

Entrega parcial 3

Síntesis de grafeno

Grupo 5:

Eduardo Bahamondes edo.gualla@gmail.com

Sebastián Correa s.correa.rivas@gmail.com

Giovanni Icaza giovanni.icaza@ing.uchile.cl

Andrea Montenegro andrea.montenegro@ing.uchile.cl

Fecha de entrega: 13 de diciembre del 2018

Resumen

El grafeno es un material de última generación, cuyas propiedades mecánicas y eléctricas son sobresalientes para el desarrollo de productos tecnológicos. Se plantea entonces, como objetivo general del proyecto el diseño de una empresa dedicada a la síntesis de grafeno con el fin de suplir la demanda creciente de este material.

Los objetivos específicos corresponden en la descripción del proceso productivo mediante un diagrama de flujos; la definición de la misión y visión de la empresa; determinación del caso base de producción; definir y dimensionar los equipos a utilizar y realizar los balances de masa correspondientes.

La producción de este material se realizará mediante el método de deposición química de vapor utilizando metano como fuente de carbono a depositar, el cual será obtenido mediante procesos de purificación de biogás que será producido a partir de la metabolización de purín de cerdo como materia orgánica.

La empresa abarca desde la producción de biogás hasta la síntesis de láminas de grafeno, definiendo un caso base de 167 [kg] al año de grafeno, correspondiente a una porción de la producción de la empresa *Deyang Carbonene Tech*, una de las productoras de grafeno más grandes del mundo. Se pretende producir grafeno en formato de monocapa, lo cual le otorga una ventaja competitiva a la empresa al poseer mejores cualidades, siendo el desarrollo de baterías una de las principales aplicaciones para este producto.

El diseño actual de la planta es capaz de producir 464 gramos de grafeno al día, utilizando 5,8 [ton] de purín de cerdo al día con un error global en el balance de masa de 0,004%. El dimensionamiento de los equipos da como resultado dimensiones comparables con magnitudes de equipos de nivel industrial, congruentes con las necesidades y las condiciones de operación del proceso para una empresa que está ingresando al mercado.

Entre las principales conclusiones se tiene que los equipos en su mayoría fueron sobredimensionados en base a los supuestos utilizados, a excepción de la caldera e intercambiador de calor donde se consideran condiciones combustión completa y adiabaticidad que pueden afectar los requerimientos energéticos. Por otro lado, se tiene la operación de la planta puede dificultarse al tener condiciones de operación muy distintas en cuanto a presión y temperatura entre dos equipos sucesivos.

Las proyecciones para la siguiente etapa del proyecto se centran en el replanteamiento del modelo de negocios, utilizar la herramienta de análisis integral para analizar el impacto del proyecto, y la determinar la responsabilidad social empresarial de la organización.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Contexto	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Organización.....	1
2. Desarrollo.....	2
2.1 Caso Base	2
2.2 Límite de batería.....	2
2.3 Descripción del Proceso	2
2.4 Balances de masa.....	3
2.5 Dimensionamiento	3
3. Discusiones.....	5
4. Conclusiones	6
5. Anexos	7
5.1. Estimación del Caso Base.....	7
5.2. Esquema del límite de batería	10
5.3. Balance de masa global.....	10
5.4. Balance de masa y dimensionamiento: Biodigestor	12
5.5. Balance de masa y dimensionamiento: Filtro Rotatorio.....	16
5.6. Balance de masa y dimensionamiento: Membrana.....	20
5.7. Balance de masa y dimensionamiento: Absorbedor	24
5.8. Balance de masa y dimensionamiento: Reactor de combustión	31
5.9. Balance de masa y dimensionamiento: Intercambiador de Calor.....	37
5.10. Balance de masa y dimensionamiento: Reactor CVD	41
5.11. Balance de masa y dimensionamiento: Columna de adsorción	45
5.12. Balance de masa: Divisor de Flujo.....	49
5.13. Balance de Masa: Mezclador	51
6. Referencias	52

1. Introducción

1.1 Contexto

Actualmente, las tecnologías tienen una gran incidencia en la vida cotidiana de las personas y, con el avance de estas, surgen nuevas necesidades que cubrir. Un ejemplo es el mercado de los celulares, que presenta un crecimiento de teléfonos activos del 48% en promedio por año[1]. Esto se debe a que se está innovando constantemente en sus propiedades; por ejemplo, pantallas más resistentes y con mejor resolución de imagen, baterías de carga más rápida y duradera, cámaras con mejor calidad de fotografía, entre otros [2].

En este contexto, el grafeno destaca por sus propiedades mecánicas y eléctricas sobresalientes. Comparativamente, el grafeno es 100 veces más resistente que el acero y conduce la electricidad alrededor de 10 veces más que el cobre. En la Tabla 1 se muestran algunas propiedades en contraste a los silicatos, componente principal de la estructura de los celulares [3][4].

Tabla 1. Propiedades mecánicas y eléctricas del grafeno en contraste a las de los silicatos.

Propiedad	Valor Grafeno	Valor Silicatos	Unidad
Transparencia	97,7	80	[%]
Resistencia a la tracción	$1,25 \cdot 10^5$	2	[MPa]
Conductividad eléctrica	10^6	~ 0	[S/m]
Conductividad térmica	$5 \cdot 10^3$	0.27	[W/(m · K)]

Por otro lado, el grafeno se puede sintetizar a partir de distintos métodos: exfoliación micromecánica, deposición química (CVD), exfoliación por expansión térmica o por dispersión ultrasónica. En el diseño de este proyecto, se trabajará con el método CVD, en el cual el grafeno puede producirse a partir de metano[5], materia que se puede obtener a partir del tratamiento de residuos orgánicos de industrias ganaderas.

1.2 Objetivos

El objetivo del proyecto es diseñar conceptualmente una planta de producción de grafeno para abastecer a la industria tecnológica.

Los objetivos específicos de este informe son la presentación la misión y visión de la institución en base a las expectativas del proyecto; determinación del caso base y definición de los límites y alcances del proyecto; realización de un diagrama de bloques que represente el proceso productivo; realización de un diagrama de flujos del proceso; realización del balance de masa global y de cada operación unitaria junto con la determinación de los equipos a utilizar en cada operación unitaria y realizar su dimensionamiento.

1.3 Organización

Esta empresa presenta valores de innovación tecnológica y compromiso en entregar grafeno de alto grado de pureza a los principales productores de tecnologías innovadoras del mundo. Estos se plasman a través de su misión y visión presentadas a continuación:

Misión: *“Ser proveedores de grafeno de alta calidad en base a un proceso sostenible, que pueda ser utilizado en la creación de nuevas tecnologías desarrolladas por las potencias innovadoras del mundo, y así responder a la necesidad de las aplicaciones del futuro.”*

Visión: *“Ser líderes latinoamericanos en la producción de grafeno, reconocidos por el desarrollo sostenible en nuestras líneas de producción.”*

2. Desarrollo

2.1 Caso Base

Para determinar el nivel de producción de la planta de grafeno, se hizo una revisión de empresas multinacionales que producen este material en láminas para distintas áreas (baterías, tintas conductoras, materiales termo conductores, etc.) y se fijó una producción de un 1% del mercado de la empresa *Deyang Carbonene Tech*, la cual actualmente produce 300 toneladas de grafeno al año [6]. Se definió de esta manera debido a que el mercado corresponde a un oligopolio y sólo es posible hacerse cargo de una pequeña fracción del negocio. Este porcentaje corresponde a la cantidad productiva de las nuevas empresas que entran al mercado mundial de grafeno [7].

Junto con lo anterior, se revisó un estudio del mercado de paneles táctiles del mundo, el cual estima que año a año el aumento en la demanda de estos productos será de 240 millones de unidades [6], determinándose que la empresa se hace cargo del 1%. Para trabajar con esta información, se toma como supuesto que todas las pantallas táctiles producidas para cubrir esa demanda estarán conformados por grafeno, ocupando cada una $0,04 [m^2]$ de este material [6].

Además, para el mercado de las pantallas se tomará una producción media en base a una vida útil del proyecto de 10 años. Es así como, considerando ambos mercados, se concluye que la producción anual de grafeno debe ser de 167.035 [g]. El detalle de los cálculos y justificaciones se encuentran en el anexo 5.1.

2.2 Límite de batería

Para la producción de biogas se utilizará purín de cerdo como materia orgánica, el cual será abastecido a partir de un criadero de cerdos de la región de O'Higgins, la cual cuenta con la mayor cantidad de criaderos y mayor producción de cerdos a nivel nacional [8][9]. En complemento a esto, se debe contar con un ingreso de MDEA como solvente para realizar una separación por absorción, y láminas de cobre para la deposición del grafeno.

El principal producto se distribuye a través láminas de cobre que contienen en su superficie monocapas de átomos de grafeno, para entregarse como materia prima a las empresas productoras de artículos tecnológicos en base a este material.

Los residuos obtenidos luego de la biodigestión, correspondiente al caldo de cultivo, serán tratados para extraer la humedad presente y así vender como fertilizante los desechos sólidos debido a su alto contenido de nitrógeno y fósforo. El líquido será utilizado para riego en las zonas aledañas a las instalaciones. Por otro lado, los gases y solventes residuales serán externalizados a la empresa Bris, la cual se encarga del tratamiento de residuos industriales [10].

Finalmente, el hidrógeno producido, dada su baja magnitud, será donado para estudios científicos que contribuya con el desarrollo investigativo del país. El esquema del límite de batería se encuentra en el anexo 0.

2.3 Descripción del Proceso

La síntesis de grafeno es un proceso continuo y, como se observa en la Figura 1, inicia con la generación de metano dada por la biodigestión de materia orgánica. Posterior a esto, una porción de los gases pasan por una etapa de purificación con el fin de separar el metano, gas esencial para la síntesis de grafeno. Para que ocurra la reacción es necesario que los compuestos ingresen al reactor a una alta temperatura, la que se alcanza gracias al intercambiar calor con una fuente de gases a alta temperatura obtenidos por un proceso de combustión. Finalmente, dichos compuestos reaccionan en la cámara de deposición química de vapor (CVD) para sintetizar hidrógeno y grafeno, el cual se deposita sobre una lámina de cobre. Finalmente, el hidrógeno es separado del metano que no reaccionó, con el propósito de reutilizar parte de los gases necesarios en el CVD.

Para la generación de energía, parte del biogás producido en la etapa de digestión anaeróbica es purificado mediante un proceso de absorción en el cual se eliminan gases corrosivos e inertes, esto con la finalidad de combustionarlos y obtener una mayor eficiencia. Finalmente, se realiza un tratamiento del caldo de cultivo de la digestión, a través de una separación de sólidos para obtener agua de riego y fertilizantes, siendo estos últimos comercializados.

2.4 Balances de masa

Se realizan balances de masa para cada equipo con el fin de determinar la cantidad de materias primas necesarias, y así poder cumplir con la producción de láminas de grafeno propuesta en el caso base. Se determina que para producir 464 [g] de grafeno al día en su formato de monocapa se requiere de 5,8 [ton] de purín de cerdo, el cual es utilizado como materia orgánica debido a su alta capacidad de generación de metano [11]. Con este requerimiento se obtiene el metano necesario para la deposición en láminas de cobre y calentamiento de gases de entrada al CVD.

Por otra parte, para el proceso de combustión se requiere de una alimentación de aire de 18,9 [kg] al día a la caldera, donde se obtiene una corriente de gases residuales de aproximadamente 19,5 [kg] al día que deben ser tratados por personal externo. También, se realiza una extracción de líquido del caldo de cultivo proveniente del biodigestor para vender este como fertilizando, obteniendo una producción de 382,7 [kg]. Por otro lado, para la purificación de biogás a combustionar en la caldera se utilizan 5,2 [kg] de solvente MDEA al día. Por último, se tiene de la separación por membranas una salida de 319,5 [kg] de gases al día.

Del balance de masa global se desprende que hay una diferencia másica del 0,004% entre la materia de entrada y salida, sin contabilizar la masa de cobre que permanece inerte a lo largo del proceso. El cálculo se detalla en el anexo 5.3. El detalle del balance de masa y dimensionamiento se encuentra en los anexos asociados a cada equipo.

2.5 Dimensionamiento

En la Tabla 2 se muestran las dimensiones de todos los equipos seleccionados para el proceso. El detalle de los supuestos utilizados para cada uno de los equipos se encuentra en los anexos, junto con las ecuaciones de diseño y condiciones de operación.

Tabla 2. Resumen de dimensionamiento de equipos.

Operación Unitaria	Equipo	Parámetro Dimensionado	Valor [m]	Anexo
Biodigestión Anaeróbica	Biodigestor	Diámetro	3,61	5.4
		Altura	10,8	
Separación de Residuos Sólidos	Filtro Rotatorio	Largo	1,48	5.5
		Diámetro	1,48	
Purificación	Membrana 1	Diámetro	7,34	5.6
	Membrana 2	Diámetro	6,29	5.6
Absorción	Absorbedor	Arista Etapa 1	0,82	5.7
		Arista Etapa 2	0,44	
Producción de Energía	Caldera	Diámetro	0,48	5.8
		Largo	0,96	
Calentamiento de Gases	Intercambiador de Calor	Diámetro Externo	0,30	5.9
		Largo	6,08	
Síntesis de Grafeno	Reactor CVD	Diámetro	1,02	5.10
		Largo	24,5	
Separación de Gases	Columna de Adsorción	Diámetro	0,23	5.11
		Largo	1,43	

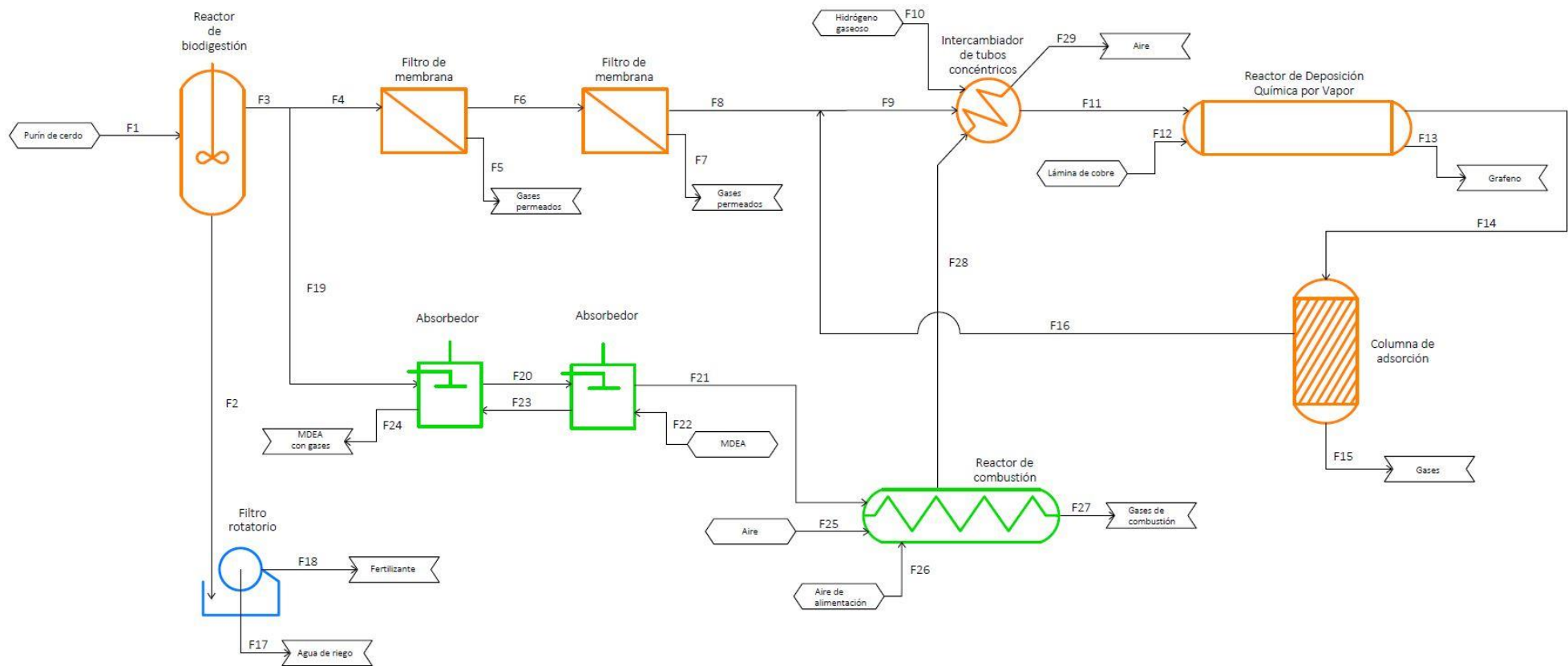


Figura 1. Diagrama de flujo que contiene los equipos respectivos para cada operación unitaria en el proceso de producción de grafeno.

3. Discusiones

Respecto a los resultados obtenidos en el balance de masa global, los orígenes del error se deben principalmente a que se realizaron balances de masa a partir de balances volumétricos haciendo la relación de estos con las densidades correspondientes a los compuestos. Este parámetro puede fluctuar según las condiciones de operación de cada equipo, teniendo un impacto en el dimensionamiento de equipos tales como la caldera o el intercambiador de calor. Otra fuente de error puede deberse al método gráfico ocupado para el dimensionamiento de la etapa de absorción que comprende curvas de equilibrio.

Los principales supuestos utilizados en el dimensionamiento de los equipos están relacionados con las cinéticas para los equipos con reacción, la eficiencia para los equipos de separación, la adiabaticidad en los equipos de transferencia de calor y la composición de gases de entrada en el caso de la membrana.

Dentro del biodigestor se considera una reacción de primer orden respecto a los sólidos volátiles sin considerar el comportamiento de los microorganismos en su interior, además, se utilizaron datos bibliográficos para determinar la eficiencia de producción de metano generado por kilogramo de biomasa alimentada al biodigestor. Esto puede cambiar según las condiciones de operación en las que se encuentre el equipo, tales como niveles de agitación y homogeneidad de la materia orgánica utilizada, pudiendo afectar los flujos de metano necesarios para producir el grafeno y el flujo de biogás utilizado en la generación de energía.

Otro supuesto de gran relevancia corresponde a la cinética de reacción de primer orden para la deposición de carbono sobre las láminas de cobre en el reactor de CVD, donde además no se considera la co-catálisis del hidrógeno. El efecto del hidrógeno tiene como consecuencia una cinética de reacción más rápida que la utilizada, lo cual implica que el equipo quede sobredimensionado con respecto a lo que ocurre en la realidad. Por otro lado, la calidad del grafeno está relacionada directamente con las composiciones de entrada y las condiciones de operación, por lo cual es necesaria una alimentación de hidrógeno que potencie la formación de monocapas, a pesar de no contar con información suficiente para dimensionar el equipo en base a la reacción co-catalítica en presencia de hidrógeno.

Al considerar adiabaticidad tanto en la caldera como en el intercambiador de calor, se trae como consecuencia que el calor aportado por la reacción de combustión hacia el gas de servicio sea mayor al que efectivamente pueda traspasarse durante la operación del equipo, por lo que el equipo se encuentra subdimensionado, dado que se requeriría un flujo mayor de biogás y aire. Por otro lado, al asumir combustión completa se considera una mayor producción de energía, y por esto el reactor de combustión se encuentra subdimensionado dada la dificultad de que este supuesto se cumpla en la realidad.

En los procesos de purificación se utilizan eficiencias determinadas por bibliografía, sin embargo, dadas las dimensiones y condiciones de operación utilizadas en este proceso en específico podrían no comportarse de la misma forma. Un cambio en las eficiencias de los equipos de separación tendría una consecuencia directa en la calidad del grafeno producido, además de la eficiencia de generación de energía. El detalle de los supuestos tomados se encuentra en los anexos de dimensionamiento correspondientes a cada equipo.

Los supuestos tomados sobredimensionan la mayoría de los equipos, sin embargo, los supuestos tomados en la caldera e intercambiador de calor y en la membrana (sobre la composición de los gases de entrada), hacen que estos equipos queden subdimensionados.

Respecto a los resultados del dimensionamiento se obtuvo que los equipos requeridos son de dimensiones similares a los mismos utilizados a escala industrial [12]. Esto es congruente con el nivel de producción en el que se sustenta el caso base comparándolo con la producción de una empresa que está ingresando al mercado mundial de grafeno.

Junto con lo anterior, se tiene que los equipos a utilizar trabajan en condiciones de operación muy distintas entre ellos, teniendo equipos que trabajan a presiones y/o temperaturas de hasta dos órdenes de magnitud diferentes comparado con el equipo que lo sigue (o precede) en el proceso. Es por esto mismo que existe la posibilidad de que la operación de la planta se pueda dificultar.

4. Conclusiones

Se escogen los equipos a utilizar en cada operación unitaria, donde se destacan como los más importantes un biodigestor anaeróbico para la producción de biogás, una caldera para la producción de energía térmica y el reactor de deposición química de vapor para la producción de láminas de grafeno.

Se realizan los balances de masa para todos los equipos involucrados en el proceso, con el propósito de determinar los flujos de alimentación de materias primas necesarias para cumplir con el caso base de 0,464 [kg] de grafeno al día. Para esto, se requiere de una alimentación de 5,8 [ton] de purín de cerdo y 54 [ton] de cobre al día. Se determina que el error asociado al balance de masa global es de 0,004 [%].

También se dimensionan los equipos de acuerdo con las necesidades operacionales de la planta de producción, obteniendo tamaños similares a los utilizados a nivel industrial.

Se determina que los principales supuestos que pueden afectar el dimensionamiento de los equipos son las cinéticas utilizadas para la biodigestión, caldera y reactor de CVD, las condiciones de adiabaticidad utilizadas, y el asumir una eficiencia de remoción similar a la encontrada en bibliografía.

Como proyecciones futuras, se planea para la siguiente etapa del proyecto un replanteamiento del modelo de negocios debido a la expansión de la empresa al mercado de las baterías; utilizar la herramienta de análisis integral para analizar el impacto del proyecto, y la determinar la responsabilidad social empresarial.

5. Anexos

5.1. Estimación del Caso Base

5.1.1 Aumento en la Producción de Pantallas Táctiles en el Mundo

Tabla 3. Demanda de dispositivos entre los años 2014 y 2016. [6]

Año	Billones de Unidades Producidas
2014	0,81
2015	1,05
2016	1,29

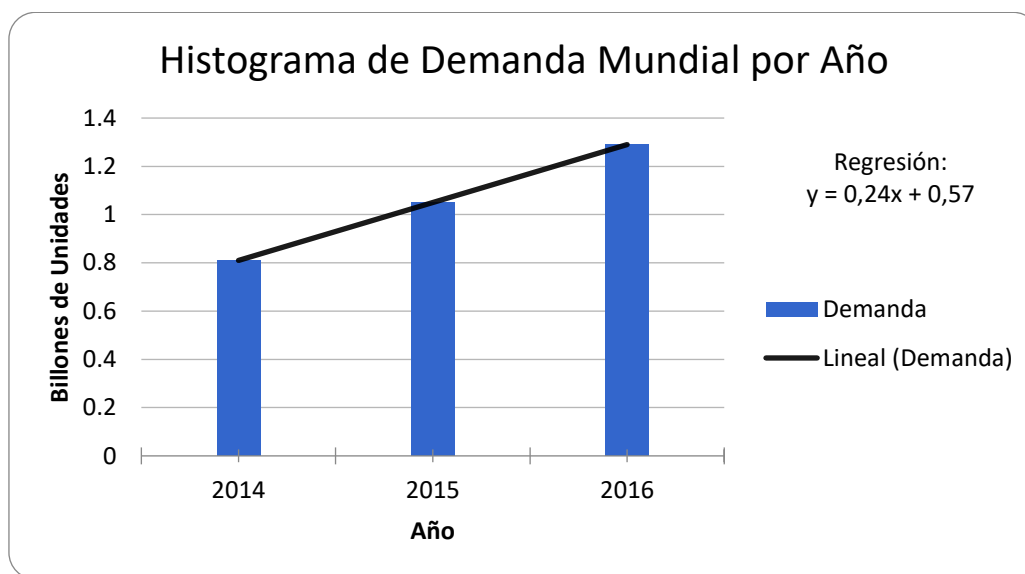


Figura 2. Histograma de demanda mundial por año.

Por lo cual, por medio de una regresión lineal, se obtiene un valor de incremento de 0,24 billones de unidades por año.

5.1.2 Cálculo del caso base

Datos:

- Aumento de demanda anual mundial: 240.000.000 unidades.
- Metros cuadrados de grafeno utilizado por dispositivo: 0,04 $[m^2]$, ver Figura 3 [6].
- Demanda que abarcará la empresa: 1% del aumento de demanda en 5 años, correspondiente a la mitad de la vida útil del proyecto [7].

Aumento de Demanda en metros cuadrados:

$$240.000.000[\text{unidades}] \cdot 0,04 \left[\frac{m^2}{\text{unidad}} \right] = 9.600.000[m^2] \quad (1)$$

Metros cuadrados totales a producir por la empresa:

$$\text{Producción } (m^2) = 9.600.000 \left[\frac{m^2}{\text{año}} \right] \cdot 1\% \cdot 5 = 480.000 \left[\frac{m^2}{\text{año}} \right] \quad (2)$$

Utilizando una conversión de 1 [g] de grafeno equivalente a 1300 [m²] [13]:

$$Producción (g) = 480.000 \left[\frac{m^2}{año} \right] \cdot \frac{1}{1300} \left[\frac{g}{m^2} \right] \approx 369.2 [g/año] \quad (3)$$

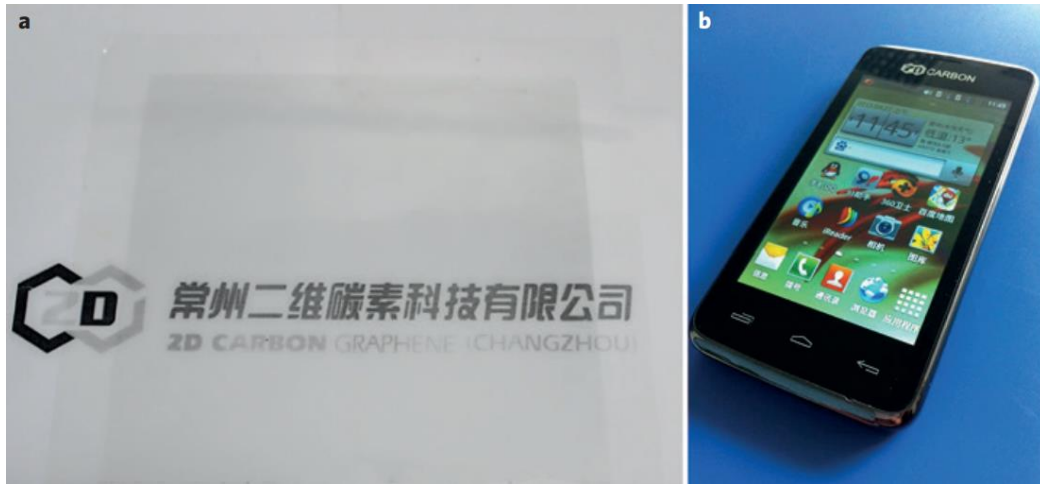


Figura 3: **a**, Film de 20 cm x 20 cm transparente y conductor hecho de grafeno manufacturado por 2D Carbon Tech. **b**, Prototipo de teléfono móvil (hecho por 2D Carbon Tech) usando un panel táctil de grafeno [6].

5.1.3 Cálculo del caso base basándose en una empresa.

El cálculo se basará en la empresa china llamada Deyang Carbonene Tech. Esta empresa produce grafeno para baterías, materiales térmicos, tintas conductoras y recubrimientos anticorrosivos. El nivel de producción de la empresa es de 300 toneladas de grafeno al año [6].

El interés en esta empresa se origina porque produce grafeno en grandes cantidades para distintas áreas, en donde además ninguna de ellas es el uso en pantallas, de manera que es complementario para el caso base. Además, se toma como supuesto que el nivel de producción de grafeno en la empresa para los cuatro grandes usos que cubre es igual para cada área, es decir, cada uno corresponde a un 25% de la producción total de la empresa.

A pesar de lo anterior, el único tema que se ve beneficiado en gran medida por el uso de grafeno en monocapa es en la producción de baterías [14], y, además, de los tipos de baterías que utilizan grafeno, sólo dos de nueve se benefician con la monocapa [14].

Asumiendo que la demanda que abarcará este proyecto corresponde a un 1% de lo que produce la empresa china actualmente [7], se obtiene la siguiente expresión para estimar el nivel de producción de grafeno:

$$Producción_{Empresa\ China} \cdot (\%Baterías_{Empresa\ China} \cdot \%Baterías_{Utilizan\ monocapa}) \cdot 1\%$$

Reemplazando los valores se obtiene:

$$300 \left[\frac{ton}{año} \right] \cdot \left(0,25 \cdot \frac{2}{9} \right) \cdot 0,01 = 0,166 \left[\frac{ton}{año} \right] \approx 166.666 \left[\frac{gr}{año} \right] \quad (4)$$

Sumando los niveles de producción obtenidos en las ecuaciones (3) y (4), se obtiene:

$$Caso\ base = 369,2 \left[\frac{gr}{año} \right] + 166.666 \left[\frac{gr}{año} \right] \approx 167,035 \left[\frac{gr}{año} \right] \quad (5)$$

5.2. Esquema del límite de batería

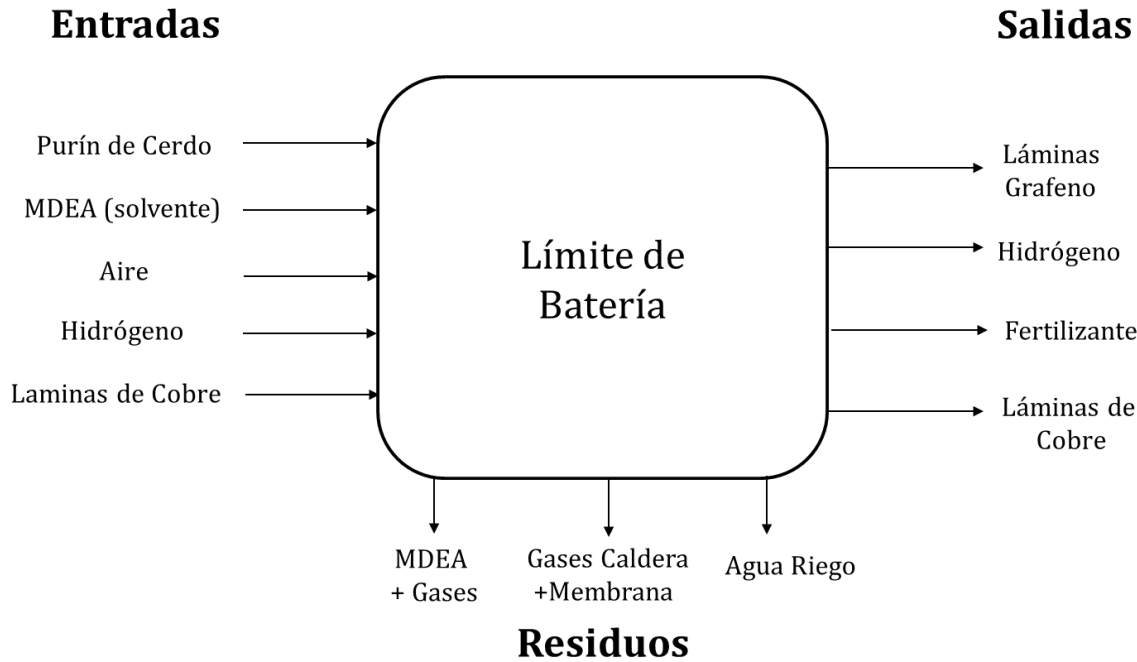


Figura 4. Esquema del límite de batería para el proceso de síntesis de grafeno

5.3. Balance de masa global

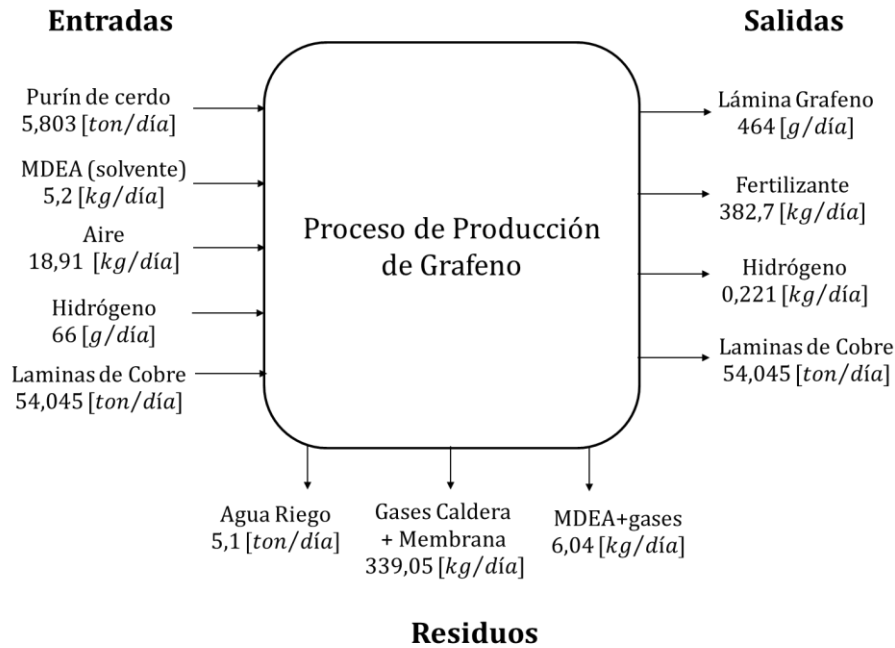


Figura 5. Diagrama del balance de masa

Con los balances de masa realizado se determinaron todos los flujos de alimentación y salida de cada equipo. Se realizó el cálculo del error asociado a los cálculos a partir de los flujos de entrada y salida del proceso a nivel global que están expresados en la Tabla 4 y Tabla 5.

Tabla 4: Flujos Másicos de Entrada al proceso

Flujos Másicos de Entrada				
Equipo	Compuesto	Masa	Unidad	Flujo
Biodigestor	Materia orgánica	5.803,6	[kg/día]	F1
Absorbedor	Solvente MDEA	5,20	[kg/día]	F22
Caldera	Aire	18,91	[kg/día]	F25
CVD	Cobre	54.045,3	[kg/día]	F12
IC	Hidrógeno	0,066	[kg/día]	F10

Tabla 5: Flujos Másicos de Salida al proceso

Flujos Másicos de Salida				
Equipo	Compuesto	Masa	Unidad	Flujo
Filtro	Materia Líquida	5.099,1	[kg/día]	F17
	Materia Sólida	382,7	[kg/día]	F18
Caldera	Gases	19,53	[kg/día]	F27
Membrana 1	Gases	306,6	[kg/día]	F5
Membrana 2	Gases	12,88	[kg/día]	F7
CVD	Grafeno	0,464	[kg/día]	F13
CVD	Cobre	54.045,3	[kg/día]	F13
Adsorción	Hidrógeno	0,221	[kg/día]	F15
Absorción	$H_2S + CO_2$ + solvente	6,04	[kg/día]	F24

Tabla 6: Flujos Totales y error asociado al balance

Flujo Total	Masa [kg/día]
Entrada (sin cobre)	5.827,79
Salida	5.827,57

Con los datos presentes en la Tabla 6 se determina el error del balance de masa:

$$error = \frac{m_{entrada} - m_{salida}}{m_{entrada}} \cdot 100 = 0,004\% \quad (6)$$

5.4. Balance de masa y dimensionamiento: Biodigestor

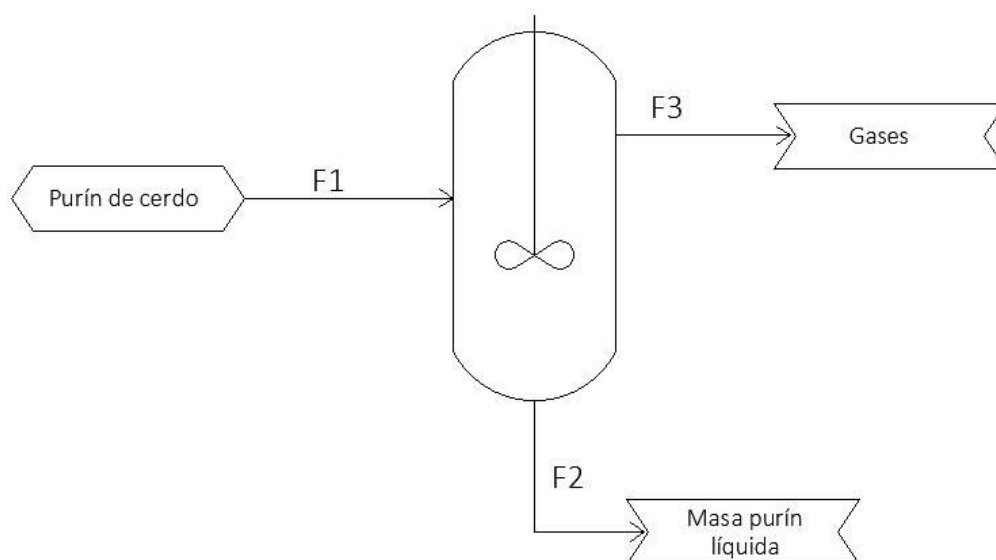


Figura 6. Diagrama de flujo del biodigestor anaeróbico.

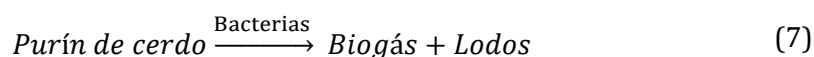
5.4.1. Justificación de elección de equipo

Para la producción de biogás se requiere la utilización de microorganismos capaces de degradar las proteínas, lípidos y carbohidratos presentes en la materia orgánica, además de microorganismos que puedan convertir los ácidos formados luego de la metabolización de las especies anteriormente mencionadas en metano, principal componente del biogás.

El reactor no requiere de una inoculación permanente, ya que los microorganismos necesarios se encuentran presentes en la materia orgánica a utilizar. Por otro lado, como la caldera en la producción de energía y el reactor de CVD en la producción de láminas de grafeno requieren de una alimentación continua de metano, se decide utilizar un biodigestor continuo, en condiciones anaeróbicas para aumentar la producción de metano en los procesos metabólicos de los microorganismos.

5.4.2. Reacción dentro del reactor

En la Figura 6 se presenta el diagrama del biodigestor. La reacción global de este equipo es:



5.4.3. Supuestos para el balance de masa

- Se considera que la reacción será de primer orden, en donde el compuesto a convertir son sólidos volátiles dentro del purín, definiendo la velocidad de reacción como [15]:

$$(-r_a) = k \cdot C_{SV} \quad (8)$$

- Se considera una conversión del 85%.
- Se considera que por cada kg de purín se produce $0,05 \text{ m}^3$ de biogás [16].

5.4.4. Balance de masa

Como el proceso es continuo y no hay acumulación se tiene que:

$$\text{Masa entrada} = \text{Masa salida} \quad (9)$$

De esta manera se obtiene:

$$F_{Purín}^1 = 5.803,6 = F_{Biogas}^3 + F_{Lodos}^2 \quad (10)$$

Utilizando los datos bibliográficos y supuestos:

$$\dot{v}_{Biogas}^3 = F_{Purín}^1 \cdot \text{Conversión} \cdot \text{Tasa}_{biogas/biomasa} \quad (11)$$

Reemplazando los valores:

$$\dot{v}_{Biogas}^3 = F_{Purín}^1 \cdot 0,85 \cdot 0,05 \quad (12)$$

Y finalmente:

$$F_{Biogas}^3 = \dot{v}_{Biogas}^3 \cdot \rho_{biogas} \quad (13)$$

Obteniendo un valor final de:

$$F_{Biogas}^3 = 321,8 \left[\frac{kg}{día} \right] \quad (14)$$

Para calcular el flujo de lodos se utiliza:

$$F_{Purín}^1 - F_{Biogas}^3 = F_{Lodos}^2 \quad (15)$$

De donde se obtiene:

$$F_{Lodos}^2 = 5.481,8 \left[\frac{kg}{día} \right] \quad (16)$$

5.4.5. Supuestos para el dimensionamiento

- Se considera que la reacción es de primer orden [15], en donde la velocidad de reacción se define según la cantidad de sólidos volátiles en el purín.
- Se considera que el reactor es un CSTR.
- Se asume que la conversión inicial es 0.
- Se asume que la cantidad de bacterias dentro del reactor es constante
- Se toma una conversión de un 85% y la constante de reacción se obtiene a partir de bibliografía.

5.4.6. Datos para el dimensionamiento

- La constante de velocidad de reacción se define como [15]:

$$k = 0,3 \left[\frac{1}{día} \right]$$

- La concentración de sólidos volátiles dentro del purín es de $0,08 \left[\frac{kg_{sólidos volátiles}}{kg_{purín}} \right]$.

5.4.7. Dimensionamiento del biodigestor

Con lo anterior, es posible desarrollar el balance de masa en estado estacionario del biodigestor como un reactor CSTR, de esta manera se utiliza la ecuación de diseño para un reactor CSTR, obteniendo:

$$\tau = \frac{V}{F} = \frac{x - x_0}{(-r_a)} \quad (17)$$

Además, se tiene:

$$\tau = \frac{V}{\dot{v} \cdot C_{SV_0}} = \frac{x - x_0}{k \cdot C_{SV}} = \frac{x - x_0}{k \cdot C_{SV_0} \cdot (1 - x)} \quad (18)$$

Finalmente se tiene:

$$\tau = \frac{V}{\dot{v}} = \frac{x - x_0}{k \cdot (1 - x)} \quad (19)$$

De donde se despejan los valores de τ y V , obteniendo [16]:

$$\tau = 19 \text{ [Días]}$$

$$V = 0,227 \text{ [m}^3\text{]}$$

Utilizando la relación de altura con el diámetro de $L = 3 \cdot D$ se obtienen las siguientes dimensiones:

$$L = 10,82 \text{ [m]}$$

$$D = 3,61 \text{ [m]}$$

5.4.8. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
F_j	Flujo másico de la corriente j	$\left[\frac{kg}{día}\right]$
F_i^j	Flujo másico del compuesto i en la corriente j	$\left[\frac{kg}{día}\right]$
\dot{V}	Flujo volumétrico	$\left[\frac{m^3}{día}\right]$
C_{SV}	Fracción de sólidos volátiles	[]
τ	Tiempo de residencia dentro del reactor	[Días]
k	Constante cinética de reacción	$\left[\frac{1}{Días}\right]$
$-r_a$	Velocidad de reacción	$\left[\frac{kg}{m^3 \cdot día}\right]$
r_{CH_4}	Velocidad de reacción del CVD	$\left[\frac{mol}{L \cdot s}\right]$
k_{CH_4}	Constante de velocidad de la reacción del CVD	$\left[\frac{1}{s}\right]$
x	Conversión de la reacción del biodigestor	[]
C_{SV_0}	Fracción de sólidos volátiles en el tiempo inicial (t=0)	[]
x_0	Conversión de la reacción en tiempo inicial (t=0)	[]
D	Diámetro del biodigestor	[m]
L	Largo del reactor	[m]

5.5. Balance de masa y dimensionamiento: Filtro Rotatorio

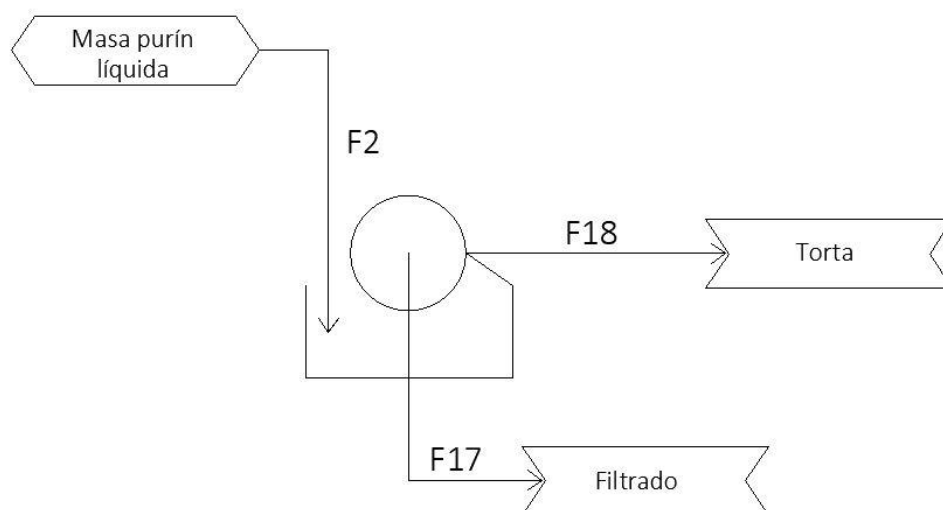


Figura 7. Diagrama de flujo del filtro rotatorio que opera con purín de cerdo.

5.5.1. Justificación de elección de equipo

Aparte de la obtención de biogás en el biodigestor se tiene el caldo de cultivo con los restos de materia orgánica no metabolizada, los que pueden ser utilizados como fertilizante por sus altos contenidos de nitrógeno y fósforo. Sin embargo, como se planea hacer venta de estos desechos, se le debe eliminar la mayor cantidad de humedad posible para poder facilitar el transporte.

Por el modo de operación de la planta es conveniente utilizar un sistema que extraiga la humedad de forma continua. Se propone la utilización de un filtro ya no se requiere un nivel de purificación de mayor escala al no tratarse de desechos intracelulares. Un filtro rotatorio, con trabajo a presión de vacío permitiría tener una filtración continua de los desechos, y poder retirar de forma permanente los lodos que serán comercializados como fertilizante. También contribuye a disminuir los tiempos utilizados en limpieza de estos equipos y no tener que depender de la detención de este equipo para la operación de los otros.

5.5.2. Condiciones de entrada al Filtro

Tabla 7. Datos de composición de digestato de purín de cerdo.

Parámetro	Valor	Unidad
Masa sólido	11,610	[kg]
Masa líquido	216,798	[kg]
Volumen líquido	228,409	[m ³]
Volumen sólido	0,217	[m ³]
Masa total	0,006	[kg/h]
Volumen	0,224	[m ³ /h]
Densidad	1021,529	[kg/m ³]

5.5.3. Justificación de supuestos y condiciones de operación establecidas

Uno de los supuestos utilizados para simplificación de cálculos fue considerar el caldo de cultivo proveniente del biodigestor como un fluido incompresible. Se considera esto ya que el contenido principal del flujo son desechos sólidos (purín de cerdo agotado de materia orgánicos) con alto contenido de sólidos suspendidos que se encuentran en una proporción superior al contenido celular que presenta por las comunidades de bacterias presentes. Es por esto por lo que el supuesto se considera de baja relevancia, sin embargo, por el grado de compresibilidad que podría llegar a tener, los cálculos subdimensionan el equipo.

Por otro lado, en base a datos bibliográficos se asume una eficiencia de remoción de líquidos del caldo de cultivo, que puede tener consecuencias en los balances de masa establecidos [10]. El hecho de no contar con datos de filtración de este material mediante filtros rotatorios no permite hacer una estimación certera de este parámetro.

También se asumen datos como la caída de presión, vueltas del filtro por hora y fracción de área de filtro sumergido. La caída de presión se supuso considerando que este tipo de equipos trabajan a presión de vacío, lo cual es difícil de alcanzar, por lo que se considera una caída de menos de una atmósfera de presión. El número de vueltas por filtro considerado es bajo ya que esto permite la adecuada formación de torta y disminuye requerimientos energéticos.

5.5.4. Datos Bibliográficos

Tabla 8. Datos para el balance de masa del filtro rotatorio.

Parámetro	Valor	Unidad
μ : viscosidad dinámica [18]	1,1	$[mPa \cdot s]$
α : resistencia específica de la torta [19]	$1,5 \cdot 10^{10}$	$[m/kg]$
C: masa de torta por unidad de volumen de filtrado [20]	52,91	$[kg/m^3]$
Eff_{filtro} : Eficiencia remoción de líquido en filtro v/v [17]	98	$[\%]$

5.5.5. Balance de Masa

Entrada Digestato (F2):

$$m_{digestato} = 228,409 \left[\frac{kg}{h} \right] \quad (20)$$

Salida Líquida (F17):

$$m_{digestato} \cdot \rho_{digestado} = V_{digestato} = \frac{228,409 \left[\frac{kg}{h} \right]}{1021,5 \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 0,224 \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad (21)$$

$$V_{liq,F17} = V_{digestato} \cdot Eff_{filtro} = 0,224 \left[\frac{m^3}{h} \right] \cdot 0,98 = 0,219 \left[\frac{m^3}{h} \right] \quad (22)$$

$$m_{liq,F17} = 0,219 \left[\frac{m^3}{h} \right] \cdot 998 \left[\frac{kg}{m^3} \right] = 212,462 \left[\frac{kg}{h} \right] \quad (23)$$

Salida Sólida (F18):

$$m_{F18} = m_{digestato} - m_{liq,F17} = (228,41 - 212,46) \left[\frac{kg}{h} \right] = 15,95 \left[\frac{kg}{h} \right] \quad (24)$$

$$\begin{aligned} V_{liq,F18} &= V_{digestato} \cdot (1 - Eff_{filtro}) = 0,224 \left[\frac{m^3}{h} \right] \cdot (1 - 0,98) \\ &= 0,0043 \left[\frac{m^3}{h} \right] \end{aligned} \quad (25)$$

$$m_{liq,F18} = 0,0043 \left[\frac{m^3}{h} \right] \cdot 998 \left[\frac{kg}{m^3} \right] = 4,34 \left[\frac{kg}{h} \right] \quad (26)$$

$$m_{sol,F18} = m_{F18} - m_{liq,F18} = 11,61 \left[\frac{kg}{hr} \right] \quad (27)$$

5.5.6. Datos para dimensionamiento

Tabla 9. Datos para el dimensionamiento del filtro rotatorio.

Parámetro	Valor	Unidad
fr : Fracción Área de tambor sumergido	30%	[%]
$\#v$: Vueltas del filtro por hora	10	[vueltas/h]
ΔP : Caída de Presión	50662,5	[Pa]

5.5.7. Supuestos para dimensionamiento

- Fluido incompresible: $s = 0$
- Largo de filtro igual al diámetro: $D = L$

5.5.8. Ecuaciones de Diseño

$$A = \sqrt{\frac{\mu \cdot \alpha \cdot C}{2 \cdot \Delta P^{(1-s)} \cdot t_f} \cdot V_f^2} \quad (28)$$

$$D = \sqrt{\frac{A}{\pi \cdot fr \cdot \#v}} \quad (29)$$

5.5.9. Dimensionamiento

$$D = L = 1,484 [m] \quad (30)$$

5.5.10. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
μ	Viscosidad dinámica de digestato	$[mPa \cdot s]$
α	Resistencia específica de la torta	$[m/kg]$
C	Masa de torta por unidad de volumen de filtrado	$[kg/m^3]$
$Ef f_{filtro}$	Eficiencia remoción de líquido en filtro v/v	[%]
fr	Fracción Área de tambor sumergido	[%]
ΔP	Caída de Presión	$[Pa]$
s	Compresibilidad de la torta	$[-]$
V_f	Volumen de filtrado	$[m^3]$
t_f	Tiempo de filtrado	$[h]$
A	Área total de filtrado	$[m^2/h]$
D	Diámetro de filtro rotatorio	$[m]$
L	Largo de filtro rotatorio	$[m]$

5.6. Balance de masa y dimensionamiento: Membrana

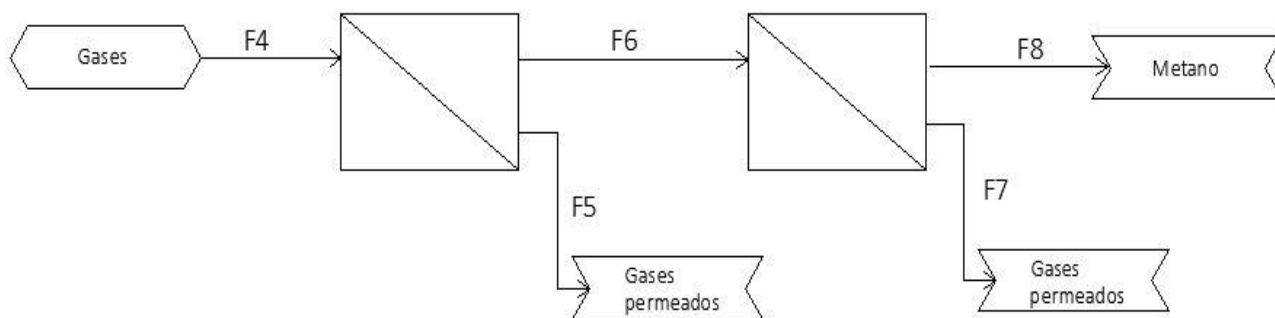


Figura 8. Diagrama de flujo de dos membranas operando en serie.

5.6.1. Justificación de la elección de equipo

El biogás se compone de gases de pequeño tamaño, y para el reactor de CVD se requiere una alimentación de metano lo más pura posible para no interferir en la deposición de carbono en las láminas de grafeno y que por las altas temperaturas no reaccionen las impurezas con el resto de los compuestos.

Las membranas son equipos que permiten una filtración más selectiva en cuanto a los tamaños de los compuestos. Dada la composición del biogás, los gases de menor tamaño corresponden a metano e hidrógeno, ambos utilizados en el CVD, por lo que se decide utilizar una membrana de tal forma que el tamaño de poro permita únicamente la permeabilidad de estos compuestos.

5.6.2. Supuestos para el balance de masa

- Se considera que opera el equipo opera en estado estacionario.
- El compuesto que permea la membrana es el dióxido de carbono [21].
- Se considera que los gases son ideales.

5.6.3. Datos para el balance de masa

- Se define la fracción de permeado como [21]:

$$\theta = \frac{v_5}{v_4} \quad (31)$$

Lo que permite definir a la fracción retenida como [21]:

$$1 - \theta = \frac{v_6}{v_4} \quad (32)$$

5.6.4. Balance de masa

Se desarrolla el balance de masa en estado estacionario para el CO_2 :

$$0 = \frac{dn_{CO_2}}{dt} = y_{CO_2}^4 \cdot F_4 - y_{CO_2}^5 \cdot F_5 - y_{CO_2}^6 \cdot F_6 \quad (33)$$

Sabiendo que $F = C \cdot v$, entonces:

$$0 = C_{CO_2}^4 \cdot v_4 - C_{CO_2}^5 \cdot v_5 - C_{CO_2}^6 \cdot v_6 \quad (34)$$

Ahora, considerando gases ideales $C = \frac{P}{R \cdot T}$, entonces:

$$\frac{P_{CO_2}^4}{R \cdot T} \cdot v_4 = \frac{P_{CO_2}^5}{R \cdot T} \cdot v_5 - \frac{P_{CO_2}^6}{R \cdot T} \cdot v_6 \quad (35)$$

Ocupando la ley de Dalton se tiene $P_i = y_i \cdot P_{total}$:

$$y_{CO_2}^4 \cdot P_0 \cdot v_4 = y_{CO_2}^5 \cdot P_2 \cdot v_5 + y_{CO_2}^6 \cdot P_1 \cdot v_6 \quad (36)$$

Finalmente, ocupando las relaciones dadas en (31) y (32), se tiene que:

$$y_{CO_2}^4 \cdot P_0 \cdot \frac{v_6}{1 - \theta} = y_{CO_2}^5 \cdot P_2 \cdot \frac{v_6}{1 - \theta} \cdot \theta + y_{CO_2}^6 \cdot P_1 \cdot v_6 \quad (37)$$

$$\Rightarrow \boxed{y_{CO_2}^4 \cdot P_0 = y_{CO_2}^5 \cdot P_2 \cdot \theta + y_{CO_2}^6 \cdot P_1 \cdot (1 - \theta)} \quad (38)$$

Tabla 10. Balance de masa membrana 1.

Balance de masa de gases membrana 1			
Compuesto	F4 [kg/h]	F5 [kg/h]	F6 [kg/h]
CO2	8,44	8,38	0,06
CH4	4,90	4,40	0,50

Tabla 11. Balance de masa membrana 2.

Balance de masa de gases membrana 2			
Compuesto	F6 [kg/h]	F7 [kg/h]	F8 [kg/h]
CO2	0,021	0,0576	0,0049
CH4	0,044	0,4789	1,6159

5.6.5. Supuestos para el dimensionamiento

- Solo hay presencia de metano y de dióxido de carbono, ya que la fracción molar de los otros compuestos (N_2, O_2, CO, H_2S, H_2) en el flujo de entrada es menor al 1%. Las fracciones molares de los compuestos N_2, O_2, CO y H_2S , se consideró dentro de la fracción molar de CO_2 debido a que tienen pesos de molécula similares y son contaminantes en la reacción de síntesis de grafeno, al igual que el dióxido de carbono. Por otro lado, la fracción de H_2 se consideró dentro de la fracción molar de CH_4 , ya que el hidrógeno posee un peso molecular menor al de todos los otros compuestos y ambos son reactivos para la síntesis de grafeno.
- La membrana escogida es de acetato de celulosa.
- Se asume para la primera membrana una fracción molar de CO_2 en el flujo de retenido de un 4% ($y_{CO_2}^6 = 0,04$) y que opera a $P_1 = 25$ [atm] y $P_2 = 1,2$ [atm] [21].
- Se asume para la segunda membrana una fracción molar de CO_2 en el flujo de retenido de un 0,3% ($y_{CO_2}^8 = 0,003$) y que opera a $P_1 = 30$ [atm] y $P_2 = 1,2$ [atm] [21].

5.6.6. Datos para el dimensionamiento

- Para la membrana de acetato de celulosa se tienen los siguientes datos [21]:
Tabla 12. Propiedades de la membrana de acetato de celulosa.

Propiedad	Símbolo	Valor	Unidad
Permeabilidad CO_2	\hat{P}_{CO_2}	4,75	[barrer ¹]
Permeabilidad CH_4	\hat{P}_{CH_4}	0,15	[barrer]
Selectividad membrana	α_{CO_2/CH_4}^*	31,7	[-]

- Del primer supuesto tomado para el dimensionamiento, se concluye que $y_{CO_2}^4 = 0,4$ y $y_{CH_4}^4 = 0,6$.
- El grosor de la primera membrana es $l_m = 1,5 \cdot 10^{-2}$ [cm] y la segunda es $l_m = 1,5 \cdot 10^{-1}$ [cm] [21].
- El flujo volumétrico del retenido se determina a partir del requerimiento del reactor CVD y posee un valor de $v_6 = 0,027 \left[\frac{m^3}{h} \right]$ y $v_8 = 0,0013 \left[\frac{m^3}{h} \right]$.

5.6.7. Dimensionamiento

La ecuación de diseño para una membrana de nanofiltración es [21]:

$$a_m = \frac{v_5 \cdot y_{CO_2}^5}{(P_1 \cdot y_{CO_2}^6 - P_2 \cdot y_{CO_2}^5)} \cdot \frac{l_m}{\hat{P}_{CO_2}} \quad (39)$$

Para determinar la fracción de CO_2 permeado ($y_{CO_2}^4$) y la relación de flujo permeado (θ), se ocupan las siguientes relaciones dadas por bibliografía para obtener un sistema de 2 ecuaciones y 2 incógnitas [21]:

$$\frac{y_{CO_2}^5}{1 - y_{CO_2}^5} = \alpha_{CO_2/CH_4}^* \cdot \frac{y_{CO_2}^6 - r \cdot y_{CO_2}^5}{(1 - y_{CO_2}^6) - r \cdot (1 - y_{CO_2}^5)} \quad (40)$$

$$y_{CO_2}^6 = \frac{(y_{CO_2}^4 - \theta \cdot y_{CO_2}^5)}{1 - \theta} \quad (41)$$

Donde $r = P_2/P_1$.

Obteniéndose como resultado $y_{CO_2}^5 = 0,409$ e $y_{CO_2}^7 = 0,042$ y una relación de $\theta = 0,94$ para ambas membranas.

Finalmente, el área de transferencia de masa posee un valor para las membranas es de $a_{m1} = 42 [m^2]$ y $a_{m2} = 31 [m^2]$ respectivamente.

¹ Barrer es una unidad de medida para la permeabilidad ocupada específicamente para membranas, en donde la conversión a centímetro cúbico estándar es $1 [barrer] = 10^{-10} \left[\frac{cm^3_{STP} \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg} \right]$

5.6.8. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
F_j	Flujo molar de la corriente j	$\left[\frac{mol}{s}\right]$
F_i^j	Flujo molar del compuesto i en la corriente j	$\left[\frac{mol}{s}\right]$
v_j	Flujo volumétrico de la corriente j	$\left[\frac{m^3}{h}\right]$
C_i^j	Concentración del compuesto i en la corriente j	$\left[\frac{mol}{L}\right]$
y_i	Fracción molar del compuesto i	[]
n_i	Número de moles del compuesto i	[mol]
θ	Fracción de permeado	[]
P_0	Presión en el flujo de entrada	[atm]
P_1	Presión antes de la membrana	[atm]
P_2	Presión después de la membrana	[atm]
R	Constante de gases ideales	$\left[\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}\right]$
T	Temperatura de operación	[K]
\hat{P}_i	Permeabilidad del compuesto i	[barrer]
α_{CO_2/CH_4}^*	Selectividad de la membrana	[]
l_m	Grosor de la membrana	[m]
a_m	Área de transferencia de la membrana	[m ²]
r	Relación entre las presiones de la membrana	[]

5.7. Balance de masa y dimensionamiento: Absorbedor

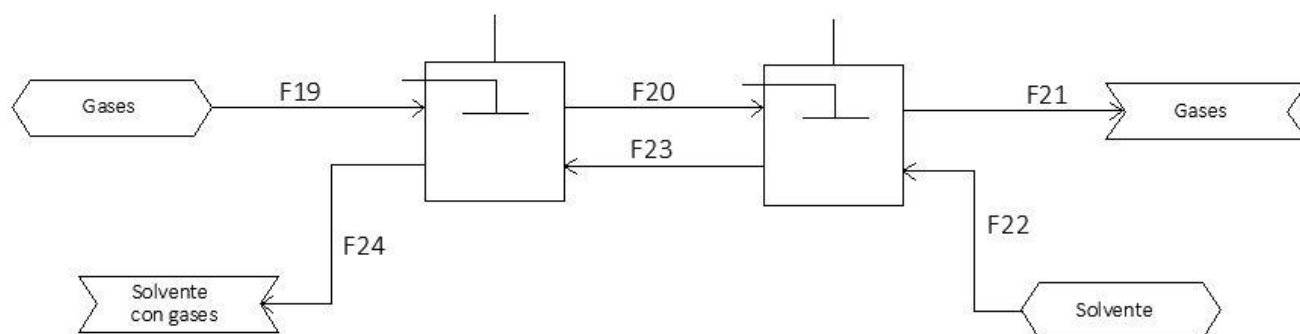


Figura 9. Diagrama de flujo del absorbedor de 2 etapas.

5.7.1. Justificación de la elección de equipo

Para la obtención de energía dentro del reactor de combustión, el componente principal requerido es el metano junto con oxígeno, siendo el resto de los gases inertes que disminuyen la capacidad calorífica del biogás. Por otro lado, la presencia de sulfuro de hidrógeno genera problemas por la corrosividad que presenta.

Tanto el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno son altamente solubles en MDEA, un solvente orgánico líquido. Es por esto que se propone la utilización de etapas de absorción, modeladas como estanques agitados, en los que el gas de entrada alcance un equilibrio con el solvente, y se pueda extraer la mayor cantidad posible de inertes presentes en el biogás.

5.7.2. Condiciones de entrada al Absorbedor y supuestos en condiciones de operación

Tabla 13. Condiciones de operación establecidas

Parámetro	Valor	Unidad
Flujo Biogás de Entrada	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$[m^3/h]$
Presión Total	5066,25	$[kPa]$
Eficiencia remoción de CO_2	80	$[\%]$
Número de Etapas	2	$[-]$
Eficiencia de etapa respecto a la fracción en el solvente	90	$[\%]$
Relación entre flujo de gas libre de soluto y solvente	1,6356	$[-]$
Contenido de dióxido de carbono en entrada de solvente	0	$[mol/kg_{solvente}]$
Remoción H_2S por mol de CO_2 absorbido [22]	0,001	$[\%]$

Tabla 14. Composición de flujo de biogás de entrada al absorbedor

Componente	Fracción Volumétrica [%]	Flujo Molar [mol/h]	Fracción Molar $\left[\frac{mol_{compuesto}}{mol_{total}}\right]$
C_{CH_4}	62	0,2160	0,5914
C_{CO_2}	37	0,1336	0,3658
C_{H_2S}	0,1	0,0003	0,0009
C_{Otros}	0,9	0,0153	0,0419

5.7.3. Justificación de supuestos y condiciones de operación establecidas

Se obtiene un flujo de biogás provenientes desde el biodigestor de acuerdo con los requerimientos de metano en la caldera para generar energía suficiente para calentar los gases de entrada al reactor de CVD.

Es de interés separar gran parte del CO_2 presente en el flujo de biogás, ya que este disminuye la capacidad de energía que se puede liberar en el proceso de combustión. Para alcanzar los valores de remoción requeridos se establece una alta presión, ya que para los datos de equilibrio de CO_2 con el solvente DMEA a utilizar aumenta la solubilidad del CO_2 . [23]

Otro de los problemas presentes en el biogás es su contenido de sulfuro de hidrógeno, ya que este puede dañar los equipos por la corrosividad que presenta, además de producir olores desagradables. Este compuesto es muy soluble en el solvente utilizado para la remoción de CO_2 , por lo que el nivel de remoción de H_2S es alto, enfocando principalmente el estudio a la remoción de CO_2 por la falta de disponibilidad de datos de equilibrio de sulfuro de hidrógeno. Se considera que la remoción de este compuesto no es completa, sin embargo, la fracción de este dentro del flujo es despreciable para efectos de cálculo en la remoción de CO_2 . [22]

Se decide utilizar una absorción en etapas de contracorriente para mantener un gradiente de concentración a lo largo de las etapas. Por la forma de la curva de equilibrio presentada en la Figura 10, se decide utilizar 2 etapas, ya que la remoción luego de un punto determinado de presión parcial tiene un aumento leve. [23]

Se define una relación entre el flujo de gas libres de soluto y solvente observando la pendiente que tendría la curva de operación para los requerimientos establecidos. Ya que se contaba con los puntos de operación de la fase gaseosa se buscó un flujo de solvente tal que la pendiente de la curva de operación permitiera los porcentajes de remoción deseados.

También se toma como supuesto que el solvente no pasa a estado gaseoso y que los componentes distintos del dióxido de carbono, aparte del sulfuro de hidrógeno, no son solubles en el solvente, por lo cual no hay movimiento de estos a la fase líquida.

Por otro lado, se establece una entrada de solvente libre de dióxido de carbono, sin embargo, para más adelante no se descarta que luego de una limpieza del solvente este se reutilice quedando con trazas de CO_2 .

5.7.4. Cálculo de flujos libres de soluto y fracciones molares de entrada y salida

A partir de los datos de la Tabla 14 se establece el flujo gaseoso libre de soluto:

$$G_L = 1,71 \left[\frac{mol}{h} \right] \quad (42)$$

Y la fracción de dióxido de carbono libre de solvente:

$$Y_{CO_2,in} = 0,5769 \left[\frac{mol_{CO_2}}{mol_{libreCO_2}} \right] \quad (43)$$

Luego, teniendo en cuenta el porcentaje de remoción de dióxido de carbono que se desea eliminar, se establece la fracción libre de soluto en la salida del flujo de gas.

$$\text{moles finales de } CO_2 = 0,1336 \left[\frac{\text{mol}}{h} \right] \cdot 80\% = 0,0267 \left[\frac{\text{mol}}{h} \right] \quad (44)$$

$$Y_{CO_2, out} = 0,1154 \left[\frac{\text{mol}_{CO_2}}{\text{mol}_{libreCO_2}} \right] \quad (45)$$

A partir de la relación entre flujo de gas libre de soluto y solvente, se determina el primero.

$$L_L = \frac{G_L}{1,6356} = 1,045 \left[\frac{\text{mol}}{h} \right] \quad (46)$$

5.7.5. Determinación Condiciones de Salida

Balance global en absorbedor: Este se realiza con corrientes gaseosas y líquidas libres de soluto, y fracciones libres de soluto. Se considera para este caso como soluto el dióxido de carbono, y mediante la ecuación del balance de masa se determina la concentración de salida.

$$G_L \cdot Y_0 + L_L \cdot X_0 = G_L \cdot Y_2 + L_L \cdot X_2 \quad (47)$$

$$X_2 = 0,755 \left[\frac{\text{mol}_{CO_2}}{\text{mol}_{solvente}} \right] \quad (48)$$

5.7.6. Determinación de condiciones de entrada a salida en cada etapa

Con los datos determinados de entradas y salidas globales tanto de biogás como solvente, se establece la línea de operación dentro de la curva de equilibrio como se muestra en la Figura 10, y a partir del número de etapas propuestos junto con la eficiencia de remoción por etapa se evalúan las entradas y salidas de cada etapa.

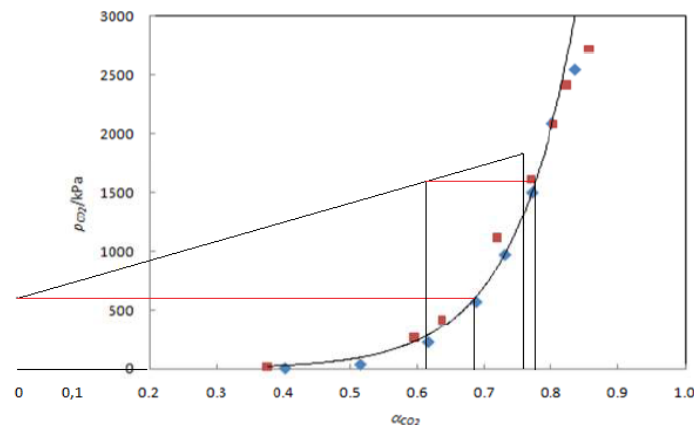


Figura 10. Representación de la curva de operación de etapas de absorción de Dióxido de Carbono en MDEA como solvente [23]

Con esto se obtienen las siguientes composiciones como resultado de las etapas de absorción:

Tabla 15. Resultados de la etapa 1 de absorción

Etapas 1	Compuesto	mol/h	kg/h
Entrada Gas (F19)	CH ₄	1,594471	0,025512
	CO ₂	0,986352	0,043399
	H ₂ S	0,002502	0,000085
	otros	0,112905	0,000226
	Solvente	0,000000	0,000000
Entrada Solvente (F23)	CH ₄	0,000000	0,000000
	CO ₂	0,078192	0,003440
	H ₂ S	0,000000	0,000000
	otros	0,000000	0,000000
	Solvente	1,045426	0,216685
Salida Gas (F20)	CH ₄	1,594471	0,025512
	CO ₂	0,275462	0,012120
	H ₂ S	0,000197	0,000007
	otros	0,112905	0,000226
	Solvente	0,000000	0,000000
Salida Solvente (F24)	CH ₄	0,000000	0,000000
	CO ₂	0,789081	0,034720
	H ₂ S	0,002304	0,000079
	otros	0,000000	0,000000
	Solvente	1,045426	0,216685

Tabla 16. Resultados de la etapa 2 de absorción

Etapas 2	Compuesto	mol/h	kg/h
Entrada Gas (F20)	CH ₄	1,594471	0,025512
	CO ₂	0,275462	0,012120
	H ₂ S	0,000197	0,000007
	otros	0,112905	0,000226
	Solvente	0,000000	0,000000
Entrada Solvente (F22)	CH ₄	0,000000	0,000000
	CO ₂	0,000000	0,000000
	H ₂ S	0,000000	0,000000
	otros	0,000000	0,000000
	Solvente	1,045426	0,216685
Salida Gas (F21)	CH ₄	1,594471	0,025512
	CO ₂	0,197270	0,008680
	H ₂ S	0,000197	0,000007
	otros	0,112905	0,000226
	Solvente	0,000000	0,000000
Salida Solvente (F23)	CH ₄	0,000000	0,000000
	CO ₂	0,078192	0,003440
	H ₂ S	0,000000	0,000000
	otros	0,000000	0,000000
	Solvente	1,045426	0,216685

5.7.7. Determinación de condiciones de entrada a salida en cada etapa

Dado que es una etapa de absorción se tiene que lograr que ambas fases estén en contacto y se requiere de un tiempo necesario para que estos lleguen al equilibrio, se decide dimensionarlas como reactores perfectamente agitados.

Se obtiene una cinética de interacción entre el solvente y CO_2 en la fase gaseosa, siendo una reacción de primer orden respecto a la concentración de CO_2 en el gas y la concentración de solvente en el líquido (que se mantiene constante).

Se tiene la expresión de la constante cinética [22] como:

$$k = 0,5315 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{4304}{T}} \left[\frac{m^3}{kmol \cdot s} \right] \quad (49)$$

Asumiendo la concentración de dióxido de carbono como limitante, se tiene la siguiente el valor de la velocidad de reacción para la salida de cada etapa:

$$-r_{CO_2,out} = k \cdot C_{CO_2,out} \cdot C_{solv,out} \quad (50)$$

Y se utiliza la ecuación de diseño de un reactor continuo agitado:

$$V = \frac{v \cdot (C_{CO_2,in} - C_{CO_2,out})}{-r_{CO_2,out}} \quad (51)$$

Debido a la alta presión se toma en cuenta que el volumen de gas es reducido comparado con el volumen de solvente dentro del reactor, por lo que se dimensiona considerando únicamente volumen de líquido.

Tabla 17. Dimensionamiento Etapa 1 de Absorción

Parámetro	Valor	Unidad
T	310	[K]
k	17,534	$\frac{m^3}{mol \cdot h}$
v	0,0629	$[m^3/h]$
$C_{CO_2,in}$	15,6729	$[mol/m^3]$
$C_{CO_2,out}$	4,3770	$[mol/m^3]$
C_{solv}	0,0166	$[mol/m^3]$
$-r_{CH_4}$	1,2749	$\frac{mol}{m^3 \cdot h}$
V_1	0,5576	$[m^3]$

Tabla 18. Dimensionamiento Etapa 2 de Absorción

Parámetro	Valor	Unidad
T	310	[K]
k	17,534	$\frac{m^3}{mol \cdot h}$
v	0,0629	$[m^3/h]$
$C_{CO_2,in}$	4,3770	$[mol/m^3]$
$C_{CO_2,out}$	3,1346	$[mol/m^3]$
C_{solv}	0,0166	$[mol/m^3]$
$-r_{CH_4}$	1,2749	$\frac{mol}{m^3 \cdot h}$
V_2	0,0856	$[m^3]$

Se considerarán ambas etapas en equipos de forma cúbica, tal que todos sus lados son iguales, obteniendo una arista del estanque agitado en cada etapa igual a:

$$a_1 = 0,823 [m] \quad (52)$$

$$a_2 = 0,441 [m] \quad (53)$$

5.7.8. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
C_{CH_4}	Concentración de metano	$[mol/m^3]$
C_{CO_2}	Concentración de dióxido de carbono	$[mol/m^3]$
C_{H_2S}	Concentración de sulfuro de hidrógeno	$[mol/m^3]$
C_{Otros}	Concentración de los gases restantes en biogás	$[mol/m^3]$
G_L	Flujo de biogás libre de soluto	$[mol/h]$
L_L	Flujo de solvente libre de soluto	$[mol/h]$
Y_i	Fracción de compuesto i en moles totales libres de soluto en corriente de gas	$\left[\frac{mol_i}{mol_{resto}} \right]$
X_i	Fracción de compuesto i en moles totales libres de soluto en corriente de solvente	$\left[\frac{mol_i}{mol_{resto}} \right]$
k	Constante cinética de absorción de dióxido de carbono en MDEA	$\left[\frac{m^3}{mol \cdot h} \right]$
T	Temperatura de operación de etapas de absorción	$[K]$
v	Flujo volumétrico de flujos de entrada a cada etapa	$[m^3/h]$
r_i	Velocidad de absorción de compuesto i en el solvente	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$
V_i	Volumen de estanque agitado en etapa de absorción i	$[m^3]$
a_i	Arista del estanque de absorción i	$[m]$

5.8. Balance de masa y dimensionamiento: Reactor de combustión

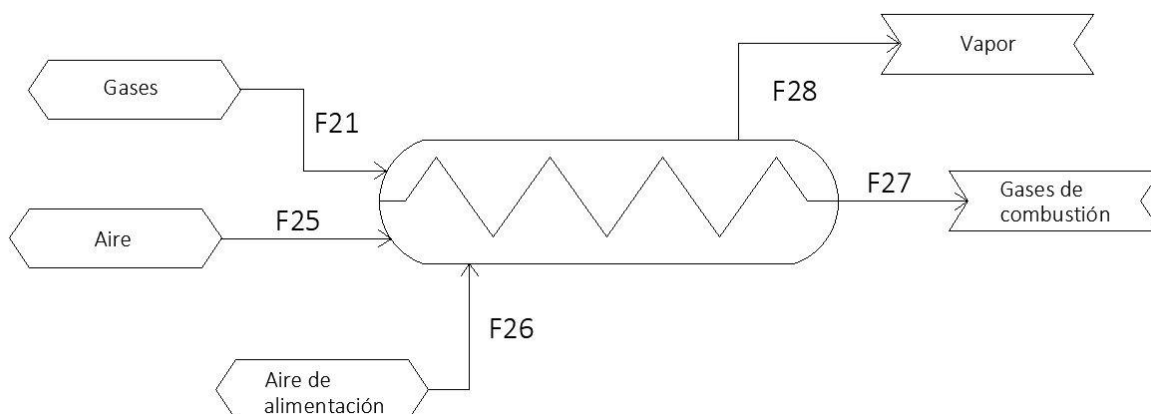


Figura 11. Diagrama de flujo del reactor de combustión.

5.8.1. Justificación de elección de equipo

Se requiere de un equipo donde pueda tener lugar una reacción de combustión entre el metano obtenido en el biogás y oxígeno que será extraído directamente desde el aire. Esta reacción es altamente exotérmica, lo que permitirá obtener energía a partir de esto.

Se plantea la utilización de un reactor perfectamente agitado descartando uno de tipo flujo pistón, ya que un perfil de temperatura dentro del reactor provocado por la exotermia podría dificultar el proceso por la temperatura de flama que deben alcanzar los compuestos para combustionar. El reactor de tipo tanque agitado, al operar a condiciones de salida, permite tener una temperatura fija de operación, junto con la ayuda de una chaqueta intercambiadora para obtener energía térmica.

5.8.2. Condiciones de entrada a la Caldera y supuestos en condiciones de operación

Tabla 19. Flujos de entrada a caldera.

Parámetro	Valor	Unidad
Relación Flujo Aire/Biogás	15	[volumen aire/volumen biogás]
Flujo volumétrico Biogás	0,0438	[m ³ /h]
Flujo volumétrico Aire	0,6567	[m ³ /h]

Tabla 20. Condiciones de entrada flujo de biogás proveniente de absorción

Compuesto	Fracción vol/vol [%]	Concentración [mol/m ³]
CH ₄	89%	0,03649
CO ₂	11%	0,00451
H ₂ (y otros)	0,34%	0,00170
H ₂ S	0,06%	2,393 · 10 ⁻⁵

Tabla 21. Condiciones de entrada flujo de aire alimentado

Compuesto	Fracción w/w [%]	Concentración [mol/m^3]
O_2	21%	0,007875
N_2	79%	0,033857

5.8.3. Reacción de combustión

Se utiliza la reacción entre metano y oxígeno debido a la alta cantidad de calor que libera, para calentar aire de tal forma que este pueda ser utilizado como fluido de intercambio de calor con los gases utilizados en el reactor de producción de grafeno.



Se asume esta como una reacción sigue una cinética de primer orden respecto al metano y de primer orden respecto al oxígeno. Se obtienen datos de la constante cinética de la reacción de combustión mediante la realización de un mecanismo de reacción, cuyas reacciones elementales en serie poseían sus respectivas energías de activación y factores pre exponenciales de la constante cinética, por lo cual se evalúa el valor de la constante para cada reacción elemental a la temperatura de operación de la caldera para determinar cuál era la más lenta, y asumir que esta última controlaría la velocidad de reacción utilizando sus parámetros para la cinética, obteniendo los valores mostrados en la Tabla 22 [24].

Para la determinación de la velocidad de reacción final a utilizar en el diseño de la caldera, ya que se asumirá un comportamiento del equipo como reactor completamente agitado, se supuso una conversión del 95%. Las concentraciones de entrada, tanto del oxígeno como del metano, están determinadas por los flujos de alimentación de aire y biogás respectivamente.

Tabla 22. Datos para evaluación de velocidad de reacción dentro de la caldera.

Parámetro	Valor	Unidad
E_a	9978,8	[$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
A	64800000	[$\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{h})$]
T	1273	[K]
R	8,314	[J/mol]
k	25240794	[$\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{h})$]
$C_{O_2,0}$	0,00738	[mol/m^3]
$C_{CH_4,0}$	0,00228	[mol/m^3]
orden respecto O_2	1	-
orden respecto CH_4	1	-
x	95%	[%]
F_{A0}	1,598	[mol/hr]

Para la determinación de las composiciones de salida de aquellos compuestos que reaccionan producto de la combustión, se realiza la siguiente tabla de reacción:

Tabla 23. Tabla de reacción de combustión con conversión del 95%.

Tabla de reacción	CH_4	$2O_2$	CO_2	$2H_2O$
$t = 0$	0,00228	0,00738	-	-
$t = t(x = 95\%)$	0,000114	0,00305	0,00217	0,00433

5.8.4. Balance de Masa

Se realiza los balances de masa para cada compuesto según la siguiente ecuación:

$$acumulación = entrada - salida + generación - consumo \quad (55)$$

El termino de acumulación se asume nulo ya que ocurre en un reactor CSTR. Además, sólo para el oxígeno y el metano existe términos asociados de consumo, y para el dióxido de carbono y agua términos asociados a generación. El resto de los compuestos sale del reactor a la misma tasa a la que ingresa.

El término de consumo y generación queda sujeto a la conversión deseada, obteniendo como resultados del balance lo siguiente para las composiciones de salida:

Tabla 24. Composición del flujo de salida.

Compuesto de Salida	Flujo Molar Salida [mol/h]	Flujo másico de Salida (F27) [kg/h]
CH_4	0,0799	0,0013
CO_2	1,5179	0,0668
H_2	0,0744	0,0001
H_2S	0,0010	0,00004
O_2	2,1363	0,0684
N_2	22,2345	0,6226
H_2O	3,0354	0,0546
TOTAL		0,8138

5.8.5. Dimensionamiento

Se utiliza el dimensionamiento con la ecuación de diseño de reactor CSTR, proveniente de un balance de masa sobre el reactivo límite que en este caso corresponde al metano.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_s - x_e}{-r_{As}} \quad (56)$$

La velocidad de reacción calcula de la siguiente forma considerando el metano como limitante:

$$-r_{As} = k \cdot C_{O_2} \cdot C_{CH_4} \quad (57)$$

Donde la constante cinética se expresa como:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (58)$$

Teniendo finalmente:

$$-r_{As} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot (C_{O_2} - 2 \cdot C_{CH_4} \cdot x) \cdot (C_{CH_4} \cdot (1 - x)) \quad (59)$$

Con lo que se obtiene un volumen de reactor:

$$V = 0,173 [m^3] \quad (60)$$

Y considerando un alto igual al doble del diámetro de la caldera según consideraciones de datos industriales [25].

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot 2 \cdot D \quad (61)$$

Obteniendo:

$$D = 0,479[m] \text{ y } L = 0,958[m] \quad (62)$$

5.8.6. Obtención de energía

A partir de la reacción en la caldera se debe generar el calor suficiente para calentar los gases que se utilizan para calentar el flujo de entrada al reactor de grafeno, además de mantener la temperatura de operación del reactor. Mediante un balance de energía se determina la energía que debe ser entregada a algún fluido de menor temperatura.

$$0 = \sum m_e \cdot C_{p,e} \cdot T_e - \sum m_s \cdot C_{p,s} \cdot T_s + m_{CH_4} \cdot x \cdot \Delta H_{rxn} - Q \quad (63)$$

Se obtiene el calor de entrada y de salida de los distintos gases por la capacidad calorífica de cada uno de los componentes.

Tabla 25. Datos de energía de entrada y salida de gases de caldera.

	$C_{p,e}$ $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$	$C_{p,s}$ $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$	moles entrada /h	moles salida /h	$m \cdot C_p \cdot T_e [J/h]$	$m \cdot C_p \cdot T_s [J/h]$
CH₄	36,5	81,7	1,5976	0,0799	18261,8	8307,4
CO₂	40,5	55,6	0,1972	1,5179	2497,6	107341,3
H₂	28,9	31,4	0,0744	0,0744	672,7	2971,5
H₂S	33,0	49,3	0,0010	0,0010	10,8	65,7
H₂O	33,8	44,4		3,0354	0,0	171441,3
O₂	29,4	35,9	5,1716	2,1363	45323,6	97740,6
N₂	29,1	34,1	22,2345	22,2345	192637,6	964303,3
Total					259404,1	1352171,2

Luego se obtiene la energía que genera por la reacción mediante:

Tabla 26. Cálculo de energía liberada por la reacción de combustión

Parámetro	Valor	Unidad
H_{rxn}	887008	[J/molCH ₄]
x	95%	[-]
moles CH ₄ entrada	1,598	[mol/h]
Calor generado	1.346.207	[J/h]

Y con esto se obtiene un calor generado de:

$$Q = 70,4 \left[\frac{J}{s} \right] \quad (64)$$

Que corresponde con lo requerido para calentar los gases del CVD.

5.8.7. Supuestos y Discusiones para el Balance de Masa y Dimensionamiento

Uno de los principales supuestos para los balances de masa hechos dentro del reactor de combustión es el asumir que existe una combustión completa, es decir, no ocurren reacciones en paralelo que generen subproductos. Esto hace que la caldera se encuentre subdimensionada ya que el oxígeno presente no se encuentra en total disponibilidad para reaccionar con el metano, teniendo una velocidad de reacción menor. Por otra parte, los gases que se podría generar por una reacción incompleta absorberían parte del calor generado. Por último, la no consideración de los gases de combustión incompleta permite suponer que no existe expansión dentro del reactor ya que no varía el número de moles.

Otro de los supuestos considerados fue la consideración de una reacción de primer orden respecto al oxígeno y al metano a partir de la constante cinética encontrada por bibliografía. El comportamiento de esta cinética podría depender de las condiciones a las que se opere en la caldera, por lo que los datos podrían variar.

Finalmente, la determinación de la constante cinética a partir de la formación de un mecanismo de reacción se considera un supuesto aceptable ya que se determina una reacción elemental más lenta que el resto para las condiciones de operación establecidas.

5.8.8. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
C_{CH_4}	Concentración de metano	[mol/m ³]
C_{CO_2}	Concentración de dióxido de carbono	[mol/m ³]
C_{H_2S}	Concentración de sulfuro de hidrógeno	[mol/m ³]
C_{H_2}	Concentración de hidrógeno	[mol/m ³]
C_{O_2}	Concentración de oxígeno	[mol/m ³]
C_{N_2}	Concentración de nitrógeno	[mol/m ³]

E_a	Energía de activación de reacción de combustión	$\left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$
A	Factor pre exponencial de constante cinética de combustión	$\left[\frac{m^3}{mol \cdot h} \right]$
T	Temperatura de operación de caldera	$[K]$
R	Constante de gases ideales	$[J/mol]$
x	Conversión de reacción de combustión	$[-]$
V	Volumen de caldera	$[m^3]$
D	Diámetro de caldera	$[m]$
L	Largo de caldera	$[m]$
F_{A0}	Flujo molar de reactivo límite en reacción de combustión	$[mol/h]$
r_{As}	Velocidad de reacción de combustión en base a reactivo límite	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s} \right]$
H_{rxn}	Entalpía de reacción de combustión de metano con oxígeno	$[J/mol]$
C_p	Calor específico a presión constante	$\left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$
Q	Calor liberado hacia fluido de intercambio de calor	$[Jh]$

5.9. Balance de masa y dimensionamiento: Intercambiador de Calor

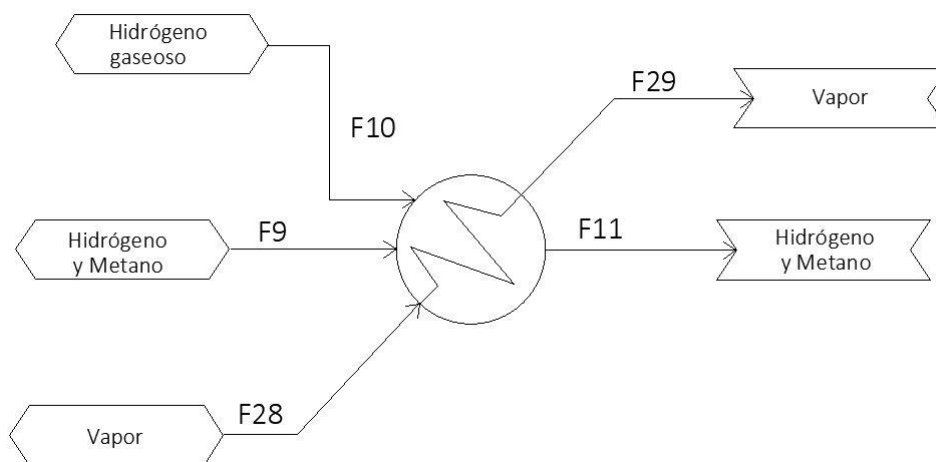


Figura 12. Diagrama de flujos del Intercambiador de calor de tubos concéntricos.

5.9.1. Justificación de elección de equipo

Los gases de entrada al CVD requieren un pre-calentamiento para poder mantener las condiciones de operación que permitirán garantizar la obtención de un producto más puro. Es por esto que mediante el fluido calentado en la caldera permitirá realizar un intercambio térmico con los gases de entrada al CVD.

Se plantea dimensionar un intercambiador de tubos concéntricos en contracorriente que permitirá mantener un gradiente de temperaturas más constante y un área de intercambio más grande. El dimensionamiento proviene principalmente de un balance de energía con el fin de determinar la cantidad de aire necesaria para cumplir los requisitos caloríficos. En el tubo interior circulan los gases a calentar, mientras que, en el exterior, el aire.

5.9.2. Balances de Energía

Como requerimiento, se necesita una entrada de 900 °C de los gases, por lo cual es necesario calentarlos desde la temperatura ambiente (25°C), utilizando aire proveniente del reactor de combustión. Este aire se suministra a 950°C y se establece una variación de temperatura a la salida de 5°C.

$$\dot{Q}_{req} = \dot{Q}_{metano} + \dot{Q}_{hidrógeno} \quad (65)$$

$$d\dot{Q} = \dot{m} \cdot C_p \cdot dT \quad (66)$$

$$\dot{Q} = \dot{m}_{CH_4} \int_{T_0}^{T_f} C_p(CH_4) \cdot dT + \dot{m}_{H_2} \int_{T_0}^{T_f} C_p(H_2) \cdot dT \quad (67)$$

Donde \dot{m}_i corresponden a los flujos molares requeridos para el reactor CVD, los cuales se describen en la corriente F₈. Los valores de los calores específicos a presión constante se obtienen a través de las siguientes funciones:

Tabla 27. Calor específico por compuesto.

Compuesto	Función del calor específico (C_p) $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$ [26]
Metano	$C_p = -1,04 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0614 \cdot T + 21,1$ (68)
Hidrógeno	$C_p = \left(\frac{30,99 + 28,84}{2}\right) = 29,92$ (69)

Donde T es la temperatura en [K]; la función de la capacidad calorífica del metano corresponde a un polinomio de segundo orden, mientras que para el hidrógeno se toma un promedio entre los valores entre 298 y 1200 [K] y se asume constante.

De esta manera, se resuelve la ecuación de calor para una temperatura inicial y final de 298 y 1173 [K], para obtener el siguiente flujo de calor requerido:

$$\dot{Q} = 8,95 \cdot 10^{-4} \left[\frac{mol}{s}\right] \int_{298}^{1173} C_p(CH_4) \cdot dT + 8,95 \cdot 10^{-4} \left[\frac{mol}{s}\right] \int_{298}^{1173} C_p(H_2) \cdot dT \quad (70)$$

$$\dot{Q} = 70,4 [W] \quad (71)$$

Resumiendo, se enlistan los valores de entrada y salida del intercambiador de calor, además de las propiedades del aire a una temperatura promedio. Se considera además el supuesto de que es posible aproximar las propiedades de la mezcla metano-hidrógeno a las propiedades del aire.

Tabla 28. Temperatura en las diferentes secciones.

Temperatura	Valor en [K]
Entrada, Aire	1223
Entrada, Gases	298
Salida, Aire	1173
Salida, Gases	1218
Promedio	760

Tabla 29. Parámetros del aire a la temperatura de 760 [K] [26].

Parámetro	Valor
Viscosidad dinámica – μ	$4,11 \cdot 10^{-5} [Pa \cdot s]$
Densidad – ρ	$0,3627 \left[\frac{kg}{m^3}\right]$
Conductividad Térmica – k	$0,06581 \left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$
Capacidad Calorífica – C_p	$1,135 \left[\frac{J}{kg}\right]$

Las dimensiones de los tubos concéntricos corresponden a 2 y 15 [cm] de radio interno y externo, respectivamente. La magnitud de este último valor se justifica en base a las altas temperaturas del aire de entrada al intercambiador de calor, lo que implica una alta presión; entonces, el requerimiento mecánico de las tuberías es mayor.

Bajo las dimensiones descritas anteriormente, los fluidos recorren a una velocidad de 11 [m/s] para los gases y 3 [m/s] para el aire. Se procede entonces a realizar un dimensionamiento del área de transferencia necesaria y el largo del intercambiador de calor, mediante el uso de adimensionales [26]:

Número de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho \vec{v} D}{\mu} \quad (72)$$

Número de Prandtl:

$$Pr = \frac{\mu \cdot Cp}{k} \quad (73)$$

Número de Nusselts (Convección Forzada dentro de un tubo):

$$Nu = 0,023 \cdot (Re)^{0,8} \cdot (Pr)^{\frac{1}{3}} \quad (74)$$

Número de Nusselts (Convección Forzada al exterior de un tubo, para un valor del número de Reynolds entre 4000 y 40000):

$$Nu = 0,027 \cdot (Re)^{0,805} \cdot (Pr)^{\frac{1}{3}} \quad (75)$$

Definición del número de Nusselts:

$$Nu = \frac{h \cdot D}{k} \quad (76)$$

Donde \vec{v} es la velocidad lineal del fluido y D es el diámetro de la sección por donde circula el fluido.

Se obtienen los valores del coeficiente de convección interna y externa:

$$h_{ext} = 0,217 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$$

$$h_{int} = 3,89 \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$$

Luego, se plantea la ecuación general de dimensionamiento un intercambiador de calor:

$$\dot{Q} = U \cdot A_{ext} \cdot \Delta T_{ML} \quad (77)$$

Donde U es el coeficiente global de transferencia de masa, A_{ext} es el área entre los fluidos y ΔT_{ML} es la diferencia media logarítmica de las temperaturas.

La temperatura media logarítmica se define como el promedio ponderado por un factor logarítmico, según las diferencias ΔT_1 y ΔT_2 .

$$\Delta T_1 = T_{in,gases} - T_{out,aire} = 50 [K] \quad (78)$$

$$\Delta T_2 = T_{out,vapor} - T_{in,aire} = 920 [K] \quad (79)$$

$$\Delta T_{ML} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} = 298,73 [K] \quad (80)$$

El coeficiente de transferencia global se define en base a las resistencias que presenta el medio. En este caso particular, se identifican tres resistencias: El aire, los gases y la pared entre ambos. La resistencia de la pared se aproxima a 0 suponiendo que la conductividad térmica de esta es muy alta, mientras que el grosor δ de esta es muy pequeño, lo cual implica, además, que el área externa es muy similar a la interna (y sus radios también) [26].

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_{ext}} + \frac{\delta}{k \cdot \ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right)} + \frac{A_{ext}}{A_{int} \cdot h_{int}}} \approx \frac{1}{\frac{1}{h_{ext}} + \frac{1}{h_{int}}} = 0,21 \left[\frac{W}{m^2 K} \right] \quad (81)$$

De esta manera, se obtiene el área de transferencia según la ecuación (77):

$$A = A_{ext} = \frac{\dot{Q}}{U \cdot \Delta T_{ML}} = 1,15 [m^2] \quad (82)$$

Lo cual se traduce a un largo del intercambiador de:

$$L = \frac{A}{2\pi \cdot r_{int}} = \frac{1,15[m^2]}{2 \cdot \pi \cdot 0,03[m]} \quad (83)$$

$$L = 6,08 [m] \quad (84)$$

5.9.3. Balances de Masa

Tabla 30. Balance de Masa Intercambiador de Calor.

Balance de masa IC					
Compuesto	F9 [g/h]	F10 [g/h]	F11 [g/h]	F28 [g/h]	F29 [g/h]
Aire				1295,11	1295,11
CH4		51,55	51,55		
H2	2,75	3,70	6,44		

5.10. Balance de masa y dimensionamiento: Reactor CVD

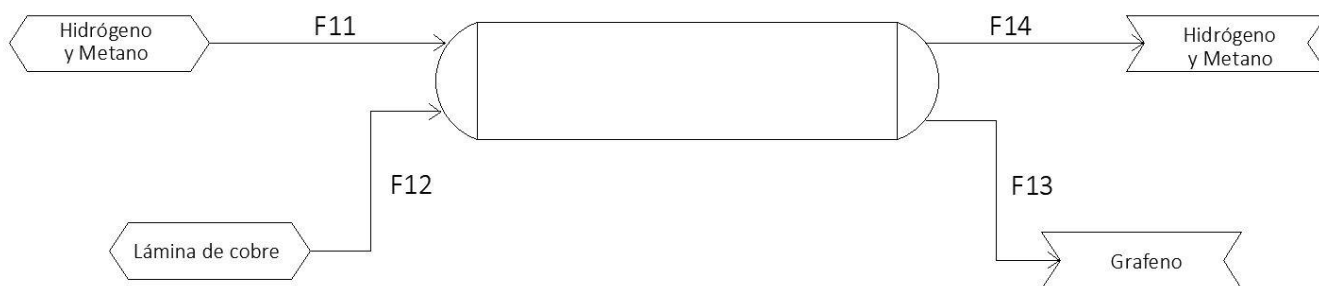
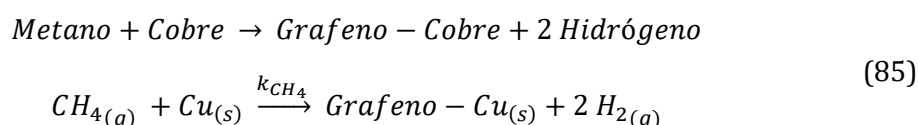


Figura 13. Diagrama de flujo del reactor CVD.

En la Figura 13 se presenta el diagrama del reactor CVD. La reacción global de este equipo es:



5.10.1. Justificación de elección de equipo

Para obtener el grafeno en su formato de monocapa se requiere de un proceso que permita tener una alta pureza del producto. La deposición química por vapor es el método seleccionado para la producción de grafeno. Mediante este método los gases deben ingresar a una cámara a baja presión, avanzando el flujo a baja velocidad junto con una lámina de cobre donde será depositado el carbono del metano.

Para esto se utiliza un reactor de tipo flujo pistón, con un flujo de entrada laminar para asegurar un alto tiempo de residencia del metano, el hidrógeno, y la lámina de cobre, ubicada en el centro del reactor.

5.10.2. Supuestos y datos para el balance de masa

- Se considera que el metano es el reactivo limitante, ya que siempre habrá cobre disponible para la deposición de grafeno.
- Se considera que el reactor opera en estado estacionario.
- Se alimenta hidrógeno que reacciona de manera co-catalítica. Esto potencia la formación de monocapas y no se consume el hidrógeno que reacciona.
- Para la conversión de flujos molares a másica, se consideran los pesos moleculares de cada especie. $PM_{\text{CH}_4} = 16 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$, $PM_{\text{H}_2} = 2 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$ y $PM_{\text{Grafeno}} = 12 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$.
- La entrada de gases se encuentra a presión de 4 [Torr]. Esta presión corresponde al vacío necesario para la formación de monocapas de grafeno.
- La alimentación de gases (Metano:Hidrógeno) se encuentra en proporción 1:1.

5.10.3. Balance de masa

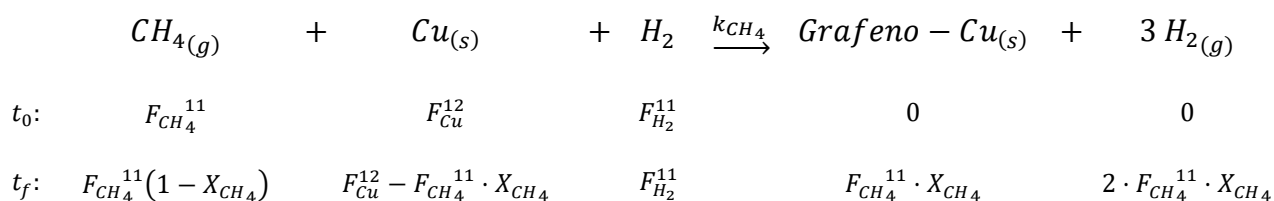


Tabla 31. Balance de masa CVD.

Compuesto	Flujo másico en corriente [kg/h]			
	F11	F12	F13	F14
<i>H₂(g)</i>	0,006	0	0	0,013
<i>CH₄(g)</i>	0,052	0	0	0,026
<i>Cu(s)</i>	0	2251	2251	0
<i>Grafeno(s)</i>	0	0	0,019	0

5.10.4. Supuestos para el dimensionamiento

- Se considera que la reacción (85) es de primer orden [27]. Entonces la velocidad de reacción se define como:

$$-r_{CH_4} = k_{CH_4} \cdot C_{CH_4}^{14} \quad (86)$$

- Las condiciones de operación son presión constante, temperatura constante y flujo volumétrico variable [27], es decir, existe una expansión gaseosa que se ve reflejada en el cambio del flujo volumétrico, según la siguiente relación:

$$v_{14} = v_{11} \cdot (1 + \varepsilon \cdot X_{CH_4}) \quad (87)$$

- Teniendo en cuenta que es una reacción catalítica en la que una molécula de metano interactúa con una molécula de hidrógeno [27], entonces es necesario que en el estado inicial exista la misma cantidad en moles de ambas especies, es decir:

$$y_{CH_4} = y_{H_2} \quad (88)$$

- Se considera que el ancho de la lámina de cobre donde se depositan los átomos de carbono es igual al diámetro del reactor CVD.

5.10.5. Datos para el dimensionamiento

- La constante de velocidad de reacción se define como [28]:

$$k_{CH_4} = 41,47 \cdot \exp\left(-\frac{51741}{RT}\right) \quad (89)$$

- El coeficiente de expansión de gases es:

$$\varepsilon = \frac{N_{X=1} - N_{X=0}}{N_{X=0}} = 0,5 \quad (90)$$

- La conversión de un reactor CVD varía entre 0,41 y 0,58 según convención del proceso, por lo cual se toma un promedio de conversión igual a 0,5 [29].
- La relación de diseño del reactor CVD entre el ancho y el largo de este es [30]:

$$w = \frac{z}{24} \quad (91)$$

5.10.6. Dimensionamiento

Con esto, es posible desarrollar el balance de masa en estado estacionario del reactor CVD como un reactor PFR, considerando que la reacción ocurre en un diferencial de área:

$$0 = dF_{CH_4} - r_{CH_4} \cdot dA \quad (92)$$

$$\Rightarrow dF_{CH_4} = r_{CH_4} \cdot dA \quad (93)$$

Sabiendo que $F_{CH_4}^{14} = F_{CH_4}^{11}(1 - X_{CH_4})$:

$$\Rightarrow d(F_{CH_4}^{11}(1 - X)) = -k_{CH_4} \cdot C_{CH_4}^{14} \cdot dA \quad (94)$$

$$\Rightarrow -F_{CH_4}^{11} \cdot dX = -k_{CH_4} \cdot C_{CH_4}^{14} \cdot w \cdot dz \quad (95)$$

Teniendo en cuenta el supuesto de flujo volumétrico variable y que $F = C \cdot v$, entonces $C_{CH_4}^{14} = C_{CH_4}^{11} \cdot \frac{(1 - X_{CH_4})}{1 + \varepsilon \cdot X_{CH_4}}$:

$$\Rightarrow F_{CH_4}^{11} \cdot dX = k_{CH_4} \cdot C_{CH_4}^{11} \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon \cdot X)} \cdot \frac{z}{24} \cdot dz \quad (96)$$

$$\Rightarrow F_{CH_4}^{11} \cdot dX = k_{CH_4} \cdot \frac{F_{CH_4}^{11}}{v_{11}} \cdot \frac{(1 - X)}{(1 + \varepsilon \cdot X)} \cdot \frac{z}{24} \cdot dz \quad (97)$$

$$\Rightarrow \int_0^{X_{CH_4}} \frac{(1 + \varepsilon \cdot X)}{(1 - X)} dX_{CH_4} = \frac{k_{CH_4}}{24 \cdot v_{11}} \int_0^L z \, dz \quad (98)$$

$$\Rightarrow -\varepsilon \cdot X_{CH_4} - (\varepsilon + 1) \cdot \log(1 - X_{CH_4}) = \frac{k_{CH_4}}{24 \cdot v_{11}} \cdot \frac{L^2}{2} \quad (99)$$

$$L = \sqrt{\frac{-48 \cdot (\varepsilon \cdot X_{CH_4} + (\varepsilon + 1) \cdot \log(1 - X_{CH_4}))}{k_{CH_4}}} \cdot v_{11} \quad (100)$$

5.10.7. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
F_j	Flujo molar de la corriente j	$\left[\frac{mol}{s}\right]$
F_i^j	Flujo molar del compuesto i en la corriente j	$\left[\frac{mol}{s}\right]$
v_j	Flujo volumétrico de la corriente j	$\left[\frac{m^3}{h}\right]$
C_i^j	Concentración del compuesto i en la corriente j	$\left[\frac{mol}{L}\right]$
y_i	Fracción molar del compuesto i	[]
ε	Factor de expansión dentro del reactor CVD	[]
$N_{X=0}$	Número de moles a conversión cero	[mol]
$N_{X=1}$	Número de moles a conversión uno	[mol]
R	Constante de gases ideales	$\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
T	Temperatura de operación del reactor CVD	[K]
r_{CH_4}	Velocidad de reacción del CVD	$\left[\frac{mol}{L \cdot s}\right]$
k_{CH_4}	Constante de velocidad de la reacción del CVD	$\left[\frac{1}{s}\right]$
X_{CH_4}	Conversión de la reacción del CVD	[]
dX	Diferencial de conversión del CVD	[]
w	Diámetro del reactor CVD	[m]
dA	Diferencial de área de reacción en el CVD	[m ²]
dz	Diferencial de largo del CVD	[m]
L	Largo del reactor CVD	[m]
PM_i	Peso molecular de la especie i	$\left[\frac{g}{mol}\right]$

5.11. Balance de masa y dimensionamiento: Columna de adsorción

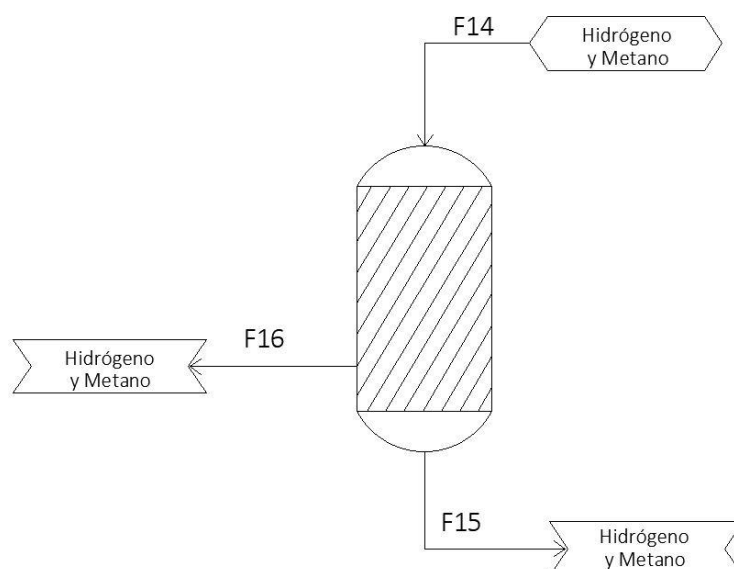


Figura 14. Diagrama de flujo de la columna de adsorción.

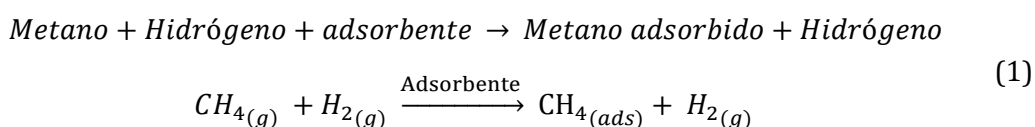
5.11.1. Justificación de elección de equipo

A la salida del CVD se tienen dos compuestos, que son el metano no reaccionado y el hidrógeno producido, los cuales pueden recuperarse para ser recirculados al proceso en las proporciones deseadas, tanto el metano como hidrógeno, o puede ser comercializado en el caso del hidrógeno.

Para esto el carbón activado presenta una alta selectividad para la adsorción de metano, por lo que se plantea la utilización de una columna de adsorción.

5.11.2. Adsorción dentro de la columna

Se tiene que el proceso de adsorción es:



5.11.3. Supuestos para el balance de masa

- Se considera que la eficiencia de separación será de un 71,3% y la fracción de hidrógeno será de $y_{H_2} = 0,9979$ [31].

5.11.4. Balance de masa

$$\text{Masa de entrada} = \text{Masa de salida} \quad (101)$$

Balance para calcular F^{15} :

$$F_{H_2}^{14} = F_{H_2}^{15} + F_{H_2}^{16} \quad (102)$$

Asumiendo una eficiencia de separación de 71,3%, con un flujo con pureza de 99,79% hidrógeno se tiene:

$$F_{H_2}^{15} = F_{H_2}^{14} \cdot 0,713 \quad (103)$$

$$F_{tot}^{15} = \frac{F_{H_2}^{15}}{0,9979} \quad (104)$$

$$F_{CH_4}^{15} = F_{tot}^{15} - F_{H_2}^{15} \quad (105)$$

Balance para calcular F^{13} :

$$F_{tot}^{16} = F_{tot}^{14} - F_{tot}^{15} \quad (106)$$

$$F_{H_2}^{16} = F_{H_2}^{14} - F_{H_2}^{15} \quad (107)$$

$$F_{CH_4}^{16} = F_{CH_4}^{14} - F_{CH_4}^{15} \quad (108)$$

Con esto se obtiene:

Tabla 32. Balance de masa Adsorbedor.

Compuesto	Flujo másico [kg/h]		
	F14	F15	F16
CH4	0,0258	0,0002	0,0256
H2	0,0129	0,0092	0,0037

5.11.5. Supuestos para el dimensionamiento

- Se asumieron las condiciones de operación del equipo son las mismas que las encontradas en bibliografía (Temperatura 303°K, 7 bar de presión) [31].
- Se asume que se logra la misma adsorción de se logra alcanzar en un tiempo de residencia de 7,54 segundos, basado en bibliografía [31]
- Se obtiene la relación L/D a partir de una columna de adsorción ya existente en bibliografía (L/D=6,17198) [31].

El dimensionamiento se realiza a través de la relación entre el flujo volumétrico y el volumen del equipo con el tiempo de residencia.

$$t_{residencia} = \frac{V}{\dot{v}} \quad (109)$$

Despejando:

$$t_{residencia} \cdot \dot{v} = V \quad (110)$$

Para calcular el flujo volumétrico en la entrada del equipo se utilizó la ley de gases ideales.

$$P \cdot \dot{v} = \dot{n} \cdot R \cdot T \quad (111)$$

Despejando:

$$\dot{v} = \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T}{P} \quad (112)$$

Reemplazando por los valores del proceso, se obtuvo un flujo volumétrico $\dot{v} = 3,7 \left[\frac{m^3}{h} \right]$.

Luego, reemplazando los valores de tiempo de residencia y flujo volumétrico se obtiene un volumen $V = 0,00775 \left[\frac{m^3}{h} \right]$.

De esta manera, y utilizando la relación $\frac{L}{D} = 6,17$ se obtienen las siguientes dimensiones para la columna de adsorción:

$$L = 0,72 [m] \quad y \quad D = 0,117 [m] \quad (113)$$

Finalmente, se comprobó la cantidad de carbón activado necesario para realizar la adsorción en el equilibrio utilizando la isoterma de adsorción en el punto de operación del equipo.

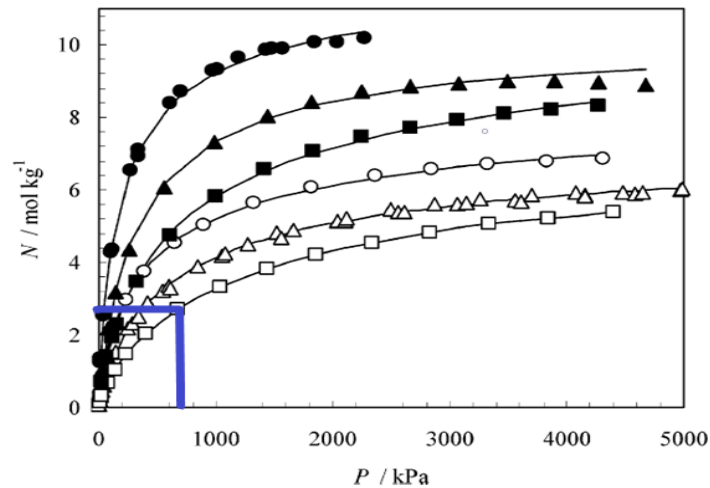


Figura 15: Isotermas de adsorción de metano y dióxido de carbono en carbón activado a distintas temperaturas. Las figuras blancas corresponden a metano, y el cuadrado corresponde a la temperatura de operación de cerca de 300 °K [32].

De la isoterma de obtiene que se adsorben 2,7 mol de metano por cada kg de adsorbente que hay presente en la columna. De esta manera, se necesitarían 0,3 [kg] de carbón activado para adsorber el gas (pero llegando al equilibrio), y utilizando el volumen de la columna junto a la densidad aparente del carbón activado se tiene que dentro de la columna hay 3,87 [kg] de carbón activado dentro de la columna.

De este último cálculo se desprende que el equipo está sobredimensionado.

5.11.6. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
$t_{residencia}$	Tiempo de residencia del gas dentro del equipo	$[s]$
F_X^n	Flujo molar de compuesto X en la corriente n	$\left[\frac{mol}{s}\right]$
y_X	Fracción molar de compuesto X	$[-]$
V	Velocidad de reacción de la síntesis de grafeno	$\left[\frac{mol}{m^2 \cdot h}\right]$
\dot{v}	Área de lámina de cobre donde se deposita grafeno	$[m^2]$
P	Presión	$[atm]$
\dot{n}	Flujo molar	$\left[\frac{mol}{s}\right]$
R	Constante de gases ideales	$\left[\frac{lt \cdot atm}{mol \cdot K}\right]$
T	Temperatura	$[K]$
L	Largo	$[m]$
D	Diámetro	$[m]$

5.12. Balance de masa: Divisor de Flujo

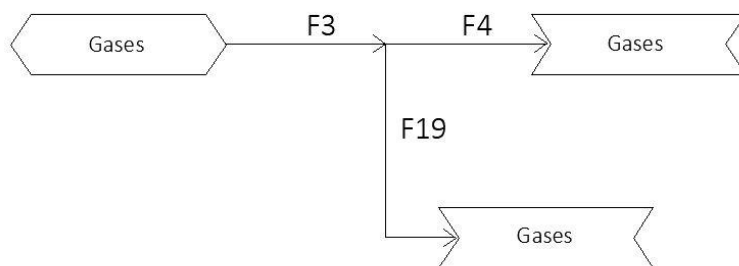


Figura 16. Diagrama del divisor de flujo entre el biodigestor y la membrana

En esta sección, se dividen los flujos provenientes del biodigestor, con el fin de que entre la cantidad necesaria a la etapa del proceso de separación y síntesis de grafeno.

5.12.1. Balances de Masa

Debido a que esta sección corresponde a un divisor de flujo, las fracciones molares de entrada y salida en todas las corrientes se mantienen constantes, por lo cual es solo necesario obtener el factor de separación α . Realizando el balance molar para la especie de interés, el metano, se obtienen las siguientes expresiones:

$$F_{CH_4}^2 = F_{CH_4}^3 + F_{CH_4}^{15} \quad (114)$$

Donde se conocen los flujos provenientes de las corrientes F_2 y F_3 debido a los balances en el biodigestor y la membrana, los cuales corresponden a $6,33 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kmol}{h} \right]$ y $4,18 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kmol}{h} \right]$ respectivamente. De esta manera, definimos el factor de separación α :

$$\alpha = \frac{\text{Masa Corriente 3}}{\text{Masa Corriente 2}} = \frac{4,18 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kmol}{h} \right]}{6,33 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kmol}{h} \right]} = 0,66 \quad (115)$$

De esta manera, se pueden definir los flujos molares de cada especie para cada corriente según la siguiente expresión:

$$F_i^{15} = F_2 \cdot (1 - \alpha) \quad (116)$$

$$F_i^3 = F_2 \cdot \alpha \quad (117)$$

Obteniendo la siguiente tabla con los flujos por especie correspondientes:

Tabla 33. Composición asociada al divisor de flujos

Especie	$F_i^2 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kmol}{h} \right]$	$F_i^3 \cdot 10^{-4} \left[\frac{kmol}{h} \right]$	$F_i^{15} \cdot 10^{-4} \left[\frac{kmol}{h} \right]$
Metano	6,33	4,18	2,16
Dióxido de Carbono	4,13	2,72	1,4
Hidrógeno	0,0224	0,0146	0,0078
Nitrógeno	0,0556	0,037	0,019
Monóxido de Carbono	0,01	0,007	0,0032
Oxígeno	0,011	0,0077	0,0035
Ácido Sulhídrico	0,01	0,0063	0,0037

5.12.2. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
F_i^j	Flujo molar de la especie i en la corriente j en	$\left[\frac{kmol}{h}\right]$
α	Factor de separación	-

5.13. Balance de Masa: Mezclador

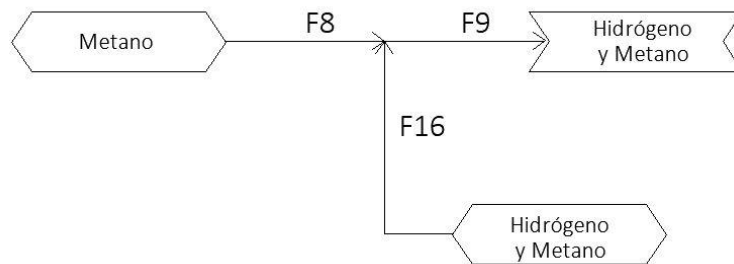


Figura 17. Diagrama de flujo del mezclador de flujos que se encuentra entre la membrana y el intercambiador de calor

5.13.1. Balances de masa

$$\text{Masa de entrada} = \text{Masa de salida} \quad (118)$$

Balance de hidrógeno:

$$F_{H_2}^8 + F_{H_2}^{16} = F_{H_2}^9 \quad (119)$$

Bajo el concepto de que el flujo proveniente de la membrana no contiene trazas de hidrógeno gaseoso, se tiene que:

$$F_{H_2}^{16} = F_{H_2}^9 = 6,98 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad (120)$$

Balance de metano:

$$F_{CH_4}^8 + F_{CH_4}^{16} = F_{CH_4}^9 \quad (121)$$

Se debe despejar el valor del flujo molar de metano que se requiere desde la etapa de separación por membrana:

$$F_{CH_4}^8 = F_{CH_4}^9 - F_{CH_4}^{16} = 1,16 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] - 5,81 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad (122)$$

$$F_{CH_4}^8 = 5,81 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] \quad (123)$$

Por ende, se obtienen los flujos para cada especie en cada corriente:

Tabla 34. Composición de los flujos asociados al mezclador

Especie	$F_i^8 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$F_i^{16} \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$	$F_i^9 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$
Metano	5,85	5,78	11,6
Hidrógeno	0	6,67	6,67

5.13.2. Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
F_i^j	Flujo molar de la especie i en la corriente j en	$\left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right]$

6. Referencias

- [1] CHAKRABORTY, Pradeep. Worldwide cellphone subscriptions forecast to exceed worldwide population in 2015! - CIOI [en línea]. <<https://www.ciol.com/worldwide-cellphone-subscriptions-forecast-exceed-worldwide-population-2015/>> 2014 [consulta: 18 noviembre 2018].
- [2] HILL, Simon. Meet the world's first 2D material: 5 ways Graphene could transform your phone. Digital Trends [en línea]. <<https://www.digitaltrends.com/mobile/graphene-explained/>> 27. junio 2014 [consulta: 18 noviembre 2018].
- [3] ZHEN, Zhen y ZHU, Hongwei. 2018. Structure and Properties of Graphene [en línea]. Elsevier Inc. 1-12 p. ISBN 9780128126516. 10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X
- [4] WOLF, Marc P., SALIEB-BEUGELAAR, Georgette B. y HUNZIKER, Patrick. 2018. PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications. Progress in Polymer Science [en línea]. 83: 97–134 [consulta: 22 noviembre 2018]. ISSN 0079-6700. 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2018.06.001
- [5] ORTEGA, Fernando, MART, S A N, HERN, Carlos y CENZANO, Ndez. sin fecha. El grafeno y la minería en América Latina: escenarios al 2030. (2011).
- [6] REN, Wencai y CHENG, Hui-Ming. 2014. The global growth of graphene. Nature Nanotechnology [en línea]. 9(10): 726–730 [consulta: 19 noviembre 2018]. ISSN 1748-3387. 10.1038/nnano.2014.229
- [7] NIXON, Adrian. Who is making graphene, and where - Examining a secretive market [en línea]. <<https://investorintel.com/sectors/technology-metals/technology-metals-intel/who-is-making-graphene-and-where-examining-a-secretive-market/>> 2015 [consulta: 19 noviembre 2018].
- [8] INE. 2007. Criaderos de Aves y Cerdos, Informe Anual 2007. ISBN 9789567952885.
- [9] INSTITUTO DE INVESTIGACIONES AGROPECUARIAS. INIA. 2005. Recomendaciones Técnicas para la Gestión Ambiental en el Manejo de Purines de la Explotación Porcina [en línea]. 206 p. ISBN 9567016259. <<http://www2.inia.cl/link.cgi/Documentos/Catalogo/Libros/259>>
- [10] BRISA SA. Ingeniería Ambiental - Gestión de Residuos - Muestreo y Retiro Asbesto BRISA [en línea]. <<http://www.brisa.cl/#>> 2018 [consulta: 11 diciembre 2018].
- [11] CERVANTES, Francisco J., SALDIVAR-CABRALES, Jorge y YESCAS, José Francisco. 2007. Estrategias para el aprovechamiento de desechos porcinos en la agricultura. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales [en línea]. 3(January 2007): 12. ISSN 09574158. 10.1016/j.mechatronics.2004.05.005
- [12] Manufacturers, Suppliers and Exporters Directory on Alibaba.com [en línea]. <<https://www.alibaba.com/Products?spm=a2700.8270666-8.scGlobalHomeHeader.363.113a17b7jLKuUy>> [consulta: 11 diciembre 2018].
- [13] COSSUTTA, Matteo, MCKECHNIE, Jon y PICKERING, Stephen J. 2017. A comparative LCA of different graphene production routes. Green Chemistry [en línea]. 19(24): 5874–5884. ISSN 14639270. 10.1039/c7gc02444d
- [14] Understanding Graphene Batteries [en línea].

- <<https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4326>> [consulta: 13 diciembre 2018].
- [15] MÄHNERT, P. y LINKE, B. 2009. Kinetic study of biogas production from energy crops and animal waste slurry: Effect of organic loading rate and reactor size. *Environmental Technology* [en línea]. 30(1): 93–99. ISSN 09593330. 10.1080/09593330802246640
 - [16] VERA, Antonio Guevara. *Fundamentos Básicos para el Diseño de Biodigestores Anaeróbicos Rurales*. sin fecha.
 - [17] COMPARISON OF FILTER PRESS AND VPL/DE FILTERS [en línea]. sin fecha. [consulta: 19 noviembre 2018]. <www.twinfilter.com>
 - [18] PEVERE, A., GUIBAUD, G., GOIN, E., VAN HULLEBUSCH, E. y LENS, P. 2009. Effects of physico-chemical factors on the viscosity evolution of anaerobic granular sludge. *Biochemical Engineering Journal* [en línea]. 43(3): 231–238 [consulta: 19 noviembre 2018]. ISSN 1369-703X. 10.1016/J.BEJ.2008.10.003
 - [19] ZHENG, Yangqing, KE, Lanting, XIA, Dong, ZHENG, Yanmei, WANG, Yuanpeng, LI, Heng y LI, Qingbiao. 2016. Enhancement of digestates dewaterability by CTAB combined with CFA pretreatment. *Separation and Purification Technology* [en línea]. 163: 282–289 [consulta: 19 noviembre 2018]. ISSN 1383-5866. 10.1016/J.SEPPUR.2016.01.052
 - [20] JESÚS, D, MINGUELA, Vázquez, M^a, Dña, SÁNCHEZ-ESCRIBANO, Guadalupe y DE, Del Título. ESTUDIO DE LA VIABILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DEL PROYECTO DE CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE VARIAS PLANTAS DE BIODIGESTIÓN DE PURINES PORCINOS José Ignacio Gil Cornide TUTOR DEL PROYECTO [en línea]. 2017. [consulta: 19 noviembre 2018]. <http://oa.upm.es/45229/1/PFC_JOSE_IGNACIO_GIL_CORNIDE.pdf>
 - [21] DUTTA, Binary'. 2007 - Binay_K_Dutta_Principles_Of_Mass_Transfer_And_Separation.pdf [en línea]. 2009. ISBN 8120329902. 10.1002/cjce.20228
 - [22] LOS, Ambiental Y D E y DOCTORAL, Tesis. 2013. Absorción De Dióxido De Carbono , a Elevadas Presiones Parciales , Por. 518 p. ISBN 9788484398424.
 - [23] DÍAZ, Pablo, ESTHER, María, LIBREROS, Rebolledo y TREJO, Arturo. 2012. Solubilidad De Co 2 En Soluciones Acuosas De. : 580–592.
 - [24] TURNS, Stephen R. sin fecha. *An Introduction to Combustion*. Mc Graw Hill [en línea]. [consulta: 22 noviembre 2018]. <http://jmargolin.com/flame/refs/ref12_turns.pdf>
 - [25] Industrial 1.5 Ton 100 Bhp Gas Diesel Fired Steam Boiler,Caldera - Buy 1.5 Ton Steam Boiler,100 Bhp Steam Boiler,Industrial Steam Boiler Product on Alibaba.com [en línea]. <https://www.alibaba.com/product-detail/Industrial-1-5-ton-100-bhp_60847897690.html?spm=a2700.7724838.2017115.21.1dbd43c82rHSC0&s=p> [consulta: 22 noviembre 2018].
 - [26] FLORES, Miguel Enrique Chavez. *Transferencia de Calor y Masa - Cengel 4Ed* [en línea]. [consulta: 22 noviembre 2018]. <http://www.academia.edu/22123569/Transferencia_de_Calor_y_Masa_-_Cengel_4Ed>
 - [27] VLASSIOUK, Ivan, REGMI, Murari, FULVIO, Pasquale, DAI, Sheng, DATSKOS, Panos, ERES, Gyula y SMIRNOV, Sergei. 2011. Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene. *ACS Nano* [en línea]. 5(7): 6069–6076. ISSN 19360851. 10.1021/nn201978y

- [28] KASHIWAYA, Yoshiaki y WATANABE, Masami. 2012. Kinetic Analysis of the Decomposition Reaction of CH₄ Injecting into Molten Slag. *Isij International* [en línea]. 52(8, SI): 1394–1403. ISSN 09151559. 10.2355/isijinternational.52.1394
- [29] KAIRI, Muhammad Izhar, ZUHAN, Mohd Khairul Nizam Mohd, KHAVARIAN, Mehrnoush, VIGOLO, Brigitte, BAKAR, Suriani Abu y MOHAMED, Abdul Rahman. 2018. Co-synthesis of large-area graphene and syngas via CVD method from greenhouse gases. *Materials Letters* [en línea]. 227: 132–135. ISSN 18734979. 10.1016/j.matlet.2018.05.031
- [30] KIDAMBI, Piran R., MARIAPPAN, Dhanushkodi D., DEE, Nicholas T., VYATSKIKH, Andrey, ZHANG, Sui, KARNIK, Rohit y HART, A. John. 2018. A Scalable Route to Nanoporous Large-Area Atomically Thin Graphene Membranes by Roll-to-Roll Chemical Vapor Deposition and Polymer Support Casting. *ACS Applied Materials and Interfaces* [en línea]. 10(12): 10369–10378. ISSN 19448252. 10.1021/acsami.8b00846
- [31] RIBEIRO, Ana M, GRANDE, Carlos A, LOPES, Filipe V S, LOUREIRO, José M y RODRIGUES, Alírio E. 2009. Four Beds Pressure Swing Adsorption for Hydrogen Purification: Case of Humid Feed and Activated Carbon Beds [en línea]. [consulta: 21 noviembre 2018]. 10.1002/aic.11886
- [32] HIMENO, Shuji, KOMATSU, Toshiya y FUJITA, Shoichi. 2005. High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons [en línea]. [consulta: 22 noviembre 2018]. 10.1021/je049786x