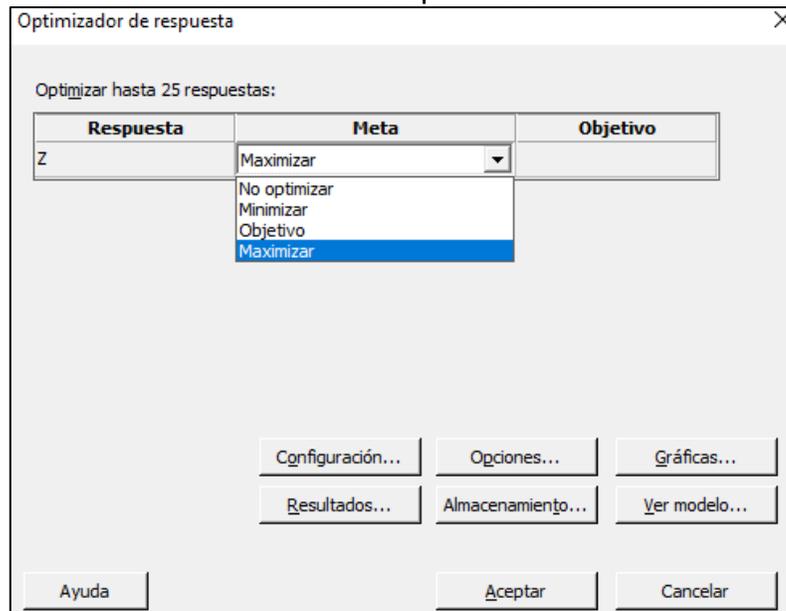
Ilustración 22. Optimizador de respuesta de Minitab 19



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Posteriormente se selecciona el propósito de la optimización ya sea minimizar, maximizar o buscar objetivo como se muestra en la Ilustración 23.

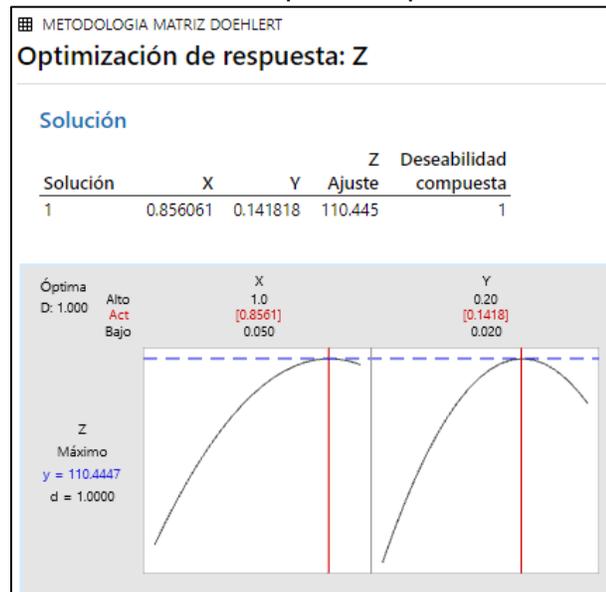
Ilustración 23. Interfaz de optimización de Minitab 19.



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

Como respuesta se obtienen los valores de los factores que logran maximizar o minimizar el modelo obtenido. Los resultados del ejemplo se muestran en la Ilustración 24

Ilustración 24. Respuesta óptima del modelo.



Fuente: elaboración propia en Minitab 19.

La Ilustración 24, presenta en la parte superior, una tabla donde están diligenciados los valores de las variables X y Y, que optimizan el valor de la respuesta Z. Como se comentó anteriormente, estos resultados corresponden a datos encontrados por FERREIRA, S. L. C. et al.¹¹⁰ a modo de ejemplo. En el caso del experimento para la remoción de H₂S, donde se desea minimizar la respuesta de la concentración de sulfuro de hidrógeno, el valor de las variables que permitan esto se verán reflejadas al realizar este procedimiento.

Con el modelo estadístico obtenido al aplicar la metodología explicada, también es posible determinar un punto en específico que se ajuste a las especificaciones de diseño del investigador asociadas a la concentración de salida del H₂S (variable respuesta). Esto se hace en caso que el investigador lo requiera o desee ajustarse a alguna norma en específico. En este proyecto se recomienda ajustar la concentración de salida de H₂S la columna según lo establecido por Resolución 240 de 2016 de la Comisión de Regulación de Energía y Gas del Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia.¹¹¹ De esta forma se obtendrán los valores de masa de adsorbente y flujo volumétrico de biogás, para el posterior diseño de la

¹¹⁰ FERREIRA, S. L. C. et al. Application of Doehlert matrix and factorial designs. Op. Cit., p.115-120.

¹¹¹ COLOMBIA. Comisión de regulación de energía y gas. Resolución 240. (6 diciembre 2016). Por la cual se adoptan las normas aplicables al servicio público domiciliario de gas combustible con biogás y biometano. BOGOTÁ, D.C. 2016. 240

columna de remoción con la ayuda de la herramienta H₂S Remove desarrollada en Excel.

Adicionalmente, este proceso para la obtención de variables óptimas mediante el uso del software Minitab, estará explicado mediante diagramas de flujo en el ANEXO E.

2.3 METODOLOGÍA PARA EL DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA QUE PERMITA EL DISEÑO DE LA COLUMNA DE REMOCIÓN DE H₂S.

Cuando se considera la elaboración de un sistema que permita la remoción de agentes contaminantes como el H₂S, hay varios factores que se deben tener en cuenta. Entre estos, está, el caudal del gas a purificar, la concentración del contaminante a la entrada y salida del sistema, las caídas de presión, los materiales de construcción, tiempo de vida útil, características del material del lecho, facilidades y tiempo de instalación¹¹².

Para poder tener un acercamiento al comportamiento de una columna de lecho fijo se debe considerar el balance de materia, donde habrá fenómenos de adsorción y modelos matemáticos orientados a columnas de lecho fijo, que tengan en cuenta los parámetros seleccionados a partir del diseño experimental.

2.3.1 Dimensionamiento de la columna de remoción. A partir de los resultados encontrados al realizar el diseño experimental, se obtiene información sobre los parámetros adecuados de la masa y el flujo volumétrico, que permitirán concentraciones bajas de H₂S a la salida de la columna. El valor de la masa de material adsorbente que presente mejor desempeño de acuerdo al diseño experimental, permitirá encontrar el volumen del lecho que ocupará la columna aplicando la Ecuación 25.

Ecuación 25. Cálculo de volumen del Lecho fijo

$$V_L = \frac{M_{La}}{\rho_{apa}}$$

Fuente: REYNOLDS, T. D. Y RICHARDS, P. A. Unit operation and process in environmental engineering. Wadsworth, CA. 1982. p. 798. Disponible en: http://books.google.ca/books/about/Unit_Operations_and_Processes_in_Environ.html?id=9oViQgAACAAJ&pgis=1.

Donde M_{La} es la masa del adsorbente, V_L es el volumen del lecho y ρ_{apa} es la densidad aparente del adsorbente (lana de acero), que es igual a ρ_{abs} (1-ε), siendo ρ_{abs} la densidad del absorbente y ε la porosidad del adsorbente.

¹¹² NIELSEN, Richard y KOHL, Arthur L. Op. Cit., p. 4745–4752.

Para la obtención del diámetro y altura de la columna se tiene en cuenta el volumen del lecho calculado V_L , las cantidades de gas y la relación altura/diámetro (z/ϕ), la cual según MARTINEZ.R ¹¹³no debe ser menor a 10, debido a que estructuras alargadas favorecen la interacción entre el gas y el adsorbente (lana de acero). Sin embargo, relaciones demasiado grandes producen caídas de presión mayores, además presentar inconvenientes en el mantenimiento y cambio del lecho¹¹⁴. Por consiguiente, se recomienda trabajar una relación de z/ϕ de 10.

Teniendo en cuenta la anterior heurística, se puede calcular el diámetro y a partir de este la altura del lecho considerando una acomodación cilíndrica al interior de la columna como se muestra en la Ecuación 26.

Ecuación 26. Diámetro de la columna.

$$\phi = \left(\frac{4 V_L}{10\pi} \right)^{1/3}$$

Fuente: elaboración propia con base en la geometría cilíndrica.

Para el cálculo de la altura de la torre se siguen las recomendaciones de TACURI F¹¹⁵ el cual menciona que debe haber un espacio entre el lecho y la parte superior e inferior de la columna de 0.4m, con lo cual se puede obtener una relación entre la altura del lecho y altura de la columna como se muestra en la Ecuación 27.

Ecuación 27. Relación altura de la columna/ altura del lecho.

$$\text{Altura de la torre} = 1.2 z$$

Fuente: Elaboración propia con base en: TACURI, Francisco. Gas Utilizado Como Combustible. Trabajo para optar por el título de magister en procesos industriales. Universidad Central del Ecuador. Ecuador, Quito: 2015. [Consultado 15, junio, 2020].

En la Ilustración 25, se muestra un prototipo de columna en donde se señalan cada uno de los elementos. En el

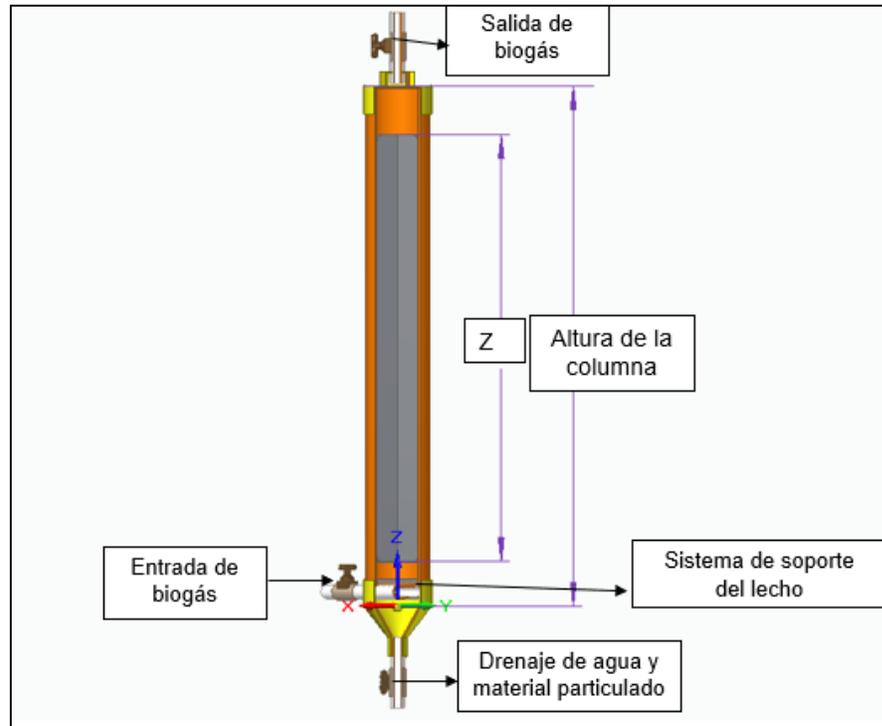
ANEXO C se encuentran las vistas de este prototipo.

¹¹³MARTINEZ, R. Simulación de la desulfuración de biogás por adsorción en un medio nano particulado de alta porosidad. Tesis de maestría en ciencia y tecnología ambiental. Centro de investigación en materiales avanzados. México [Consultado 25, junio,2020].

¹¹⁴ TACURI, Francisco. Gas Utilizado Como Combustible. Trabajo para optar por el título de magister en procesos industriales.Universidad Central del ecuador.Ecuador, Quito: 2015.[Consultado 15, junio, 2020].

¹¹⁵Ibíd. p.55.

Ilustración 25. Prototipo de columna de adsorción.



Fuente: elaboración propia en Solid Edge, 2020. Versión académica.

Es importante contar con un sistema de soporte para el lecho y un drenaje debido a que la reacción genera agua y material particulado (Fe_2S_3)¹¹⁶.

Para el cálculo del tiempo de retención se aplica la Ecuación 28, la cual considera los espacios vacíos del adsorbente y el caudal del biogás.

Ecuación 28. Tiempo de retención.

$$t_R = \frac{\varepsilon V_L}{Q}$$

Fuente: VISQUES, J. ¿Cómo diseñar un filtro para biogás? *Revista RedBiolac*. 2018. Segunda edición. p.62.

¹¹⁶ VISQUES, J. ¿Cómo diseñar un filtro para biogás?. *Revista RedBiolac*. 2018. Segunda edición. p.62.

2.3.2 Materiales de construcción. Para los materiales de construcción de la columna de adsorción se hace la recomendación con base a lo descrito por MCKINSEY, Steven ¹¹⁷, el cual en su investigación considera materiales que no reaccionen con ningún compuesto presente en el biogás, tal como vidrio, acero inoxidable, material polimérico o PVC.

2.3.3 Simulación de la curva de ruptura y parámetros de adsorción. Cabe resaltar que tanto la curva de ruptura, como los parámetros de adsorción se construyen a partir de datos experimentales, los cuales, deben ser ingresados por el usuario en la herramienta, con el fin de obtener el modelo y predecir el comportamiento del lecho adsorbente de forma más precisa.

Si el usuario desea ingresar datos experimentales para la elaboración de la curva de ruptura de un sistema de remoción que utiliza lana de acero como medio adsorbente, se debe realizar una columna de remoción teniendo en cuenta los parámetros óptimos hallados a través del diseño experimental. El usuario puede reproducir el experimento del diseño, pero, para el fin de la construcción de las curvas de ruptura, éste debe registrar el comportamiento de la concentración de salida de H₂S a determinados periodos de tiempo.

El experimento se debe realizar hasta un tiempo donde la concentración de entrada de H₂S sea igual a la de salida, en este punto, se confirma la saturación del lecho adsorbente. La herramienta, pide al usuario el registro de 13 datos del tiempo con su respectiva concentración de salida de H₂S. Por esta razón debe determinar el tamaño de paso del tiempo (Δt), con el fin de que este se ajuste a los datos que necesita la herramienta.

Sin embargo, si el usuario no posee información experimental, en el capítulo 2.3.3.3 se hace una recopilación bibliográfica de adsorbentes similares a la lana de acero que, de igual forma pueden predecir el comportamiento del lecho.

2.3.3.1 Selección del modelo. Para la obtención de los parámetros de adsorción es necesario resolver la Ecuación 13 de naturaleza diferencial implementada para modelar el sistema con rigor teórico. Sin embargo, para su solución generalmente se requieren métodos numéricos complejos. También se han informado algunas soluciones para casos muy limitantes, pero en general, no se dispone de soluciones analíticas completas dependientes del tiempo para modelos basados en ecuaciones diferenciales de los mecanismos de velocidad propuestos. En razón de esto, se han desarrollado varios modelos matemáticos simples para predecir el comportamiento dinámico de la columna los cuales se explican en el Capítulo 1.9.

¹¹⁷ MCKINSEY, Steven. REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE FROM BIOGAS USING COW-MANURE COMPOST. Tesis de maestría. Cornell University, Ithaca, New York: 2003. [Consultado 25, junio, 2020].

Con base en los fundamentos teóricos planteados en el capítulo 1.9 se escogió el modelo de Thomas como el más adecuado para la estimación de las curvas de ruptura y los parámetros cinéticos. Este fue seleccionado debido a su amplia aplicación para describir este tipo de procesos por ser una buena aproximación mediante isothermas de Langmuir, además de que, los otros modelos han demostrado ser menos precisos y consistentes en sus capacidades predictivas¹¹⁸.

Por ejemplo, en el caso del modelo de Bohart-Adams la insuficiencia se debe en gran medida a que muchas isothermas reales exhiben características de equilibrio de Langmuir y no pueden ser aproximadas con suficiente precisión con isothermas lineales¹¹⁹. Y otros modelos como el de Yoon-Nelson, presentan limitaciones debido a su forma aproximada, siendo así, menos conveniente para obtener variables de proceso y para predecir la adsorción, debido a que no tiene en cuenta los datos detallados de las características del adsorbente y el adsorbato¹²⁰.

2.3.3.2 Solución mediante el modelo de Thomas. La estimación de curvas de ruptura y la determinación de los parámetros de adsorción pueden ser obtenidos con base en la transferencia de masa que ocurre en el lecho fijo a partir de modelos matemáticos como el propuesto por Thomas. La solución de este modelo está asociado a las consideraciones que mencionan AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda 121:

- La operación del lecho fijo se lleva a cabo en condiciones isotérmicas.
- Se considera al sulfuro de hidrógeno como única especie adsorbida.
- El transporte de masa al interior del material adsorbente es debido a la difusión de Fick.
- Supone una cinética de adsorción-desorción de Langmuir.
- La fuerza impulsora de la velocidad obedece a una cinética de reacción reversible de segundo orden.
- Para la ecuación de la ley de conservación de materia, se tiene en cuenta el cambio que ocurre en la concentración de la fase fluida de manera axial, no se considera el cambio de concentración de manera radial.
- El flujo del gas al interior de la columna es ascendente para el volumen de control como se muestra en la Ilustración 6.

Para solucionar el modelo es necesario realizar la experimentación necesaria para predecir el comportamiento dinámico de la columna al linealizar el modelo de Thomas como se presenta en la Ecuación 29

¹¹⁸ COONEY, D. Adsorption Design for Wastewater Treatment, Lewis Publishers, Boca Raton, 1999.

¹²⁰ ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Op. Cit., p. 171

¹²¹ AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Op. Cit., p. 599-613

Ecuación 29. Modelo linealizado de Thomas.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0X}{Q} - \frac{k_{Th}C_0X}{Q}V_{eff}$$

Fuente: THOMAS, HC. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. J Am Chem Soc 1944.p.1664–1666.

Y puede ser expresada en función de tiempo (Ecuación 30) considerando el volumen del efluente como se muestra en la ecuación 31.

Ecuación 30. Ecuación de Thomas expresada en el tiempo.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0X}{Q} - k_{Th}C_0X t$$

Fuente: AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*. 2004. p. 603. ISSN 13595113

Ecuación 31. Volumen del efluente.

$$V_{eff} = Q * t$$

Fuente: AKSU, Z; GÖNEN, F y DEMIRCAN, Z. Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital®B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochem* 2002.p.175–86.

Los coeficientes K_{Th} y la capacidad de adsorción de la cama (q_0) pueden ser determinados al graficar el $\ln[(C_0/C)-1]$ versus el tiempo a un caudal dado.

Con el modelo Thomas también es posible estimar las curvas de ruptura para estudiar el comportamiento de la concentración de salida con respecto a la entrada (C/C_0) en el tiempo (t) para un sistema dado.

Cabe resaltar que tanto la curva de ruptura como los parámetros de adsorción se construyen a partir de datos experimentales. La forma de obtención del modelo se presenta en la herramienta como una opción a la cual el usuario puede acceder y llenar los datos correspondientes a la experimentación.

2.3.3.3 Revisión bibliográfica para validación del modelo a partir de adsorbentes de hierro. La propuesta del uso de lana de acero como material adsorbente, fue tomada por su bajo costo y fácil acceso. Esta técnica de remoción, resultó efectiva para el autor Riyadi, U. et al¹²² quién en el año 2018 realizó un

¹²² RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R. Op. Cit., p. 3-5.

artículo, llamado “Utilization of steel wool as removal media of hydrogen sulfide in biogás” donde concluyó que la lana de acero era eficiente para eliminar al menos un 95% del H₂S a una velocidad de flujo de 0,1 L/min. Sin embargo, a pesar de que sea una tecnología conocida y ampliamente utilizada en procesos de remoción, en la literatura hay limitada información sobre los parámetros de adsorción de la lana de acero como adsorbente de H₂S. En consecuencia, y mediante información encontrada en artículos relacionados a parámetros de adsorción de adsorbentes de hierro, se realizó la tabla 17 con la cual se hizo una discusión de las condiciones de operación asignadas por los autores y los datos referentes a las características de los materiales adsorbentes.

Una vez finalizado este análisis, se procedió a seleccionar un artículo que tuviese información adecuada para ser ingresada a la herramienta propuesta H₂S Remove. Con el fin de llevar a cabo la validación del modelo. La tabla 17 cuenta con una recopilación de información de 3 autores, quienes estudiaron el efecto de adsorción del sulfuro de hidrógeno a partir de óxidos de hierro. En ésta, se encuentra información sobre parámetros de operación de la adsorción como, por ejemplo, concentración de H₂S de entrada, relación altura-diámetro de la columna (z/ϕ), masa del lecho adsorbente, entre otros, que ayudaron a entender el proceso llevado a cabo en cada columna.

Tabla 17. Parámetros de adsorción por distintos autores.

Autor	Adsorbente	z/\varnothing	Condiciones de operación		Parámetros de adsorción	
MERINO RODARTE, Marco Antonio ¹²³	Nanopartículas (Fe ₃ O ₄)	2	Masa	4,74 g	Tiempo de ruptura	60 min
			ρ_{apa}	1275 kg/m ³	Capacidad de adsorción	25500 mol/m ³
			C _o	2026 ppm		
			U _o	0.237 m/s		
	Nanopartículas Fe _{2.5} Mn _{0.5} O ₄	2	Masa	4,76 g	Tiempo de ruptura	90 min
			ρ_{apa}	1279 kg/m ³	Capacidad de adsorción	31000 mol/m ³
			C _o	2026 ppm		
			U _o	0.224 m/s		
CRISTIANO, Djema et al ¹²⁴	Nanopartículas de Fe ₂ O ₃	6,67	Masa	17 g	Tiempo de ruptura	160 min
			ρ_{apa}	-	Capacidad de adsorción	1.979 mg/g
			C _o	200 ppm		
			U _o	1750 h ⁻¹		
WANG, De Ming Et al. ¹²⁵	Fe ₂ O ₃	22,2	Masa	16g	Tiempo de ruptura	50 min
			ρ_{apa}	660 kg/m ³	Capacidad de adsorción	24, mg/g
			C _o	3% v/v		
			U _o	0.26 m/s		

Fuente: elaboración propia.

Todos estos autores, lograron construir curvas de ruptura partiendo de datos experimentales. En sus artículos resaltan la importancia de los parámetros de operación de las columnas de adsorción, a raíz de esto, los autores Cristiano, Djema et al¹²⁶ y Wang, De Ming Et al¹²⁷, realizaron varios experimentos variando parámetros de operación, y gracias a esto, se pudo llegar a observar la importancia de cada uno de éstos. En este caso, serán discutidos los que se encuentran diligenciados en la tabla 17.

¹²³ MERINO, Marco. Ecodiseño de un sistema de remoción de sulfuro de hidrógeno en un biodigestor pecuario. Tesis de maestría en ciencia y tecnología ambiental. Universidad Autónoma de Nuevo León. México. 2017 [consultado el 2 de julio de 2020] Disponible en: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/830/1/Marco Antonio Merino Rodarte MCTA.pdf>

¹²⁴ CRISTIANO, Djema, et al. H₂S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy. *Renewable Energy*. 2020. p. 151-158. ISSN 18790682

¹²⁵ WANG, Hui, WANG, De Ming y CHUANG, Karl T. A sulfur removal and disposal process through H₂S adsorption and regeneration: Breakthrough behaviour investigation. *Process Safety and Environmental Protection*. p. 53-59 ISSN 09575820

¹²⁶ CRISTIANO, Djema, et al. Op Cit., p. 151-159.

¹²⁷ WANG, Hui, WANG, De Ming y CHUANG, Karl T. Op Cit., p. 53-59.

Podemos apreciar, que el tipo de adsorbente a utilizar es un pilar importante al momento de diseñar una columna, en el trabajo de tesis de Merino¹²⁸, se hizo la comparación de dos adsorbentes de hierro, a condiciones de operación próximas, en su análisis de resultados, comentó que, a pesar de haber sometido las dos columnas a condiciones próximas, la columna con un lecho adsorbente de nanopartículas de $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ presentó un mejor rendimiento a comparación del lecho de Nanopartículas de Fe_3O_4 , y justificó esto al decir que mientras más denso un material, más capacidad de adsorción tendrá, por esta razón el mayor tiempo de ruptura fue el de la columna de $\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$.

También se puede ver la relación que hay entre la cantidad de masa de adsorbente y la relación altura/diámetro (z/ϕ), siendo estas directamente proporcionales, al comparar la información de las columnas de los autores, se observa que al haber un aumento en la relación (z/ϕ) hay mayor necesidad de agregar masa adsorbente al lecho. Lo que es beneficioso para el sistema, puesto que, a mayor masa de adsorbente, mayor área superficial que permitirá un mejor contacto entre la fase fluida y sólida para el fenómeno de adsorción.

Es esencial tener presente el valor de la concentración de H_2S de entrada a las columnas, si el biogás que se desea purificar está enriquecido con ese compuesto, la columna tendrá una alta posibilidad de que su tiempo de ruptura sea más corto que el de una columna que trabaje a las mismas condiciones de operación pero que tenga una concentración de sulfuro de hidrógeno menor, esta concentración también afectará el diseño de la columna.

Otro parámetro a tener en cuenta es la velocidad a la que entra el gas al sistema, según el autor Wang, De Ming Et al¹²⁹, en un experimento realizado a una presión constante, el efecto de la velocidad es inversamente proporcional con respecto al comportamiento de las curvas de ruptura, al disminuir la velocidad superficial, el tiempo de ruptura se vuelve más deseable, la pendiente de las curvas de ruptura decrece y al disminuir este parámetro se obtiene un tiempo de vida útil mayor para el lecho adsorbente.

Por último, se presenta la capacidad de adsorción de cada columna. Este valor es dependiente del tipo de lecho o material adsorbente utilizado en la columna. Cabe resaltar que, para lograr obtener este valor, es conveniente realizar isotermas de adsorción, o en consecuencia también se pueden utilizar algunos modelos propuestos que permiten conocer la capacidad de estos materiales de retener contaminantes específicos en su estructura, entre mayor capacidad de adsorción, mejor será el lecho adsorbente y mayor vida útil tendrá éste.

¹²⁸ MERINO, Marco. Op. Cit., p. 10-63.

¹²⁹ WANG, Hui, WANG, De Ming y CHUANG, Karl T. Op Cit., p. 53-59.

Esta información estará presente en la herramienta de Excel para que el usuario pueda acceder a parámetros de adsorción de los compuestos de hierro descritos por estos autores, esto se realiza en consecuencia de que el usuario no tenga información sobre la lana de acero o en caso de que requiera hacer una comparación de estos contra los hallados para el adsorbente de lana de acero.

2.3.3.4 Criterios para la selección de artículo para la validación de la herramienta. A continuación, se brindarán las pautas necesarias que se tuvieron en cuenta para realizar la selección del artículo con el cual se validó la herramienta en Excel en este proyecto.

- El artículo o trabajo debe tener información clara y confiable.
- La información del estudio debe estar relacionada a la remoción de sulfuro de hierro con adsorbentes como la lana de acero. En caso de que no se encuentre información en la literatura sobre la lana de acero, se puede seleccionar un artículo que contenga información de remoción con adsorbentes derivados del hierro.
- El documento debe contener estudios relacionados a la construcción de las curvas de ruptura a partir de datos experimentales.
- El documento debe contener información sobre las 3 entradas que pide la herramienta de Excel, tales como masa del adsorbente, flujo volumétrico del fluido y concentración inicial de sulfuro de hidrógeno en el biogás.
- Se recomienda escoger un artículo o investigación que contenga información sobre los parámetros de adsorción del adsorbente.

2.3.4 Caídas de presión. Las caídas de presión ΔP son un factor importante en el diseño de las columnas de lecho fijo, para su cálculo existen varios modelos empíricos desarrollados que predicen las caídas de presión a través de lechos en estado estacionario. Los más conocidos incluyen las correlaciones de Ergún, HuKill y Shedd ¹³⁰, ver Ecuación 32.

Ecuación 32. Ecuación de Ergún.

$$\frac{\Delta P}{z} = -\frac{150\mu v(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 D_p^2} + \frac{1.75\rho(1-\varepsilon)v^2}{\varepsilon^3 D_p}$$

Fuente: MACDONALD, et al., Flow Through Porous Media – The Ergun Equation Revisited, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1979.p 18

Sin embargo, estos modelos son aplicados para materiales particulados esféricos, por lo que no es la más apropiada para el adsorbente en cuestión (Lana de acero).

¹³⁰ M.S.Tillack, A,R, Raffray y J.E, Pulsifer. Improved performance of energy Recovery ventilators Using Advanced Porous Heat Transfer Media. University of California, San Diego 2001.p.19.

En razón de esto, las caídas de presión debido al lecho en el sistema a lo largo del eje axial de la columna de adsorción son descritas por una modificación de la ecuación de Ergún (Ecuación 33) para fibras de sección transversal circular.

Ecuación 33. Ecuación de Ergún modificada.

$$\Delta P = \frac{8,22\rho(1-\varepsilon)v^2}{1.5\varepsilon^3 D_f} + \frac{193\mu(1-\varepsilon)^2 v}{1.5\varepsilon^3 D_f}$$

Fuente: MACDONALD, et al., Flow Through Porous Media – The Ergun Equation Revisited, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1979.p 18

Donde D_f es el diámetro de la fibra v_o es velocidad superficial del gas, ε es la porosidad, μ es la viscosidad del fluido y ρ la densidad del fluido. Los parámetros utilizados para calcular las caídas de presión se mencionan en la Tabla 18.

Tabla 18. Parámetros para el cálculo de las caídas de presión.

Parámetro	Valor	Unidades
D_f (Diámetro de la fibra)	$5.94 \times 10^{-5} - 7.84 \times 10^{-5}$	m
ε (Porosidad)	99.5	%
ρ (densidad del fluido)	1.10	kg/m ³
μ (viscosidad del fluido)	1.32×10^{-5}	g/m s

Fuente: Gutiérrez, F. et al. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage–sludge. *Chemical Engineering Journal*. vol. 253, p. 305-315

2.3.5 Cálculo de densidad y viscosidad del biogás. Pese a que la herramienta cuenta con datos predeterminados para algunas propiedades tanto del adsorbato como del adsorbente, se presenta una opción en la herramienta para realizar el cálculo de estas propiedades físicas. Para tal fin se tiene en cuenta que la composición del biogás es variable, así como la temperatura y presión. El cálculo de la densidad real se realiza según Ecuación 34.

Ecuación 34. cálculo de la densidad real de un fluido.

$$\rho = \rho_N \frac{T_N P}{T P_N}$$

Fuente: QUIROZ, Hernan y DE LA CERDA, Cristian. Diseño de plantas medianas y grandes. En: Curso de formación especializada en biogás para profesionales. Guía del instalador de biogás. p 9.

En donde ρ_N es la densidad normal del fluido y esta determinada a temperatura y presión normales de ($T_N = 273.15K$ y $P_N = 1$ atm). La densidad normal se calcula

según la Ecuación 35, la cual considera las densidades normales de los principales componentes del biogás.

Ecuación 35. Densidad normal del biogás.

$$\rho_N = \%CH_4 * 0.72 + \%CO_2 * 1.95 + \%N_2 * 1.25 + \%H_2O * 1.05 + \%H_2S * 1.93$$

Fuente: QUIROZ, Hernan y DE LA CERDA, Cristian. Diseño de plantas medianas y grandes. En: Curso de formación especializada en biogás para profesionales. Guía del instalador de biogás. p 9.

En cuanto al cálculo de la viscosidad esta se calcula según la Ecuación 36 para una mezcla de gases a una temperatura de 20°C considerando la composición variable.

Ecuación 36. Cálculo de la viscosidad dinámica para una mezcla gaseosa.

$$\mu = \frac{\sum y_i \mu_i M_i^{0.5}}{\sum y_i M_i^{0.5}}$$

Fuente: PÉREZ, Julio. Propiedades de los gases. En: Universidad industrial de Santander (UIS). [Sitio web]. Colombia. Propiedades de los fluidos del yacimiento. [consultado 03 agosto 2020]. Archivo PDF. Disponible en: <https://slideplayer.es/slide/12257326/>

2.3.6 Desarrollo del software. Para el desarrollo de la herramienta que permite el diseño de columnas de adsorción se escogió Microsoft Excel, el cual cuenta con el lenguaje de programación Visual Basic para aplicaciones (VBA).

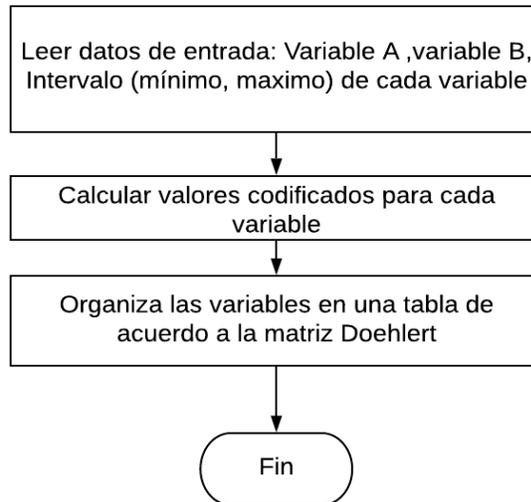
La herramienta que propone el presente trabajo, tiene como propósito dar una opción para próximos investigadores, donde estos puedan ingresar datos experimentales al sistema y puedan obtener una respuesta próxima al comportamiento de la columna de remoción. Los datos requeridos para ejecutar la herramienta son:

- Concentración inicial de H₂S en biogás o fluido.
- Masa de lana de acero (adsorbente)
- Flujo o caudal del biogás
- Datos del equilibrio del adsorbente (Opcional): Se solicitarán únicamente en el caso que el usuario desee una mejor aproximación del modelo.
- Características de la lana de acero (Opcional): Densidad del adsorbente ρ_{abs} ,
- Densidad aparente del lecho ρ_{apa} , Diámetro de la fibra D_f , porosidad del lecho ϵ .
- Características del fluido (Opcional): Viscosidad μ y Densidad ρ .

El algoritmo que desarrolla esta herramienta se dividió en cuatro partes fundamentalmente. La primera parte corresponde a la elaboración de la tabla para

aplicar el diseño Doehlert, en esta sección se facilita al usuario una manera rápida para determinar la forma en la que debe llevarse a cabo el experimento. El algoritmo de esta sección se muestra en la Ilustración 26.

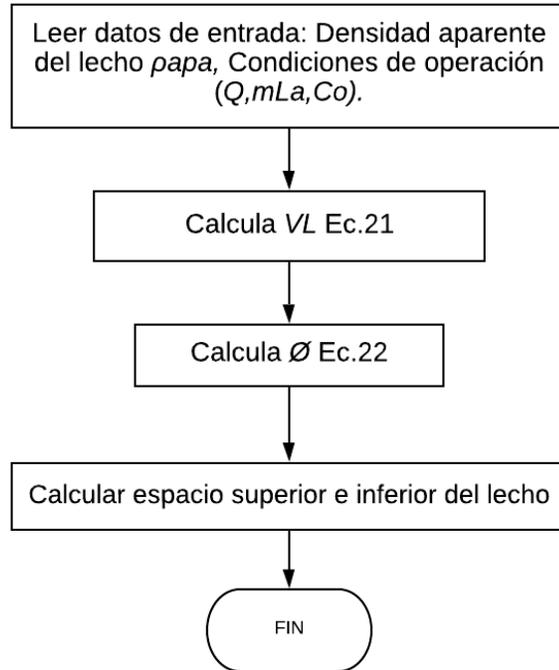
Ilustración 26. Algoritmo primera parte de la herramienta.



Fuente: elaboración propia.

A partir de la tabla obtenida, se puede realizar el experimento en el orden que se indica para obtener las condiciones de operación que minimicen la concentración de H_2S . Los resultados experimentales forman parte fundamental de la segunda parte del algoritmo el cual realiza el cálculo de la altura de la columna basado en los datos obtenidos del diseño de experimentos. El algoritmo de esta segunda parte se presenta en la Ilustración 27.

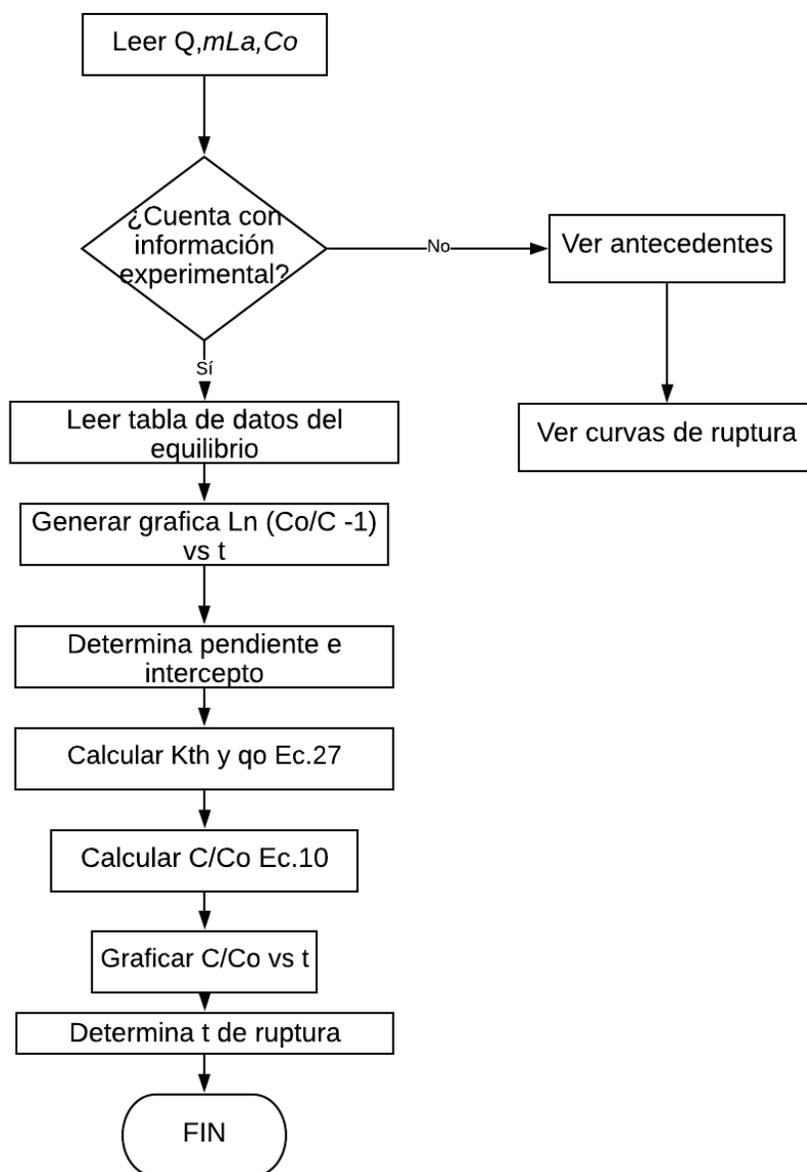
Ilustración 27. Algoritmo de la segunda parte de la herramienta.



Fuente: elaboración propia.

La tercera parte de la herramienta consiste en la elaboración de las curvas de ruptura. Estas se obtienen al graficar el modelo linealizado de Thomas a partir de datos experimentales del equilibrio suministrados por el usuario, o bien puede estimar el comportamiento del adsorbente según los antecedentes consultados. El algoritmo de esta parte de la herramienta se presenta en la Ilustración 28.

Ilustración 28. Algoritmo de la tercera parte de la herramienta.



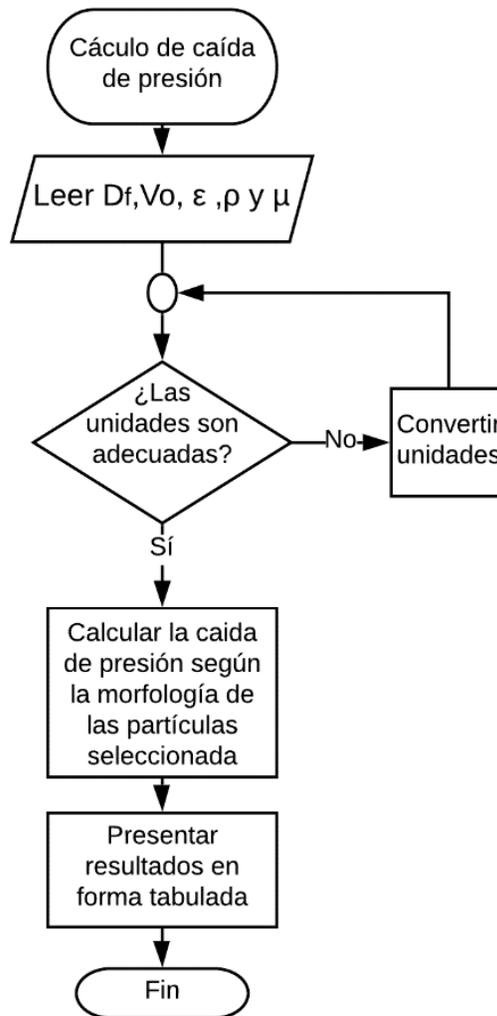
Fuente: elaboración propia.

El propósito de esta parte del cálculo de la herramienta es proporcionar al usuario la posibilidad de observar el comportamiento de la columna respecto a la concentración de H_2S en el efluente durante todo el tiempo de operación y determinar el tiempo requerido para que el adsorbente se sature completamente.

Además, es una herramienta gráfica que representa el comportamiento de la transferencia de materia dentro de la columna.

Como último paso se realiza el cálculo de las caídas de presión, las cuales son un parámetro importante en el diseño de una columna. El cálculo de este parámetro se realiza en la herramienta de acuerdo al algoritmo presentado en la Ilustración 29.

Ilustración 29. Algoritmo para el cálculo de las caídas de presión.



Fuente: elaboración propia.

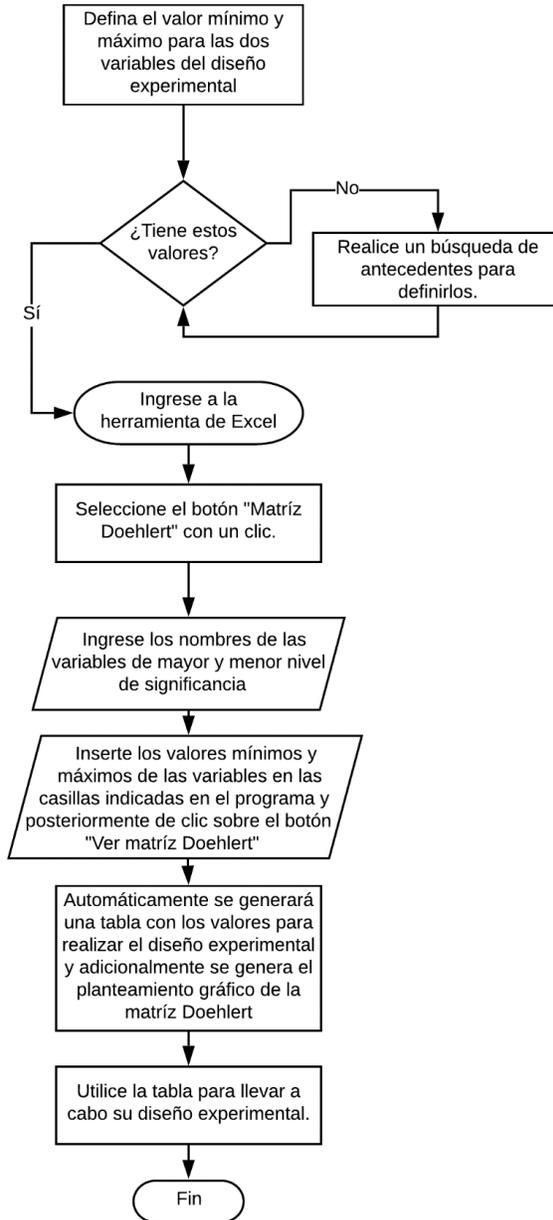
2.3.7 Instrucciones de uso de la herramienta. Una vez explicados los algoritmos que utiliza el programa Excel, se dan las correspondientes instrucciones al usuario para el correcto manejo de la herramienta propuesta llamada H₂S Remove.

Al ingresar a la herramienta, el usuario notará que consta de 4 secciones. Con el fin de dar una explicación del uso de la herramienta de Excel propuesta por el presente trabajo, a modo de diagramas de flujo, se explicará el procedimiento que se debe llevar a cabo para ingresar datos y obtener resultados asociados al diseño de una columna de remoción de sulfuro de hidrógeno del biogás con un adsorbente como la lana de acero.

La primera sección se diseñó con el propósito de que los usuarios puedan elaborar la tabla correspondiente al planteamiento de la matriz Doehler, con la que posteriormente podrán realizar la ejecución del procedimiento experimental.

A continuación, en la Ilustración 30 se presenta el procedimiento para la obtención de la tabla a través de la herramienta.

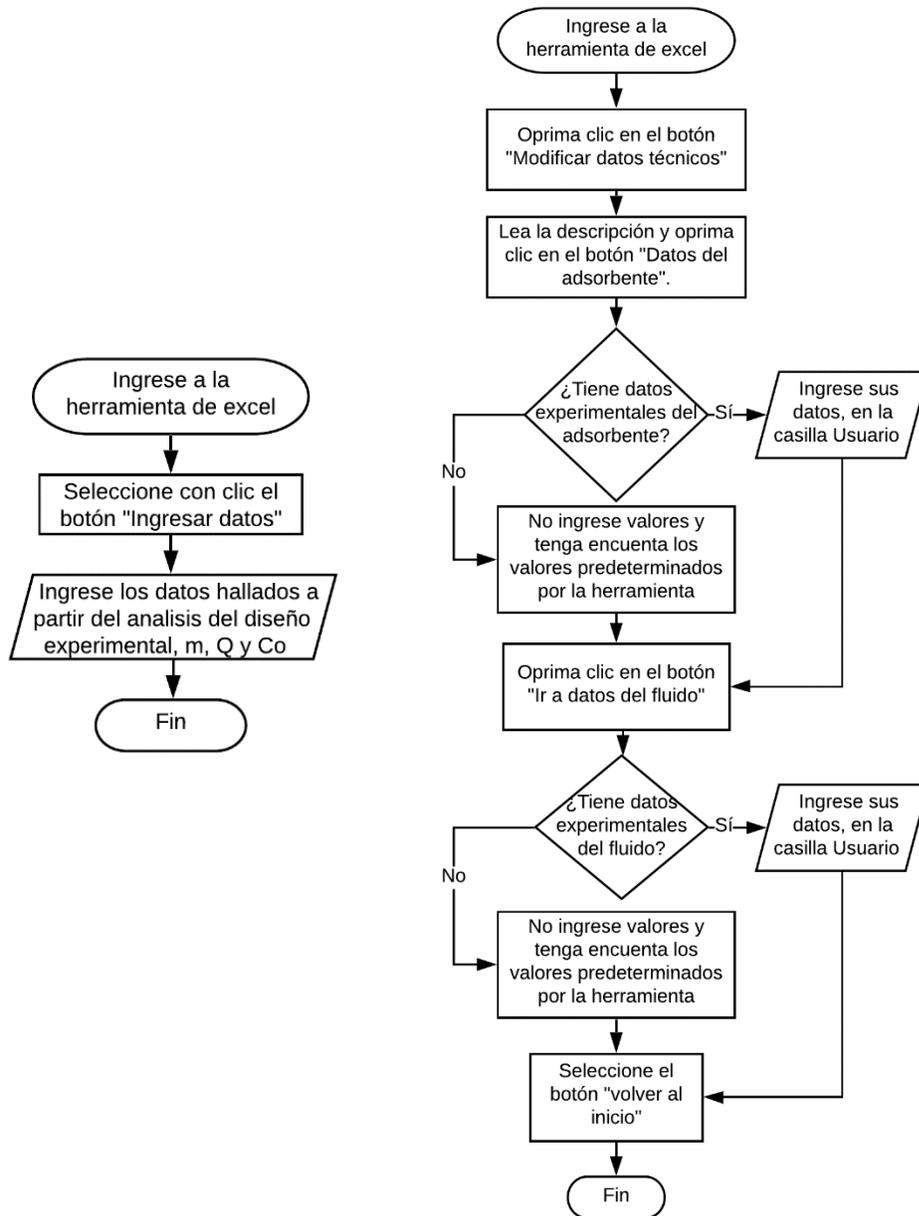
Ilustración 30. Procedimiento para planteamiento de tabla Doehlert.



Fuente: elaboración propia.

Para ingresar los datos de entrada a la herramienta de Excel, tiene que haber un previo análisis de las variables óptimas en Minitab, una vez encontrados estos valores, se puede llevar a cabo el procedimiento descrito en la Ilustración 31.

Ilustración 31. Uso de herramienta de Excel para ingreso de datos del diseño experimental.

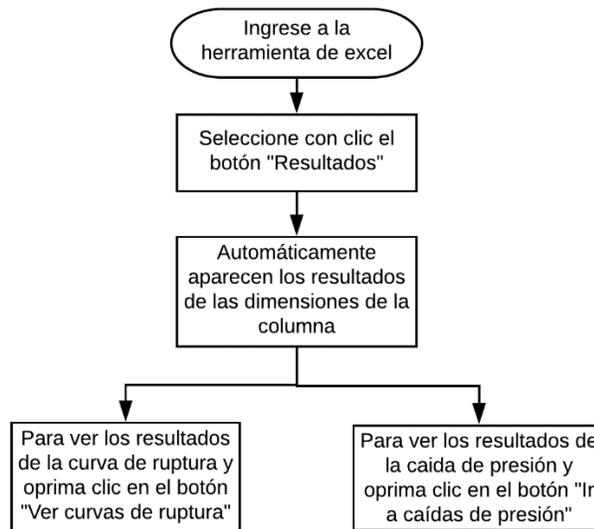


Fuente: elaboración propia.

La segunda sección corresponde al ingreso de datos. En ésta se solicita al usuario que ingrese los datos necesarios para correr la herramienta los cuales se mencionaron el capítulo 2.3.4

La herramienta cuenta con 3 ventanas de resultados, corresponden al cálculo de las dimensiones de la columna, la obtención de la curva de ruptura y finalmente las caídas de presión. A continuación, en la Ilustración 32 se muestra cómo se puede acceder a estos resultados después de haber realizado el proceso de la Ilustración 31.

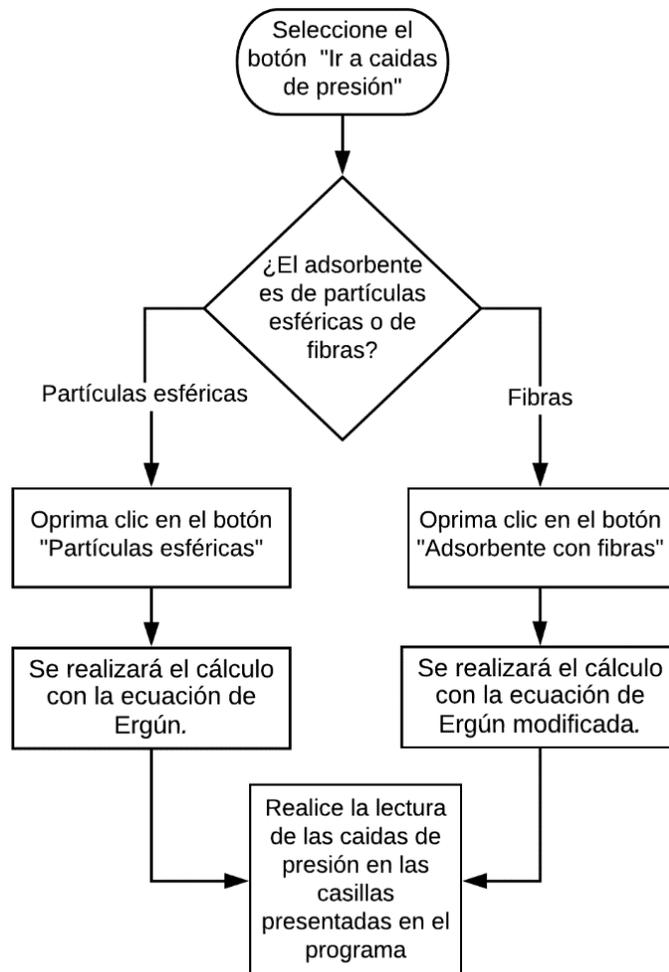
Ilustración 32. Acceso a resultados en la herramienta de Excel.



Fuente: elaboración propia.

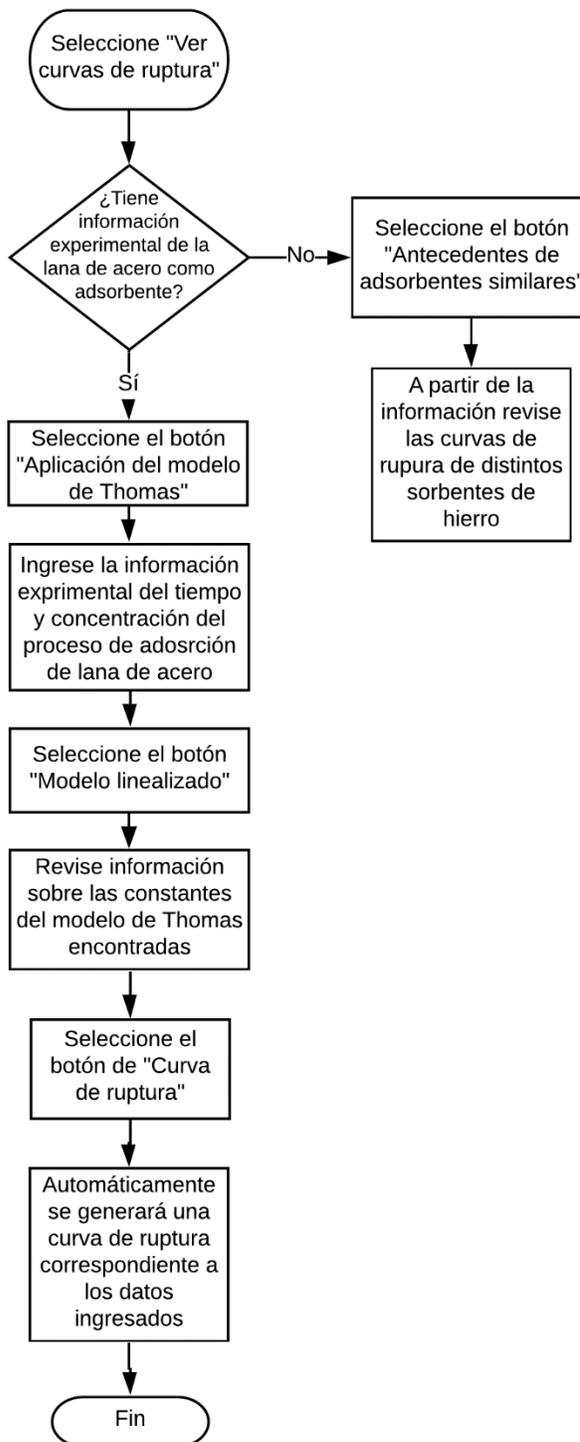
A continuación, se presenta el procedimiento que se debe llevar a cabo para obtener resultados de la herramienta, en cuanto a curvas de operación y caídas de presión, dependiendo de la información experimental y sobre la morfología del adsorbente que tenga el usuario. Estos procedimientos se presentan en la Ilustración 33 y Ilustración 34 respectivamente.

Ilustración 33. Proceso para cálculo de caídas de presión en la herramienta



Fuente: elaboración Propia

Ilustración 34. Proceso para hallar curvas de ruptura en la herramienta.



Fuente: elaboración Propia.

2.3.8 Limitaciones de la herramienta para el diseño de una columna de remoción de sulfuro de hidrógeno. Para elaborar la herramienta de Excel que permite el diseño una de columna de adsorción de sulfuro de hidrógeno con lana de acero, fue necesario tener en cuenta ciertas consideraciones. En primer lugar, es importante considerar que la herramienta proporciona información del diseño de la columna para un proceso de adsorción física, el cual ocurre cuando el adsorbato entra en contacto con el adsorbente. Sin embargo, la herramienta no considera el proceso de adsorción química que puede ocurrir entre la lana de acero y el sulfuro de hidrógeno, representada en la Ecuación 5, debido a que en la literatura hay escasa información con respecto a la cinética de la reacción para poder realizar los cálculos necesarios en la herramienta.

Es importante resaltar que la herramienta genera información sobre el diseño de la columna al ingresar información optima de la masa de lana de acero y flujo de biogás de entrada encontrados a partir de la metodología propuesta en el capítulo 2.2 del presente proyecto. Es decir, que la información de entrada de estas dos variables a la herramienta es dependiente a datos experimentales.

A modo de ayuda, para elaboración y planteamiento del diseño de experimentos basado en la matriz Doehlert, la herramienta brinda al usuario una pestaña de apoyo para el desarrollo de la tabla de experimentos que se deben realizar según la metodología propuesta, para esto, es necesario que el usuario tenga un conocimiento previo de antecedentes sobre las variables influyentes del sistema y sus intervalos. La herramienta no hace ningún calculo referente a análisis estadístico ni de superficie respuesta.

Si el usuario no contiene información sobre la lana de acero, la herramienta también puede ser utilizada para revisar el comportamiento de otros adsorbentes siempre y cuando se tengan parámetros técnicos tanto del adsorbente como del fluido solicitados. El software provee una ayuda para elaboración de curvas de ruptura, en caso de que el usuario quiera generar estas curvas, debe considerar que para tal fin es necesario suministrar información del equilibrio del sistema a partir de ensayos experimentales.

Cuando el usuario no cuenta con información experimental del equilibrio de adsorción, este puede consultar la información referenciada en la pestaña de "Antecedentes" donde se presenta el comportamiento de algunos adsorbentes con características similares a las de la lana de acero. Sin embargo, esta opción solo se presenta como ayuda para entender el comportamiento de adsorbentes basados en hierro, en consecuencia, ésta no representa a cabalidad la columna diseñada por la herramienta. Si se quiere una aproximación más exacta se recomienda hacer uso del modelo de Thomas incluido de igual forma en la herramienta.

La herramienta H₂S Remove permite al usuario calcular los parámetros de adsorción aplicando el modelo Thomas, y realizar el dimensionamiento de la

columna partiendo de los resultados obtenidos al aplicar la metodología del diseño experimental. Sin embargo, los requerimientos técnicos del biogás como la concentración requerida (concentración final) están determinados por la metodología y el modelo estadístico que se obtiene al aplicarla. En consecuencia, la herramienta no incluye la concentración final como variable a ingresar ya que éste está asociado a la variable respuesta obtenida en el diseño de experimentos (% remoción), por lo cual los datos ingresados de masa de adsorbente y flujo volumétrico del biogás ya deben considerar este parámetro.

Para el diseño de la columna, se tuvo en cuenta la aplicación de métodos empíricos que permitieran calcular el dimensionamiento de la columna, es decir, que en la herramienta se aplican heurísticas para el diseño de la misma como se indica en el capítulo 2.3.1.

De forma similar, la herramienta no incluye información termodinámica, por lo cual esta considera un sistema isotérmico y no se tiene en cuenta el cambio energético del sistema.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo y la discusión correspondiente.

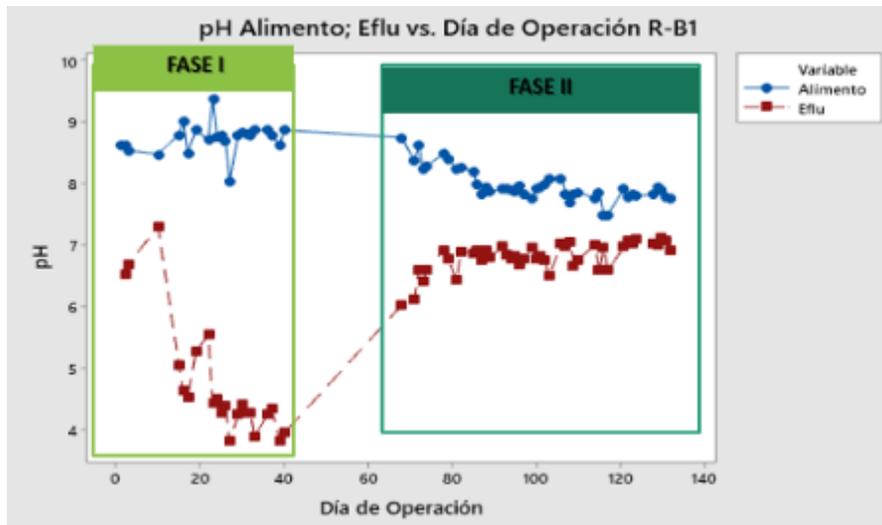
3.1 ESTABILIDAD DE LOS REACTORES R-B1 Y R-N1

Desde el momento en que se pusieron en operación los reactores se realizó un monitoreo y registro continuo de algunas variables como (pH, DQO y concentración de H₂S a la salida del reactor) con el fin de analizar el comportamiento y estabilidad de ambos reactores.

3.1.1 pH. El pH es uno de los parámetros más importantes que requieren ser controlados, debido a que pH muy bajos (menores a 5) o muy altos (mayores a 8) afectan negativamente el metabolismo de los microorganismos presentes en el proceso de digestión anaerobia y en consecuencia la producción de biogás.

A continuación, en la Gráfica 3 se presentan los valores de pH registrados para el reactor R-B1 a la entrada y salida. El monitoreo del pH se realizó desde el día 1 de operación para cada reactor.

Gráfica 3. pH del alimento y efluente del reactor R-B1.



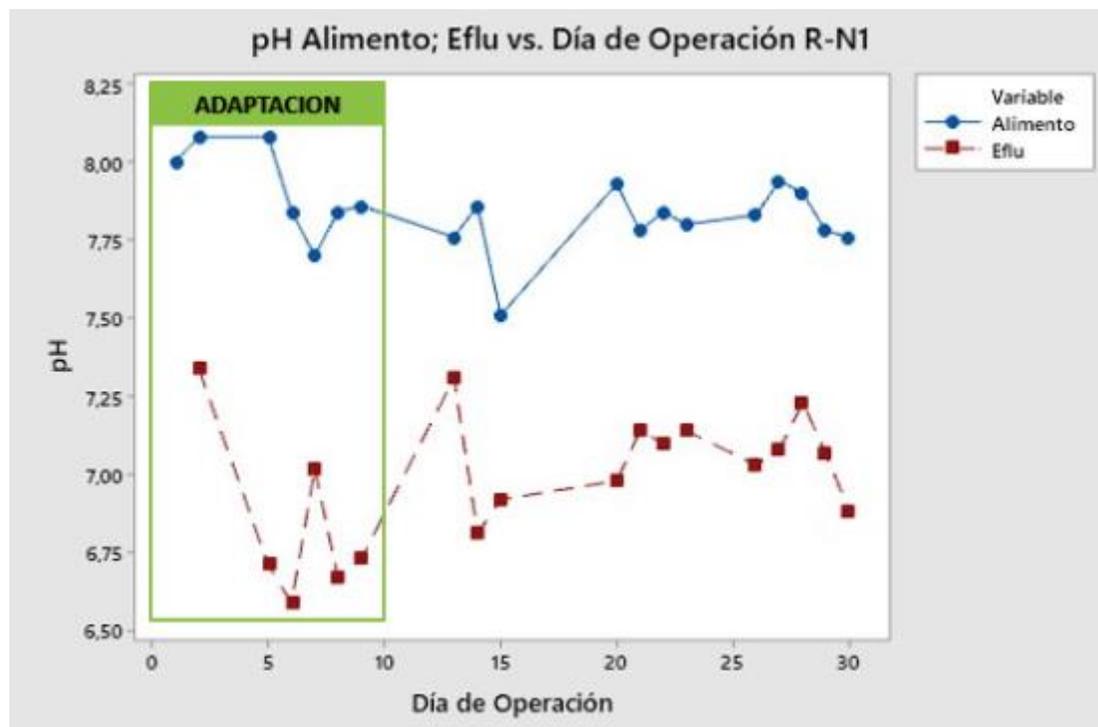
Fuente. elaboración propia en MINITAB 19.

En la Gráfica 3 se logra apreciar una gran dispersión en los datos registrados, esto debido a que, durante los primeros días el reactor R-B1 operó sin presencia de bicarbonato de sodio en el alimento. En razón de esto, se segmentó la gráfica en dos fases. Una FASE I comprendida entre el día 1 al 40 de operación, en donde se preparó alimento sin bicarbonato de sodio, y una FASE II comprendida entre el día 68 al 132 de operación, en donde se preparó alimento con bicarbonato de sodio.

Durante la FASE I el pH en el efluente baja hasta valores de 3.81, muy por debajo de lo esperado, y en consecuencia la producción de metano se inhibe por la presencia elevada de AGV, mientras que en la FASE II se logra ver una mayor estabilidad y una menor caída del pH en el efluente lo cual favoreció la producción de metano. De esta forma se evidenció el efecto del bicarbonato en el alimento, el cual actuó como buffer para neutralizar los AGV producidos durante la digestión anaerobia.

El reactor R-N1 se comportó de manera similar a la FASE II del reactor R-B1 como se aprecia en la Gráfica 4. Los pH registrados se encuentran comprendidos entre 6 y 8 lo cual está acorde a lo esperado. También se observó una mayor dispersión en los datos durante los primeros 10 días de operación, lo cual se entiende como un periodo de adaptación del inóculo durante el arranque del reactor, en el que los microorganismos anaerobios se adaptan a las condiciones de operación del biodigestor y las características del sustrato alimentado.

Gráfica 4. pH del alimento y efluente del reactor R-N1.



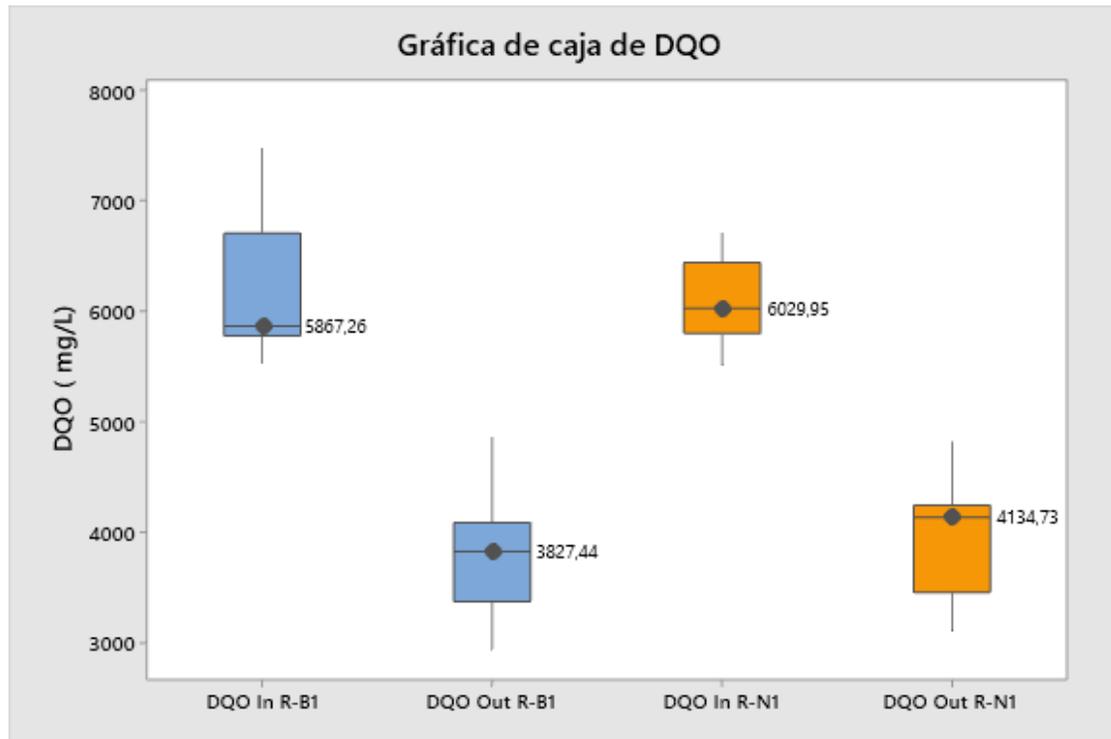
Fuente. Elaboración propia en MINITAB 19.

3.1.2 DQO. Esta prueba se realizó con base en los procedimientos descritos en los métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales¹³¹ para la

¹³¹ BAIRD, R.; EATON, A y RICE, E. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twenty-first ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. Washington D.C. 2005. p. 589-591.

determinación del consumo de la materia orgánica, realizando un monitoreo a la salida y entrada para los biodigestores R-B1 y R-N1 durante un periodo de 2 meses y 1 mes respectivamente, con una frecuencia de 3 veces por semana. Los resultados obtenidos se presentan en la Gráfica 5.

Gráfica 5. Gráfica de caja DQO.

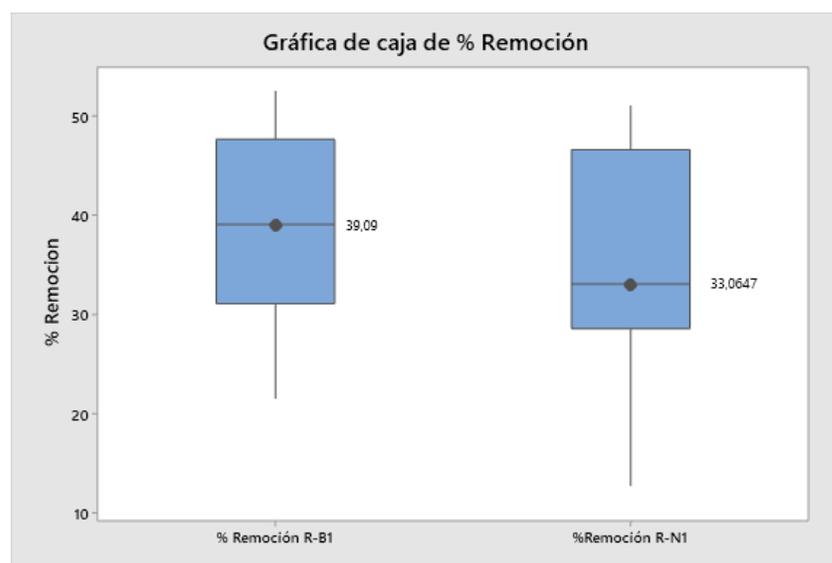


Fuente. Elaboración Propia en MINITAB 19

En la Gráfica 5 se observa una dispersión en los datos registrados de DQO tanto a la entrada como a la salida. En la DQO a la entrada o afluente, la dispersión fue menor debido a que es un parámetro el cual está definido teóricamente en 6000 mg /L para el sustrato preparado y que según la exactitud al momento de prepararlo o realizar la prueba de DQO puede variar. En cuanto a la DQO a la salida o efluente los valores obtenidos presentaron una mayor dispersión, esto se explica teniendo en cuenta el metabolismo de los microorganismos los cuales son susceptibles a los cambios en las condiciones de operación del biodigestor o el tiempo del sustrato al interior del reactor las cuales pueden inhibir su crecimiento y por ende el consumo de materia orgánica.

En adición, El desempeño del reactor se evaluó mediante la eficiencia de remoción de DQO, el cual se presenta en la gráfica 6.

Gráfica 6. % Remoción.



Fuente. elaboración Propia en MINITAB 19.

Nota: El reactor se alimentó diariamente y se operó a temperatura entre 30-35 °C.

La eficiencia de remoción en ambos biodigestores R-B1 y R-N1 presentó intervalos similares con una media de 39.09% y 33.065% para cada uno respectivamente, y desviaciones estándar de 10.61 y 12.26 como se muestra en la Tabla 19. Los valores de remoción más bajos se explicaron teniendo en cuenta el arranque del biodigestor, periodo en el cual el inóculo se adapta al medio y por ende presenta % de remoción bajos.

Tabla 19. Estadística obtenida del DQO.

Variable	N	Media	Error estándar de la media	Desv.Est.	Mínimo	Máximo
DQO In R-B1	11	6225	196	650	5536	7471
DQO Out R-B1	11	3797	178	589	2938	4857
DQO In R-N1	8	6095	142	403	5513	6709
DQO Out R-N1	8	3955	195	550	3111	4812
% Remoción R-B1	11	38.58	3.20	10.61	21.57	52.50
%Remoción R-N1	8	34.55	4.34	12.26	12.71	51.05

Fuente. elaboración Propia en MINITAB 19.

La eficiencia de remoción obtenida se explicó teniendo en cuenta la acción de los sulfatos, los cuales fueron alimentados con un 20% adicional para producir un biogás enriquecido con H₂S. La adición de este tipo de compuestos generó una competencia entre los BM y SRB por el sustrato y se definió teniendo en cuenta los valores de DQO promedio a la entrada del reactor obtenidos y la cantidad de sulfatos agregados (4,14g/L).

De esta forma se obtuvo una relación $DQO/SO_4^{2-} = 1.50453$ y 1.4731 respectivamente para cada biodigestor (ver Anexo D). Esta relación favoreció la producción de H₂S sin llegar a afectar significativamente la producción de metano y la inhibición de las BM, que según Guerrero et al¹³² a DQO/SO_4^{2-} menores a 1 la competencia por el sustrato favorece la sulfato-reducción y en consecuencia una menor producción de metano. En la Tabla 20 se muestra la comparación entre los valores obtenidos en este trabajo y los obtenidos por otros autores.

Tabla 20. Relación DQO/SO_4^{2-} y %Remoción.

Referencia	DQO/SO_4^{2-}	% Remoción	Observación
Guerrero et al.2013 ¹³³ .	3.3	77	Sustrato: aguas residuales de curtiembre Biodigestor batch Altas concentraciones de sulfatos (2-10.4 g/L)
	1.66	60	
	1	43	
	0.77	32	
	0.63	25	
Kiyuna et al. 2017 ¹³⁴ .	12	>80	Sustrato: Vinaza Biodigestor Batch
	10		
	7.5		
Silva et al. 2002 ¹³⁵ .	>2.5	90	Reactor UASB
	0.9	40	
Elaboración propia	1.5	38,58	Sustrato: Agua sintética Biodigestor Batch Concentración de sulfato (4,.1375 g/L)
	1.47	34,55	

Fuente: elaboración Propia.

¹³² GUERRERO, et al, op. Cit, p.49

¹³³ *Ibíd.*, p.49

¹³⁴ KIYUNA, L.S.M.; FUESS, L.T. Y ZAIAT, M. Unraveling the influence of the COD/sulfate ratio on organic matter removal and methane production from the biodigestion of sugarcane vinasse. *Bioresour. Technol.* 2017.p.232, 103–112.

¹³⁵ Silva, DJ, et al. Effects of aluminum and sulfate on the anaerobic digestion of advanced primary treatment sludge. *Proceedings VII Latinamerican Workshop and Symposium of Anaerobic Digestion*, Mérida, México. 2002.

En la Tabla 20 se puede ver que el porcentaje de remoción obtenido fue menor en comparación a los resultados de otros autores, esto pudo deberse al sustrato alimentado y a las condiciones de operación de los biodigestores, en donde el pH y la temperatura juegan un papel importante y pueden afectar de igual forma el consumo de materia orgánica. Sin embargo, esta reducción el consumo de materia orgánica se ve más afectado cuando esta relación alcanza valores inferiores a 1.

De igual forma, se pudo observar que el porcentaje de DQO removido disminuye con la adición de sulfatos, debido a que estos generan inhibición en las BM produciendo una acumulación de ácidos grasos volátiles en el biodigestor, lo cual causa una reducción en la remoción de materia orgánica. También se debe tener en cuenta que cuando esta proporción alcanza valores superiores a 10, una parte importante del H₂S formado se elimina de la fase líquida debido a una producción de gas mucho mayor.

También se logra apreciar que los rectores de tipo continuo o Reactor UASB presentan mejores resultados con porcentajes de remoción mayores, incluso con relaciones DQO/SO₄²⁻ inferiores a 1. Esto se debe a que este tipo de configuraciones cuenta con una mejor retención de biomasa y mayor concentración de bacterias, lo cual les permite operar a velocidades de carga orgánica más elevadas.

3.1.3 Concentración de H₂S a la salida. La concentración de H₂S fue medida diariamente por un periodo de 10 días para el biogás producido en los reactores R-B1 y R-N1. Los resultados obtenidos del biogás diluido se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Concentración de H₂S a la salida de biogás diluido con nitrógeno.

REACTOR R-B1			REACTOR R-N1		
Relación (mL)		Concentración promedio	Relación (mL)		Concentración promedio
Biogás/Nitrógeno		(ppm)	Biogás/Nitrógeno		(ppm)
2	58	83.33	3	57	80
2	58	85	2	58	80
2	58	80	2	58	62.67
3	87	87.67	3	57	84.5
2	58	75.33	2	58	70
2	58	72	2	58	75.33
2	58	60.33	2	58	83
2	88	95	2	88	52.33
2	78	86.67	2	58	78
2	88	77	2	58	62.33

Fuente. elaboración propia.

En la Tabla 21, se encuentra la relación del volumen de biogás y nitrógeno que se utilizó para realizar la dilución, que permitió la lectura de la concentración de H₂S a

partir del sensor BW Technologies, el cual tiene un intervalo de lectura de 0 a 100 ppm. Si este sensor es puesto a disposición de una concentración más alta a la indicada, este se satura y pierde su capacidad de detección de H₂S.

Se realizaron 3 lecturas por día, tanto para el biogás generado del reactor R-B1 como para el del reactor R-N1, las muestras de biogás fueron tomadas por una jeringa a partir de bolsas de almacenamiento que se llenaban diariamente por los reactores, estos valores se promediaron como se evidencia en la Tabla 21.

Con esta información, se realizó el cálculo de la concentración aproximada de H₂S total del biogás generado, suponiendo condiciones de temperatura y presión constantes, así como una densidad promedio del biogás de 1.05 kg/m³. Este biogás tuvo dos diluciones, la primera en función del gas de arrastre (N₂) y la segunda realizada para lograr la lectura del sensor BW Technologies. La Tabla 22, contiene la información correspondiente a la concentración aproximada de H₂S en ppm para cada biodigestor.

Tabla 22. Concentración aproximada de H₂S del biogás

Concentración promedio H₂S (ppm) Biodigestor R-B1	Concentración promedio H₂S (ppm) Biodigestor R-N1
9999.6	8000
10200	12000
9600	9400.5
10520.4	8450
9039.6	10500
8640	11299.5
7239.6	12450
17100	11774.25
13867.2	11700
13860	9349.5
11006.64	10492.37

Fuente: elaboración propia

En la Tabla 22 se puede observar que la concentración promedio de H₂S en el biogás generado por el biodigestor R-B1 fue mayor a la del biodigestor R-N1 con una diferencia de 514.265 ppm. Esta diferencia se justifica teniendo en cuenta el tiempo de operación de ambos biodigestores en donde el biodigestor R-B1 estuvo operando por 100 días más que el R-N1, periodo en el cual hubo crecimiento de biomasa dando lugar a una mayor producción de este gas.

En adición, la cantidad de H₂S calculada se ajustó a lo reportado en la literatura, en donde la concentración de H₂S puede alcanzar grandes cantidades dependiendo las condiciones de operación del biodigestor. En el artículo “Behavior of the anaerobic treatment of tannery wastewater at different initial pH values and sulfate concentrations.” realizado por GUERRERO, Lorna, Et al¹³⁶ se menciona que la concentración de H₂S en el biogás está relacionado con la cantidad de sulfatos alimentados. En la Tabla 23 se pueden ver las concentraciones de H₂S en el biogás de acuerdo a la cantidad de sulfatos alimentados.

Tabla 23. Concentración de H₂S en el biogás de acuerdo a la cantidad de sulfatos alimentados.

SO ₄ ²⁻ (g/L)	H ₂ S en el biogás (ppm)
1.95	5300
3.9	12000
6.5	21200
8.45	32500
10.4	69500

Fuente: GUERRERO, Lorna, Et al. Behavior of the anaerobic treatment of tannery wastewater at different initial pH values and sulfate concentrations. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*.2013. p 1076.

De la Tabla 23 se puede observar que la concentración de H₂S incrementó con la adición de sulfatos y además presentó valores cercanos a la concentración obtenida en la Tabla 22, esto teniendo en cuenta que la cantidad de sulfatos agregados a ambos biodigestores fue de 4.1375 g/L.

A su vez, éste biogás se acomodó lo esperado, que era obtener un biogás altamente concentrado con H₂S, siendo 11556.97 mg/m³ y 11016.99 mg/m³ para los biodigestores R-B1 y R-N1 respectivamente.

En consecuencia, se hace necesario un proceso de remoción de H₂S, en cumplimiento a la Resolución 240 de 2016 de Colombia, la cual dice que un biogás de calidad debe tener menos de 20 mg/m³ de sulfuro de hidrógeno¹³⁷. Al comparar los resultados obtenidos con el establecido en la Resolución 240 se puede notar

¹³⁶ GUERRERO, Lorna, Et al. Behavior of the anaerobic treatment of tannery wastewater at different initial pH values and sulfate concentrations. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*.2013. p 1076.

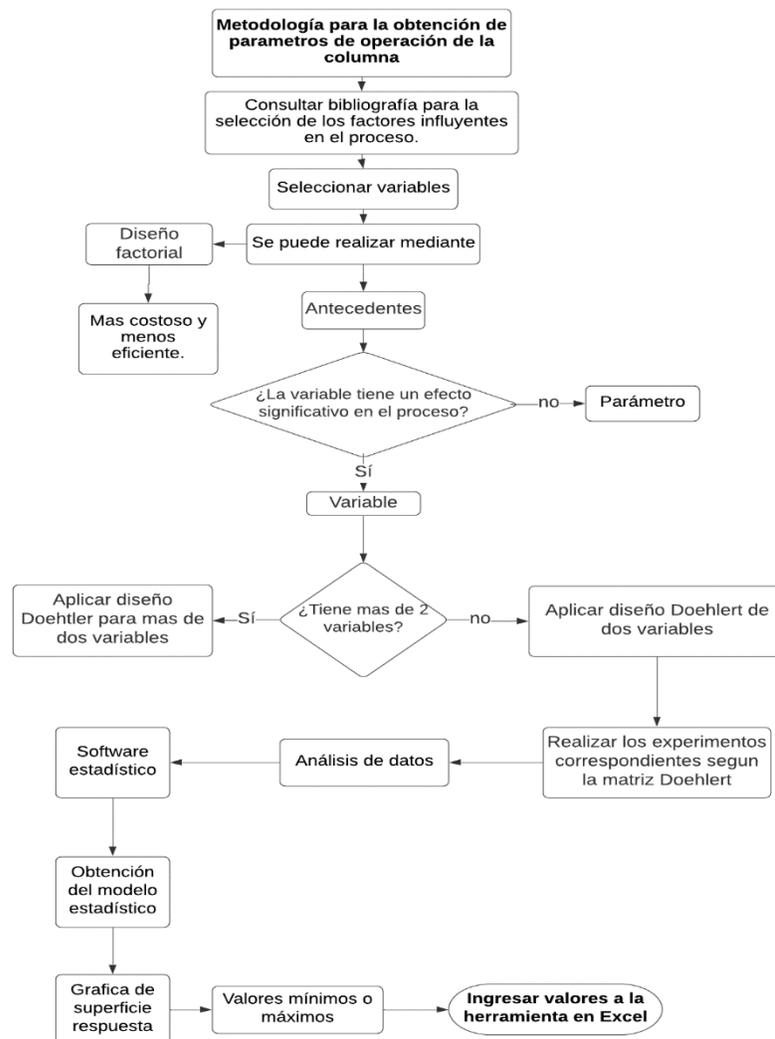
¹³⁷ COLOMBIA. Comisión de regulación de energía y gas. Resolución 240. (6 diciembre 2016). Por la cual se adoptan las normas aplicables al servicio público domiciliario de gas combustible con biogás y biometano. BOGOTÁ, D.C. 2016. 240.

que se obtuvo un porcentaje en exceso de H₂S de 57684,85% para el biogás producido con el biodigestor R-B1 y un exceso del 54984,95% respectivo al biogás producido en el biodigestor R-N1.

3.2 METODOLOGÍA PARA LA SELECCIÓN DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN.

En cuanto a los parámetros o condiciones de operación de la columna pueden ser obtenidos al aplicar la metodología explicada en el capítulo 2.3.2.3 y se muestra de forma resumida en el diagrama de flujo de la Ilustración 35.

Ilustración 35. Metodología para la obtención de parámetros de operación de la columna.



Fuente. elaboración propia

Esta metodología se presentó como una opción para que el usuario obtenga los parámetros de flujo Q y masa de lana de acero M_{La} , los cuales son datos de entrada necesarios de la Herramienta H_2S Remove programada en Excel. Además, el objetivo de aplicar la metodología es determinar los parámetros que minimicen la concentración del H_2S , esto de acuerdo a un diseño experimental Doehlert de dos variables.

3.3 VALIDACIÓN DE LA HERRAMIENTA

A lo largo de este trabajo, se ha aclarado que la información sobre la lana de acero como adsorbente es limitada en la literatura, y en consecuencia no hay valores experimentales que se puedan utilizar en la herramienta con respecto a este material adsorbente. Por esta razón y teniendo en cuenta la búsqueda de antecedentes que se realizó en el capítulo 2.3.3.3 se realizó un proceso comparativo de los resultados que se pueden obtener con la herramienta propuesta, que permitió validar la herramienta a partir de la información del autor WANG, De Ming¹³⁸.

3.3.1 Información sobre el trabajo utilizado para la validación. El nombre del trabajo que se utilizó para validar la herramienta de Excel es “Breakthrough Behavior of H_2S Removal with an Iron Oxide Based CG-4 Adsorbent in a Fixed-Bed Reactor” realizado en el año 2008 en Universidad de Saskatchewan por el autor WANG, De Ming¹³⁹. Este trabajo fue seleccionado, gracias a la amplia información que proporciona, en cuanto a adsorbentes de hierro (Fe_2O_3) y también al estudio que realizaron respecto a las curvas de ruptura y caídas de presión en columnas de lecho fijo. Cabe resaltar que para su selección se tuvo en cuenta los criterios de selección expuestos en el capítulo 2.3.3.4.

En esta tesis se realizaron al alrededor de 10 curvas de ruptura a distintas condiciones de operación, permitiendo conocer comportamiento de la remoción de H_2S variando parámetros como altura del lecho, velocidad superficial del gas, presión y concentración de H_2S a la entrada de la columna.

¹³⁸WANG, De Ming. Breakthrough Behavior of H_2S Removal with an Iron Oxide Based CG-4 Adsorbent in a Fixed-Bed Reactor. Tesis de maestría en ciencia. Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, SK: 2008. p. 1-118

¹³⁹ WANG, De Ming. Op. Cit., p. 1-118.

Tabla 24. Experimentos realizados por WANG, De Ming.¹⁴⁰

Table 1 – The results of the experiments performed using the fixed-bed at 5070 kPa.									
Exp. no.	u_g (m/s)	$C_{A,in}$ (% (v/v))	L (cm)	t_r (s)	t_b (min)	t_s (min)	L_{UB} (cm)	F_{UB} (%)	SC_b (% (w/w))
1	0.09	3.00	24.5	2.8 ± 0.2	225 ± 1	260 ± 17	3.0 ± 0.2	12.3 ± 0.9	30.1 ± 0.4
2	0.14	3.00	24.5	1.8 ± 0.1	135 ± 1	160 ± 8	3.9 ± 0.2	15.8 ± 0.8	28.9 ± 0.3
3	0.18	3.00	24.5	1.4 ± 0.1	101 ± 1	128 ± 9	5.2 ± 0.4	21.2 ± 1.6	27.1 ± 0.3
4	0.26	3.00	24.5	0.94 ± 0.03	60 ± 1	85 ± 3	7.3 ± 0.3	29.8 ± 1.2	22.9 ± 0.4
5	0.26	0.50	24.5	0.94 ± 0.03	369 ± 1	510 ± 10	6.9 ± 0.1	28.2 ± 0.4	24.7 ± 0.2
6	0.26	1.00	24.5	0.94 ± 0.03	166 ± 1	257 ± 3	8.6 ± 0.1	35.4 ± 0.4	22.8 ± 0.2
7	0.26	3.00	24.5	0.94 ± 0.03	60 ± 1	85 ± 3	7.3 ± 0.3	29.8 ± 1.2	22.9 ± 0.4
8	0.26	6.01	24.5	0.94 ± 0.03	20 ± 1	43 ± 2	13.0 ± 1.0	53.2 ± 4.0	16.1 ± 0.8
9	0.26	3.00	11.5	0.44 ± 0.02	10 ± 1	40 ± 2	8.6 ± 1.0	75.1 ± 8.7	8.0 ± 0.8
10	0.26	3.00	17.0	0.65 ± 0.03	34 ± 1	59 ± 4	7.3 ± 0.9	42.7 ± 5.3	18.2 ± 0.5

Fuente. elaboración propia con base en: WANG, Hui, WANG, De Ming y CHUANG, Karl T. A sulfur removal and disposal process through H₂S adsorption and regeneration: Breakthrough behaviour investigation. *Process Safety and Environmental Protection*. p. 53-59 ISSN 09575820

El experimento seleccionado para la validación, es el primero que se encuentra en la Tabla 24. Éste fue utilizado con el propósito de verificar la aplicación del modelo para este tipo de adsorbentes, con respecto a los datos experimentales reportados. Las condiciones de operación que se ingresaron a la herramienta se presentan en la Tabla 25.

Tabla 25. Parámetros de operación de la columna.

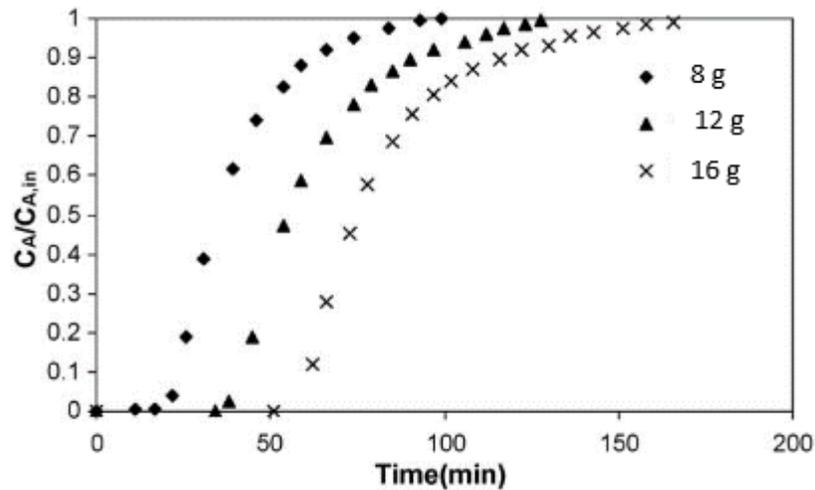
Parámetros del artículo	
Dp(m)	2.00E-03
Porosidad ϵ	44
Esfericidad ϕ	0.83
Densidad aparente(g/cm ³)	0.66
Densidad del fluido (kg/m ³)	1.2704
Viscosidad (kg/ms)	1.37E-05
Velocidad (m/s)	0.26
Flujo volumétrico (Q) (cm ³ /min)	1482,51
Concentración Inicial C_o (mg/cm ³)	0.0408
Masa del adsorbente (g)	16

Fuente: elaboración propia con base en: WANG, Ming. Breakthrough Behavior of H₂S Removal with an Iron Oxide Based CG-4 Adsorbent in a Fixed-Bed Reactor. Tesis de maestría en ciencia. Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, SK: 2008.

¹⁴⁰ WANG, De Ming. Op. Cit., p. 1-118.

La curva de ruptura que obedece a las condiciones anteriormente mencionadas se muestra en la Gráfica 7. En esta se puede evidenciar el tiempo de ruptura y por lo tanto el tiempo de vida útil del lecho adsorbente utilizado para la remoción de sulfuro de hidrógeno. A partir de esta curva se registraron datos que posteriormente fueron ingresados a la herramienta de Excel H₂S Remove donde fueron analizados a través del modelo de transferencia de materia de Thomas.

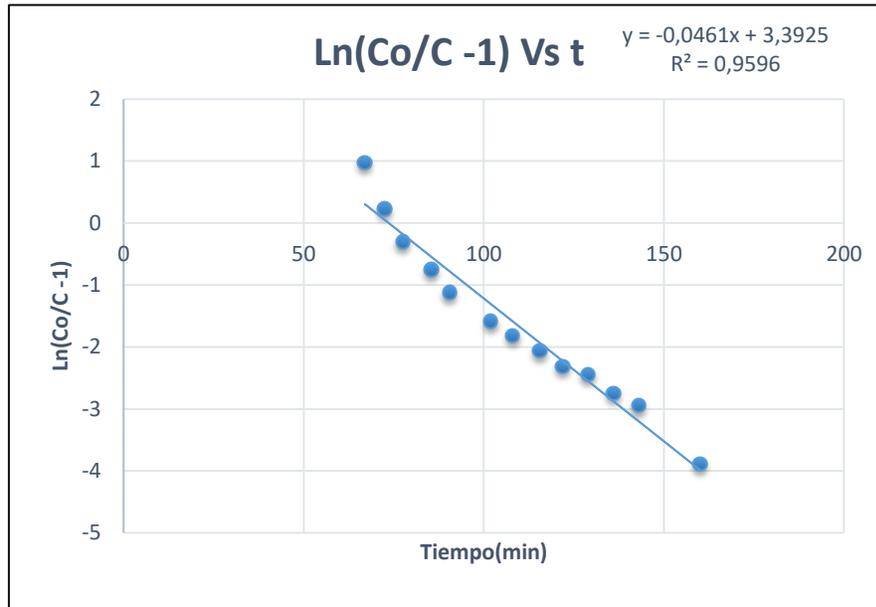
Gráfica 7. Curva de ruptura para validación de la herramienta.



Fuente: WANG, Ming. Breakthrough Behavior of H₂S Removal with an Iron Oxide Based CG-4 Adsorbent in a Fixed-Bed Reactor. Tesis de maestría en ciencia. Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, SK: 2008. p. 55.

3.3.2 Validación del modelo linealizado de Thomas. De acuerdo a los datos recolectados a partir de la Gráfica 7, se procedió a realizar el modelo linealizado de Thomas, el cual permitió la obtención de las constantes K_{Th} y q_0 que posteriormente fueron utilizadas en el modelo de transferencia de materia de Thomas.

Gráfica 8. Linealización realizada por el modelo Thomas.



Fuente. elaboración propia en H₂S Remove.

Se realizó una regresión lineal de los datos hallados como se presenta en la Gráfica 8. De esta manera se encontró el valor del intercepto y de la pendiente de la regresión lineal, lo cual fue esencial para definir las constantes presentadas en la anteriormente mencionada Ecuación 29. Los valores de las constantes K_{Th} y q_0 se determinaron al hacer un despeje junto a la ecuación de la regresión lineal. Los resultados se muestran en la Tabla 26.

Tabla 26. Constantes del modelo Thomas a partir de la linealización.

Pendiente	Intercepto	$K_{Th}(cm^3/mg\ min)$	$q_0(mg/g)$
0.046	3.39	1.13	278.32

Fuente: elaboración propia

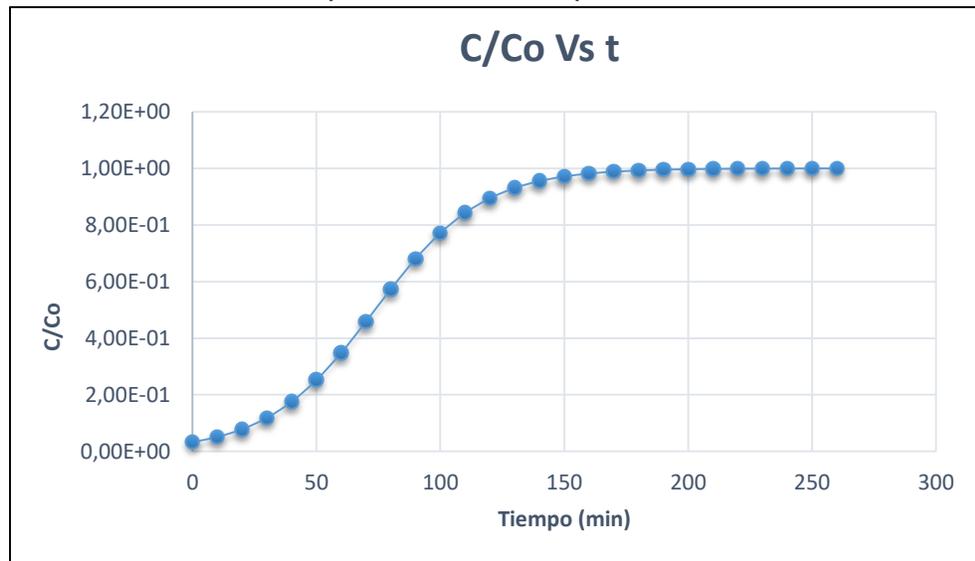
Un aspecto importante a tener en cuenta en la validación, es el coeficiente de determinación R^2 , el cual tuvo como resultado un valor de 0.96, este valor describe que tan cerca están los valores a la regresión lineal. Entre más cercano a 1 esté el valor del coeficiente, significa que los datos se asemejan de mayor manera a la regresión lineal.

3.3.3 Validación del modelo transferencia de Thomas. Una vez implementado el modelo linealizado de Thomas, fue posible validar el modelo de transferencia del mismo, con éste se obtuvo una curva de ruptura similar a la propuesta por Wang De

Ming¹⁴¹ para la validación de la herramienta. Las constantes halladas en la linealización y los parámetros de operación fueron utilizadas en la Ecuación 30.

A continuación, en la gráfica 9 se presenta la curva de ruptura obtenida mediante la herramienta H₂S Remove propuesta para este trabajo.

Gráfica 9. Curva de ruptura realizada a partir del modelo de Thomas.



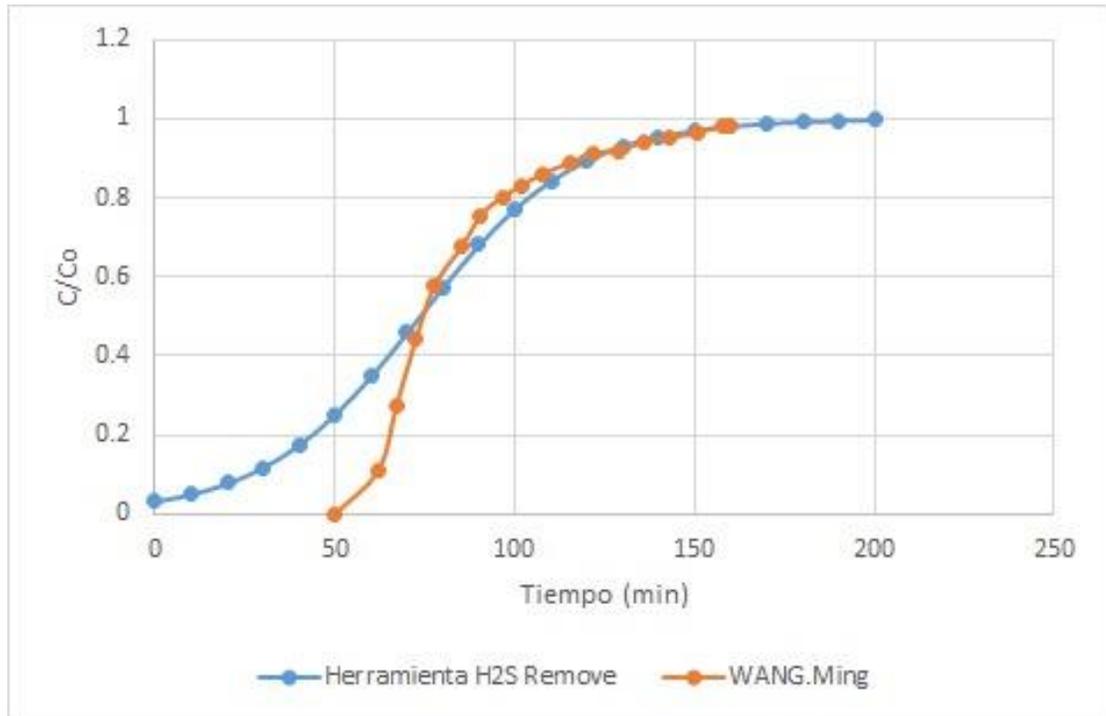
Fuente: elaboración propia.

Es importante tener en cuenta la forma de las curvas de ruptura o también llamadas de operación, las cuales presentan un comportamiento sigmoide. Para procesos de diseño, estas ofrecen información relevante para determinar la dinámica y operación que ocurrirá dentro de la columna de adsorción.

Y realizando una comparación entre las curvas de ruptura de la tesis de Wang y la encontrada en el presente trabajo con la herramienta H₂S Remove, se obtuvo la gráfica 10.

¹⁴¹ WANG, De Ming. Op. Cit., p. 1-118.

Gráfica 10. Comparación de curvas de ruptura para la validación.

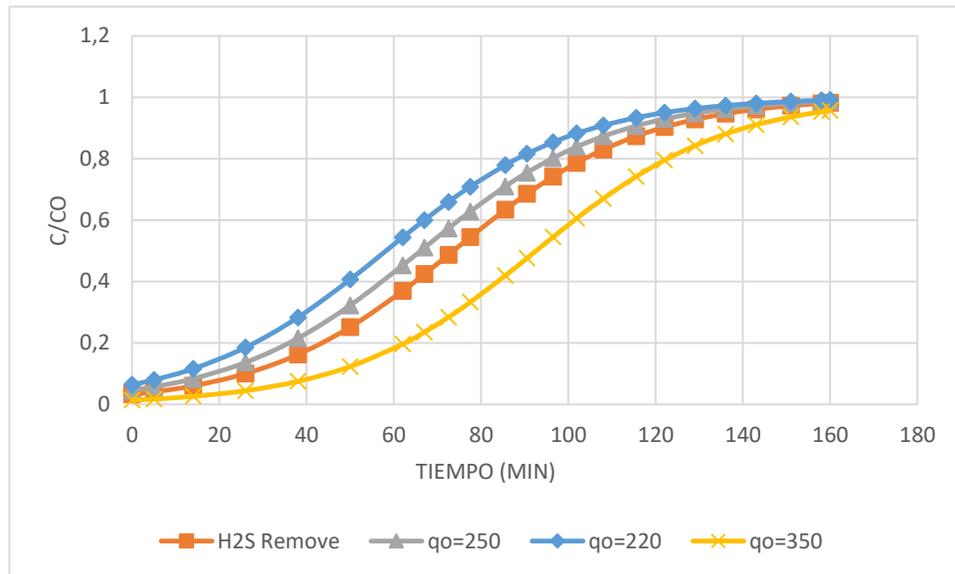


Fuente: elaboración propia.

Según los datos presentados en la Gráfica 10, el modelo de Thomas, obtenido por regresión lineal, muestra un buen ajuste en la parte superior de la curva de ruptura experimental pero el ajuste al punto de quiebre no es el ideal (la parte baja de la curva). Las estrategias de cálculo del escalado requieren un buen ajuste del modelo a este punto de quiebre. Debido a esto, se usan los parámetros obtenidos de la regresión como punto de partida para hacer un análisis de sensibilidad que permite un mejor ajuste del modelo.

Para este ajuste se realizó una variación de los parámetros de adsorción del modelo de Thomas q_0 y K_{Th} para analizar su efecto en el comportamiento de la curva de ruptura. En la Gráfica 11 se presenta la variación del parámetro q_0 y en la Gráfica 12 se puede observar la variación del parámetro K_{Th} de modelo Thomas.

Gráfica 11. Efecto del parámetro q_0 en las curvas de adsorción.



Fuente: elaboración propia.

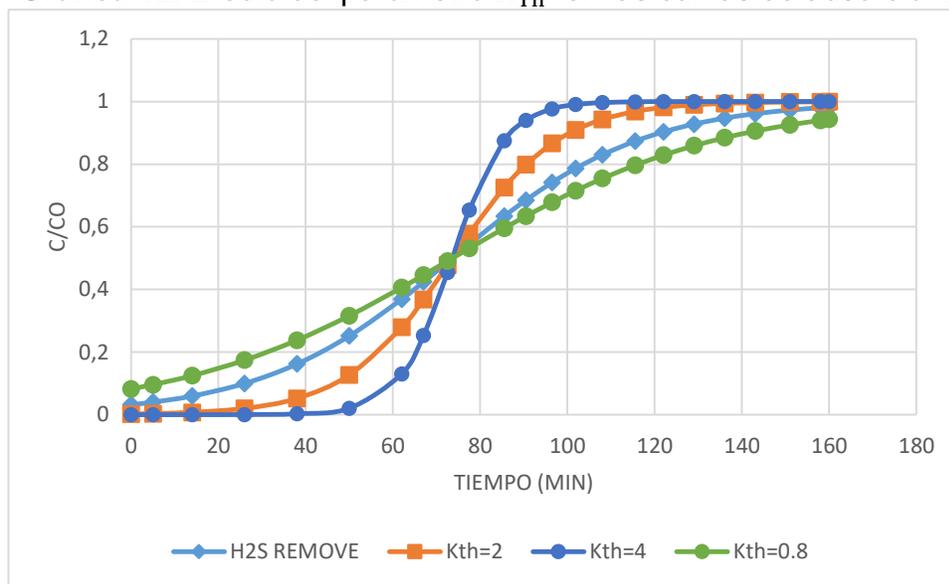
Se realizó una variación de los valores del parámetro asociado a la capacidad de adsorción q_0 , debido a que Wang¹⁴², reporta en su tesis de maestría un valor experimental de 22% mientras que el valor de la capacidad hallada a partir de la herramienta H₂S Remove fue de aproximadamente 27,8% con base en el modelo de Thomas. En la Gráfica 11, se logra apreciar que el efecto neto de la constante q_0 afectó de manera proporcional al tiempo de saturación del adsorbente, es decir, entre más alto sea este valor, más tiempo tarda en saturarse el adsorbente por completo.

El valor de K_{Th} calculado por la herramienta H₂S Remove presentó un valor bajo y en consecuencia a esto, la curva hallada no se ajustó a los valores experimentales de Wang¹⁴³. Por consiguiente, se realizó una variación de este parámetro con el fin de que el punto de quiebre hallado por el modelo coincidiera con el experimental.

¹⁴² WANG, De Ming. Op. Cit., p. 1-118.

¹⁴³ *Ibíd.*, p. 45.

Gráfica 12. Efecto del parámetro K_{Th} en las curvas de adsorción.

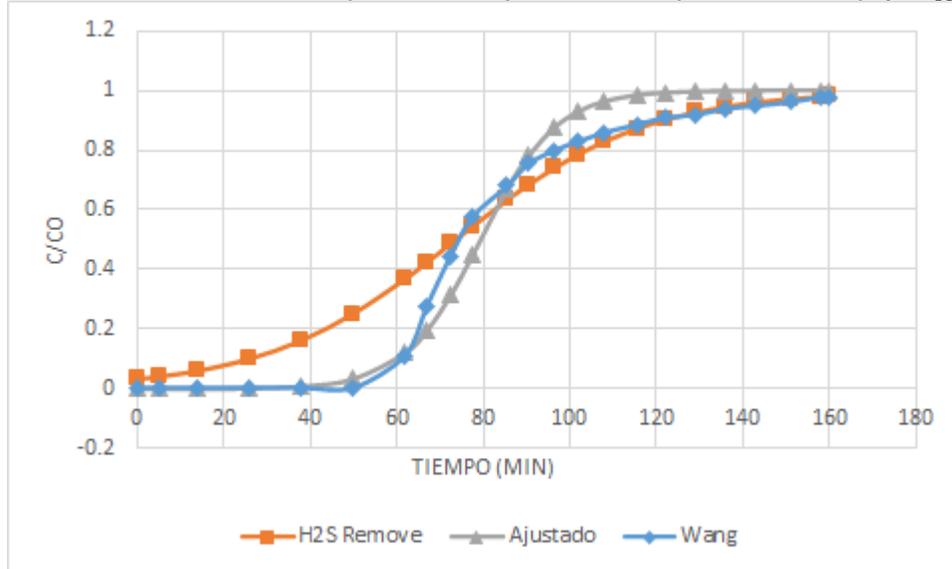


Fuente: elaboración propia.

En la Gráfica 12 se puede apreciar que el parámetro K_{Th} tuvo un efecto directamente proporcional en cuanto a la pendiente de la curva. También se observó que ésta constante aumentó el tiempo de quiebre de la curva de ruptura, lo cual es más representativo de los datos experimentales, donde la concentración de la sustancia contaminante a la salida de la columna empieza a incrementarse en tiempos mayores a 0, en este caso en tiempos mayores a 50 min.

Teniendo en cuenta el efecto de los parámetros de adsorción del modelo de Thomas se realizó un ajuste a la curva determinada con la herramienta H₂S Remove, con el fin de acercarse aún más al comportamiento determinado por Wang, este se presenta en la Gráfica 13.

Gráfica 13. Curva de ruptura con ajuste de los parámetros q_0 y K_{Th}



Fuente: elaboración propia.

Al realizar un análisis de ambas curvas de la Gráfica 13, se observa que la curva elaborada con los parámetros linealizados de Thomas ajustados ($q_0 = 300$ mg/g y $K_{Th} = 2.8$ cm³/mg min) presentó un mejor ajuste con un coeficiente de determinación R^2 de 0.983 y un tiempo de ruptura similar al reportado por Wang (aproximadamente 50 min). Sin embargo, la predicción del tiempo de saturación fue más acertado en el caso de la curva que se realizó con la herramienta H₂S Remove con un tiempo de 170 min aproximadamente, tiempo en el cual las curvas, empiezan a tener un comportamiento constante en la relación C/C_0 .

En cuanto a la curva elaborada con la herramienta H₂S Remove, el coeficiente de determinación R^2 dio un valor de 0.946, esto indica que la distribución de los datos, encontrados a partir del modelo de Thomas, no presentan una alta dispersión con respecto a la curva realizada por el autor Wang¹⁴⁴. El coeficiente de correlación, es aquel con el que se determina el grado de asociación entre las dos variables, en este caso obtuvo un valor de 0.973, al ser un valor positivo, indica de manera correcta la pendiente de las curvas, ambos coeficientes, demostraron que el modelo utilizado puede reproducir los valores experimentales para predecir el comportamiento de una columna de lecho fijo para la adsorción de H₂S. A pesar de esto, la curva ajustada representa mejor el comportamiento experimental reportado por Wang en donde parámetros como el punto de quiebre son relevantes para el proceso de diseño, puesto que indica el tiempo de vida útil del lecho.

3.3.4 Validación de las caídas de presión. En cuanto a las caídas de presión, se realizó una comparación de los datos hallados con la herramienta H₂S Remove y

¹⁴⁴ WANG, De Ming. Op. Cit., p. 1-118.

los datos obtenidos por el autor de referencia Wang. Al ingresar los datos en la herramienta, para el cálculo de las caídas de presión, se obtuvieron los resultados mencionados en la Tabla 27.

Tabla 27. Resultados de las caídas de presión para la columna de Wang.

	Altura(cm)	Diámetro(cm)	Relación z/∅	Caídas de presión (Pa)
Datos calculados con la herramienta	14.56	1.456	10	87.27
Wang De Ming ¹⁴⁵	24.5	1.1	22.22	132.21

Fuente: elaboración propia.

Se puede observar que existe una diferencia en cuanto al dimensionamiento de la columna, esto se debe a que la relación de z/∅ utilizada por Wang, es mayor al propuesto en la herramienta, (siendo de 22,22 para Wang y 10 en la herramienta H₂S Remove). Influidando así el dimensionamiento en el cálculo de las caídas de presión, donde a que mayores alturas y menores áreas transversales incrementan las caídas de presión.

¹⁴⁵ WANG, De Ming. Op. Cit., p. 1-118.

4. CONCLUSIONES

- La concentración de sulfuro de hidrógeno en el biogás incrementó con la adición de compuestos sulfurados debido a la relación DQO/SO_4^{2-} , siempre y cuando se realice un correcto control en parámetros como el pH y temperatura de operación del biodigestor. Para lograr la obtención de una corriente de biogás enriquecido con H_2S . Teniendo en cuenta eso, para este proyecto, fue apropiada la adición de un 20% en exceso de compuestos sulfurados al alimento, realizando controles a los biodigestores.
- La selección de un diseño experimental tipo Doehlert, permite al investigador acercarse al comportamiento de un proceso en específico, siempre y cuando se haga un correcto análisis de los resultados del mismo. La búsqueda de antecedentes es esencial para determinar las variables que se deseen evaluar en el diseño experimental.
- Las dimensiones de la columna como la altura del lecho y diámetro, pueden ser calculados partiendo de un diseño Doehlert al variar el flujo y la masa del adsorbente como se explicó en la metodología propuesta.
- Se logró el desarrollo de una herramienta en Excel usando macros para el diseño de una columna de remoción de sulfuro de hidrógeno teniendo como únicas entradas la masa del adsorbente (lana de acero), el flujo y la concentración inicial del H_2S en el biogás.
- El modelo Thomas representa una buena aproximación a los datos experimentales y puede ser implementado para predecir el comportamiento de las columnas de remoción. Sin embargo, se hace necesario el análisis de las constantes propuestas por el modelo, en caso de que se desee realizar una comparación de los datos experimentales con datos teóricos.
- Al implementar el diseño propuesto por la herramienta se logró observar que se disminuyen las caídas de presión debido a la relación de altura /diámetro manejada.

5. RECOMENDACIÓN

- Utilizar la herramienta con otros materiales adsorbentes con el fin de evaluar su versatilidad.
- Estimar el diseño de una columna con la ayuda de la herramienta y validar frente a datos experimentales a nivel laboratorio.
- Evaluar la herramienta con condiciones de operación a mayor escala para evaluar su versatilidad.
- Utilizar la herramienta propuesta con datos referentes a la lana de acero como adsorbente, debido a la falta de información de parámetros de adsorción de este material.
- Construir un biodigestor de tipo continuo para alimentar la columna de remoción planteada.
- Evaluar experimentalmente otro tipo de modelos matemáticos para la estimación de las curvas de ruptura.
- Ampliar la aplicación de la herramienta para predecir el comportamiento de la columna incluyendo sistemas de regeneración del adsorbente y equipos de proceso como bombas o compresores.
- Realizar un estudio termodinámico con el propósito de presentar una mejor aproximación del comportamiento en columnas de lecho fijo.
- Extender la aplicación de la herramienta para realizar el dimensionamiento teniendo en cuenta los requerimientos del porcentaje de remoción o concentración a la salida de la columna, sin considerar un diseño de experimentos previo.
- Ajustar el modelo estadístico obtenido a partir de la metodología propuesta, definiendo una concentración final del sulfuro de hidrógeno que cumpla con la Resolución 240 de 2016 de la Comisión de Regulación de Energía y Gas del Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

ABATZOGLOU, Nicolas y BOIVIN, Steve. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2009. p.42-71.

ACOSTA, Melvin y PASQUALINO, Jorgelina. Potencial de Uso de Biogás en Colombia. *Revista TEKNOS*. 2014. ISSN 1900–7388

AKSU, Z; GÖNEN, F y DEMIRCAN, Z. Biosorption of chromium (VI) ions by Mowital®B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. *Process Biochem* 2002.p.175–86.

AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*. 2004. p. 603. ISSN 13595113

ALVAREZ, N. Procesos de adsorción para la captura de CO₂ en corrientes de biogás. [En línea] Tesis doctoral de ingeniería energética. Universidad de Oviedo. 2016. [Consultado 14, junio, 2020]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10261/137813>

ANDERSON, G.K.; DONNELLY, T. y MCKEOWN, K.J., 1982. Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial waste- water. *Process Biochem*. 17, p. 28–32.

BAIRD.R; EATON, A y RICE, E. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twenty-first ed. *American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation*. Washington D.C. 2005. p. 589-591.

BALTRENAS, Pranas Y BALTRENAITE, Edita. The Selection and Economic Assessment of Small-Scale Bioreactors Producing Biogas. En: Small Bioreactors for Management of Biodegradable Waste. Lituania: Springer International Publishing AG, 2018.p. 1-364.

BIOGÁS. Bacterias metanogénicas. [En línea]. [consultado 23, junio, 2020]. Disponible en: <https://biogassite.wordpress.com/bacterias-metanogenicas/>

BURBANO CENDALES, A. M. Utilización del metano generado en un reactor anaerobio como fuente de energía en una industria. [en línea]. Tesis. Universidad de la Salle. Bogotá D.C: 2006 [Consultado 10, mayo, 2020]. Disponible en: https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/174

CÁRDENAS, S., & ORTEGA, J. (2015). Modelamiento Y Simulación De Una Columna De Adsorción De Lecho Fijo Para La Remoción De Cr (VI) De Soluciones

Acuosas Utilizando Aserrín Como Adsorbente. Tesis de grado de ingeniería química. Escuela profesional de ingeniería química, Arequipa Perú. 2015. [consultado 17, junio, 2020].

CHAPRA, S. Métodos numéricos para ingenieros. México: Mc Graw Hill. 2006. p.1-977.

CHEN, Ye; CHEN, Jay J y CREAMER, Kurt. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99. Marzo, 2007. p 4044-4064.

CHOI, E; RIM, JM. Competition and inhibition of sulfate reducers and methane producers in anaerobic treatment. *Water Sci Technol* .1991. p. 1249–1254.

COLOMBIA. Comisión de regulación de energía y gas. Resolución 240. (6 diciembre 2016). Por la cual se adoptan las normas aplicables al servicio público domiciliario de gas combustible con biogás y biometano. BOGOTÁ, D.C. 2016. 240.

COULDSON. J. M y RICHARDSON J.F. Ingeniería Química Tomo III.2 ed. Editorial Reverté. Oxford, Inglaterra. 1984.

DEIANA, A; GRANADOS, D Y SARDELLA, M. Balance de masa. INTRODUCCIÓN A LA INGENIERÍA. San Juan, Argentina. 2018. p.2

CRISTIANO, Djema, et al. H₂S adsorption on nanostructured iron oxide at room temperature for biogas purification: Application of renewable energy. *Renewable Energy*. 2020. p. 151-158. ISSN 18790682

DINAMARCA, Ángela Irene. Trabajo de grado. Tesis. "Tratamiento Biológico Combinado Anaeróbico/Aeróbico de Estiércol Generado en la Cría Intensiva de Cerdo". Universidad FASTA. 2010. [Consultado el 24 de abril 2020].

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. Corrosion Chemical process. [Sitio WEB]. Inglaterra. Editores de encyclopedia Britannica. [27 de abril de 2020]. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/corrosion>

ESPINOSA, Belem. et al. Caracterización anaerobia de un lodo granular: efecto del tamaño de partícula en la actividad anaerobia específica. En: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055. Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería SMBB. 2007. p. 1. "

FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. *Talanta*, 63(4). Enero 2004. p. 1062.

FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma

optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Enero 2001. p. 117. ISSN 02679477

FUDA, K. et al. Chemical Changes Ocurring During Sulphidation and Regeneration of Iron-Containing Sorbents. *Fuel*. January 1991, Vol 70.

GARCIA CARO L. Estudio del Comportamiento del Tratamiento Anaerobio de Fangos ante Modificaciones del pH. 2013. P. 1–94.

GUERRERO, Lorna, et al. Advances in the biological removal of sulphides from aqueous phase in anaerobic processes: A review. *Environmental Reviews*. 2015, p.84–100. ISSN 11818700

GUERRERO, Lorna, Et al. Behavior of the anaerobic treatment of tannery wastewater at different initial pH values and sulfate concentrations. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2013. p 1076.

HAMED, Ahmed M. Theoretical and experimental study on the transient adsorption characteristics of a vertical packed porous bed. *Renewable Energy*. 2002. p. 528. ISSN 09601481

HARADA, H; UEMURA, S y MONOMOI, K. Interactions between sulphate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulphate. 1994. p. 355–367

HENDRICKS, David W. En: *Water Treatment Unit Processes*. United States of America: CRC Press, 2018. 883 p.

HONEYWELLANALYTICS. Detectores Mono gas. [en línea]. 2020. [Consultado el 11, mayo, 2020]. Disponible En: <https://www.honeywellanalytics.com/~media/honeywell-analytics/products/bw-clip-rt/documents/bw-clip-operators-manual.pdf?la=es-mx>

HOWE, Kerry j. et al. Adsorption and ion exchange. En: *Principles of water treatment*. New Jersey. John Wiley & Sons, Inc. 2012. p.425.

HUERTAS, Joanna Kenit. Evaluación de la remoción del sulfuro de hidrógeno en el biogás mediante el método de la aireación. [en línea]. Tesis de grado. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima Perú. 2019 [Consultado 3, agosto, 2020]. p. 44

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C. El instituto, 2018 ISBN 9789588585673 153 p.

INSTITUTO VALENCIANO DE MICROBIOLOGÍA. Bacterias productoras de H₂S: importancia en el deterioro de productos pesqueros y cárnicos- cultivo cualitativo y cuantitativo; identificación molecular (PCR y secuenciación). [En línea]. Valencia.2018. [Consultado 23, junio,2020]. Disponible en: <https://www.ivami.com/es/microbiologia-de-alimentos/5444>

JUNE, P. A system approach to biogas technology. Biogas technology, a training manual for extension. Junio, 1997. p. 1-7.

JUNG-JENG, Su y YEN-JUNG, Chen. Monitoring of sulfur dioxide emission resulting from biogas utilization on commercial pig farms in Taiwan. *Environmental Monitoring and Assessment*. no. 187. 2015. p. 1-8. ISSN 15732959

KANE, R.D. Y CAYARD, M.S. NACE Committee Report 8X294: Review of Published Literature on Wet H₂S Cracking. *NACE Corrosion*. San Antonio, TX, 1999. p 1.

KAZES GÓMEZ, SAMUEL; DE LA CRUZ MORALES, JAVIER FERNANDO. Aplicación de reglas heurísticas en la síntesis de procesos. [En línea]. Colombia. 2009. [Consultado 06, agosto, 2020]. Disponible en: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/10255/13481>.

KIYUNA, L.S.M.; FUESS, L.T. Y ZAIAT, M. Unraveling the influence of the COD/sulfate ratio on organic matter removal and methane production from the biodigestion of sugarcane vinasse. *Bioresour. Technol.* 2017.p.232, 103–112.

KLUMB, Eva. Universidad Antonio Nariño. Bogotá D.C, Colombia. Diseño experimental,2019

KULKARNI, M y GHANEGAONKAR, P. Hydrogen sulfide removal from biogas using chemical absorption technique in packed column reactors. *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2019.p 156.

LANGMUIR, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*. p .2221-2295.

LÓPEZ, A., et al. Characterization of a new cartridge type electrocoagulation reactor (CTECR) using a three-dimensional steel wool anode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. p 93–98.

M.S.Tillack, A,R, Raffray y J.E, Pulsifer. Improved performance of energy Recovery ventilators Using Advanced Porous Heat Transfer Media. University of California, San Diego 2001.p.19.

MACDONALD, et al. Flow Through Porous Media – The Ergun Equation Revisited, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979.p 18.

MAGOMNANG, A. S. M. y VILLANUEVA, E. P. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Dry Desulfurization Systems. *Environmental and Biological Sciences*. 2014. p 65–68.

MARTINEZ, R. Simulación de la desulfuración de biogás por adsorción en un medio nano particulado de alta porosidad. Tesis de maestría en ciencia y tecnología ambiental. Centro de investigación en materiales avanzados. México [Consultado 25, junio,2020].

MATHEWS, Paul G. Preface. En: *Design of Experiments with MINITAB*. Milwaukee, Wisconsin: ASQ American society for quality. 2005. p.13.

MCCABE, W.; SMITH, J. Y HARRIOT, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. En: Sexta edición. Editorial Mc Graw Hill.2002. p. 877-913.

MCKINSEY, Steven. removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. Tesis de maestría. Cornell University, Ithaca, New York: 2003. [Consultado 25, junio,2020].

MENGMENG WU, YIMA ZHANG, YUANYUAN YE y CHUNMIAN LIN. in situ Removal of Hydrogen Sulfide During Biogas Fermentation at Microaerobic Condition. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2016. p 818-823.

MERCHÁN CASTELLANOS, Diego F. y SALGADO CASTRO, Ivonne K. "Evaluación de un módulo computacional de diseño y simulación de columnas de adsorción para Aspen Hysys" Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander.2009.

MERINO, Marco. Ecodiseño de un sistema de remoción de sulfuro de hidrógeno en un biodigestor pecuario. Tesis de maestría en ciencia y tecnología ambiental. Universidad Autónoma de Nuevo León. México. 2017 [consultado el 2 de julio de 2020] Disponible en: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/830/1/Marco Antonio Merino Rodarte MCTA.pdf>

MINITAB. Análisis de varianza. [en línea]. Estados Unidos. 2019. [Consultado 12, junio, 2020]. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/analysis-of-variance-table/#f-value>

MINITAB. Soporte de Minitab 18. [en línea]. Estados Unidos. 2019. [Consultado 11, Junio, 2020]. Disponible en: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/response-surface/analyze-response-surface-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/>

MINITAB. Soporte de Minitab: ¿Qué es ANOVA? [En línea]. [consultados 23, junio,2020]. Disponible en: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/anova/supporting-topics/basics/what-is-anova/>

MINITAB. Valor de significancia. [en línea]. Estados Unidos. 2019. [Consultado 11, junio, 2020]. Disponible en: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/response-surface/analyze-response-surface-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/>

MONTGOMERY, D.C. Simple comparative Experiment. Design and Analysis of Experiments, 4th ed., Wiley, New York, 1997. p. 6-18.

MORENO, María. T. V. Manual de biogás. En: Proyecto CHI/00/G32 “Chile: Remoción de Barreras Para La Electrificación Rural Con Energías Renovables,” 2011. p. 1-20.

MORENO, Betzabet y CAMPANELLA, Erique. Simulación del proceso de adsorción química con soluciones de aminas para la purificación biogás. 2013. p 27.

MUÑOZ, R; MEIER, L; DIAZ, I Y JEISON, D. A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 2015.p.1-33.

NIELSEN, Richard y KOHL, Arthur L. Gas purification. 2 ed. Gulf publishing company, Houston, Texas, 1974. [8] A. Davydov, K.T. Chuang, A.R. Sanger, Mechanism of H₂S oxidation by ferric oxide and hydroxide surfaces. p. 4745–4752.

OLIVERO, R. A; NOCERINO, J. M y DEMING, S. N. Experimental Design and Optimization. *Handbook of Environmental Chemistry*. Mayo 1998. vol 2. p. 73-122.

OSHA. Hydrogen Sulfide (H₂S). [En línea] U.S. Department of Labor: 2005. [Consultado, 20, octubre, 2019]. Disponible en: https://www.osha.gov/OshDoc/data_Hurricane_Facts/hydrogen_sulfide_fact.pdf

PALOMERA, Donagi. Desarrollo de un sistema automático para la extracción y pre-concentración de 131i en muestras biológicas y residuos hospitalarios. [En línea]. Tesis. Universidad de les illes Balears. Chihuahua, Mayo: 2018 [Consultado 7, febrero, 2020]. Disponible en: <https://dspace.uib.es/xmlui/handle/11201/149259>

PÉREZ, Julio. Propiedades de los gases. En: Universidad industrial de Santander (UIS). [Sitio web]. Colombia. Propiedades de los fluidos del yacimiento. [consultado 03 agosto 2020]. Archivo PDF. Disponible en: <https://slideplayer.es/slide/12257326/>

PÉREZ PEÑA, Sergio. Evaluación de la producción de biogás en un reactor metanogénico escalonado (RME) usando cenizas de cascarilla de arroz como material adsorbente para diferentes cargas orgánicas (OLR). [en línea]. Tesis. Fundación Universidad América. Bogotá D. C: 2020 [Consultado 7, mayo, 2020]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/20.500.11839/7796>.

PHAIK EONG POH. Current Advances of Biogas Production via Anaerobic Digestion of Industrial Wastewater. En: *Advances in bioprocess technology*. Suiza.: Springer International Publishing AG, 2015. p. 153.

QUIROZ, Hernan y DE LA CERDA, Cristian. Diseño de plantas medianas y grandes. En: *Curso de formación especializada en biogás para profesionales. Guía del instalador de biogás*. p 9.

REINALDO F, Teófilo y FERREIRA, Marcía. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quimica Nova*. [en línea]. 2005. [Consultado 07 abril 2020]. ISSN 1678-7064. Disponible en: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>

REYNOLDS, T. D. Y RICHARDS, P. A. Unit operation and process in environmental engineering. Wadsworth, CA. 1982. p. 798. Disponible en: http://books.google.ca/books/about/Unit_Operations_and_Processes_in_Environ.html?id=9oViQgAACAAJ&pgis=1

RIBEIRO, F. R, et al. Anaerobic digestion of hemicellulose hydrolysate produced after hydrothermal pretreatment of sugarcane bagasse in UASB reactor. 2017. *Science of the Total Environment*. p. 1108–1113 p. ISSN 18791026.

RIYADI, U; KRISTANTO, G.A y PRIADI, C. R. Utilization of steel wool as removal media of hydrogen sulfide in biogas. *OP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2015. p. 1-4. "

ROTH, Sheldon H. Toxicological and Environmental Impacts of Hydrogen Sulfide. *Signal Transduction and the Gasotransmitters*, 2004. p.293–313.

RYCKEBOSCH, E; DROUILLON, M y VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*. 2011. p. 1633-1645

SAWYER, CN; MCCARTY, PL. y PARKIN, CF. Chemistry for Environmental Engineering Science. McGraw- Hill, Higher Education, New York. 2003. p. 603.

SERRANO, Ina. Diseño y simulación de adsorción de cromo de aguas tratadas de tenerías utilizando adsorbentes desarrollados en países iberoamericanos. Tesis de

grado. Universidad industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.2004. [Consultado 3, agosto,2020]. p.1-106.

Silva, DJ, et al. Effects of aluminum and sulfate on the anaerobic digestion of advanced primary treatment sludge. Proceedings VII Latinamerican Workshop and Symposium of Anaerobic Digestion, Mérida, México. 2002.

SOONCHUL, Kwon, et al. Chapter 10 - CO₂ Sorption. *Coal Gasification and Its Applications*. 2011. p. 293-339. ISBN 9780815520498

Sun, C.; Sun, J.; Wang, Y.; Lin, X.; Li, X.; Cheng, X.; Liu, H. Synergistic effect of O₂, H₂S and SO₂ impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system. *Corros*. 2016. p.193–203

SUN, Q. et al. Ion-selectivity of iron sulfides and their effect on H₂S corrosion. *Corrosion Science*. vol. 158. 2019. p 1-12.

SURRA, E. et al. New adsorbents from maize cob wastes and anaerobic digestate for H₂S removal from biogas. *Waste Management*. 2019. p.73–122. ISSN 0956-053X

TACURI, Francisco. Gas Utilizado Como Combustible. Trabajo para optar por el título de magister en procesos industriales. Universidad Central del ecuador. Ecuador, Quito: 2015. [Consultado 15, junio, 2020].

TAMHANKAR, S. S, TSENG, S. C y WEN, C. Y. Kinetic studies on the reactions involved in the hot gas desulfurization using a regenerable iron oxide sorbent-II. *Chemical Engineering Science*. 1981. p. 1287-1294. ISSN 0009-2509.

THOMMES, Matthias, et al. Physisorption of gases, with special reference to evaluation of surface area and pore size distribution(IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. vol 87.2015, p1051-1069. ISSN 1365-3075

TOLEDO CERVANTES, A. et al. Biogas upgrading using algal-bacterial processes. *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts: From Feedstock Cultivation to End-Products*. 2017. p 283-304.

VALERIO GARCIA, María A. Diseño y evaluación de un sistema para la purificación del metano producido mediante biodigestión en el ITCR Cartago. [en línea] Trabajo de grado. Instituto tecnológico de Costa Rica. Cartago: 2010. [Consultado 7, mayo, 2020]. Disponible en: <https://repositoriotec.tec.ac.cr/bitstream/handle/2238/6312/dise%C3%B1o-evaluaci%C3%B3n-sistema-purificaci%C3%B3n.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

VASCO, O; RAMÍREZ, M. y GÓMEZ, J. Mathematical Models Applied to Biogas contaminants Breakthrough Curves Aplicação de modelos matemáticos em Curvas de ruptura de poluentes Biogás. *Revista UIS ingenierías*. 2016.p. 81–94

VELASCO, A. et al. Evaluation of feed COD/sulfate ratio as a control criterion for the biological hydrogen sulphide production and lead precipitation. *Chemosphere*. 2008. 2008. 407-413 p. ISSN 0045-6535.

VELASCO, A, SAGASTUME, Morgan y GONZALEZ SÁNCHEZ, A. Evaluation of a hybrid physicochemical/biological technology to remove toxic H₂S from air with elemental sulfur recovery. *Chemosphere*, 222, (2019). p. 732-741. ISSN 0045-6535.

VIJAY, R et al. Optimization of tribological properties of Nonasbestos brake pad material by using steel wool. *Advances in Tribology*. 2013.p 2.

VISQUES, J. ¿Cómo diseñar un filtro para biogás? *Revista RedBiolac*. 2018. Segunda edición. p.62.

VISSER, A. et al. Anaerobic degradation of volatile fatty-acids at different sulfate concentrations. *Appl Microbiol Biotechnol*. 1993. p.549-556

WANG, Hui, WANG, De Ming y CHUANG, Karl T. A sulfur removal and disposal process through H₂S adsorption and regeneration: Breakthrough behaviour investigation. *Process Safety and Environmental Protection*. p. 53-59 ISSN 09575820

WANG, De Ming. Breakthrough Behavior of H₂S Removal with an Iron Oxide Based CG-4 Adsorbent in a Fixed-Bed Reactor. Tesis de maestría en ciencia. Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon, SK: 2008. p. 1-118

ZHE XU, Jian-guo y CAI, Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system. *Journal of Zhejiang University: Science A*. 2013. p.155-176. ISSN 1673565X

ZHU, X., SHI, et al . System and Processes of Pre-combustion Carbon Dioxide Capture and Separation. *Royal society of chemistry*.2018. p 325.

ANEXOS

ANEXO A
DISEÑO EXPERIMENTAL PARA SELECCIÓN DE PARÁMETROS,
EVALUACIÓN DE PRODUCCIÓN DE BIOGÁS.

La Tabla 28 es una adaptación de los datos obtenidos por Klumb^(*), contiene información del diseño experimental que realizó en el año 2019, donde desarrolló un análisis de parámetros de operación tales como, tiempo de retención, sustancia nutritiva administrada, volumen del lodo granular y carga orgánica (DQO). Este diseño experimental se realizó con el fin de encontrar los parámetros óptimos para la producción de biogás en un reactor tipo batch de 8 litros, el experimento se realizó variando el tiempo de retención 17 veces de manera distinta, en esta tabla solo se registran 2, los cuales corresponden a 24h y 11h.

Tabla 28. Tabla del diseño experimental realizado por Klumb.

Orden	Orden de corrida	Punto central	Volumen de lodo (mL)	DQO (mg/L)	Sustancia nutritiva	V/24h T:27°C	V/11h T:26
4	1	1	50	6000	Orina	80	32
2	2	1	50	2000	Orina	22	13
3	3	1	25	6000	Orina	139	69
5	4	1	25	2000	Reactivos	33	19
1	5	1	25	2000	Orina	25	15
8	6	1	50	6000	Reactivos	74	29
7	7	1	25	6000	Reactivos	102	38
6	8	1	50	2000	Reactivos	42	26

Fuente: KLUMB, Eva. Universidad Antonio Nariño. Bogotá D.C, Colombia. Diseño experimental,2019

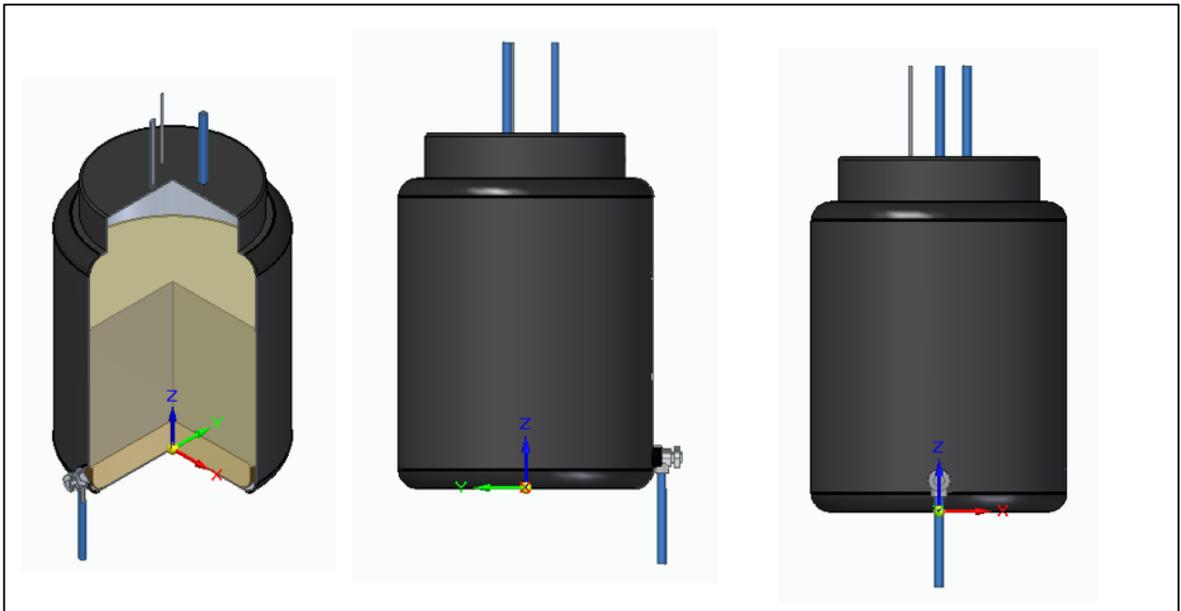
El valor óptimo encontrado en su estudio está subrayado de color amarillo en la Tabla 28, el cual obedece a un tiempo de operación de 24 horas, DQO de 6000, un volumen de lodo de 25 mL y orina como fuente de nutrientes. En el presente trabajo, no se utilizó la orina como fuente de nutrientes, sino por el contrario, fueron utilizados reactivos para este fin, por lo tanto, la guía de los parámetros de operación que se tuvieron en cuenta de la tabla son los que se encuentran subrayados en color azul, los cuales son iguales a los subrayados en amarillo omitiendo el tipo de sustancia nutritiva para los microorganismos.

^(*) KLUMB, Eva. Universidad Antonio Nariño. Bogotá D.C, Colombia. Diseño experimental,2019

**ANEXO B.
ILUSTRACIONES Y PLANOS DE LOS REACTORES R-B1 Y R-N1.**

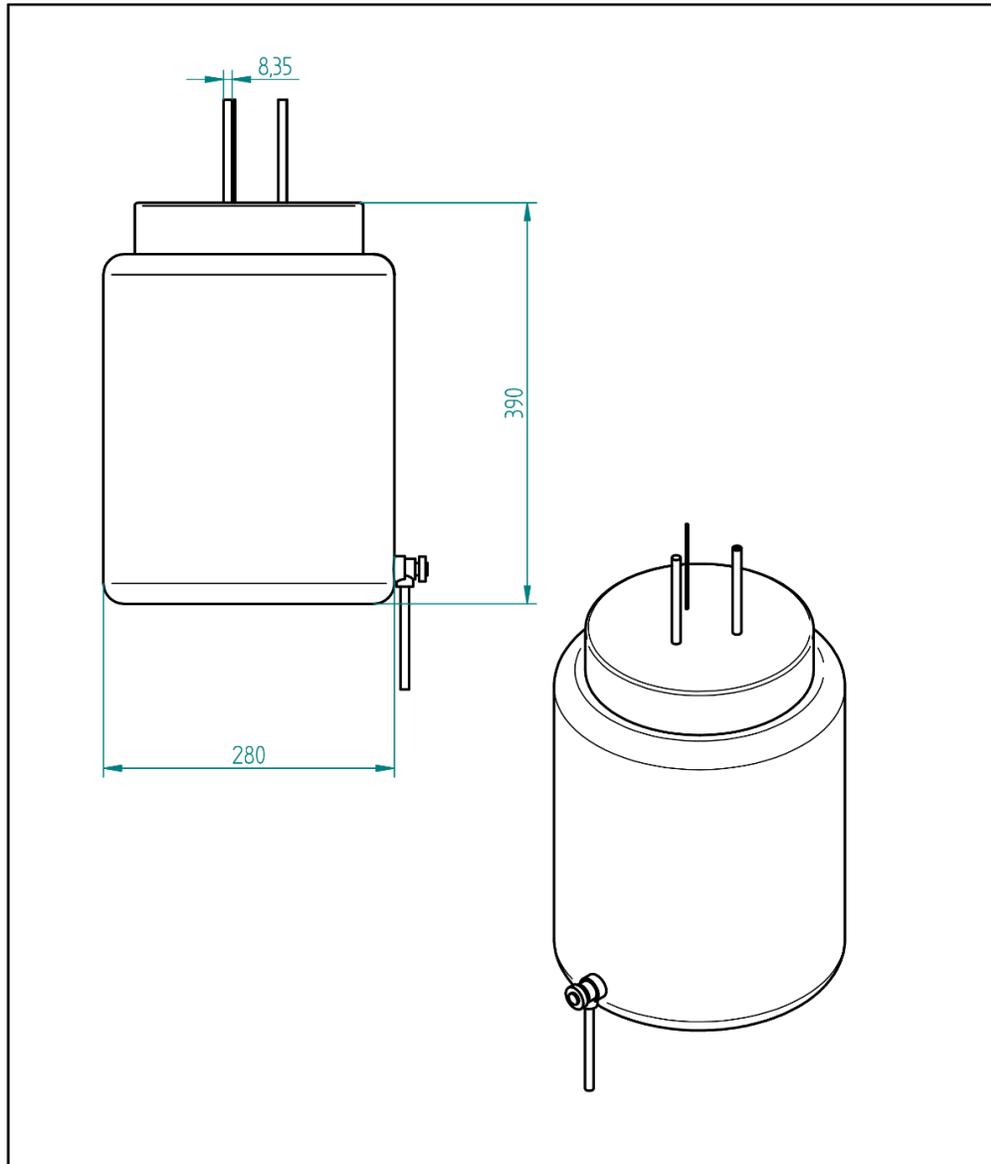
En la Ilustración 36 y Ilustración 37 se presenta el esquema y los planos del prototipo de los biodigestores.

Ilustración 36. Prototipo de Biodigestor batch.



Fuente: elaboración propia en Solid Edge, 2020. Versión académica.

Ilustración 37. Plano Reactor Batch.

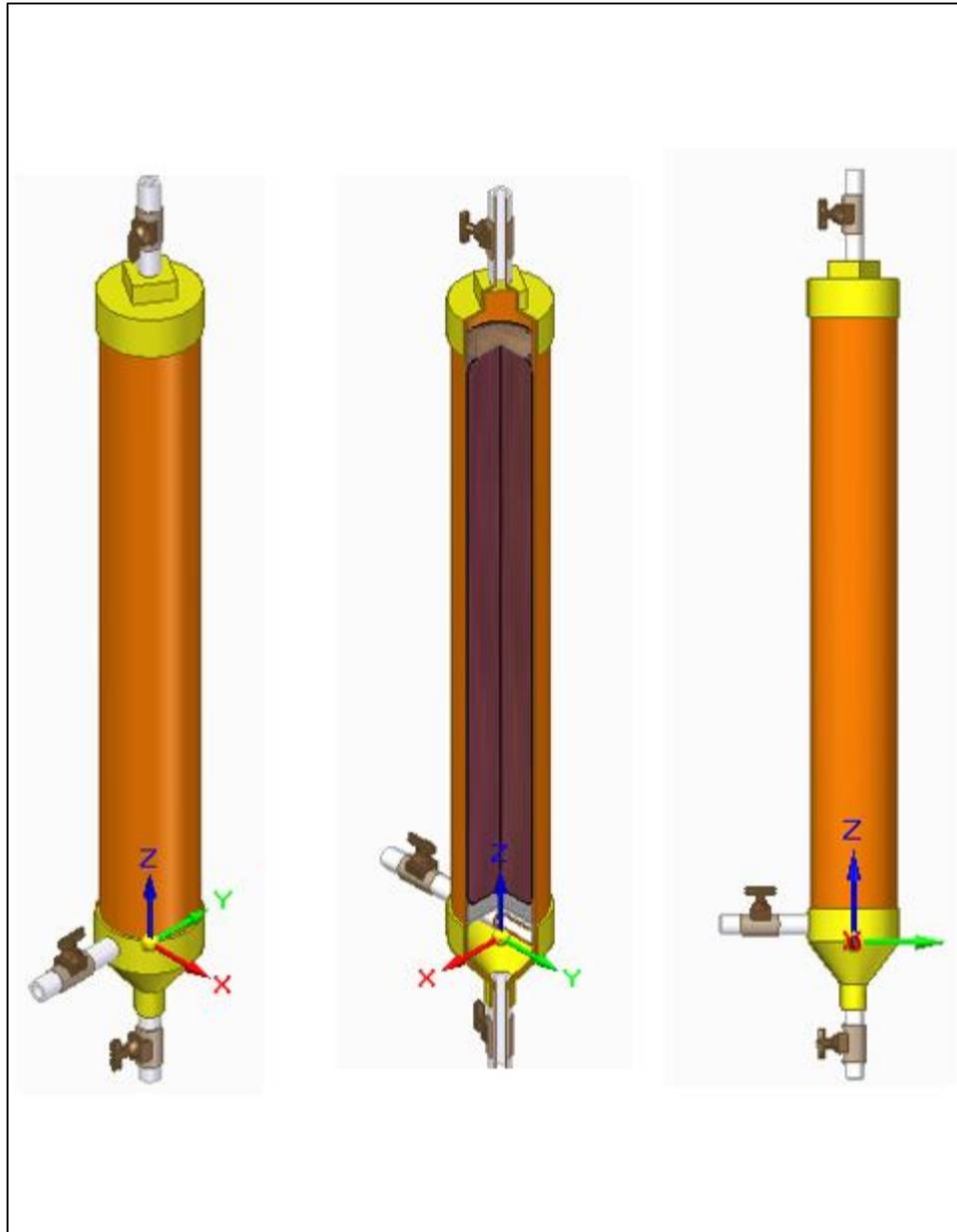


	Fundación Universidad de América Departamento de Ingeniería Química	
	Título: DESARROLLO DE UN SISTEMA DE REMOCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO PRESENTE EN EL BIOGÁS EMPLEANDO LANA DE ACERO A NIVEL LABORATORIO.	
Salvo indicación contraria cotas en milímetros ángulos en grados tolerancias $\pm 0,5$ y $\pm 1^\circ$	A4	Prototipo de reactor batch
	Elaboró: <i>Nicolas Gomez-Natalia Roa</i>	
	Escala: 1:5	Fecha 04/05/2020

Fuente: elaboración propia en Solid Edge, 2020. Versión académica.

**ANEXO C.
PROTOTIPO DE LA COLUMNA DE REMOCIÓN DE H₂S EMPLEANDO LANA
DE ACERO.**

Ilustración 38. Prototipo de columna de remoción de H₂S empleando lana de acero



Fuente: elaboración propia en Solid Edge, 2020. Versión de estudiantes.

**ANEXO D.
DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN DQO/SO₄²⁻**

Para la determinación de la relación DQO/SO₄²⁻ en primer lugar, se tuvo en cuenta la cantidad en masa de Na₂SO₄ alimentado, debido a que representan la principal fuente de sulfatos. Este valor es reportado en la Tabla 6 y considerando el peso molecular de Na₂SO₄ se pudo calcular analíticamente la cantidad de SO₄ como se muestra a continuación:

$$\text{Cantidad de Na}_2\text{SO}_4 \text{ alimentada} = 24.48 \text{ g/4L}$$

$$PM_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142 \frac{\text{g}}{\text{mol}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}$$

$$PM_{\text{SO}_4^{2-}} = 96 \frac{\text{g}}{\text{mol}_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = 24.48 \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{4\text{L}} * \frac{96 \frac{\text{g}_{\text{SO}_4^{2-}}}{\text{mol}}}{142 \frac{\text{g}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{\text{mol}}} = 16.55 \frac{\text{g}_{\text{SO}_4^{2-}}}{4\text{L}}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = 4.1375 \frac{\text{g}_{\text{SO}_4^{2-}}}{\text{L}} * 1000 \frac{\text{mg}_{\text{SO}_4^{2-}}}{\text{g}_{\text{SO}_4^{2-}}} = 4137.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Posteriormente se calculó la relación DQO/SO₄²⁻ para cada uno de los biodigestores. Estos datos se reportan en la Tabla 29.

Tabla 29 Cálculo de DQO/SO₄²⁻

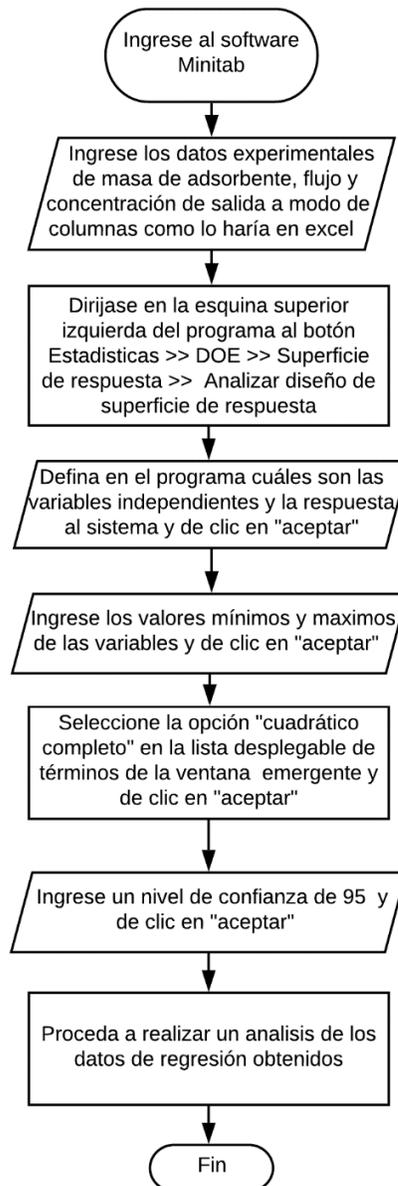
	R-B1	R-N1
DQO (mg/L)	6225	6095
Na ₂ SO ₄ (g/L)	6.12	6.12
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	4137.5	4137.5
DQO/SO ₄ ²⁻	1.50	1.47

Fuente: elaboración propia.

ANEXO E. INSTRUCCIONES DE USO DE MINITAB.

Una vez obtenida la tabla para el diseño experimental, se debe ejecutar el experimento mediante el cual se obtendrán los resultados que tienen como respuesta de salida, la concentración de H₂S. El paso a seguir correspondiente al uso del software Minitab, se representa en la Ilustración 39 con el que se realizará un análisis a los datos.

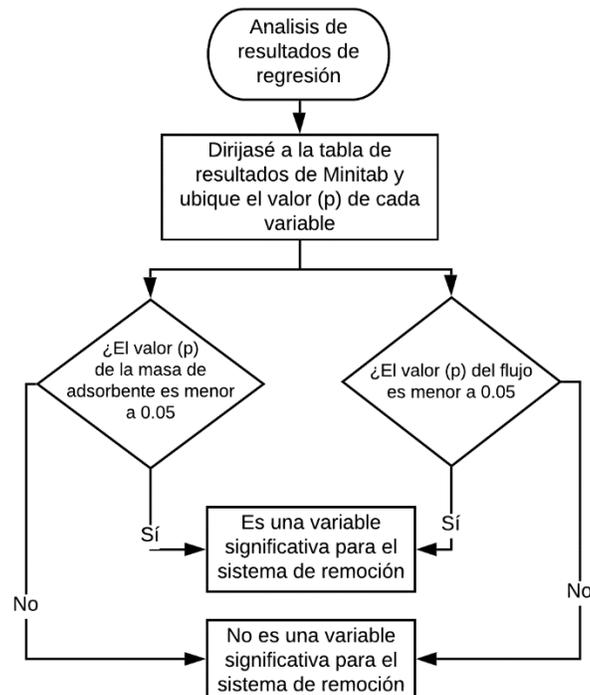
Ilustración 39. Procedimiento para análisis de datos en el software Minitab.



Fuente: elaboración propia.

Los datos de regresión generados por el software, deben ser analizados por el usuario como se presenta en la Ilustración 40.

Ilustración 40. Análisis de resultados de regresión de software Minitab.



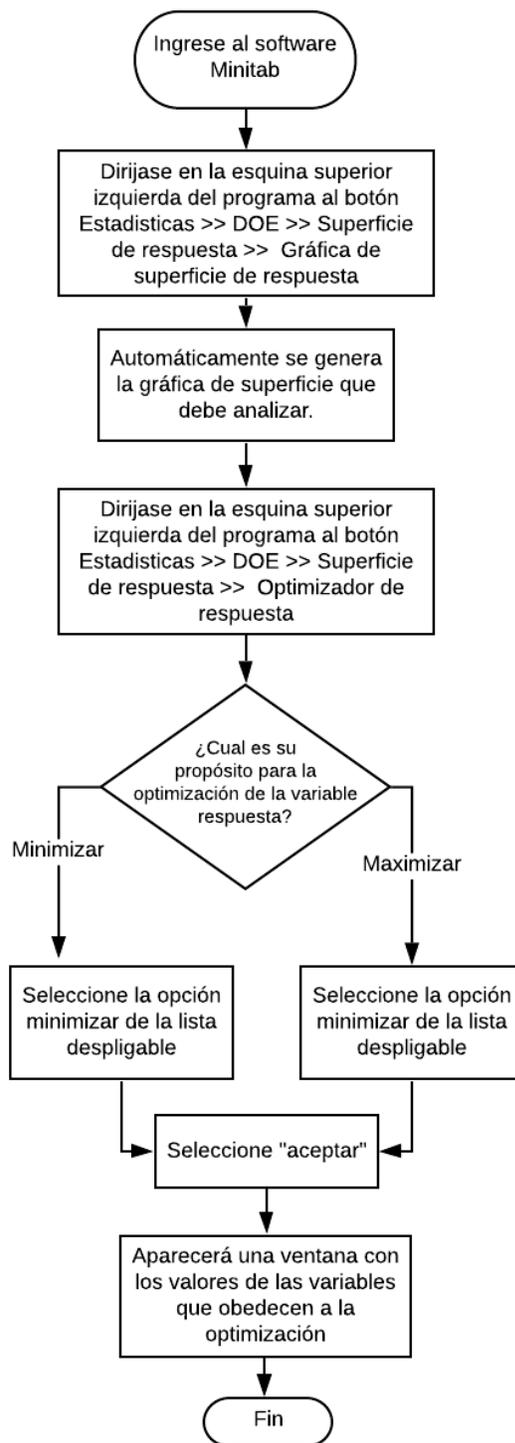
Fuente: elaboración Propia

Este análisis está ligado con la formulación de las hipótesis nulas y alternativas que se realizaron antes de llevar a cabo el procedimiento experimental, en este caso, el análisis de los datos nos permitirá conocer si debemos rechazar o aceptar las hipótesis nulas planteadas en el capítulo 2.2.1.

Posteriormente se explica cómo se realiza el gráfico de superficie y se obtendrán valores de las variables que permitan minimizar o maximizar la variable respuesta del experimento, en el caso de la remoción de H_2S , se hace necesaria la minimización de la variable respuesta correspondiente a la concentración de salida de las unidades de remoción.

La Ilustración 41 presenta como se puede realizar esto mediante el software Minitab.

Ilustración 41. Obtención de curvas de superficie y variables óptimas.



Fuente: elaboración Propia.

ANEXO F. INTERFAZ DE LA HERRAMIENTA H₂S REMOVE.

Ilustración 42. Interfaz de la pestaña de inicio de la herramienta H₂S Remove.



Herramienta H₂S Remove
UNIVERSIDAD ANTONIO NARIÑO



Bienvenidos a la herramienta H₂S Remove, un instrumento desarrollado para determinar rápidamente algunos de los parámetros de diseño de una columna de remoción de H₂S a partir del flujo de biogás y la masa del adsorbente ingresadas por el usuario.

Para navegar a través de la herramienta, es recomendable considerar la estructura de la misma, la cual está dividida en 4 secciones "Diseño de experimentos", "Entrada de datos", "Información del sistema" y "Resultados".

Para empezar, la sección de "Diseño de experimentos" es una herramienta de apoyo que permite la elaboración de la tabla según los criterios Doehlert, en la segunda sección, se deben ingresar los datos de entrada obtenidos gracias al diseño experimental, para esto, dirijáse al botón "Ingresar datos". En esta pestaña, se solicita al usuario el ingreso de datos requeridos para el cálculo de los demás parámetros de diseño.

Cabe resaltar que la herramienta cuenta con algunos datos técnicos predeterminados por el desarrollador, los cuales pueden ser modificados si el usuario cuenta con dicha información. Para acceder a esta función debe ingresar al botón "Modificar datos técnicos".

Finalmente, se presentarán los resultados calculados por la herramienta, que se presenta en el botón de "Resultados".

Estructura de la Herramienta

Diseño de experimentos

Matriz Doehlert

Entrada de datos

Ingresar datos

Información del sistema

Modificar datos técnicos

Resultados

Resultados

Fuente: elaboración propia

Ilustración 43. Interfaz plantilla para el diseño Doehlert de la herramienta H₂S Remove

Plantilla para el diseño Doehlert de dos variables

La matriz Doehlert es un tipo de diseño experimental alternativo y útil para modelos de segundo orden, el cual se puede aplicar al estudio de superficie de respuesta de dos variables y puede efectuarse para diferentes niveles. Su diseño consta de un punto central y de otros seis puntos experimentales, los cuales dan como resultado un hexágono regular, con un punto situado en el centro.

En esta sección se facilita al usuario el cálculo de los factores y niveles aplicados al diseño Doehlert. Para tal fin se solicita al usuario ingresar las variables e intervalos seleccionados previamente con base a los antecedentes, para el posterior cálculo y acomodación en la matriz.

Este procedimiento se debe llevar a cabo antes de realizar la ejecución del diseño experimental, puesto que, con esta herramienta se obtiene la información sobre las características de los experimentos a realizar.

También cabe resaltar que esta pestaña se presenta únicamente como una ayuda para el planteamiento de la matriz y no afecta de ninguna manera el resto de pestañas y/o cálculos relacionados con el diseño de la columna.

Definir variables	
Variable con mayor nivel de significancia (A)	
Variable con menor nivel de significancia (B)	

Intervalos		
Variable	Valor mínimo	Valor máximo
A		
B		

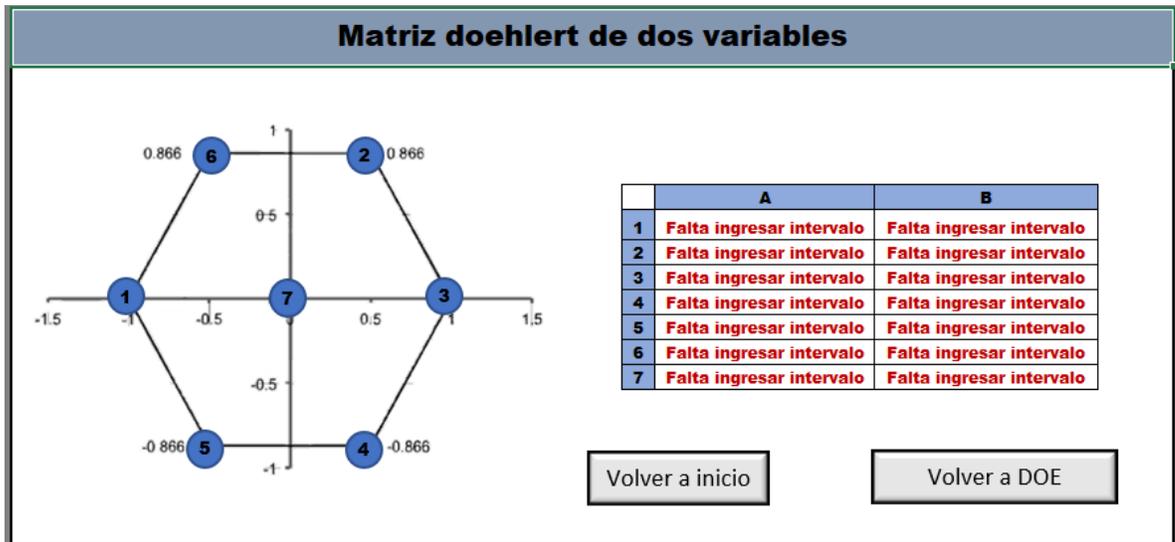
Volver a inicio

Ver matriz Doehlert

Fuente: elaboración propia

149

Ilustración 44. Interfaz de la tabla de la matriz Doehlert de la herramienta H₂S Remove



Fuente: elaboración propia

Ilustración 45. Pestaña datos de entrada de la herramienta H₂S Remove.

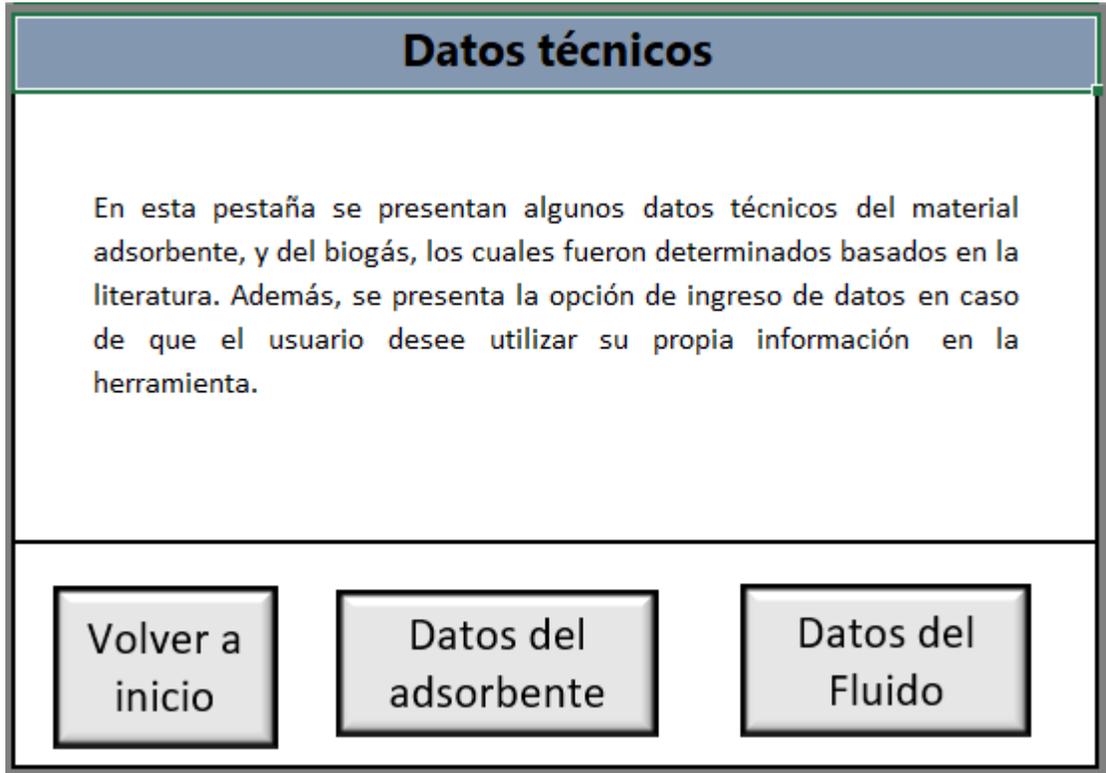
Datos de entrada

En esta sección el usuario debe ingresar los valores correspondientes al flujo de biogás, masa de lana de acero y la concentración del biogás que se desea purificar parcialmente. Estos valores son determinados previamente con el diseño de experimentos propuesto. De esta manera, la herramienta procede a realizar los cálculos para el dimensionamiento de la columna, caídas de presión y el cálculo de las curvas de ruptura, a los cuales se accede presionando el botón de "Resultados".

Entradas de la herramienta	
Flujo de biogás "Q" (cm ³ /min)	<input type="text"/>
Masa del adsorbente "M _{La} " (g)	<input type="text"/>
Concentración inicial "C ₀ " (mg/cm ³)	<input type="text"/>

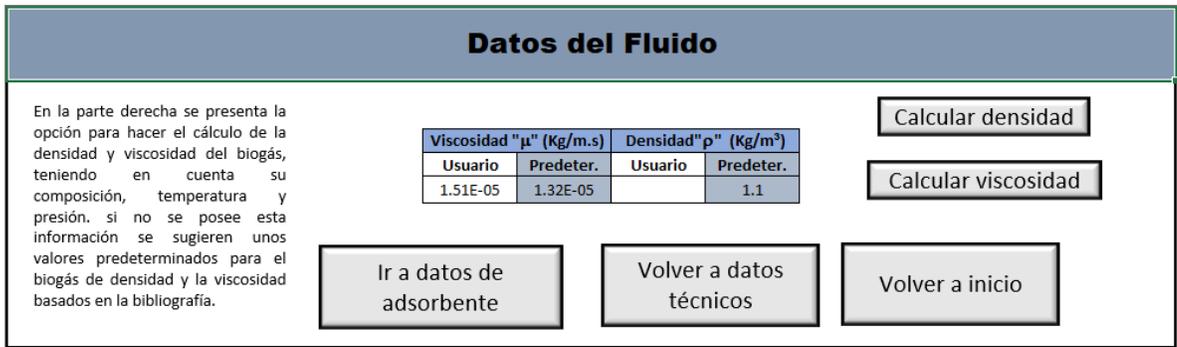
Fuente. elaboración propia

Ilustración 46. Pestaña de datos técnicos de la herramienta H₂S Remove.



Fuente: elaboración propia

Ilustración 47. Pestaña de datos del fluido de la herramienta H₂S Remove.



Fuente: elaboración propia

Ilustración 48. Pestaña de datos del adsorbente de la herramienta H₂S Remove.

Datos del adsorbente								
	Densidad del adsorbente "pads" (g/cm ³)		Densidad aparente "papa" (g/cm ³)		Porosidad "ε"		Diámetro de la fibra "Df" (m)	
	Usuario	Predeter.	Usuario	Predeter.	Usuario	Predeter.	Usuario	Predeter.
	Lana de acero		7.72		0.0386		0.995	

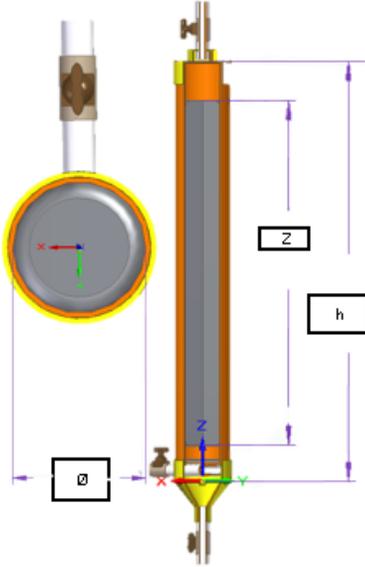
Volver a datos técnicos

Volver a inicio

Ir a datos del fluido

Fuente. elaboración propia

Ilustración 49. Pestaña de resultados de la herramienta H₂S Remove.

Dimensiones de la columna							
	Lecho						
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="background-color: #d9e1f2;">Altura del lecho "z" (cm)</td> <td style="color: red;">Falta ingresar datos de</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d9e1f2;">Diámetro "Ø" (cm)</td> <td style="color: red;">Falta ingresar datos de</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d9e1f2;">Volumen del lecho "VL" (cm³)</td> <td style="color: red;">Falta ingresar datos de</td> </tr> </table>	Altura del lecho "z" (cm)	Falta ingresar datos de	Diámetro "Ø" (cm)	Falta ingresar datos de	Volumen del lecho "VL" (cm ³)	Falta ingresar datos de
Altura del lecho "z" (cm)	Falta ingresar datos de						
Diámetro "Ø" (cm)	Falta ingresar datos de						
Volumen del lecho "VL" (cm ³)	Falta ingresar datos de						
	Columna						
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="background-color: #d9e1f2;">Altura de la columna "h" (cm)</td> <td style="color: red;">Falta ingresar datos de</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d9e1f2;">Espacio superior e inferior al lecho (cm)</td> <td style="color: red;">Falta ingresar datos de entrada</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #d9e1f2;">Tiempo de retención "t_r" (s)</td> <td style="color: red;">Falta ingresar datos de entrada</td> </tr> </table>	Altura de la columna "h" (cm)	Falta ingresar datos de	Espacio superior e inferior al lecho (cm)	Falta ingresar datos de entrada	Tiempo de retención "t _r " (s)	Falta ingresar datos de entrada
Altura de la columna "h" (cm)	Falta ingresar datos de						
Espacio superior e inferior al lecho (cm)	Falta ingresar datos de entrada						
Tiempo de retención "t _r " (s)	Falta ingresar datos de entrada						
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-bottom: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 20%;">Ir a datos de entrada</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 20%;">Ir a datos técnicos</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 20%;">Ver curvas de ruptura</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 20%;">Ir a caídas de presión</div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 40%; margin: 0 auto;">Volver a inicio</div>						

Fuente: elaboración propia

Ilustración 50. Pestaña de caídas de presión del lecho (partículas esféricas) de la herramienta H₂S Remove.

Caídas de Presión

Partículas esféricas Adsorbente con fibras

Ir a datos de entrada

$$\Delta P = \frac{8,22\rho(1-\varepsilon)v^2}{1.5\varepsilon^3D_f} + \frac{193\mu(1-\varepsilon)^2v}{1.5\varepsilon^3D_f}$$

Ver curvas de ruptura

Ir a datos técnicos

Diametro de partícula "Dp" (m)	
Esféricidad (φ)	

Ir a dimensionamiento de la columna

Velocidad superficial del fluido "Vo" (cm/min)	890.3969007
---	-------------

ΔP (Pa)	Falta ingresar datos de entrada
----------------	---------------------------------

Fuente: MACDONALD, et al., Flow Through Porous Media – The Ergun Equation Revisited, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1979.p 18

Fuente: elaboración propia

Ilustración 51. Pestaña de caídas de presión del lecho (adsorbente con fibras) de la herramienta H₂S Remove.

Caídas de Presión

Partículas esféricas Adsorbente con fibras

Ir a datos de entrada

$$\Delta P = \frac{8,22\rho(1-\epsilon)v^2}{1.5\epsilon^3D_f} + \frac{193\mu(1-\epsilon)^2v}{1.5\epsilon^3D_f}$$

Ver curvas de ruptura

Ir a datos técnicos

Velocidad superficial del fluido "Vo" (cm/min)	890.3969007
ΔP (Pa)	12641.62427

Ir a dimensionamiento de la columna

Fuente: MACDONALD, et al., Flow Through Porous Media – The Ergun Equation Revisited, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1979.p 18

Fuente: elaboración propia

Ilustración 52. Interfaz de inicio curvas de ruptura de la herramienta H₂S Remove.

En esta sección de la herramienta se proporciona al usuario la opción de determinar los parámetros de adsorción mediante datos recolectados experimentalmente (si este es el caso seleccione "Aplicación de modelo Thomas" o bien por una estimación realizada con base en antecedentes de adsorbentes con características similares (si este es el caso seleccione "Antecedentes de adsorbentes similares")

Aplicación del modelo de Thomas

Antecedentes de adsorbentes similares

Fuente: elaboración propia.

Ilustración 53. Interfaz de entrada para el modelo Thomas de la herramienta H₂S Remove.

Ensayo de adsorción para el modelo de Thomas

Esta sección se presenta como una opción para la estimación de curvas de ruptura y la determinación de los parámetros de adsorción. Estos parámetros pueden ser determinados con base en la transferencia de masa que ocurre en el lecho fijo a partir de modelos matemáticos como el propuesto por Thomas. En la tabla que se presenta a la derecha, el usuario debe ingresar los datos obtenidos experimentalmente, posteriormente acceda al modelo linealizado dando click en el botón "Modelo linealizado"

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 X - C_0 Q t)\right)}$$

Fuente: AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*. 2004. p. 603. ISSN 13595113

t (min)	C(mg/cm3)	C/Co	Co/C	(Co/C)-1	Ln(Co/C-1)
67	0.01122	0.275	3.6363636	2.6363636	0.9694006
72.5	0.018156	0.445	2.247191	1.247191	0.2208938
77.5	0.02346	0.575	1.7391304	0.7391304	-0.3022809
85.5	0.027744	0.68	1.4705882	0.4705882	-0.7537718
90.5	0.030804	0.755	1.3245033	0.3245033	-1.1254595
101.9	0.033864	0.83	1.2048193	0.2048193	-1.5856273
108	0.035088	0.86	1.1627907	0.1627907	-1.81529
115.5	0.0361896	0.887	1.1273957	0.1273957	-2.0604572
122	0.037128	0.91	1.0989011	0.0989011	-2.3136349
129	0.037536	0.92	1.0869565	0.0869565	-2.442347
136	0.038352	0.94	1.0638298	0.0638298	-2.7515353
143	0.03876	0.95	1.0526316	0.0526316	-2.944439
160	0.039984	0.98	1.0204082	0.0204082	-3.8918203

Volver a inicio

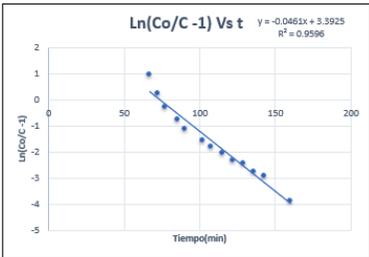
Modelo Linealizado

Curvas de ruptura

Fuente: elaboración propia

Ilustración 54. Interfaz de modelo de Thomas linealizado de la herramienta H₂S Remove.

Modelo linealizado



El comportamiento dinámico de la columna se predijo al linealizar el modelo de Thomas y realizar la gráfica de Ln(Co/C-1) contra el tiempo. De la gráfica se obtienen los coeficientes de regresión lineal con los cuales se logran calcular las constantes del modelo K_{Th} y q₀ como se presenta a continuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_0 X}{Q} - k_{Th} C_0 t$$

Fuente: AKSU, Zümriye y GÖNEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*. 2004. p. 603. ISSN 13595113

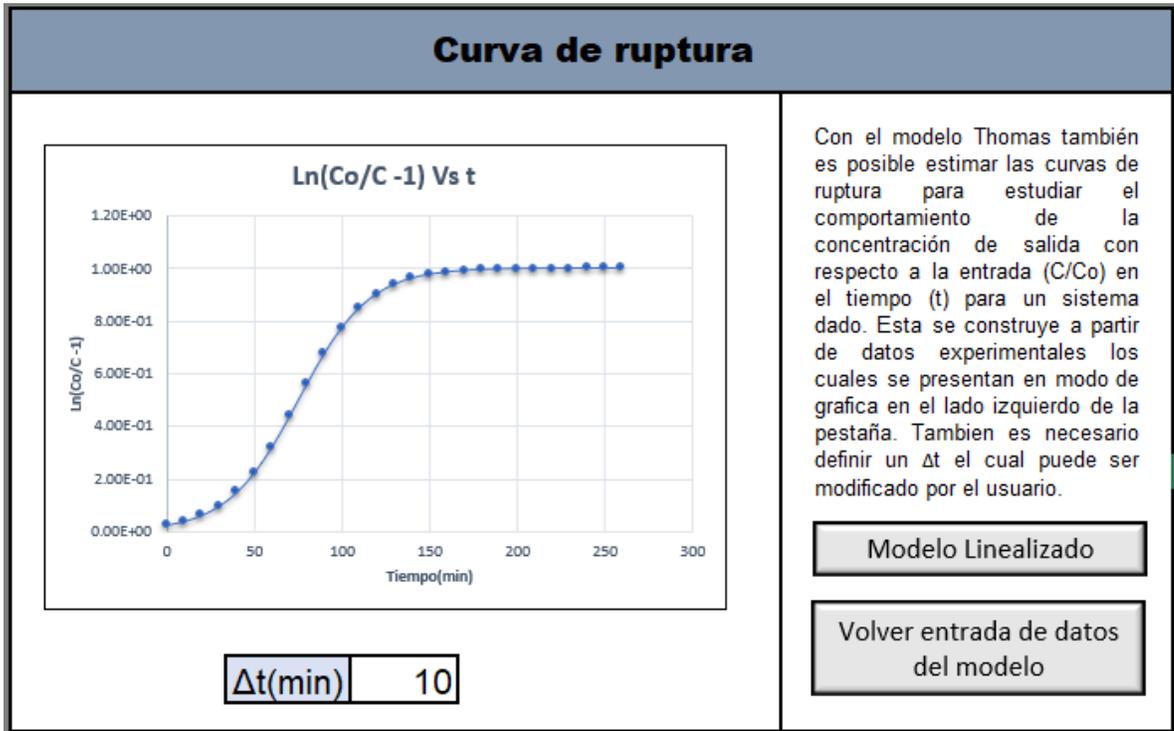
Pendiente	0.046080293	$K_{Th}(cm^3/mg\ min)$	1.129418938
Intercepto	3.392547339	$q_0(mg/g)$	278.3226173

Volver a entrada de datos del modelo

Curva de ruptura

Fuente. elaboración propia.

Ilustración 55. Interfaz de curva de ruptura a partir del modelo Thomas de la herramienta H₂S Remove.



Fuente: elaboración propia

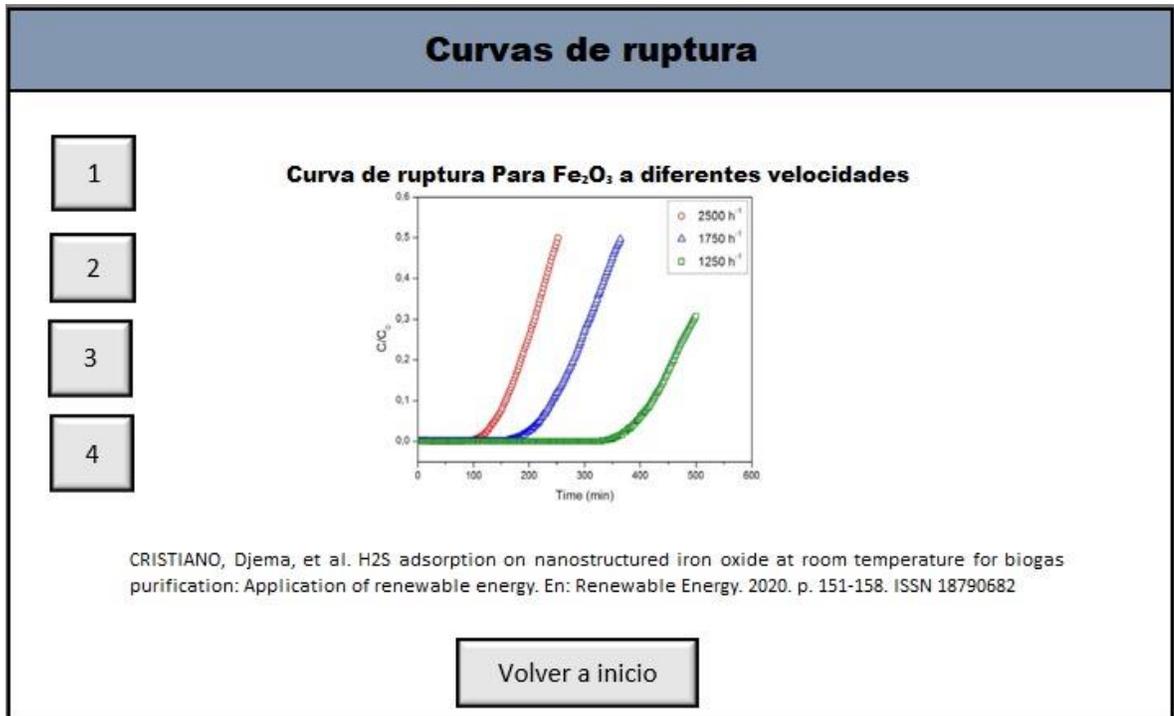
Ilustración 56. Revisión bibliográfica de curvas de ruptura en la herramienta H₂S Remove.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA						
Autor	Adsorbente	Relación Altura/Diámetro	Parámetros de adsorción			
MERINO RODARTE, Marco Antonio[1]	Nanopartículas (Fe ₃ O ₄)	2	Masa	4,74 g	Tiempo de ruptura	340 min
			ρ	6724 kg/m ³	q _{Max}	25500 mol/m ³
	Nanopartículas Fe _{2,5} Mn _{0,5} O ₄	2	Masa	4,76 g	Tiempo de ruptura	500 min
			ρ	9738 kg/m ³	q _{Max}	31000 mol/m ³
Burbano Cendales, Ary Mauricio[2]	Lana de acero oxidada.	14,28	Masa	73,8 g	Caudal (Q)	15,27m ³ /h
	FeO		ρ	5200 kg/m ³	Velocidad	1,4m/min
Wang, De Ming	Fe ₂ O ₃	22,222	Masa	16g	Tiempo de ruptura	510 min
			Capacidad de sulfuro	24,7 w/w	Velocidad	0,26m/s

Volver a inicio
Ver curvas de ruptura

Fuente: elaboración propia

Ilustración 57. Pestaña de curvas de ruptura de la literatura de la herramienta H₂S Remove.



Fuente: elaboración propia.