

Evaluación de la desulfuración de gas natural cubano en sistemas de biofiltración de una y dos etapas



MSC. YULETSIS DÍAZ RODRÍGUEZ

Investigador Agregado

yuletsis@ceinpet.cupet.cu

TÉC. LILIANA SALGADO GONZÁLEZ

Técnico Químico

liliana@ceinpet.cupet.cu

TÉCN. SERGIO PASCUAL MUSTELIER PÉREZ

Técnico Químico

sergiopmm56@hotmail.cu

Resumen

La biofiltración de gas natural con empaque de fibra vegetal y lodos activos, resulta sumamente compleja por la cantidad de fenómenos involucrados. A fin de extender dichas aplicaciones y desarrollarlas de modo eficiente, se tuvo como objetivo evaluar la efectividad de la desulfuración del gas natural en dos sistemas de biofiltración. En los mismos se evaluó en una y dos etapas, comparativamente, el comportamiento de la caída de presión, el crecimiento microbiano, la desulfuración de gas y la concentración de sulfatos en el medio líquido. El desarrollo microbiano en ambos sistemas, se incrementó periódicamente a 10^7 UFC.mL⁻¹. En el sistema de una columna se alcanzó una eficiencia de remoción de H₂S_(g) de 87%, mientras que, en el proceso en serie fue inferior a 18%. La aplicación de columnas empacadas en serie no fue efectiva ya que los parámetros fluidodinámicos y el desarrollo microbiano presentaron gran influencia en los resultados experimentales.

Abstract

Biofiltration of natural gas with packing of vegetable fiber and active sludge is extremely complex due to the number of phenomena involved. In order to extend these applications and develop them efficiently, the objective was to evaluate the effectiveness of desulphurization of natural gas in two biofiltration systems. In them, the behavior of the pressure drop, the microbial growth, the gas desulphurization and the sulphate concentration in the liquid medium were evaluated in one and two stages, comparatively. The microbial development in both systems was periodically increased to 10^7 CFU.mL⁻¹. In the system of one column an efficiency of removal of H₂S_(g) of 87% was reached, while in the series process it was less than 18%. The application of packed columns in series was not effective since the fluid-dynamics parameters

and the microbial development presented great influence on the experimental results.

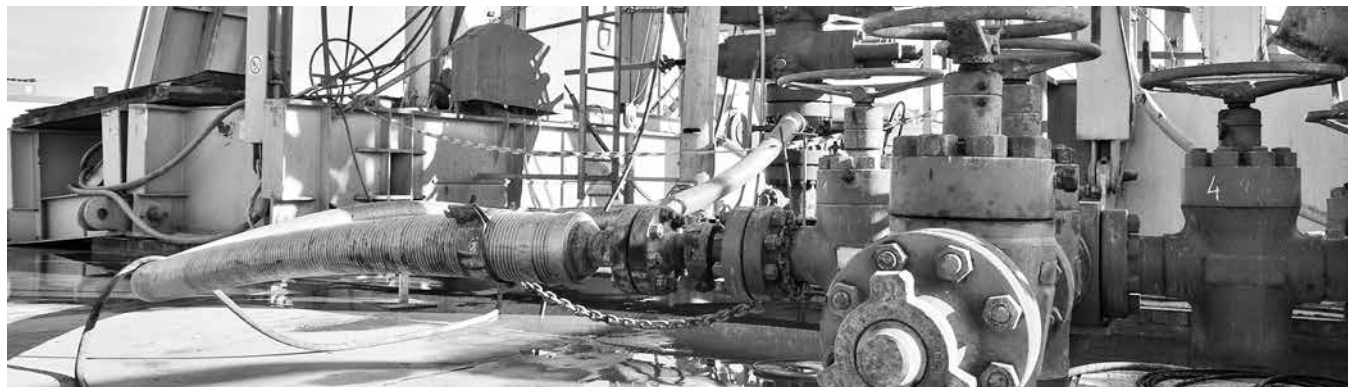
Introducción

Las presiones económicas y legislativas en la industria petrolera hacen cada vez más necesario llevar las investigaciones, lo más rápido y directo posible, desde los laboratorios de Investigación y Desarrollo (I+D) a la escala industrial.

En tal sentido, las propuestas tecnológicas de procesos biológicos para el tratamiento de gases resultan sumamente complejas por la cantidad de fenómenos que se encuentran involucrados. Un ejemplo de ello es la biofiltración de gas natural mediante columnas empacadas con fibra vegetal y lodos activos, como fuente microbiana, donde la interacción gas-líquido en contacto irregular con partículas en condiciones de humedecimiento parcial y crecimiento de biomasa genera numerosas aproximaciones.

Estudios preliminares (Díaz, 2016) sobre la biodesulfuración del gas natural, a escala de laboratorio, con bajas concentraciones de sulfuro de hidrógeno (H₂S_(g)) mediante columnas empacadas con fibra vegetal demostraron que es posible la remoción de este contaminante utilizando lodos activos como fuente microbiana. También resultó efectiva la aplicación del empaque de fibras de kenaf con remoción del 82% del contaminante en concentraciones de 0,17 a 0,03 g.m⁻³, así como se llevó a cabo el proceso de degradación con concentraciones de H₂S_(g) cercanas a 2% volumen en el gas natural y se evaluó la influencia del tamaño de partícula del soporte de los microorganismos empleado en el proceso, el comportamiento en el crecimiento de estos y la degradación del contaminante.

La aplicación de lodos activos para la inoculación de biofiltros, resulta más conveniente a escala real, que el empleo de especies aisladas de microorganismos con potencialidades para degradar el compuesto de interés (Kennes, Montes, López y Veiga, 2014). Sin embargo, pueden surgir problemas de origen químico o natural, no previstos, al momento de pasar de la escala de laboratorio a la escala industrial; que influyan en el proceso de degradación de los contaminantes (Pérez, 2016). En este sentido resulta de vital importancia la experimentación con diferentes variantes operacionales, como en el caso de la aplicación de sistemas en una y dos etapas de biofiltración, comprobando la validez de cada una de ellas para su posible desarrollo posterior, evitando de este modo que algún factor que no se haya tenido en cuenta en las experiencias a pequeña escala sea fundamental para la biofiltración a escala superior.





En la actualidad se pretende extender dichas aplicaciones a procesos con mayores cargas contaminantes y desarrollarlos de modo eficiente (Díaz y Riera, 2017). Por tal motivo el objetivo de esta investigación consiste en evaluar la efectividad de la desulfuración de gas natural en dos sistemas de biofiltración con empaque de fibra vegetal.

Materiales y Métodos

El sistema de biofiltración de una etapa utilizado en la evaluación, consiste en una torre de vidrio de 50 cm de altura y 10 cm de diámetro interno. La misma cuenta con un distribuidor de líquidos en la parte superior y un tubo de vidrio para el drenaje. El flujo de gas natural a desulfurar y la alimentación de lodo activo se midieron a partir de rotámetros, mientras que la caída de presión se midió con un manómetro (Díaz, 2016). El sistema en dos etapas emplea dos columnas conectadas en serie, de características similares a la descrita anteriormente, donde el gas que sale de la primera columna se incorpora a la otra columna por el fondo de la misma. El relleno de las columnas está formado por fibras de kenaf con tamaño de partículas entre 3 y 6 mm. El soporte del relleno está construido a partir de una malla plástica que permite el paso de ambas fases (líquida y gaseosa).

Caracterización química y microbiológica de la fuente microbiana

La fuente microbiana que se utilizó en los experimentos fueron los lodos activos procedentes de una planta de tratamiento de agua residual. La evaluación del crecimiento mi-

crobiano en el sistema, bajo las condiciones impuestas, se realizó mediante el conteo semanal de bacterias heterótrofas mesófilas (International Organization for Standardization 8199, 2007) y de los hongos y levaduras (International Organization for Standardization 7954, 2012), adheridos a la fibra de kenaf durante un período de once (11) semanas.

Análisis hidrodinámico del biofiltro escurrido

El gas natural y el residual líquido se pasaron a contracorriente a través del biofiltro. Primero se determinó la caída de presión ($-\Delta P$) del gas frente al relleno seco, posteriormente se realizaron varias corridas experimentales exploratorias para fijar un valor de flujo de líquido (Q_L). Luego se aumentó el flujo de gas (Q_G) hasta que aparecieran cambios que indicaran que el equipo estaba inundado (Díaz, Casellas, Rodríguez, Fernández y Mustelier, 2016). El procedimiento experimental se realizó por el método descrito en Díaz (2016), según la integración de la expresión fundamental de la hidrostática.

Caracterización del gas natural

El trabajo experimental se realizó con gas natural con concentración de $H_2S_{(g)}$ de aproximadamente 2% molar; procedente de la línea colectora de los pozos ubicados en el litoral norte de las provincias La Habana y Mayabeque.

La caracterización del gas combustible se realizó mediante cromatografía gaseosa con dos equipos GOW-MAC Series 600. Se empleó un cromatógrafo gaseoso acoplado con detector de conductividad térmica empleando columna metá-

lica empacada Haysep para determinar hidrógeno (H_2), aire, metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) y tamiz molecular 5A para altas concentraciones de CH_4 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4+ , CO_2 , oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), H_2S y dióxido de azufre (SO_2). El segundo equipo contiene detector de ionización de llama, empleando columna empacada Chemipack para determinar desde C_1 a C_{10} y detector fotométrico de llama con columna de teflón empacada Chromosil para H_2S y otros compuestos azufrados. El procedimiento analítico se realizó acorde con la Norma ISO 6974-3 (International Organization for Standardization, 2000) y el procesamiento de los datos se realizó automáticamente mediante el software para cromatografía Chrom Perfect Tigre IV™. El gas tratado en el biofiltro se caracterizó diariamente durante la etapa experimental desarrollada.

Resultados y Discusión

Para el adecuado funcionamiento de los sistemas de biofiltración, se tuvieron en cuenta una serie de componentes desde el punto de vista hidráulico y de degradación. Con los parámetros hidrodinámicos obtenidos, la evaluación del crecimiento de microorganismos degradadores y la consecuente formación del producto de la degradación del $H_2S_{(g)}$, se compararon las potencialidades del uso de biofiltros en los sistemas único y dispuesto en serie.

Puesta en marcha del sistema experimental

A partir del análisis fluidodinámico del sistema en serie se realizaron evaluaciones con flujos de gas de $0,202 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ y $0,44 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. En este sentido es recomendable trabajar en torres empacadas al azar y a los mayores flujos de operación posible (Treybal, 1986), donde no se observen señales de recarga en el sistema, como la aparición de una capa de líquido en la cual burbujee el gas en la parte superior del empaque, ya que ello implicaría que el equipo está inundado. En el sistema en serie, los valores máximos de flujo, donde no se presentó este inconveniente, fue con flujo de líquido de $0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ y con el flujo de gas de $0,34 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, debido a lo cual estos valores fueron fijados como parámetros operacionales para dicho sistema. Con tales flujos se obtuvo una caída de presión global entre 429,48 Pa y 507,57 para el sistema en serie (Figura 1).

Los flujos de operación tanto de gas como de líquido utilizados en este estudio son muy inferiores a los de trabajo en el sistema con una sola columna empacada ($G_L=0,017 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ y $G_G=0,95 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Esto infiere que a esa velocidad del gas se impide su paso a través de los pequeños espacios entre las partículas y el líquido. Por consiguiente, se produce el aumento de la caída de presión del sistema en el paso del gas entre una columna y otra, lo que también puede indicar compactación del material de relleno.

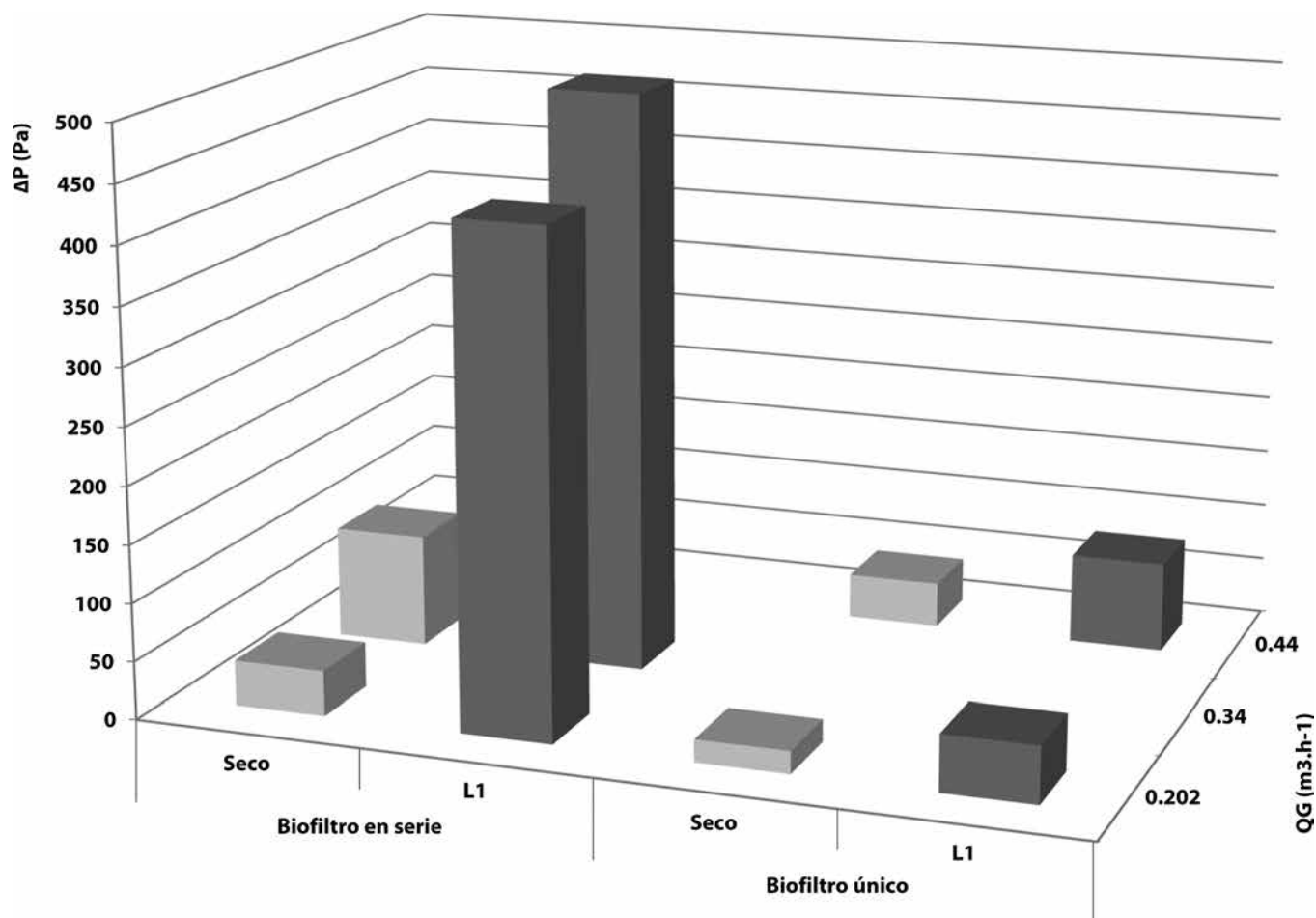


Figura 1: Comparación de los valores de caída de presión global en ambos sistemas.



La máxima caída de presión por metro de relleno obtenida fue de $1952,19 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ (Figura 2), la que, aunque sobrepasa los $1000 \text{ Pa}\cdot\text{m}^{-1}$ no excede los 1000 Pa de caída global del sistema que recomienda la literatura (Etcharren, 2005).

Este comportamiento con este tipo de material de empaque es conocido de estudios hidrodinámicos anteriores (Díaz, 2016). En el sistema dispuesto en serie respecto al proceso en una sola columna se obtuvieron valores superiores, tanto de

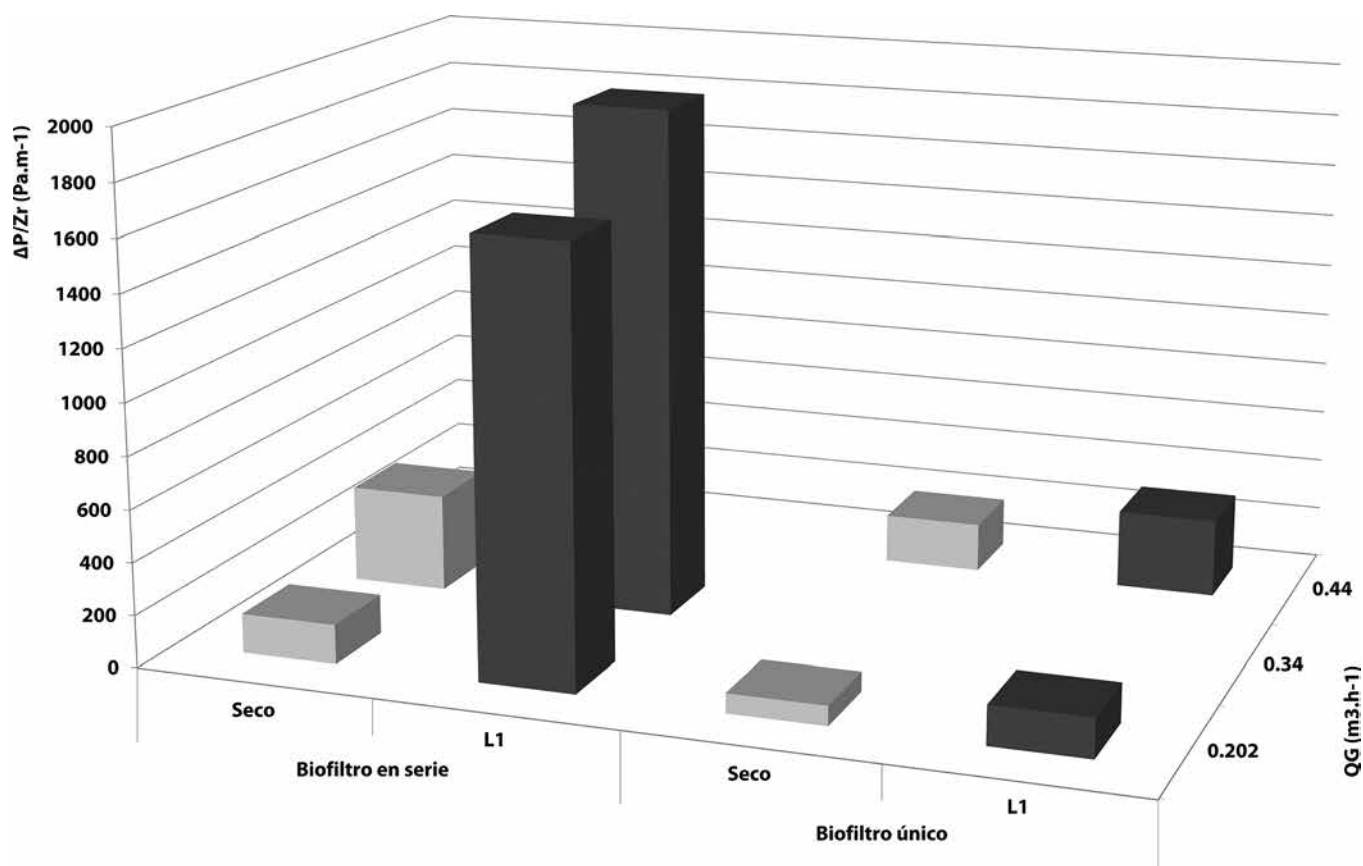


Figura 2: Comparación de los valores de caída de presión por metro de relleno en ambos sistemas.

la caída de presión global del sistema como de la caída de presión por metro de relleno. Tal situación resulta indeseable para la compactación del lecho y el mal funcionamiento del sistema en general (Díaz, 2016).

Análisis del crecimiento microbiano

En estudios anteriores (Díaz, 2016) con el sistema de una sola columna, el crecimiento bacteriano en la fibra no sobrepasó cuatro (4) niveles de Unidades Formadoras de Colonias (UFC) en un término de cuatro (4) semanas. Sin embargo, se demuestra que es posible obtener un crecimiento mayor de bacterias y de hongos al extender el tiempo del seguimiento analítico (Figura 3).

El crecimiento microbiano en la superficie de la fibra en el sistema en serie mostró un comportamiento similar en las primeras cuatro (4) semanas, aunque se observaron fluctuaciones sostenidas, en 2 niveles de UFC.mL^{-1} . Esto puede atribuirse a la muerte de aquellos microorganismos que no consiguen crecer a expensas del sulfuro de hidrógeno. De cualquier modo, el crecimiento de los microorganismos es superior al reportado con anterioridad, con valores entre 10^7 y 10^{11} UFC.mL^{-1} hasta la décima semana de monitoreo. Este comportamiento se favorece por el poco arrastre de la biomasa en la biopelícula debido al intercambio de flujos poco significativos a contracorriente.

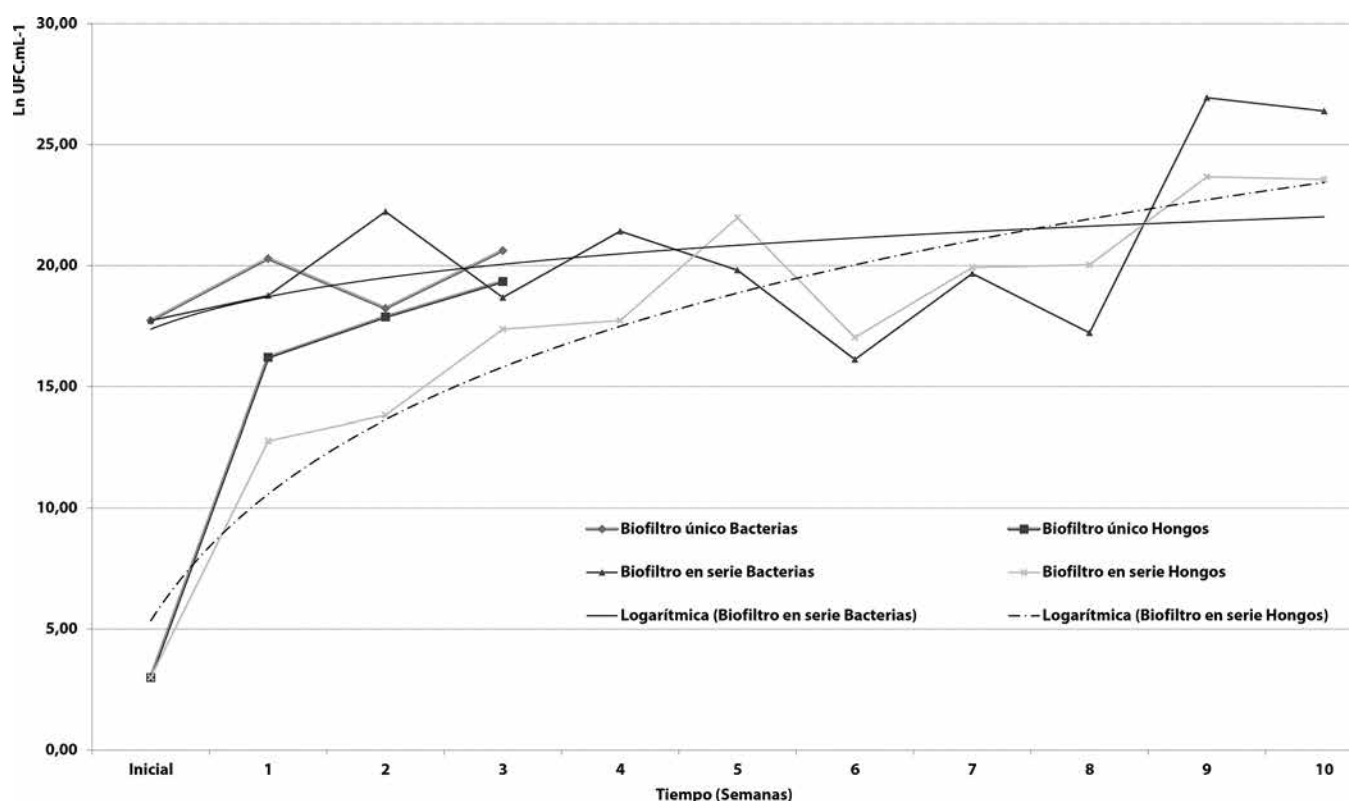


Figura 3: Crecimiento microbiano en fibra expresado en logaritmo de las UFC.mL^{-1} en función del tiempo de tratamiento en sistemas de uno y dos biofiltros.

Así mismo, se evidencia que en la décima semana el crecimiento de los microorganismos adaptados es mayor para el caso de las bacterias, las cuales se convierten en las mejores candidatas no solo para sobrevivir, sino para crecer en ambientes con desbalances nutricionales y contaminados con sustancias tóxicas para otros organismos. Además, presentan mecanismos que garantizan la regulación de su expresión genética y las estructuras morfológicas que confieren resistencia a la célula procariota (Valbuena *et al.*, 2010).

Sin embargo, los hongos y levaduras también manifiestan crecimiento en el medio, aunque ligeramente inferior, con una tendencia superior de crecimiento exponencial. Estos poseen una maquinaria metabólica muy variable que les permite entrar en contacto directo con el aire que pasa a través del sistema debido a la gran área superficial que crean las hifas de los hongos (Estrada, Hernández, Muñoz, y Revah, 2013). En general el monitoreo del desarrollo microbiano en el soporte exhibe el aumento de una unidad de UFC.mL^{-1} semanal bajo las condiciones evaluadas.



Puede observarse que en la última semana de tratamiento tanto las bacterias como los hongos se encontraron viables sin mostrar signos significativos de mortalidad. Estos resultados confirman lo expuesto en otros estudios (Díaz, 2016), que plantean que los microorganismos se encontraban en un medio favorable para su crecimiento a expensas de la carga orgánica y del compuesto azufrado, que utilizaron como fuente de carbono y energía.

Desulfuración del gas natural

La Figura 4 muestra que, con el sistema en serie, la composición del gas natural no presentó variaciones apreciables, durante las 15 semanas de monitoreo

El contenido de $H_2S(g)$ en el gas natural a tratar varió entre 1,81% y 1,15% molar, obteniéndose concentraciones de este contaminante que no disminuyeron de 1,12% molar, o sea lejanos todavía al límite permisible que se establece en las normas internacionales vigentes que es de 0,1% molar (Norma Oficial Mexicana 137, 2013).

En estudios similares, pero con una sola columna, las concentraciones iniciales entre 1,85% molar y 1,71% molar fueron removidas hasta 0,22% molar y 0,18% molar.

Por otra parte, las Eficiencias de Remoción (ER) obtenidas fueron superiores al 87% mientras que en el sistema en serie solo alcanzaron el 18,23% molar (Figura 5).

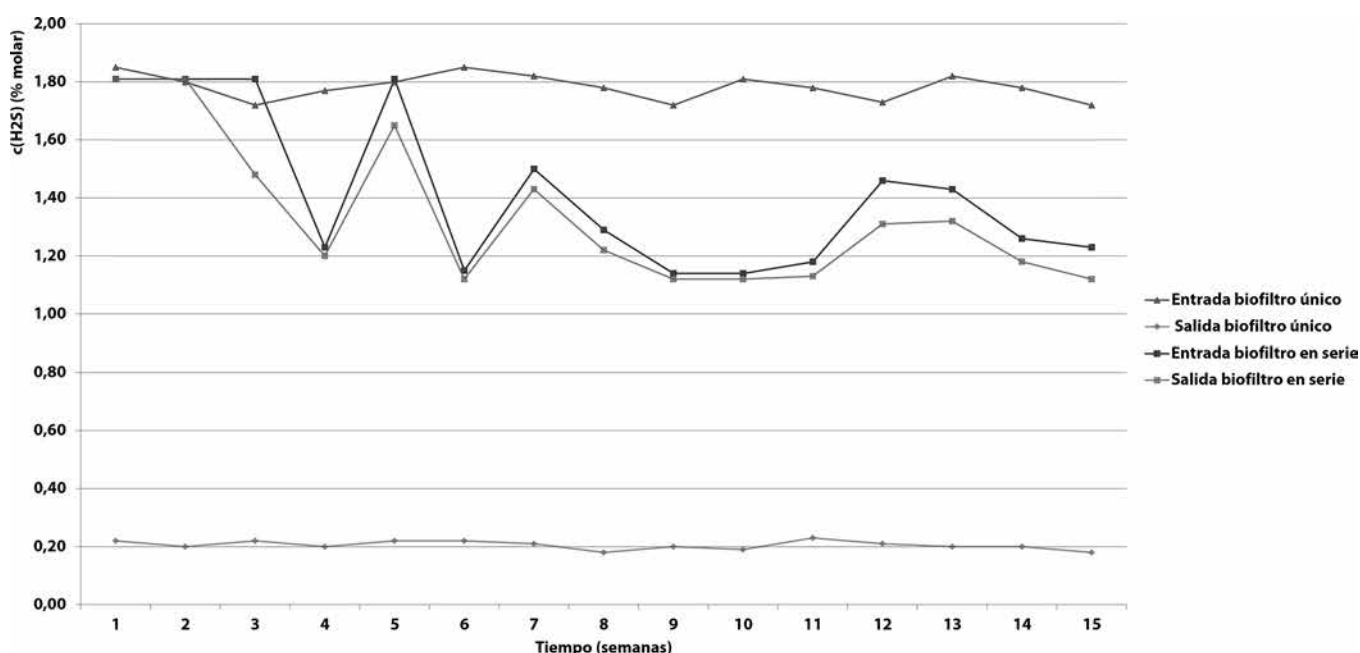


Figura 4: Comportamiento de la concentración de $H_2S(g)$ durante el tratamiento del gas natural con sistema de biofiltración de uno y dos biofiltros.

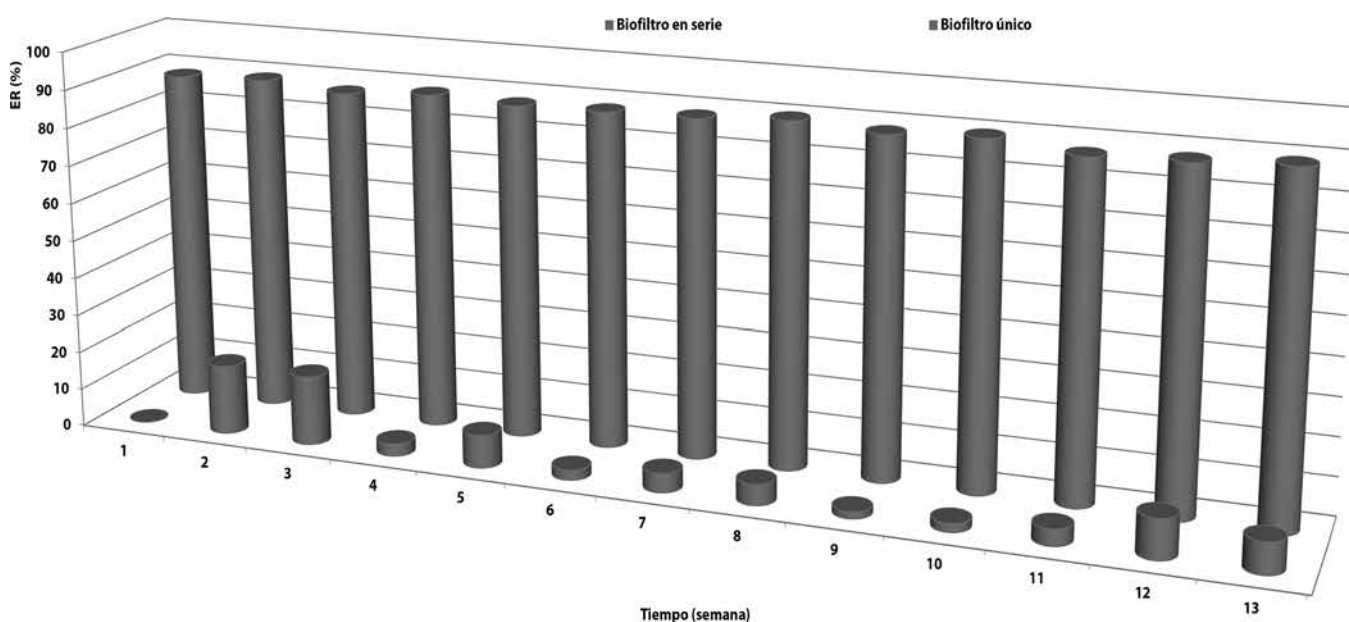


Figura 5: Comparación de la eficiencia de remoción de $H_2S(g)$ en sistemas de uno y dos biofiltros.

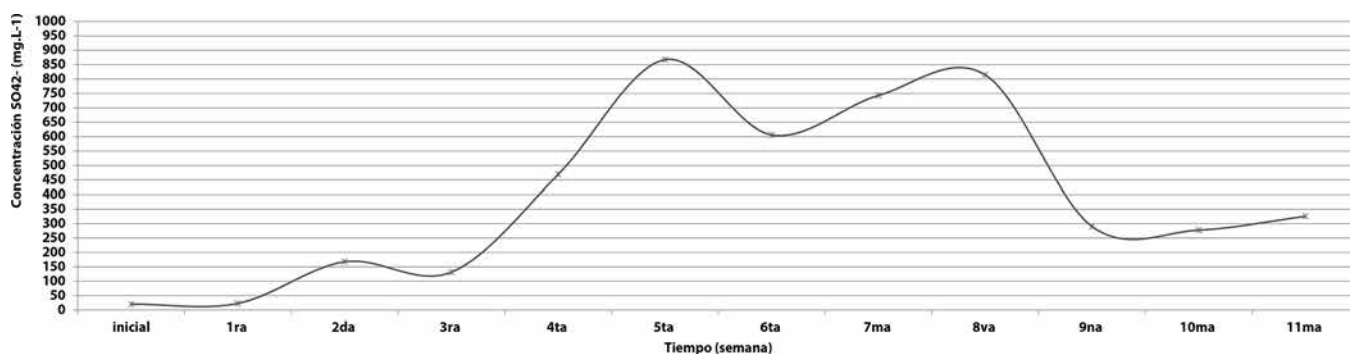


Figura 6: Concentración de sulfato en el medio líquido como producto de la degradación de $H_2S(g)$ en el sistema de dos columnas en serie.

Cabe destacar que aunque existe una mínima remoción del compuesto azufrado, lo cual se evidencia con la ya mencionada formación de sulfato como producto de la degradación (Figura 6), ello no se corresponde con la degradación del contaminante gaseoso.

De lo que se infiere que el $H_2S(g)$ no ha sido degradado en la interfase líquido-gas, donde se debe producir la transferencia de masa, si no que se solubiliza parcialmente en el medio líquido donde lo degradan los microorganismos. La razón por lo que ocurre este hecho se manifiesta en los flujos de operación. En este sentido los flujos de gas y de líquido tan pequeños utilizados en este trabajo y el consecuente incremento de la caída de presión entre una columna y otra, respecto a los de trabajo en el sistema con una sola columna empacada, favorecen el aumento del tiempo de residencia y la solubilidad del gas en el medio.

Conclusiones

No se considera adecuada la aplicación de columnas empacadas en serie para la desulfuración del gas natural producto de la pérdida de presión y solubilización del contaminante.

Se mantiene una actividad biológica eficaz durante las once (11) semanas de tratamiento, ya que tanto bacterias como hongos y levaduras permanecieron activos.

Se demostró que los parámetros fluidodinámicos y el desarrollo microbiano presentaron gran influencia en los resultados experimentales.

Referencias

- DÍAZ, Y, CASELLAS, R, RODRÍGUEZ, S, FERNÁNDEZ, E, MUSTELIER, S.P. (2016). Biofiltración de gas natural cubano en soporte orgánico con lodos activos. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, XXXVII(2), 68-78. Recuperado de <http://riha.cujae.edu.cu/index.php/riha/article/view/336/283>.
- DÍAZ RODRÍGUEZ Y. (2016). *Efecto hidrodinámico de la fibra kenaf en biofiltro para la desulfuración del gas natural cubano* (Tesis de Maestría en Control y Análisis de Procesos). Instituto Superior Politécnico «José Antonio Echeverría», La Habana.
- DÍAZ RODRÍGUEZ Y. Y RIERA GONZÁLEZ G. (2017). *Desarrollo de la estrategia de escalado de una columna empacada con fibra vegetal para biodesulfuración de gas natural*. (Ed. 22 Conferencia de Química: 29 nov.-1 dic. ISBN 978-959-207-596-2. [CD-ROM]. Santiago de Cuba: Universidad de Oriente.
- ESTRADA, J.M., HERNÁNDEZ, S., MUÑOZ, R., REVAH, S. (2013). A comparative study of fungal and bacterial biofiltration treating a VOC mixture. *Journal of Hazardous Materials*. 250-251(2013), 190-197. DOI 10.1016/j.jhazmat.2013.01.064.
- ETCHARREN, P.A. (2005). *Diseño de un sistema de biofiltración para la eliminación de olores en la fábrica Lubascher y Krause*, Temuco (Tesis de Licenciado en Ciencias de la Ingeniería). Universidad Católica de Temuco, México.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 6974-3 (2000). *Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography, Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C8 using two packed columns*. ISO. First Ed: 2000. Geneva. Switzerland.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 7954 (2012). *Microbiology-General Guidance for enumeration of yeasts and moulds-Colony count technique at 25°C*. ISO. Geneva. Switzerland.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 8199. (2007). *Water quality – General guide to the enumeration of microorganisms by culture*. ISO. Geneva. Switzerland.
- KENNES, C., MONTES, M., LÓPEZ, M.E., VEIGA, M.C. (2014). *Waste gas treatment in bioreactors: environmental engineering aspects*. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 9(1), 20-7. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1680/jees.2014.9.1.20>
- NORMA OFICIAL MEXICANA 137. (2013). *Contaminación Atmosférica. Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos*. Control de emisiones de compuestos de azufre. (NOM). Secretaría de medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). México.
- PÉREZ, F.J. (2016). *Escalado de una torre de absorción*. (Tesis de Ingeniero Químico) Universidad de Sevilla, España.
- RAMÍREZ, M. (2007). *Viabilidad de un proceso para la eliminación conjunta de H_2S y NH_3 contenido en efluentes gaseosos*. (Tesis de Grado Doctor) Universidad de Cádiz, España.
- TREYBAL, R.E. (1986). *Operaciones de Transferencia de Masa*. 2da ed. ISBN 968-6046-34-8. McGraw-Hill, México D.F. México.
- VALBUENA, O., PEREIRA, J.C., DAZA, R., GONZÁLEZ, F., HERNÁNDEZ, A., MORA, M. (2010). *Actividades sulforeductora y desulfurizadora por bacterias termófilas aisladas de lodos hidrotermales de las trincheras*, Venezuela. *INTERCIENCIA*. 2010;35(6):414-420. Recuperado de <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33913158004>.