SEPARACIÓN MEDIANTE MEMBRANAS. I ANALOGÍA ENTRE DESTILACIÓN "FLASH" Y MÓDULO DE MEZCLA COMPLETA

J. Armijo C.¹

RESUMEN

En este trabajo se desarrolla la analogía entre la destilación flash y las separaciones de gases mediante membranas en un módulo de mezcla completa. Se proporcionan procedimientos de cálculo del punto de burbuja y del flujo de permeado en función del área de membrana. Se presentan ejemplos de cálculo en el caso de mezclas de gases binarias: Oxígeno-Nitrógeno (selectividad de membrana =2.2) y Bióxido de carbono-Metano (selectividad de membrana=31.25). Los resultados muestran que la selectividad de la membrana tiene un marcado efecto en el área de membrana requerido para la separación. Así mismo, el flujo de permeado aumenta con el área de membrana pero la pendiente del cambio es fuertemente influenciado por la selectividad de la membrana. Los procedimientos desarrollados en este trabajo pueden fácilmente extenderse a las separaciones en cascada o de múltiples etapas, y para cualquier número de componentes en la mezcla a separar.

Palabras clave: Permeado, destilación, separador flash, módulo, mezcla completa.

MEMBRANE SEPARATION.

I ANALOGY BETWEEN DISTILLATION "FLASH" AND COMPLETE MIXING MODULE

ABSTRACT

This paper develops the analogy between flash distillation and membrane gas separations using a complete mixing module. Methods are provided for calculating the bubble point and the permeate flux as a function of membrane area. Example calculations are presented in the case of gas mixtures: Oxygen-Nitrogen (membrane selectivity = 2.2) and Carbon Dioxide-Methane (membrane selectivity = 31.25). The results show that the selectivity of the membrane has a marked effect on the membrane area required for the separation. Likewise, the permeate flux increases with the area of membrane but the slope of the change is strongly influenced by the selectivity of the membrane. The methods developed in this work can be easily extended to separations or multistage cascade, and for any number of components in the mixture to be separated.

Keywords: Permeate, distillation, flash separator, module, complete mixing.

I INTRODUCCIÓN

La destilación^[1] es un método de separación de mezclas líquidas basada en las diferentes presiones de vapor o volatilidades de los componentes de una mezcla. A una temperatura fija un líquido es más volátil si su presión de vapor es mayor que la de otro líquido. A diferencia de un líquido puro, una mezcla de líquidos se evapora en un rango de temperatura a presión fija. Para separar una mezcla en uno o más productos se debe seleccionar la temperatura y la presión

¹ jarmijocarranza@gmail.com; Departamento Académico de Operaciones Unitarias, Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM.

de tal manera que coexistan al menos una fase líquida y un vapor con concentraciones relativas diferentes. La máxima diferencia entre las concentraciones se consigue cuando se alcanza el equilibrio, por lo tanto, será deseable aproximarse a él.

La termodinámica^[2] proporciona las relaciones entre presión, temperatura, composición del líquido y del vapor, en el equilibrio líquido-vapor (L+V) para cualquier número de componentes de la mezcla. En el caso de una mezcla binaria dichas relaciones se muestran mediante los diagramas de fase, como se observan en las figuras N.º 1, 2 y 3 para una mezcla pentano(A)-n-heptano(B) a presión constante.



Figura N.° 1. Temperaturas de burbuja y de rocío de la mezcla n-Pentano(A)-n-Heptano(B), a 1 atm



Figura N° 2. Separación en líquido y vapor a 70°C de la mezcla n-Pentano(A)-n-Heptano(B) de composición inicial 50% molar de A

La figura N.º 1 muestra las curvas de burbuja y rocío a presión constante de 1 atm. La región por debajo de la curva de burbuja representa una sola fase de líquido frío. La región por encima de la curva de rocío constituye una sola fase de vapor sobrecalentado. La región ente las dos curvas representa una zona de dos fases: L+V en equilibrio.

Supongamos una mezcla al 50% molar de pentano(A) a 30°C. En la figura 1 estas condiciones corresponden a un líquido frío(X). Si la mezcla se calienta hasta 53.8°C se forma la primera burbuja de vapor en equilibrio con su líquido. Esta temperatura se denomina temperatura de burbuja. Si continuamos el calentamiento se va formando más vapor y nos encontramos en la región de dos fases L+V. El calentamiento posterior hasta 80.4°C hace que todo el líquido desaparezca y se convierta en vapor. El proceso inverso a la vaporización de la mezcla líquida es la condensación. Si partimos de un vapor sobrecalentado a 110°C (X) y enfriamos la mezcla hasta alcanzar la temperatura de 80.4°C, sobre la curva de rocío, se formará la primera gota de líquido en equilibrio con su vapor. A esta temperatura se le denomina temperatura de rocío.

La figura N.° 1 también muestra que ambas curvas, de burbuja y de rocío, se unen en los dos extremos de composición. Para el líquido A puro, $x_A=1$, la temperatura de ebullición es 36.04°C. En el extremo izquierdo $x_A=0$, el líquido B es puro y su temperatura de ebullición es 98.4 °C.

Una mezcla al 50% molar de pentano(A) puede separarse, a 1 atm, solamente en el rango de 53.8 (temperatura de burbuja) a 80.4 °C (temperatura de rocío). Este rango de temperatura, a la cual podemos alcanzar una determinada separación, varía con la composición inicial de la mezcla.

En la figura N.º 2, la mezcla original al 50% molar de pentano(A) se calienta hasta 70°C. Una línea horizontal trazada a partir del punto Q produce las intersecciones P y R con las curvas de burbuja y de rocío, respectivamente. A 70°C la separación de la mezcla produce un líquido(P) y vapor(R) de composiciones $x_A = 0.25$ y yA=0.69, respectivamente.

La figura N.° 3 es una grafica composición y-x que se construye a partir de las composiciones de equilibrio y_A versus x_A leídas de la curva de rocío y de burbuja, respectivamente, como se muestra en la figura N.° 2. La línea recta PQR a 70°C de la figura N.° 2, se observa como un punto en la figura N.° 3. Cada punto de la curva de composición, en la figura 3, representa una temperatura diferente.

La relación de composiciones y/x se conoce como la constante de equilibrio K, esta constante depende de la presión, temperatura y de las misma composiciones x, y de todos los componentes de la mezcla.



Figura N° 3. Diagrama composición del pentano de una mezcla n-Pentano(A)-n-Heptano(B)

La destilación es un proceso de separación mediante evaporación y condensación simultánea de una mezcla. Los escalones P, N, M, K muestran en la figura 4 la evaporación y condensación sucesiva hasta alcanzar en K un vapor rico en el componente B de la mezcla pentano(A)heptano(B). Por otro lado, los escalones R, S, T, U muestra que la condensación y evaporación sucesiva permite lograr un líquido U, rico en el componente A.



Figura N.°4. Separación de una mezcla n-Pentano(A)n-Heptano(B) mediante el proceso de evaporación y condensación simultánea como ocurre en la destilación.

Observe en la figura N.º 4 que subir o bajar por los escalones implica aumentar o disminuir la temperatura, respectivamente.

Una de las operaciones unitarias más simple de la destilación es el denominado separación flash o destilación instantánea. El separador flash^[3] es un mecanismo de separación, de una sola etapa, que produce un líquido y un vapor en equilibrio, a partir de una mezcla original que puede ser líquido o vapor. La figura N.º 5 es un esquema del separador flash que opera bajo condiciones estacionarias. El tiempo de contacto en el separador debe ser lo suficientemente largo para garantizar que el líguido y el vapor salen en equilibrio, a condiciones de presión y temperatura de trabaio. En la destilación se requiere la adición(+) o expulsión (-) de calor para producir una separación determinada.



Figura N.°4. Separador flash o destilación instantánea de una sola etapa en estado estacionario. Las corrientes que abandonan el separador se encuentran en equilibrio.

En esta primera parte presentamos la analogía entre la destilación flash y las separaciones mediante membranas en un módulo de mezcla completa aplicado al permeado de gases.

Las técnicas de cálculo usadas para el separador flash y la destilación de múltiple etapas pueden servir para mostrar que las separaciones con membranas mejoran sustancialmente si se emplean operaciones en cascada o de múltiple etapas.

Las separaciones mediante membranas son un medio aceptado para la separación de gases no condensables. La tecnología podría estar en un uso más amplio si:

- mejores y más selectivas materiales de membrana estuviesen disponibles, y
- las relaciones y cálculos matemáticos necesarios para las separaciones deseadas fuesen presentados de forma más apropiada.

II FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Las separaciones de gases mediante membranas^[4] han evolucionado desde mediados de 1970, cuando se introdujo la primera unidad comercial, hasta convertirse en una operación unitaria muy importante. Las membranas se utilizan actualmente para numerosos procesos que incluyen: la recuperación de hidrógeno, purificación de gases de relleno sanitario, separación de aire y la separación de bióxido de carbono de gas natural. Este aumento reciente en el uso de membranas se atribuye principalmente al desarrollo de membranas asimétricas.

En general, una membrana se define como una región material que actúa de barrera entre dos fluidos, y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes a través de ella. La figura N.º 5 muestra de forma gráfica la separación mediante una membrana. El fluido que inicialmente se pone en contacto con un lado de la membrana se denomina alimentación. En la cara opuesta de la membrana el fluido que emerge se denomina permeado.



Figura N.°5. Una membrana es una barrera, sólida o líquida, que permite el paso selectivo de ciertas especies químicas.

La permeabilidad^[5] de una membrana es una medida de la velocidad a la cual una especie química se transporta a través de ella bajo ciertas condiciones específicas de concentración, presión, temperatura y/o un campo eléctrico. La velocidad de transporte a través de la membrana está determinado por la estructura de la membrana, por el tamaño y la naturaleza química de la especie química, y por la fuerza motriz, sea concentración, presión o potencial eléctrico.

Los procesos de separación con membranas tienen las siguientes ventajas:

- Ahorro apreciable de energía, porque a diferencia de la destilación, trabaja a temperatura ambiente y no se requiere promover cambios de fase,
- Ambientalmente benigno con el medio ambiente,
- Tecnología limpia y de un manejo operacional simple;
- Produce productos de alta calidad,
- Gran flexibilidad en el diseño de sistemas modulares.

El diseño de las separaciones mediante la destilación está regulado por la termodinámica de equilibrio. Por el contrario, las separaciones mediante membranas no se aproximan nunca al equilibrio, debido a que se debe mantener constante la fuerza motriz que permite el paso de las especies química a través de la membrana.

2.1 Permeado de gases^[6]

Para separar gases se utilizan membranas densas de tipo asimétricas. Las membranas densas son aquellas que tienen tamaño de poros menores a 0.002 mm.

El transporte de las especies químicas a través de una membrana densa se explica mediante el *modelo disolución-difusión* cuyo mecanismo consiste de las siguientes etapas:

- Adsorción de una especie sobre la superficie de la membrana, se estable un estado de equilibrio en la interface fluido-sólido (ley de Henry),
- 2 Difusión de la especie adsorbida a través de la membrana impulsada por una gradiente de concentración (ley de Fick).
- Las especies que llegan a la cara opuesta de la membrana son desorbidos. Se establece un equilibrio en la interface sólido-fluido.

El modelo disolución-solución supone que la alta presión del lado de la alimentación se transmite de forma homogénea, y se mantiene constante hasta la cara opuesta de la membrana donde cae de forma discontinua hasta igualarse a la baja presión del permeado.

La figura N.º 6 muestra el perfil de concentraciones sobre un punto local sobre la superficie de la membrana, en estado estacionario, cuando las especies químicas se difunden desde el seno del gas 1(alimentación), pasan a través de la membrana y finalmente se difunden hacia el interior del gas 2 (permeado). En el caso de gases, las fracciones molares se pueden convertir a presiones parciales o viceversa.



Figura N.°6. Perfil de concentraciones en los procesos de difusión molecular.

2.2 Ecuaciones de transporte en el permeado de gases

Las ecuaciones de transporte que describen los procesos de difusión son:

- Flux molar desde el seno del gas 1 hacia la superficie de la membrana:

$$N_{i} = k_{ig1} \left(p_{i1} - p_{im1} \right)$$
 (1)

- Adsorción sobre la superficie de la membrana:

$$c_{im1} = S_{im1} p_{im1}$$
 (2)

- Difusión a través de la membrana:

$$N_i = \frac{D_{im}}{\delta} (c_{im1} - c_{im2})$$
(3)

 Desorción en la superficie de la membrana:

$$c_{im2} = S_{im2} p_{im2} \tag{4}$$

- Flux molar desde la superficie de la membrana hacia el seno del gas 2

$$N_{i} = k_{ig2} \left(p_{im2} - p_{i2} \right) \tag{5}$$

Si las concentraciones de la ecuación 3 son remplazadas por las ecuaciones 2 y 3, y suponiendo que la constante de solubilidad de una especie química es el mismo en cada gas obtenemos:

$$N_{i} = \frac{D_{im}S_{im}}{\delta} (p_{im1} - p_{im2})$$
(6)

Donde el producto del coeficiente de difusión molecular D, y la constante de solubilización S se denomina permeabilidad de la especie química en la membrana:

$$\mathbf{P}_i = D_i S_i \tag{7}$$

Por otro lado, si combinamos las ecuaciones 1, 5 y 6 para eliminar las presiones p_{im1}, p_{im2} , se obtiene:

$$N_{i} = \frac{p_{i1} - p_{i2}}{\left[\frac{1}{k_{ig1}} + \frac{\delta}{P_{i}} + \frac{1}{k_{ig2}}\right]}$$
(8)

La ecuación 8 describe el flux molar como una función directamente proporcional a la gradiente de presión parcial de la especie química e inversamente proporcional a la resistencia a la transferencia de masa dado por los fluidos y la membrana. En muchos casos prácticos la resistencia en el seno del gas es despreciable respecto a la resistencia ofrecida por la membrana. En general la ecuación 8 se expresa como:

$$N_{i} = \frac{y_{i1}P_{G1} - y_{i2}P_{G2}}{\mathbb{R}_{i}}$$
(9)

Donde:

$$\mathbb{R}_{i} = \frac{1}{k_{ig1}} + \frac{\delta}{P_{i}} + \frac{1}{k_{ig2}}$$
(10)

Y las presiones parciales se han remplazadas por su equivalente dado por la ley de Dalton: p = yP. La tabla 1 proporciona valores de permeabilidades medidos para gases puros en diferentes materiales. Las permeabilidad de una especie química en una mezcla es diferente al valor de la especie pura, y los cálculos de diseño se realizan con permeabilidades de la especie pura porque no se dispone de información experimental referida a mezclas. La selectividad de una membrana es la relación de permeabilidades de la especie i respecto a la especie j:

$$\alpha_{ij} = \frac{\mathbf{P}_i}{\mathbf{P}_j} \tag{11}$$

Tabla N°1. Permeabilidades [en Barreras] medidos
con gases puros, a la temperatura indicada, en
diferentes materiales de polímeros usados como
membranas

Gas	Caucho silicona	Caucho natural	Acetato de celulosa	Polisulfona	Poliamida
	25°C	30°C	25 °C	35°C	60°C
H ₂	550	41	24	14	50
He	300	31	33	13	40
O ₂	500	23	1.6	1.4	3
N ₂	250	9.4	0.33	0.25	0.6
CO ₂	2700	153	10	5.6	13
CH ₄	800	30	0.36	0.25	0.4
C_2H_6	2100		0.2		0.08
C ₃ H ₈	3400	168	0.13		0.015
C₄H ₁₀	7500		0.1		

 $Barrera = 10^{-10} (cm^3 STP \cdot cm) / (cm^2 \cdot s \cdot cmHg)$

2.3 Módulo de mezcla completa: separación en una sola etapa

La separación en una sola etapa mediante membranas se conduce en un módulo de mezcla completa con las siguientes consideraciones:

- a) Flujo de corrientes en estado estacionario. La corriente de alimentación que no es permeada se denomina rechazo,
- b) La presión en la cámara de alimentación es mayor que la presión en la cámara de permeado,
- c) La composición de la corriente que sale del separador es igual a la composición de la cámara de donde proviene.
- d) No existe caída de presión a lo largo de la superficie de la membrana, en ambas cámaras, de alimentación o permeado.
- e) La operación es isotérmica.

La figura N.º 7 muestra el separador de mezcla completa con una membrana cuya área es A_m.



Figura N.º 7. Separador en una sola etapa y de mezcla completa. La presión en la cámara de alimentación es PL y la presión en la cámara de permeado es PV. El área de membrana es Am.

Se define corte a la relación de flujo de permeado a alimentación:

$$\theta = \frac{V}{F} \tag{12}$$

La relación de presiones, de la cámara de permeado al de alimentación, es:

$$\beta = \frac{P_V}{P_L} \tag{13}$$

En el caso de gases, la resistencia a la transferencia de masa en fase fluida es despreciable y la ecuación 10 se simplifica:

$$\mathbb{R}_{i} = \frac{\delta}{\mathbf{P}_{i}} \tag{14}$$

Ahora procedemos a combinar el balance de materia con la ecuación de transporte según el modelo de solución-difusión.

Ecuaciones del balance de materia:

$$F = L + V \tag{15}$$

$$z_i F = x_i L + y_i V \tag{16}$$

El flux molar de una especie química Ni se relaciona con el flujo de permeado mediante al ecuación 17:

$$N_i A_m = y_i V \tag{17}$$

Si despejamos N_i de la ecuación anterior y lo remplazamos en la ecuación 9, se obtiene después de arreglar:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{18}$$

Donde:

$$K_i = \frac{1}{\beta + \frac{V\mathbb{R}_i}{A_m P_L}} \tag{19}$$

K_i es una constante de distribución entre las composiciones de permeado y rechazo análogo a la constante de equilibrio termodinámico en destilación. Si eliminamos la composición y_i de la ecuación 16 mediante el remplazo de la ecuación 18 obtenemos:

$$Fz_i = (L + K_i V)x_i \tag{20}$$

Por otro lado, al combinar las ecuaciones 12 y 15 se demuestra que:

$$\frac{L}{F} = 1 - \theta \tag{21}$$

Remplazando V y L de las ecuaciones 12 y 21, respectivamente, en 20 se obtiene:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)\theta} \tag{22}$$

Al remplazar la ecuación 22 en 18:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + (K_i - 1)\theta}$$
(23)

Si aplicamos el operador de sumatoria a ambos lados de las ecuaciones 22 y 23 obtenemos:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i = 1 = \sum_{i=1}^{n} \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)\theta}$$
$$\sum_{i=1}^{n} y_i = 1 = \sum_{i=1}^{n} \frac{z_i K_i}{1 + (K_i - 1)\theta}$$

Restando las dos últimas ecuaciones:

$$G(\theta) = \sum_{i=1}^{n} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)\theta} = 0$$
 (24)

La ecuación 24 es una relación no lineal en V (oq) y se resuelve por métodos iterativos si se conoce el área de membrana, las presiones en cada cámara y las permeabilidades de las especies gaseosas. La ecuación 24 es análogo a la ecuación para el separador flash de destilación donde la constante K está determinado por la termodinámica del equilibrio entre fases^[3].

2.4 Punto de burbuja

En las separaciones "flash" de equilibrio líquido-vapor, el punto de burbuja es una condición extrema de operación en el cual se forma la primera burbuja de vapor a partir de un líquido saturado. En el caso de las separaciones con membranas, la condición de burbuja representa la formación infinitesimal de permeado manteniendo la composición del rechazo igual a la alimentación:

$$\theta \to 0, \quad x_i \cong z_i$$
 (25)

Al aplicar esta condición a la ecuación 24 esta se reduce a:

$$\sum_{i=1}^{n} z_i K_i = 1$$
 (26)

2.5 Punto de Rocío

El punto de rocío en las separaciones de equilibrio líquido-vapor es la condición en

el cual se forma una cantidad infinitesimal de líquido a partir de un vapor saturado. En las separaciones con membranas, el punto de rocío es la condición por el cual toda la alimentación es permeada:

$$\theta \to 1, \quad y_i \cong z_i$$

Ahora, la ecuación 24 se reduce a:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Z_i}{K_i} = 1$$
 (27)

Las ecuaciones 26 y 27 tienen su contraparte análoga en el caso del equilibrio líquido-vapor^[3]

III METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Las operaciones de separación de equilibrio líquido-vapor se conducen normalmente a presión constante, por lo tanto, la temperatura es una variable de diseño importante que cambia a medida que progresa el proceso de separación, tal como se describe en la figura N.º 4. Por otro lado, los cálculos se inician determinando las condiciones de presión o temperatura a la cual se espera la existencia de dos fases líquido-vapor(L+V) en equilibrio. Posteriormente se determina la cantidad de vapor que sale del separador a cierta presión y temperatura a la cual se a verificado previamente la existencia de dos fases L+V^[3]. La constante de equilibrio líquido-vapor K, depende de la presión, temperatura y composición.

En el caso de permeado de gases, la constante K de las ecuaciones 24, 26 y 27 depende de la resistencia a la transferencia de masa y el cociente área de membrana a flujo de permeado, como se deduce de la ecuación 19. La variable fundamental es la relación:

$$\lambda = \frac{A_m}{V} \tag{28}$$

3.1 Cálculo del punto de burbuja

Rescribimos la ecuación 26 como:

$$G_1 = 1 - \sum_{i=1}^n z_i K_i = 0$$

Remplazando las ecuaciones 19 y 28 obtenemos:

$$G_1(\lambda) = 1 - \sum_{i=1}^n \lambda z_i \left(\lambda\beta + \frac{\mathbb{R}_i}{P_L}\right)^{-1} = 0 \quad (29)$$

Para calcular l adoptamos el método iterativo de Newton^[7] el cual requiere de la primera derivada de la función G1:

$$G'_{1}(\lambda) = -\sum_{i=1}^{n} \frac{z_{i} \mathbb{R}_{i}}{P_{L}} \left(\frac{K_{i}}{\lambda}\right)^{2}$$
(30)

El procedimiento consiste de los siguientes pasos:

- 1 Suponer un valor para l
- 2 Verificar si se cumple la ecuación 29, es decir G1=0, para el l supuesto. Si no se cumple proseguir al paso 3,
- 3 Calcular la derivada G'1 de la ecuación 30 ;
- 4 El nuevo valor de l se calcula como sigue:

$$\lambda_{nuevo} = \lambda_{antiguo} - \frac{G_1(\lambda_{antiguo})}{G_1'(\lambda_{antiguo})}$$
(31)

Los cálculos de punto de rocío dan los mismos resultados que del punto de burbuja por lo que consideramos innecesario repetirlos.

3.2 Cálculos en el separador de mezcla completa

En este caso se requiere calcular el corte, q, de la ecuación 24 para un valor de l fijada de antemano. Se adopta el método de Newton^[7]

para resolver la ecuación 24. Para esto se requiere la primera derivada de la función G:

$$G'(\theta) = -\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{z_i} \left[\frac{z_i(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)\theta} \right]^2$$
(32)

El procedimiento es el siguiente:

- 1 Suponer un valor para q
- 2 Verificar si se cumple la ecuación 2, es decir que G=0, para el q supuesto. Si no se cumple proseguir al paso 3,
- 3 Calcular la derivada G' de la ecuación 32 ;
- 4 El nuevo valor de q se calcula como sigue:

$$\theta_{nuevo} = \theta_{antiguo} - \frac{G(\theta_{antiguo})}{G'(\theta_{antiguo})} \quad (33)$$

IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para las separaciones de equilibrio líquidovapor a presión constante la temperatura es la variable que determina el grado de separación. En cambio para las separaciones de gases, mediante membranas, la variable importante es el cociente área de membrana a flujo de permeado.

Cuando se utiliza unidades de Barreras para las permeabilidades, las unidades de l son:

$$\lambda = \left[\frac{cm^2}{cm^3 STP/s}\right] \tag{34}$$

Donde STP significa condiciones estándar de presión y temperatura.

4.1 Punto de burbuja de la mezcla Oxígeno(A)-Nitrógeno(B)

Se dispone de la siguiente información: Permeabilidad de O2 = 600.0 Barreras Permeabilidad de N2= 272.7 Barreras Espesor de membrana= 0.0001 cm Presiones en las cámaras:

De alimentación = 75.01 cm Hg De permeado = 15 cm Hg Selectividad de la membrana= 2.2

Los resultados de los cálculos delineados en la sección 3.1 se presentan de forma gráfica en la figura N.º 8. Las curvas de rechazo y permeado representan el análogo a las curvas de burbuja y de rocío, respectivamente, para el equilibrio líquido-vapor.



Figura N.º 8. Curvas de rechazo (burbuja) y de permeado (rocío) para la mezcla O2(A)-N2(B) con una membrana cuya selectividad es 2.2.

La figura N.º 8 muestra que una mezcla de composición inicial al 50% molar en oxígeno puede ser separada en un módulo de membrana cuyo valor de l esté en el rango de 39.3 a 44.4 cm²/(cm³ STP/s). En cambio, si la composición inicial de la mezcla es 21% molar de oxígeno el rango de l se reduce: 50.2 a 54.1 cm²/(cm³ STP/s).

Nótese que debido a la baja selectividad de la membrana las curvas de rechazo y permeado se encuentran bastante próximo, lo que es indicativo de que la separación es difícil. Esta situación es análogo al equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias con pequeña volatilidad relativa.

La figura N .º 9 es la gráfica composición y-x del oxígeno. Cada punto de la curva representa un valor diferente para l cuyo análogo en destilación es la temperatura.



Figura N.º 9. La gráfica composición y-x para oxígeno. La proximidad de la curva con la línea de 45°(y=x) es indicativo de la baja selectividad de la membrana y de una difícil separación.

4.2 Punto de burbuja de la mezcla Bióxido de carbón CO₂(A)-Metano CH₄(B)

Se dispone de la siguiente información: Permeabilidad de $CO_2 = 15.0$ Barreras Permeabilidad de $CH_4 = 0.48$ Barreras Espesor de membrana= 0.0001 cm Presiones en las cámaras:

De alimentación = 1520 cm Hg De permeado = 76 cm Hg Selectividad de la membrana= 31.25

Los resultados de los cálculos se muestran en la figura N.º 10. Para una mezcla de composición inicial 15% molar de CO_2 se puede lograr una separación en el rango de l entre 320 a 1230 cm²/(cm³ STP/s).



Figura N.º 10. Curvas de rechazo (burbuja) y de permeado (rocío) para la mezcla CO₂(A)-CH₄(B) con una membrana cuya selectividad es 31.25

Debido a una selectividad mayor que para la mezcla Oxígeno-Nitrógeno, las curvas de rechazo y permeado están bastante separadas. El diagrama composición, de la figura N.º 11, muestra una curva bastante alejada de la diagonal lo que indica un grado de separación mucho más efectivo que para el caso de la mezcla Oxígeno-Nitrógeno.



Figura N.º 11. La gráfica composición y-x para bióxido de carbono. La curva está bien alejada de la línea de 45°(y=x), indicativo de la alta selectividad de la membrana y de una fácil separación.

4.3 Separación flash de mezcla completa de Oxígeno(A)-Nitrógeno(B)

Con las mismas condiciones de la sección 4.1 procedemos a calcular el corte de la ecuación 24 mediante el procedimiento delineado en la sección 3.2, para la mezcla de composición $z_A = 0.21$.



Primero se determina el valor de l en el punto de burbuja y de rocío:

Punto de burbuja: $I = 50.208 \text{ cm}^2/(\text{cm}^3 \text{ STP/s})$ Punto de rocío : $I = 54.099 \text{ cm}^2/(\text{cm}^3 \text{ STP/s})$

Luego, se calcula el corte q para diferentes valores de l en el rango dado por el punto de burbuja y de rocío.

Los resultados de los cálculos se muestran en las figuras N.º 12 y 13. La figura N.º 12 muestra que el corte q se incrementa a medida que l aumenta. En la figura 13 se muestra el corte, la composición de permeado y del rechazo en función del área de membrana. El corte y la composición del nitrógeno(B) en el permeado aumentan con el área de membrana. Por otro lado, la composición de oxígeno en el rechazo disminuye con el aumento de área.



Figura N.º 12. El corte en función de l=Am/V para la mezcla Oxígeno(A)-Nitrógeno(B) en un separador flash de mezcla completa.



Figura N.º 13. El corte, la composición del permeado y del rechazo en función del área de membrana para la mezcla Oxígeno(A)-Nitrógeno(B) en un separador flash de mezcla completa.

4.4 Separación flash de mezcla completa de Bióxido de carbono(A)-Metano(B)

Con las mismas condiciones de la sección 4.2 procedemos a calcular el corte de la ecuación 24 mediante el procedimiento delineado en la sección 3.2, para la mezcla de composición $z_{A} = 0.20$.

Primero se determina el valor de l en el punto de burbuja y de rocío:

Punto de burbuja: $I = 240.5 \text{ cm}^2/(\text{cm}^3 \text{ STP/s})$ Punto de rocío : $I = 1162.52 \text{ cm}^2/(\text{cm}^3 \text{ STP/s})$

Los resultados de los cálculos se muestran en las figuras N.º 14 y 15.

La figura N.º 14 muestra el aumento del corte a medida que I también aumenta. Aunque la tendencia es similar al mostrado en la figura 12, mezcla oxígeno-nitrógeno (selectividad =2.2), la curva de la figura N.º14 (selectividad=31.25) presenta un punto de inflexión.



Figura N.º 14. El corte en función de I=Am/V para la mezcla Bióxido de carbono(A)-Metano(B) en un separador flash de mezcla completa.

La figura N.º 15 muestra el enriquecimiento de metano en el permeado a medida que aumenta el área de membrana, sin embargo, la pendiente de la curva cambia más rápido para valores de A_m/F< 400. El enriquecimiento del permeado es más rápido para la mezcla Metano-CO2 que para la mezcla

Oxígeno-Nitrógeno, como se puede deducir de las figuras N.º 15 y N.º 13.



Figura N.º 15. El corte, la composición del permeado y del rechazo en función del área de membrana para la mezcla Bióxido carbono(A)-Metano(B) en un separador flash de mezcla completa.

V. CONCLUSIONESY RECOMENDACIONES

- El módulo de membrana de una sola etapa y de mezcla completa puede simularse de forma análoga al separador flash en las separaciones de equilibrio líquido-vapor.
- 2 La selectividad de la membrana y la naturaleza de los gases a separar tienen un marcado efecto en el área de membrana requerido para la separación.
- 3 Los procedimientos de cálculo se pueden aplicar a mezclas con cualquier número de componentes.
- 4 El flujo de permeado aumenta con el área de membrana, pero la pendiente de este cambio es fuertemente influenciado por la selectividad de la membrana.
- 5 El grado de separación alcanzado en una sola etapa se incrementa si se utiliza arreglos en cascada, por lo que se recomienda extender el análisis a sistemas en cascada o de múltiples etapas.

VI NOMECLATURA

A_m: área de membrana

 $\mathbf{c}_{_{im}}$: concentración molar de la especie i en la membrana

F: flujo molar de la corriente de alimentación

 $k_{_{ig}}\!\!:$ coeficiente de transferencia de masa de la especie i en fase gas

L: flujo molar de la corriente de permeado

N_i: flux molar del soluto i a través de la membrana

 $\mathsf{P}_{_{\!L}},\,\mathsf{P}_{_{\!V}}$: presión total en la cámara de alimentación y de permeado, respectivamente

 $\mathbf{p}_{_{im}}$: presión parcial de i sobre la superficie de la membrana

 $\mathbf{S}_{_{im}}$: Constante de solubilidad de i en la membrana

V: flujo molar de la corriente de rechazo

- x, : fracción molar de i en el rechazo
- y, : fracción molar de i en el permeado
- z, : fracción molar de i en la alimentación
- α_{ij} : selectividad de la membrana para mezcla binaria
- β : relación de presiones P_v/P_L

- δ : espesor de membrana
- θ : el corte o relación de flujos V/F
- λ : relación de presiones A_m/V
- \Box_i : resistencia a la transferencia de masa
- \mathbf{P}_i : permeabilidad de la especie i en la membrana

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Treybal Robert E., Mass.Transfer Operations, Ed McGraw-Hill Inc, 1980 p. 342.
- [2] Prausnitz Jhon M., R. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo. Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases, Edit. Prentice Hall, 2000, p 7.
- [3] Henley Ernest, J.D. Seader. Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química, Edit. Repla S.A., 1990, p 295.
- [4] Baker Richard W. Membrane Technology and Applications, Ed. John Wiley & Sons Ltd. 2004, p. 1
- [5] Baker Richard, Op.cit, p. 15
- [6] Baker Richard, Op.cit, p. 301
- [7] Henley Ernest, E. Rosen. Cálculos de Balances de Materia y Energía, Edit. Reverté. 1973, p. 206