

Evaluación de los procesos de transferencia de masa que ocurren durante la purificación de biogás empleando membranas

Evaluation of the mass transfer processes that occur during the purification of biogas using membranes

*Dra. C. Lianys Ortega-Viera, lortega@quimica.cujae.edu.cu,
DraC. Elina Fernández-Santana, Ing. Félix E. Alfonso-Martínez,
Ing. Yudialis Pérez-Fundora, MSc. José Gandón-Hernández.*

Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae, Cuba

Resumen

El empleo de membranas conformadas a partir de materiales vítreos y de zeolita natural cubana en la remoción del $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ presente en el biogás, es un método que mostró resultados satisfactorios a escala de laboratorio, de ahí que el objetivo del presente trabajo fue evaluar el proceso de transferencia de masa que ocurre durante la purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana, para que este cumpla con la norma vigente de referencia. Los resultados indicaron que en las membranas vítreas el coeficiente de transferencia de masa del $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ en la mezcla $\text{CH}_4(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$, varió desde $3,56 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2\text{s}$ hasta $8,27 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2\text{s}$ y en las membranas de zeolita natural cubana se encontraba entre $3,29 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2\text{s}$ y $3,34 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2\text{s}$. Además, se conoció mediante el cálculo del número de Biot que la purificación de biogás empleando ambos tipos de membranas, fue controlada por la transferencia de masa en la capa externa de la partícula.

Palabras clave: coeficientes de transferencia de masa, membranas vítreas y de zeolita natural cubana, número de Biot, sulfuro de hidrógeno.

Abstract

The use of membranes formed from glassy materials and natural zeolite in the removal of $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ is a method showing success on a laboratory scale, thus the aim of this study is to evaluate the mass transfer process that occurs during the biogas purification using glass and Cuban natural zeolite membranes in order to comply with the current reference standard. The results indicate that in the glass membranes the mass transfer coefficient of $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ in the mixture $\text{CH}_4(\text{g})$ and $\text{CO}_2(\text{g})$, varies from $3,56 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2\text{s}$ to $8,27 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2\text{s}$ and in the Cuban natural zeolite membranes is between $3,29 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2\text{s}$ and $3,34 \cdot 10^{-9} \text{ kmol/m}^2\text{s}$. In addition, it is known by calculating the Biot number that the purification of biogas using both types of membranes is controlled by the mass transfer in the outer layer of the particle.

Keywords: mass transfer coefficients, vitreous and Cuban natural zeolite membranes, Biot number, hydrogen sulfide.

Introducción

El biogás es una fuente no convencional de energía y su tecnología es de fácil implementación, sobre todo en sectores rurales. Este se puede obtener a partir de la descomposición de la materia orgánica proveniente de fuentes industriales, municipales y agrícolas, realizada por la acción bacteriana en condiciones anaerobias. Está compuesto por metano $\text{CH}_4(\text{g})$, dióxido de carbono $\text{CO}_2(\text{g})$ y pequeñas trazas de sulfuro de hidrógeno ($\text{H}_2\text{S}(\text{g})$), dihidrógeno ($\text{H}_2(\text{g})$), dinitrógeno($\text{N}_2(\text{g})$) y vapor de agua /1, 2/.

Puede ser empleado como cualquier otro combustible, tanto para la cocción de alimentos, en sustitución de la leña, el queroseno, el gas licuado, como para el alumbrado, mediante lámparas adaptadas al biogás. Se puede utilizar, además, para producir energía eléctrica mediante turbinas o plantas generadoras a gas, en hornos, estufas, secadores, calderas u otros sistemas de combustión, debidamente adaptados para ese uso/3/.

A pesar del gran número de ventajas y posibilidades de utilización del biogás, este presenta como desventaja la presencia de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ pues al ser altamente corrosivo, limita su uso, dificulta el traslado del gas por tuberías, y su almacenamiento en tanques u otras estructuras metálicas. Este producto es extremadamente tóxico y causante de gran cantidad de muertes, no sólo en áreas de trabajo, sino también en áreas de acumulación natural como cisternas o drenajes. Actúa directamente sobre el sistema nervioso central, provocando parálisis de centros respiratorios, debido a que se une a la methemoglobina de una forma similar a los cianuros. Reacciona con algunas enzimas a través del torrente sanguíneo provocando inhibición de la respiración celular, parálisis pulmonar y la muerte /4/. Cuando se libera permanece en la atmósfera durante un promedio de 18 h, en este período, puede transformarse en ácido sulfúrico originando las no deseadas lluvias ácidas; por lo que el control de sus emisiones es esencial para la protección de la salud humana y medioambiental.

Existen diversos métodos para la desulfuración del biogás, pero estos procesos requieren generalmente, de altos costos de operación e inversión. Entre estos se encuentra el método de separación por membranas, que consiste en el uso de membranas semipermeables para separar el $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ de la corriente gaseosa contaminada.

En Cuba se trabaja en el tema desde la década del 90 del siglo XX, reportándose en 1999 un método simple y económico para la remoción de $H_2S(g)$ presente en el biogás y gas acompañante del petróleo (GAP). Esta alternativa resulta muy ventajosa, teniendo en cuenta que no consume reactivos químicos y tiene bajos costos de aplicación/5/. En el 2009 se presentaron los resultados de una investigación dirigida a tratar grandes cantidades de gases combustibles (18 a 15 000 $m^3/día$), logrando disminuir el tiempo de residencia del gas en el interior del reactor, pero esto implicaría el empleo de reactores de grandes volúmenes para tratar flujos volumétricos iguales /6/. Desde el año 2003, uno de los métodos empleados en Cuba es el de absorción a partir de óxido de hierro (III) ($Fe_2O_3(s)$), mediante camas empacadas llenas de virutas de acero provenientes de los trabajos de tornería o fresado, generalmente de doble etapa. Los resultados alcanzados a largo plazo, no han sido los deseados debido a la corrosión existente en las instalaciones y las roturas de compresores y tanques /7/.

En la literatura consultada se plantea un método cubano para la generación de biogás a partir de las vinazas de una destilería y para la desulfuración del mismo se reporta el empleo de un sistema compuesto por una torre de lavado y un reactor /8/. En ambos casos el biogás no cumple con el límite máximo permisible (LMP) para el $H_2S(g)$ según establece la norma internacional vigente /9/. Además, la combinación de un método físico con uno biológico, es de esperar que encarezca los costos de esta planta, aspecto desfavorable atendiendo a las condiciones económicas de Cuba.

En la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”, se han realizado estudios desde el año 2012, donde se emplean membranas vítreas y de zeolita natural cubana en la purificación de biogás. Estas membranas tienen diferentes masas de óxido de zinc ($ZnO(s)$), carbón vegetal, etilenglicol como aglutinante y el material base es el vidrio borosilicato o la zeolita natural cubana del yacimiento de Tasajeras /10-13/. En experiencias realizadas por los autores dirigidas a la purificación de biogás/14/, se obtuvo que el empleo de las membranas con mayor cantidad de $ZnO(s)$ en su composición, permitió una mayor remoción de $H_2S(g)$ alcanzando porcentajes hasta 98,87 % y 99,69 %, al emplear las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, respectivamente. En ambos casos se pudo comprobar mediante difractogramas de rayos X, la presencia de

sulfuro de zinc (ZnS(s)) en las membranas al transcurrir 90 días del tiempo de operación, indicando que la remoción de $\text{H}_2\text{S(g)}$ ocurrió debido a la adsorción química por la presencia del ZnO(s) en las membranas.

No obstante, aún se desconoce si el proceso es controlado por la resistencia interna o externa a la transferencia de masa. De ahí que el objetivo del presente trabajo fue evaluar el proceso de transferencia de masa que ocurre durante la purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana, para que este cumpla con la norma vigente de referencia. Para ello se empleó el cálculo del número de Biot, ya que mediante su valor, se puede conocer según la literatura consultada /15/ que: si $\text{Bi} < 0,1$, no existe resistencia interna a la transferencia de masa; si $0,1 < \text{Bi} < 100$, existe resistencia interna y externa a la transferencia de masa y si $\text{Bi} > 100$, no existe resistencia externa. Otros autores como /16/ reflejaron que: cuando $\text{Bi} > 1$, el proceso es controlado por la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y cuando $\text{Bi} < 1$, el proceso es controlado por la transferencia de masa en la capa externa de la partícula.

Materiales y métodos

Composición de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana y operación del sistema de purificación de biogás

En este trabajo se realizó la síntesis de 20 tipos de membranas diferentes, 10 a partir de materiales vítreos de desechos y 10 de zeolita natural cubana como componentes fundamentales. Las materias primas que se emplearon son: vidrio de borosilicato o zeolita natural cubana según el tipo de membrana, óxido de zinc (ZnO(s)), carbón vegetal primario de Casuarina y como aglutinante el etilenglicol. En las membranas vítreas se varió la composición de las materias primas con el propósito de que la relación masa de vidrio de borosilicato/masa de carbón vegetal se mantuviera igual a tres; ya que se obtenían membranas vítreas con una consistencia adecuada. En las tablas 1 y 2 se muestra la composición de todas las membranas.

Tabla 1
Composición de las membranas vítreas

Membranas	Dp _c (mm)	Masa de vidrio (g)	Masa de ZnO(s) (g)	Masa de carbón (g)	Etilenglicol (mL)
1	0,0 - 0,067	15,00	0,00	5,00	2,50
2		14,41	0,79	4,80	2,50
3		13,82	1,58	4,60	2,50
4		13,23	2,37	4,40	2,50
5		12,63	3,16	4,21	2,50
6	0,067 - 0,13	15,00	0,00	5,00	2,50
7		14,41	0,79	4,80	2,50
8		13,82	1,58	4,60	2,50
9		13,23	2,37	4,40	2,50
10		12,63	3,16	4,21	2,50

Tabla 2
Composición de las membranas de zeolita natural cubana

Membranas	Dp _c (mm)	Masa de zeolita (g)	Masa de ZnO(s) (g)	Masa de carbón (g)	Etilenglicol (mL)
1	0,0 - 0,067	19,00	0,00	1,00	2,70
2		18,21	0,79	1,00	2,70
3		17,42	1,58	1,00	2,70
4		16,63	2,37	1,00	2,70
5		15,84	3,16	1,00	2,70
6	0,067 - 0,13	19,00	0,00	1,00	2,70
7		18,21	0,79	1,00	2,70
8		17,42	1,58	1,00	2,70
9		16,63	2,37	1,00	2,70
10		15,84	3,16	1,00	2,70

La purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se efectuó a partir del procedimiento empleado por investigadores del grupo de Ingeniería Ambiental, en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”, desde el año 2012 hasta la fecha /14, 17/.

El sistema experimental consta de una bolsa de nailon STEDIM de 50 L de capacidad a temperatura ambiente y 101,3 kPa, que contiene biogás obtenido a partir de heces de ganado vacuno por investigadores y estudiantes del Grupo de Ingeniería Ambiental, perteneciente al Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos (CIPRO). Esta bolsa se conecta a un sistema cerrado, conformado por un flujómetro (marca Gracco Gear Assy G3000, Meter-Part Number 239-716 (5-230 L/h)), un soporte para las membranas y un conjunto de seis bolsas de nailon STEDIM de 1 L (temperatura ambiente y 101,3 kPa). Para las conexiones se emplean mangueras de silicona y presillas, garantizando la hermeticidad del sistema.

Una vez realizadas todas las conexiones y selladas, se abre la válvula para que circule el biogás. Antes de comenzar el proceso de purificación, se procede a determinar la concentración de CH₄(g), CO₂(g) y H₂S(g) inicial y una vez concluido, se determinan las concentraciones finales de estos componentes en el biogás recolectado en las seis bolsas.

Procedimiento para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa del H₂S(g)

A partir de la literatura consultada /18- 21/, se conoce que en la difusión de gases en sólidos porosos, se pueden identificar tres tipos de mecanismos de difusión:

- ❖ Difusión de gases de Knudsen: tiene lugar cuando $N_{Kn} \geq 10$
- ❖ Difusión de gases en la región de transición: ocurre si $0,01 < N_{Kn} < 10$
- ❖ Difusión molecular de gases o de Fick: se presenta cuando $N_{Kn} \leq 0,01$

En dependencia del tipo de difusión que tenga lugar en la membrana, se utiliza una expresión específica para el cálculo de la densidad de flujo molar de H₂S(g). Teniendo en cuenta que en resultados reportados con anterioridad/14/, se demostró que tiene lugar el mecanismo de difusión de Fick cuando se emplean las membranas vítreas y de zeolita natural cubana en la purificación de biogás, se empleó la ecuación (1) para el cálculo de la densidad de flujo molar, según la literatura consultada /18, 19, 21-25/.

$$N_A = \frac{D_{Aef} \cdot (C_{Ai} - C_{As})}{L} \quad (1)$$

donde

D_{Aef} : Difusividad efectiva del H₂S(g) en el medio poroso (m²/s)

C_{Ai} : Concentración de H₂S(g) en el biogás antes de entrar a la membrana (kmol/m³)

C_{AS} : Concentración de $H_2S(g)$ en el biogás al salir de la membrana ($kmol/m^3$)

L: Espesor de la membrana (m)

Además de la ecuación (1), para el cálculo de la densidad de flujo molar de $H_2S(g)$ se puede emplear la ecuación (2), según reportes de diferentes autores consultados /18, 19, 21-25/.

$$N_A = k_y \cdot \Delta y_A \quad (2)$$

donde

k_y : Coeficiente de transferencia de masa del $H_2S(g)$ en la mezcla $CH_4(g)$ y $CO_2(g)$ ($kmol/m^2 \cdot s$)

Δy_A : Diferencia de fracción molar del $H_2S(g)$ en el biogás, entre la entrada y salida de la membrana durante el proceso de purificación (-)

Por tanto, conociendo los valores de densidad de flujo molar de $H_2S(g)$ (N_A) /14/, así como los valores de la composición de $H_2S(g)$ en el biogás, aplicando la ecuación (1) y despejando de la ecuación (2), se obtiene el valor de k_y , según se muestra en la ecuación (3).

$$k_y = \frac{N_A}{\Delta y_A} \quad (3)$$

En las tablas 3 y 4 se muestran los valores de N_{Kn} , N_A y Δy_A , respectivamente, con los cuales se realizó el cálculo de k_y . Los mismos son el resultado de la operación del sistema de purificación de biogás empleado /14, 17/, con una composición inicial de $H_2S(g)$ de 1,78 %, a un flujo de 15 L/h.

Tabla 3
Densidad de flujo molar del $H_2S(g)$ /14/

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	Membranas vítreas		Membranas de zeolita natural cubana	
			N_{Kn} (-)	$N_A \cdot 10^{11}$ ($kmol/m^2 \cdot s$)	N_{Kn} (-)	$N_A \cdot 10^{11}$ ($kmol/m^2 \cdot s$)
1	0,00	0,0 - 0,067	0,001 5	0,00	0,009 8	1,35
2	0,79		0,001 2	3,10	0,009 8	2,34
3	1,58		0,001 1	4,40	0,009 9	4,24
4	2,37		0,001 2	5,17	0,009 9	5,80
5	3,16		0,001 5	6,19	0,009 9	5,80
6	0,00	0,067-0,13	0,000 8	0,00	0,009 8	0,07
7	0,79		0,000 7	2,05	0,009 8	1,52
8	1,58		0,000 9	2,90	0,009 8	2,57
9	2,37		0,000 9	5,56	0,009 9	4,01
10	3,16		0,000 9	5,12	0,009 9	5,22

Tabla 4
Diferencia de composición del H₂S(g) en el biogás, entre la entrada y salida de la membrana durante el proceso de purificación /14/

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	$\Delta y_A \cdot 10^2$ (-)	
			Membranas vítreas	Membranas de zeolita natural cubana
1	0,00	0,0 - 0,067	0,00	0,21
2	0,79		0,55	0,71
3	1,58		1,17	1,28
4	2,37		1,43	1,75
5	3,16		1,74	1,76
6	0,00	0,067-0,13	0,00	0,03
7	0,79		0,25	0,46
8	1,58		0,50	0,77
9	2,37		1,15	1,20
10	3,16		1,36	1,57

Procedimiento para el cálculo de la resistencia a la transferencia de masa del H₂S(g) en la mezcla CH₄(g) y CO₂(g)

Una vez obtenidos los valores de k_y , se pudo conocer la resistencia a la transferencia de masa del H₂S(g) en la mezcla CH₄(g) y CO₂(g), que ofrece el área de transferencia de las membranas empleadas en la purificación de biogás, según indica la ecuación (4).

$$\frac{1}{k_y \cdot A_p} \quad (4)$$

donde

R: Resistencia a la transferencia de masa del H₂S(g) en la mezcla CH₄(g) y CO₂(g) que ofrece el área de transferencia de las membranas (1/(kmol/s))

A_p: Área presentada al fluido o de transferencia de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana (m²), se obtiene según la ecuación (5), considerando que es el área que ofrecen los poros para el paso del fluido.

$$A_p = a_s \cdot V_m \quad (5)$$

donde

A_p: Área de transferencia de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana (m²)

a_s : Área superficial específica del medio poroso (m^{-1})

V_m : Volumen del medio poroso, para este estudio, volumen de la membrana (m^3)

En la tabla 5 se muestran los valores reportados con anterioridad por los autores ^{/14/}.

Tabla 5
Área de transferencia de las membranas /14/

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	Ap (m^2)	
			Membranas vitreas	Membranas de zeolita natural cubana
1	0,00	0,0 - 0,067	15,84	24,56
2	0,79		16,64	25,68
3	1,58		21,50	26,49
4	2,37		23,92	26,71
5	3,16		26,60	27,15
6	0,00	0,067-0,13	9,25	23,80
7	0,79		10,98	24,33
8	1,58		14,10	25,44
9	2,37		16,63	26,24
10	3,16		21,06	26,88

Procedimiento para el cálculo del número de Biot

Para conocer el proceso que predomina durante la purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se empleó el número de Biot (Bi), ya que se ha planteado en la literatura consultada una analogía con el proceso de transferencia de calor /15/.

El cálculo del número de Biot (ecuación (6)) /15, 16, 21/, permitió distinguir si el proceso de adsorción es controlado por el transporte de masa en la capa externa de la película o por la difusión dentro del poro.

$$Bi = \frac{k_m \cdot L}{D_{A\text{ef}}} \quad (6)$$

donde

Bi: Número de Biot (-)

k_m : Coeficiente local de transferencia de masa o coeficiente externo de transferencia de materia (m/s), el cual se obtiene a partir de la ecuación (7)/15, 16/.

$$k_m = \frac{k_y \cdot M(\text{H}_2\text{S})}{\rho_s} \quad (7)$$

donde

$M(\text{H}_2\text{S})$: Masa molar del $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ (kg/kmol)

ρ_s : Densidad promedio del biogás (kg/m^3)

En la tabla 6 se muestran los valores de $D_{A\text{ef}}$ empleados en el cálculo del número de Biot.

Tabla 6
Valores promedios de difusividad efectiva del $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ en las membranas /14/

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	$D_{\text{ef}} \cdot 10^6$ (m^2/s)	
			Membranas vítreas	Membranas de zeolita natural cubana
1	0,00	0,0 - 0,067	4,32 ($\pm 0,003$)	2,64 ($\pm 0,001$)
2	0,79		4,02 ($\pm 0,004$)	2,63 ($\pm 0,002$)
3	1,58		2,78 ($\pm 0,003$)	2,63 ($\pm 0,002$)
4	2,37		2,64 ($\pm 0,003$)	2,63 ($\pm 0,001$)
5	3,16		2,63 ($\pm 0,002$)	2,62 ($\pm 0,001$)
6	0,00	0,067-0,13	7,48 ($\pm 0,003$)	2,66 ($\pm 0,002$)
7	0,79		6,06 ($\pm 0,004$)	2,66 ($\pm 0,002$)
8	1,58		4,29 ($\pm 0,003$)	2,65 ($\pm 0,001$)
9	2,37		3,57 ($\pm 0,001$)	2,65 ($\pm 0,002$)
10	3,16		2,78 ($\pm 0,002$)	2,64 ($\pm 0,002$)

Análisis de los resultados

Dimensiones de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana

En las figuras 1 (a y b), se observan algunas de las membranas obtenidas, para las cuales se cumplió que: diámetro promedio de las membranas vítreas igual a 0,050 4 m ($\pm 0,0005$ m) y espesor de 0,006 4 m ($\pm 0,000 2$ m) y en las membranas de zeolita natural cubana el diámetro coincidió con el de las vítreas y el espesor fue de 0,0069 m ($\pm 0,000 2$ m).



Fig. 1 Membranas:(a) Vítreas (b) Zeolita natural cubana.

Las membranas que se muestran en la figura 1 coinciden con las reportadas por los autores con anterioridad /10, 14, 17/, en las cuales el radio promedio de los poros, varía entre $2,68 \cdot 10^{-6}$ y $36,70 \cdot 10^{-6}$ m. Debido a esto, se puede afirmar que todas las membranas tienen una estructura macroporosa, ya que el tamaño de los poros es superior a $50 \cdot 10^{-9}$ m.

Coefficiente de transferencia de masa y resistencia a la transferencia de masa del $H_2S(g)$, en las membranas vítreas y de zeolita natural cubana

En la tabla 7 se observa el comportamiento del coeficiente de transferencia de masa para el $H_2S(g)$, cuando se emplean las membranas vítreas y de zeolita natural cubana en la purificación de biogás. En la misma se aprecia que en ambos tipos de membranas para una misma masa de $ZnO(s)$, el coeficiente de transferencia de masa del $H_2S(g)$ siempre es mayor cuando se emplean las membranas vítreas y que a su vez, es mayor cuando se emplean las membranas con mayor diámetro de partículas del carbón vegetal. Este comportamiento está en correspondencia con la variación de las características estructurales y funcionales de las membranas, según su composición, coincidiendo con lo reportado por los autores con anterioridad /14/. Además, exceptuando el análisis para las membranas que no contienen $ZnO(s)$ en su composición, en las membranas vítreas el coeficiente de transferencia de masa varía desde $3,56 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²·s hasta $8,27 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²·s; sin embargo, en las membranas de zeolita natural cubana se encuentra entre $3,29 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²·s y $3,34 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²·s.

Los valores que se reportan en la tabla 7, indican que las membranas vítreas y de zeolita natural cubana ofrecen resistencia elevada a la transferencia de masa del $H_2S(g)$ en la mezcla $CH_4(g)$ y $CO_2(g)$, a su paso por las mismas. Este comportamiento está en correspondencia con la variación del área de transferencia de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana (tabla 5) y a su vez, está relacionado con la variación de la porosidad y el área superficial específica del medio poroso para ambos tipos de membranas.

Tabla 7
Coefficiente de transferencia de masa y resistencia a la transferencia de masa del H₂S(g), en las membranas vítreas y de zeolita natural cubana

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	Membranas vítreas		Membranas de zeolita natural cubana	
			$k_y \cdot 10^9$ (kmol/m ² ·s)	$[R=1/(k_y A_p)] \cdot 10^{-7}$ (s/kmol)	$k_y \cdot 10^9$ (kmol/m ² ·s)	$[R=1/(k_y A_p)] \cdot 10^{-7}$ (s/kmol)
1	0,00	0,0 - 0,067	--	--	6,59	0,60
2	0,79		5,60	1,07	3,30	1,12
3	1,58		3,77	1,23	3,31	1,14
4	2,37		3,63	1,15	3,31	1,13
5	3,16		3,56	1,05	3,29	1,11
6	0,00	0,067-0,13	--	--	2,80	1,50
7	0,79		8,27	1,11	3,34	1,23
8	1,58		5,80	1,22	3,33	1,18
9	2,37		4,85	1,24	3,33	1,14
10	3,16		3,77	1,26	3,32	1,12

Número de Biot

Primeramente se realizó el cálculo del coeficiente externo de transferencia de materia, mediante la ecuación (6), conociendo que la masa molar del H₂S(g) es 34,06 kg/kmol y la densidad promedio del biogás es 1,04 kg/m³^{14/}. Después se determinó el número de Biot y los valores son reportados en la tabla 8.

Tabla 8
Coeficiente externo de transferencia de materia del H₂S(g) en la mezcla CH₄(g) y CO₂(g), a su paso por las membranas y número de Biot

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	Membranas vítreas		Membranas de zeolita natural cubana	
			$k_m \cdot 10^7$ (m ² /s)	Bi · 10 ⁴ (-)	$k_m \cdot 10^7$ (m ² /s)	Bi · 10 ⁴ (-)
1	0,00	<0,067	--	--	2,16	5,65
2	0,79	<0,067	1,83	2,92	1,08	2,83
3	1,58	<0,067	1,23	2,84	1,08	2,83
4	2,37	<0,067	1,19	2,88	1,08	2,83
5	3,16	<0,067	1,17	2,84	1,08	2,84
6	0,00	0,067-0,13	--	--	0,92	2,39
7	0,79	0,067-0,13	2,71	2,86	1,09	2,83
8	1,58	0,067-0,13	1,90	2,83	1,09	2,84
9	2,37	0,067-0,13	1,59	2,85	1,09	2,84
10	3,16	0,067-0,13	1,23	2,84	1,09	2,85

Los resultados que se muestran en la tabla 8 reflejan que es muy similar el coeficiente externo de transferencia de materia del H₂S(g) en la mezcla CH₄(g) y CO₂(g), a su paso por ambos tipos de membranas y que exceptuando cuando las membranas no tienen ZnO(s) en su composición, el coeficiente externo de transferencia de materia es mayor cuando se emplean las membranas vítreas y a su vez, en estas se cumple que es mayor para cuando tienen mayor diámetro de las partículas de carbón vegetal en su composición. En el caso de las membranas de zeolita natural cubana, el coeficiente externo de transferencia de materia es muy similar, lo cual está en correspondencia con el comportamiento de las características estructurales y funcionales de las mismas, según los resultados anteriores /14/.

En la tabla 8 se aprecia que el número de Biot es menor que uno, lo cual indica que el proceso es controlado por la transferencia de masa en la capa externa de la partícula /16/. Además como es menor que 0,1 se puede afirmar que no hay resistencia interna a la transferencia de masa /15/.

El número de Biot tiene un comportamiento muy similar al coeficiente externo de transferencia de masa, ya que depende de este, del espesor de las membranas y de la difusividad efectiva del $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ en la mezcla de $\text{CH}_4(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$.

Conclusiones

En las membranas vítreas el coeficiente de transferencia de masa del $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ en la mezcla $\text{CH}_4(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$, varía desde $3,56 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²·s hasta $8,27 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²·s y en las membranas de zeolita natural cubana se encuentra entre $3,29 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²·s y $3,34 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²·s. La purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, es controlada por la transferencia de masa en la capa externa de la partícula, ya que en todas las membranas el número de Biot es menor que uno.

Bibliografía

1. MAKARUK, A. *et al.* "Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute". *Separation and Purification Technology*. 2010, vol 74, N°1, p. 83-92.
2. VARNERO, M. *et al.* "Tecnologías disponibles para la purificación de biogás usado en la generación eléctrica". *Información Tecnológica*. 2012, vol 23, N° 2, p. 31-40.
3. GUARDADO, J. A. Tecnología del biogás, 2011. Disponible en: <http://www.cubsolar.cu/biblioteca/energia/Energia34/articulo03.htm> .Visitado el 24 de junio de 2016.
4. COLECTIVO DE AUTORES. Hoja de seguridad XIX. Sulfuro de hidrógeno, 2012. Disponible en: <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/19sulfuroh.pdf>. Visitado el 24 de junio de 2015.
5. FERNÁNDEZ, E. Procedimiento para la purificación de biogás. Oficina Cubana de la Propiedad Intelectual. Patente cubana, N°. 23 003, 2004, p. 3-6.
6. RODRÍGUEZ-MUÑOZ, S. Alternativas de desulfuración de efluentes gaseosos basadas en métodos biológicos. Tesis doctoral. Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana "José Antonio Echeverría" Cujae. Cuba, 2009.

7. DÍAZ, M. Eliminación del sulfuro de hidrógeno en el biogás. Cubasolar, 2013. Disponible en: <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia41/.htm>. Visitado el 10 de mayo de 2015.
8. LORENZO, Y. et al. Cálculos técnicos en el diseño de una planta de biogás. Caso de estudio "Tratamiento de vinazas de destilerías en reactores UASB". ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar. 2014, vol 48, N°2, p. 29-34.
9. NOM-137-SEMARNAT-2003. Contaminación atmosférica. –Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos-. Control de emisiones de compuestos de azufre, Norma Oficial Mexicana. México, 2003, p. 342-345.
10. ORTEGA, L. et al. Membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 2016, vol 55, p. 24-28.
11. ORTEGA, L. et al. Empleo de membranas vítreas y de zeolita natural en la purificación de biogás. IX Congreso de Ciencias, Tecnología e Innovación Química. QUIMICUBA 2015. Póster, Cuba, 2015.
12. ORTEGA, L. et al. Limpieza de una fuente de energía renovable con residuos vítreos y zeolita natural cubana. 1ra Conferencia Científica Internacional y 8vo Taller Internacional de Energía y Medio Ambiente. Presentación oral. Cuba, 2016.
13. ORTEGA, L. et al. Propuesta del sistema para la purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural. IX Conferencia Internacional de Energía Renovable, Ahorro de Energía y Eficiencia Energética (CIER 2017). Cuba, 2017.
14. Ortega-Viera, L. Purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana. Tesis doctoral. Universidad Tecnológica de La Habana "José Antonio Echeverría" Cujae. Cuba, 2017.
15. FERREIRA, S. et al. "Parámetros de transferencia de masa en el secado de frutas". *Información Tecnológica*. 2009, vol 20, N° 2, p.89-97.
16. OCHOA, A. Fenómeno de transporte en materiales porosos. Curso de Posgrado. La Habana, Cuba, 2011, p. 45-67.
17. ORTEGA, L. et al. "Modelo fenomenológico que describe el proceso de purificación de biogás empleando membranas de zeolita natural". *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2017, vol 16, N° 2, p. 531-539.

18. GEANKOPLIS, C. J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3ra edición, Compañía Editorial Continental S.A. Universidad de Minnesota, México, 1998, 548 p. ISBN 968-26-1316-7.
19. GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and separation process principles. 4ta edición. New Jersey: Pearson Education Inc., Estados Unidos, 2003, 437 p. ISBN 968-26-1422-5.
20. HADJICONSTANTINO, N. G. "The limits of Navier-Stokes theory and kinetic extensions for describing small-scale gaseous hydrodynamics". Phys. Fluids 18, 2006, 111 301-111 319.
21. WEBB, W. Gas transport in porous media. Vol. 20, Editorial Springer, Holanda, 2006, 520, ISBN 13978-1-4020-3962-1.
22. BENÍTEZ, J. Principles and modern applications of mass transfer operations. 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc. Publications. Estados Unidos, 2002, 347 p. ISBN 978-0-470-18178-2.
23. LEVENSPIEL, O. Ingeniería de las reacciones químicas. Editorial Reverté S.A. Estado de Oregón, Estados Unidos, 1999, 564 p. ISBN 84-291-7325-0.
24. TREYBAL, R. Operaciones con transferencia de masa. Editorial McGraw-Hill. New York, Estados Unidos, 2001, 438 p. ISBN 968-6046-34-8.
25. BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Fenómenos de transporte. 2da Edición. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Wisconsin. Estados Unidos. Editorial Reverté S.A. España, 2007, 606 p. ISBN 84-291-7050-2.