

SINTESIS DE PROCESOS DE SEPARACION DE GASES CON MEMBRANAS

Por: Jorge Javier Mañón Castro

RESUMEN

La separación de gases utilizando membranas ha ganado mucha aceptación en la industria a partir de 1979, año en que se construyeron las primeras plantas. Esta creciente aceptación se debe principalmente a su sencillez operativa, poco requerimiento de espacio y bajos costos de separación. La selección de la membrana y su configuración son factores que afectan la economía de una separación. El objetivo principal de este trabajo es encontrar reglas heurísticas para seleccionar tanto la membrana como la configuración más adecuada para una cierta separación. Para lograr este objetivo se estudiaron 8 arreglos de separación para el caso en que el gas deseado es el más permeable y 5 arreglos para el caso en que el gas deseado es el menos permeable. Dado el gran número de configuraciones y de condiciones de operación probables, se desarrolló un simulador, para analizar las diferentes alternativas y obtener sus costos de operación. Las reglas heurísticas que se desarrollaron simplifican la selección de la membrana y la configuración para una cierta separación, de tal forma que el costo unitario se minimice. Los resultados indican que existe una tendencia clara entre el costo de separación y una funcionalidad logarítmica de la permeabilidad y la selectividad y que se puede estimar el número de etapas de separación cuando el gas a separar es el más permeable.

Dirigida por: Dr. Fernando Tiscareño Lechuga y Dr. Arturo Jiménez Gutiérrez

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme vivir y por ser mi fortaleza ante la vida, algunas veces tan incierta y contradictoria. Gracias...

A mi Mamá, que con tantos sacrificios me saco adelante desde que era yo un niño hasta la maestría. Quien aún se preocupa por mi y lo que hago.

A mi Esposa, por ser mi compañera desde hace ya tanto tiempo, por las alegrías y por las dificultades, porque también de ellas se aprende.

A mi Hija, por ser mi alegría y el regalo que Dios nos ha dado. Semilla de esperanza y regocijo ante la vida.

A mi Hermana, por todo lo que vivimos juntos, por los momentos difíciles que pasamos como estudiantes, por nuestra amistad.

A mi Tía Araceli, por hacer las veces de mi madre algunas veces y otras las de mi "capataz", gracias por tu apoyo.

A mi Abuela, por tenerme siempre en cuenta, por sus desvelos, por sus aflicciones, por querer siempre lo mejor para nosotros.

A mi Abuelo^t, por haber sido mi padre, mi guía y mi abuelo a la vez, por sus consejos y su ejemplo. Que hoy me esta viendo desde el cielo.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Fernando Tiscareño, por su asesoría, por su tiempo, por su amistad y por su perseverancia para que terminara el trabajo.

Al Dr. Arturo Jiménez, por su valiosa asesoría en puntos centrales del trabajo, por su motivación, por su sonrisa.

A los Dres. Gustavo Iglesias y Pedro Quintana, por su tiempo y observaciones que permitieron enriquecer el presente trabajo.

Al Departamento de Ingeniería Química del tecnológico de Celaya, por su gran calidad como institución y por la calidad humana de su gente.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo económico

A mis compañeros de generación: Javier, Héctor, Alán, Gualito, Raúl y Ramón, por tanto que vivimos y convivimos juntos.

A mis amigos y compañeros de postgrado Medardo, Marissa, Juan B., Felipe, Juanita, Mary, Ansberto y Lucy por su amistad y por tantos momentos agradables. Alejandro, Botello, Omar G., Hugo, Hector, Gerardo, Mata, Angel, Juan Jose, Omar J., Jorge L. Y otros que ahora escapan a mi memoria, con quienes conviví menos pero que son recordados por aquellos pequeños detalles que nos hacen diferentes y únicos a cada ser humano sobre la tierra.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	I
DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
TABLA DE CONTENIDO	IV
LISTA DE TABLAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE SIMBOLOS	XIII

CAPITULO 1.	INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	SEPARACIÓN DE GASES USANDO MEMBRANAS	6
2.2	SÍNTESIS DE SEPARADORES CON MEMBRANAS	15
2.3	MERCADO Y COSTOS DEL PROCESO	18
CAPITULO 3.	DESCRIPCIÓN DEL MODELO Y SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO	20
3.1	INTRODUCCIÓN	20
3.2	MODELACIÓN DE LA PERMEACIÓN DE GASES	21
3.2.1	MODELO DE MEZCLADO PERFECTO	22
3.3	REQUERIMIENTOS DE ENERGÍA	25
3.4	ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO	27
3.5	VARIABLES DE DISEÑO	30
3.5.1	ESPESOR DE LA MEMBRANA	30
3.5.1	COSTO UNITARIO DE MEMBRANA	32
3.5.3	VIDA ÚTIL DE MEMBRANA	33
3.5.4	TEMPERATURA DE OPERACIÓN	34
3.5.5	FLUJO ALIMENTADO A LA MEMBRANA	36

3.5.6 EFECTO DE LA FUGACIDAD	37
3.5.7 RESUMEN	40
CAPITULO 4. ARREGLOS DEL PROCESO CUANDO EL PRODUCTO ES EL GAS MÁS PERMEABLE	41
4.1 INTRODUCCIÓN	41
4.2 GENERALIDADES	42
4.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PERMEACIÓN DE GASES	44
4.4 CONFIGURACIONES DE UNA MEMBRANA	45
4.4.1 CONFIGURACIÓN DE UNA MEMBRANA SIN RECICLO (1MSR)	45
4.4.2 CONFIGURACIÓN DE UNA MEMBRANA CON RECICLO DEL PERMEADO (1MCRP)	50
4.4.3 CONFIGURACIÓN DE UNA MEMBRANA CON DESVÍO A PERMEADO (1MCDP)	53
4.4.4 CONFIGURACIÓN DE UNA MEMBRANA CON VACÍO EN EL PERMEADO (1MCVP)	57
4.5 CONFIGURACIONES DE DOS MEMBRANAS	59
4.4.5 CONFIGURACIÓN DE DOS MEMBRANAS SIN RECICLO (2MPSR)	59
4.4.6 CONFIGURACIÓN DE DOS MEMBRANAS CON RECICLO (2MPCR)	62
4.6 CONFIGURACIONES DE TRES MEMBRANAS	65
4.4.7 CONFIGURACIÓN DE TRES MEMBRANAS SIN RECICLO (2MPSR)	65
4.4.8 CONFIGURACIÓN DE TRES MEMBRANAS CON RECICLO (2MPCR)	68

CAPITULO 5. ARREGLOS DEL PROCESO CUANDO EL PRODUCTO DESEADO ESTÁ EN EL RETENIDO	72
5.1 GENERALIDADES	73
5.2 CONFIGURACIONES DE UNA MEMBRANA	
5.2.1 CONFIGURACIÓN DE UNA MEMBRANA SIN RECICLO	75
5.2.2 CONFIGURACIÓN DE UNA MEMBRANA CON DESVÍO A RETENIDO	78
5.3 CONFIGURACIONES DE DOS MEMBRANAS	
5.3.1 CONFIGURACIÓN DE DOS MEMBRANAS SIN RECICLO (2MRSR)	80
5.3.2 CONFIGURACIÓN DE DOS MEMBRANAS CON RECICLO (2MRCR)	83
5.4 CONFIGURACIONES DE TRES MEMBRANAS	
5.4.1 CONFIGURACIÓN DE TRES MEMBRANAS SIN RECICLO (3MRSR)	85
5.5 COMPARACIÓN DE LAS CONFIGURACIONES A RETENIDO	39
CAPITULO 6. APLICACIÓN DE LA SEPARACIÓN DE GASES UTILIZANDO MEMBRANAS	91
6.1 CASOS DE ESTUDIO PARA EL PERMEADO	
6.1.1 SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO DE GASES DE PURGA DE AMONIACO	92
6.1.2 OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO DE GASES DE REFINERIAS	96
6.1.3 SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO DE BIÓXIDO DE CARBONO	98
6.1.4 SEPARACIÓN DE AMONIACO DE UNA MEZCLA GASEOSA	100
6.2 CASOS DE ESTUDIO PARA EL RETENIDO	
6.2.1 OBTENCIÓN DE METANO A PARTIR DE GAS NATURAL	102
6.2.2 OBTENCIÓN DE METANO A PARTIR DE	104

LISTA DE TABLAS

2.1	Permeabilidades y selectividades de varios gases	8
2.2	Aplicaciones industriales de Monsanto Co.	9
2.3	Polímeros que han sido probados en la separación de CO ₂ -CH ₄	10
2.4	Producción de gases en los Estados Unidos de Norteamérica	19
3.1	Valores seleccionados para las variables de diseño	40
4.1	Búsqueda del óptimo para la presión de operación cuando el producto es el permeado	42
4.2	Presión alta para diferentes membranas cuando el producto es el permeado	43
4.3	Permeación de O ₂ a una presión de alimentación de 20 atm.	49
4.4	Permeación de O ₂ a una presión de alimentación de 75 atm.	49
4.5	Comparación de los procesos de permeación a diferentes presiones	49
4.6	Separación de gases utilizando la configuración de 1MSR	55
4.7	Separación de gases utilizando la configuración de 1MCDP	55
4.8	Comparación entre los procesos de 1MSR y 1MCDP	55
4.9	Proceso de permeación de gases utilizando la configuración 2MPSR	63
4.10	Proceso de permeación de gases utilizando la configuración 2MPCR	63
4.11	Comparación entre los procesos 2MPSR y 2MPCR	63
4.12	Obtención de O ₂ utilizando la configuración 2MPCR	67
4.13	Obtención de O ₂ utilizando la configuración 3MPSR	67
4.14	Comparación entre los procesos 2MPCR y 3MPSR	67
5.1	Presiones altas óptimas cuando el producto es el retenido	74
5.2	Obtención de N ₂ del aire a una presión de alimentación de 40 atm.	76
5.3	Obtención de N ₂ del aire a una presión de alimentación de 110 atm.	76
5.4	Comparación entre los procesos a 40 atm. y 110 atm.	76

6.1	Efecto de la concentración de CO ₂ en la separación H ₂ -CO ₂	98
6.2	Configuraciones y presiones adecuadas para la separación de CH ₄ de gas natural	103
6.3	Recuperación y costo de la separación de CH ₄ del gas natural	103
6.4	Configuraciones y presiones adecuadas para la separación de CH ₄ de biogas	104
6.5	Recuperación y costo de la separación de CH ₄ de biogas	104
6.6	Análisis económico de la recuperación de N ₂ al 98% mol a partir del aire	105
6.7	Funcionalidades estudiadas para la correlación de costos con la permeabilidad y la selectividad	109
6.8	Estimados de la composición sobre la base de la ecuación 6.2	111
6.9	Composiciones de corte estimadas por medio de la ecuación 6.3	113

LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema simplificado del proceso de permeación de gases	8
2.1	Estructura de una membrana compuesta	11
2.2	Efecto del patrón de flujo en el cálculo del área de separación	12
2.3	Esquema de la interacción entre las principales variables del proceso de separación de gases con membranas	16
3.1	Patrones de flujo existentes en la simulación de la separación de gases	21
3.2	Diagrama básico del proceso de permeación de gases con membranas	23
3.3	Efecto del espesor de membrana sobre el área de separación	31
3.4	Efecto del espesor de membrana sobre el costo de separación	31
3.5	Efecto del costo unitario del área sobre el costo de separación	32
3.6	Efecto de la vida útil de la membrana sobre el costo de separación	33
3.7	Efecto de la variación de temperatura sobre la composición del producto	35
3.8	Efecto de la temperatura sobre el costo y el grado de separación	35
3.9	Dependencia del costo de separación con el flujo de gas a separar	36
3.10	Efecto de la inclusión de la fugacidad en el cálculo del área de separación	37
3.11	Efecto de la inclusión de la fugacidad sobre la composición del retenido	38
3.12	Efecto global de la fugacidad sobre el costo de separación	39
4.1	Esquema de la configuración de una membrana sin reciclo (1MSR)	45
4.2	Comparación entre valores experimentales y los calculados por medio del modelo de mezclado perfecto	46
4.3	Área de separación a diferentes presiones de trabajo, manteniendo constante la composición del gas más permeable	47
4.4	Dependencia de la composición del permeado con la presión	48
4.5	Costo de separación de O ₂ del aire utilizando diferentes membranas	50
4.6	Configuración de una membrana con reciclo del permeado (1MCRP)	51
4.7	Efecto de la recirculación sobre la composición del gas permeado	52
4.8	Efecto de la recirculación sobre el costo de separación	53
4.9	Configuración de una membrana con desvío del permeado (1MCDP)	54

4.10	Efecto de la fracción permeada sobre el rendimiento de la separación	56
4.11	Costo unitario en función de la fracción desviada al producto	56
4.12	Configuración de una membrana a vacío en el permeado (1MCVP)	57
4.13	Comparación de costos entre las configuraciones 1MSR y 1MCVP para la separación de CO ₂ de biogas	58
4.14	Configuración de dos membranas a permeado sin recirculación (2MPSR)	59
4.15	Composición de O ₂ como función de la fracción permeada en el segundo separador	60
4.16	Costo como función de θ_1 a diferentes valores de θ_2	61
4.17	Configuración de dos membranas a permeado con reciclo (2MPCR)	62
4.18	Comparación de costos entre los procesos de 2MPSR y 2MPCR	64
4.19	Configuración de tres membranas a permeado sin reciclos (3MPSR)	65
4.20	Configuración de tres membranas a permeado con reciclos (3MPCR)	68
4.21	Comparación de costos entre los procesos de 3MPSR y 3MPCR	69
4.22	Costos para la separación de O ₂ del aire utilizando diferentes membranas	70
5.1	Configuración de una membrana sin reciclo cuando el producto es el retenido	75
5.2	Costo de separación de N ₂ del aire utilizando la configuración de 1MSR	77
5.3	Configuración de una membrana con desvío a retenido (1MCDR)	78
5.4	Comparación de costos entre los procesos de 1MSR y 1MCDR	79
5.5	Configuración de dos membranas a retenido sin reciclo (2MRSR)	80
5.6	Recuperaciones logradas con la configuración de 2MRSR	81
5.7	Costos de separación en función de la relación de áreas para la configuración de 2MRSR	82
5.8	Costos de separación de CH ₄ de biogas utilizando la configuración 2MRSR	83
5.9	Configuración de dos membranas a retenido con reciclo (2MRCCR)	84
5.10	Comparación de costos entre los procesos de 2MRSR y 2MRCCR	85
5.11	Configuración de tres membranas a retenido sin reciclos (3MRSR)	86
5.12	Recuperaciones logradas con la configuración de 3MRSR	87
5.13	Costos de la separación de CH ₄ de biogas utilizando la configuración de 3MRSR	88
5.14	Recuperaciones logradas utilizando diferentes configuraciones	89

5.15	Costos de separación de CH ₄ de biogas utilizando diferentes Configuraciones	90
6.1	Determinación de la presión de operación en la cámara de permeado	93
6.2	Costo de separación de H ₂ de amoniaco usando membranas de goma natural	94
6.3	Pureza y rendimiento en la separación de H ₂ de amoniaco utilizando diferentes configuraciones	95
6.4	Costo de separación de H ₂ de gas de refineras utilizando las Configuraciones 1MSR y 2MRCR	96
6.5	Comparación entre los procesos de 1MSR y 2MPCR utilizando una membrana altamente selectiva	97
6.6	Comparación de rendimiento e inversión entre varias configuraciones	99
6.7	Efecto de la presión de alimentación en la separación de amoniaco	100
6.8	Costo de la separación de amoniaco como función de la presión	101
6.9	Efecto de la permeabilidad y la selectividad en el costo de separación De O ₂ del aire	107
6.10	Efecto de la permeabilidad y la selectividad en el costo de separación De N ₂ del aire	103

LISTA DE SIMBOLOS

Rc	Porcentaje de rendimiento.
P	Flujo de permeado.
Y_i	Fracción molar del componente i en la cámara del permeado.
F	Flujo de alimentación.
Z_i	Fracción molar del componente i en la alimentación.
Ph	Presión alta en la cámara del retenido.
Pl	Presión baja en la cámara del permeado.
X_i	Fracción molar del componente i en la cámara del retenido.
J	Flux en estado estable.
D	Coefficiente de difusión.
c	Concentración local del gas.
l	Espesor de la membrana.
Pr	Permeabilidad.
E	Energía de difusividad.
H	Entalpía de solubilidad.
Rg	Constante universal de los gases.
T	Temperatura.
Qv	Flujo total de gas en la membrana.
A	Área de membrana.
w	Longitud de membrana.
do	Diámetro externo.
d _{lm}	Diámetro medio logarítmico.
di	Diámetro interno.
Rp	relación de presiones.
HP	Potencia total.
W	Flujo másico (lb/min).
h	Cabeza unitaria.
η	Eficiencia.
Z	Coefficiente de compresibilidad.

Tc	Temperatura crítica.
Pc	Presión crítica.
Pr	Presión reducida.
Tr	Temperatura reducida.
a,b,h	Parámetros característicos de la ecuación de estado de Redlich Kwong.
A,B	Parámetros de interacción.
C	Costo en USD.
Ac	Área de intercambiador de calor.
CU	Costo unitario de área de membrana.
Pe	Periodo de vida útil de la membrana en años.
Kw	Energía en kilowatts.
Cpl	costo unitario del agua de enfriamiento.
Fmol	Flujo de alimentación a la membrana.
Vo	Vapor de agua.
vo	Vapor condensado.
N	Número de etapas de separación.
Yc	Fracción mol de corte entre configuraciones.

Letras griegas

α	Selectividad.
δ_M	Espesor total de una membrana compuesta.
θ	Recuperación de producto (P/F).
β	Área adimensional.
ϕ	Fracción reciclada.
γ	Criterio de preselección de membranas.

Subíndices

i	Componente i de la mezcla.
o	Referencia.

s Succión
d Descarga
p Promedio
poli Politrópico

CAPITULO 1

INTRODUCCION

La práctica de la ingeniería va formando lineamientos generales sobre la selección y operación de cada tipo de proceso de separación. Estas reglas generadas por la experiencia son conocidas como heurísticas. La palabra heurística significa “el arte de inventar”. Es indudable que una técnica importante en las primeras etapas de diseño de un proceso es el empleo de reglas heurísticas

El gran avance que ha tenido la separación de gases con membranas en los últimos 15 años ha demostrado que este proceso es competitivo con procesos alternos como la absorción, *pressure swing absorption* (PSA), sistemas criogénicos y destilación entre otros (Spillman 1988). Así como para otras operaciones unitarias existen ya heurísticas bien establecidas para el desarrollo de un proceso de separación, surge la necesidad de generar heurísticas para la separación de gases con membranas. Las heurísticas generadas servirán como herramienta para generar diseños preliminares que determinen la factibilidad técnico-económica de un proceso.

Algunas de las heurísticas (Tiscarreño, 1995) hasta ahora aceptadas para la separación de gases con membranas son:

- No es práctico utilizar membranas para lograr altas concentraciones
- Es mejor aplicarlo cuando las corrientes de los gases a separar ya se encuentran a altas presiones, pues disminuyen los requerimientos energéticos
- La alimentación posee una concentración apreciable del gas más permeable (10 - 85 %)

La separación de gases con membranas en estos últimos años ha recibido considerable atención desde la introducción al mercado de membranas poliméricas. Para las membranas poliméricas, la separación no proviene de un tamizado molecular, sino de un proceso de solución del gas sobre la membrana y la difusión del gas a través de éste. La propiedad a explotar en este tipo de separación es la diferencia de permeabilidades de los diferentes gases de una mezcla a una membrana específica. La permeabilidad es el producto de la absorción por la difusión de un gas en la membrana. Las unidades conocidas de permeabilidad son los Barrers ($1\text{E}-10$ (cm^3 (STP) $\text{cm} / \text{cm}^2 * \text{seg} * \text{cm Hg}$)) y GPU ($1\text{E}-6$ (cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 * \text{seg} * \text{cm Hg}$)). La razón entre la resistencia al paso del gas más permeable a través de la membrana con respecto a los otros gases se denomina selectividad. La selectividad se calcula normalmente como la razón entre las permeabilidades de los gases a la membrana. El transporte de materia a través de la membrana puede describirse como una función de la diferencia de presiones parciales de ambos lados de la membrana. En este proceso el gas más permeable se concentra de un lado de la membrana y los otros gases se concentran del otro lado. A mayor selectividad la separación es mejor.

La Figura 1.1 ilustra el proceso de permeación de gases. La corriente de alimentación es conocida como F y la composición de la misma como Z_i . La corriente que contiene al gas que fluye más rápidamente a través de la membrana es conocida como permeado (P) y la composición de esta corriente es Y_i . La corriente que contiene al o a los gases a los que la membrana es menos selectiva es conocida como retenido (R) y la composición de esta corriente como X_i . La presión en la cámara de permeado es conocida como de presión baja (P_l), mientras que la presión en la cámara de retenido es la presión de alimentación (P_h). Por último, se conoce como recuperación (θ) a la razón P/F y como rendimiento (RC) al porcentaje del gas deseado que se recupera. Si se desea al gas más permeable, RC estaría definido por

$$RC = \frac{P * Y_i}{F * Z_i} * 100 \quad (1.1)$$

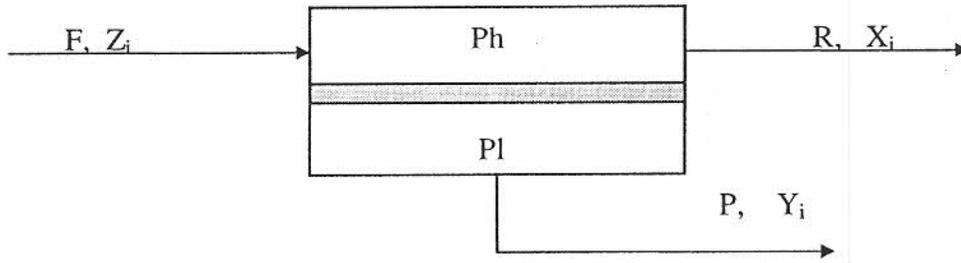


Figura 1.1 Esquema simplificado del proceso de permeación de gases con membranas.

En principio, para la separación de gases con membranas, no debería representar un problema serio al generalizarse y generar heurísticas; sin embargo, existen muchos factores que la hacen un proceso de separación menos sencillo de lo que puede aparentar. En principio, la permeabilidad de cada gas a una membrana puede considerarse como una constante sólo en cierto rango de diferencia de presiones, y a una temperatura específica (Rautenbach, 1988). Por inspección de las unidades de la permeabilidad, los Barrers, al ser multiplicados por el espesor, el área de membrana y la diferencia de presiones, se obtiene el flujo de gas en condiciones normales de operación en cm^3/seg con lo cual se puede calcular el flujo molar. Sin embargo, el espesor de membrana no es una constante, sino que depende de cada material y de las condiciones de operación [Zoland *et al.*, 1992]. Una vez seleccionada una membrana, el espesor, la permeabilidad y los factores de separación quedan determinados, lo cual deja dos variables para simular el proceso de la separación de gases con membranas, la diferencia de presión y la recuperación (θ); con estas especificaciones es posible obtener las composiciones de las corrientes de permeado y retenido y el área de membrana necesaria. Por lo anterior y sobre la base de lo reportado sobre el tema [Spillman 1988, Spillman 1995, Pietersen 1989], se estudia en este trabajo el uso de varios arreglos para una, dos y tres membranas. El uso de más de una membrana amplía mucho el rango de la recuperación y de la cantidad de compresión necesarias para lograr composiciones más ricas en el componente deseado.

Un objetivo importante del presente trabajo es realizar un análisis técnico y económico de procesos con membranas. Para lograrlo se requiere simular una cantidad suficiente de configuraciones para la separación de una mezcla gaseosa y comparar los resultados del modelo desarrollado con datos reportados en la literatura abierta sobre el tema. Finalmente se busca aplicar las heurísticas desarrolladas a casos de estudio para analizar su validez.

El trabajo de tesis está organizado de la siguiente manera. El Capítulo 1 hace una breve introducción del proceso de separación de gases con membranas. El Capítulo 2 presenta una síntesis de los trabajos hasta ahora realizados sobre el tema y su aporte al presente desarrollo. El Capítulo 3 describe el modelo utilizado para simular la permeación de gases, las principales ecuaciones que describen la compresión de gases y por último realiza un análisis de cómo se seleccionaron los valores a utilizar de algunas variables del proceso. El Capítulo 4 presenta los resultados obtenidos al simular las diferentes configuraciones en que el producto es el gas más permeable. El Capítulo 5 presenta resultados de diferentes configuraciones, para el caso en que el producto es él o los compuestos a los que la membrana es menos selectiva. El Capítulo 6 presenta varios casos de estudio tanto cuando el producto es el gas más permeable como cuando es el gas retenido. Además, presenta algunas tendencias de los resultados, y ecuaciones predictivas desarrolladas. Finalmente, el Capítulo 7 resume las conclusiones y recomienda las extensiones naturales a este trabajo.

CAPITULO 2

REVISION BIBLIOGRAFICA

Las referencias de interés para este trabajo han sido clasificadas de acuerdo a su enfoque principal. El primer bloque de referencias se refiere a la separación de gases con membranas en si, incluyendo para algunos su relación con temas de síntesis de procesos con membranas y de costos integrados al proceso. El segundo bloque de referencias se enfoca a la síntesis de los procesos de separación de gases con membranas, el cual es el interés central del trabajo y el análisis de las diferentes configuraciones posibles. El último bloque de referencias se enfoca a la economía y los costos del proceso; en este bloque son comunes las comparaciones del proceso de permeación con procesos como *pressure swing absorption* (PSA) y criogénicos, así como los mercados reales y potenciales de varios gases.

Los siguientes libros y notas son referencias generales del tema:

Greene (1989) presenta información y procedimientos de cálculo acerca de los requerimientos de energía de compresores eléctricos.

Petters y Timmerhaus (1991) presenta correlaciones y gráficas de costos de equipo de proceso y de productos químicos para 1990.

Tiscareño (1995) presenta una recopilación sobre procesos con membranas y plantea el modelo de mezclado perfecto para separación de gases, así como una posible técnica de solución.

2.1 SEPARACION DE GASES UTILIZANDO MEMBRANAS

Zoland *et al.* (1992) resumieron las bases de la permeación de gases. La permeación de gases a través de membranas poliméricas es un proceso que tiene lugar a causa del gradiente de concentraciones de un lado a otro de la membrana y que puede ser considerado como función de las presiones parciales en ambos lados de la membrana. Este proceso es generalmente descrito de manera adecuada por medio de la primera ley de Fick.

$$J = -D\Delta c \quad (2.1)$$

donde D es el coeficiente de difusión y Δc es la diferencia de concentración local del gas que pasa a través de la membrana.

Es común, al hablar de procesos con membranas, utilizar los términos “Permeabilidad” y “Selectividad” para especificar una membrana. El coeficiente de permeabilidad está definido en términos del flux en estado estable J , de la diferencia de fugacidades y está normalizado a un espesor l .

$$Pr_i = \frac{J_i}{\Delta\phi_i l} \quad (2.2)$$

Para la mayoría de los gases, la fugacidad puede ser reemplazada por la presión, parcial siempre y cuando la presión total sea moderada. La permeabilidad de cada componente puede ser también expresada, como el producto de la difusividad D y la solubilidad S .

$$Pr_i = D_i * S_i \quad (2.3)$$

La solubilidad S_i es de naturaleza termodinámica y es afectada por interacciones entre el polímero y el gas penetrante así como por el exceso de cadenas del polímero. El coeficiente de difusión promedio D_i es de naturaleza cinética. Típicamente, la permeabilidad y la solubilidad se miden independientemente, y el coeficiente de difusión es calculado a partir de éstos.

El factor ideal de separación puede ser calculado por:

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \left(\frac{S_i}{S_j} \right) \quad (2.4)$$

El factor de separación ideal puede interpretarse como la selectividad a la movilidad por la selectividad a la solubilidad. Sustituyendo la Ecuación 2.3 en la 2.4 se tiene

$$\alpha_{ij} = \frac{Pr_i}{Pr_j} \quad (2.5)$$

Esta forma de calcular el factor de separación es muy usual y es la forma en que comúnmente está reportado. Las ecuaciones anteriores describen la permeabilidad de la membrana en función de la solución-difusión a través de la misma. Sin embargo, esta es una forma simple de visualizarla, ya que todas las membranas presentan una temperatura característica de transición, por debajo de la cual las podemos clasificar como membranas “vidriosas”, y por arriba de la cual se consideran “elásticas”. La principal diferencia entre estos dos estados es el movimiento en el ámbito molecular, siendo que a temperaturas mayores a la de transición, las moléculas del polímero alcanzan una movilidad semejante a la de los líquidos, mientras que a temperaturas menores a la de transición, no se alcanza tal movilidad y los polímeros dejan huecos entre sí. Por éste motivo, la solubilidad de un polímero rígido se debe estimar por medio de un modelo dual, que evalúe el transporte tanto en la porción ocupada por polímero, como en la porción hueca.

Para polímeros elásticos, comúnmente el proceso de transporte está dominado por la solubilidad más que por la difusión. Por otro lado, cuando la membrana es rígida, el transporte está dominado por la difusión, la cual está relacionada directamente con el tamaño de la molécula penetrante. Dado que el movimiento es más restringido en moléculas fijas que en moléculas móviles, los polímeros rígidos son más usados como la capa selectiva de la membrana que los polímeros elásticos. Un ejemplo de una membrana de polímero elástico es el de silicona, mientras que un ejemplo de membrana rígida es el policarbonato. En la Tabla 2.1 se presentan las permeabilidades y los factores de separación de un conjunto de gases para algunas membranas.

TABLA 2.1 Permeabilidades y selectividades de varios gases.

POLIMERO	He	H ₂	CO ₂	O ₂	He/CH ₄	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	N ₂ /CH ₄
Goma natural	30.3	49.0	134.0	24.0	1.05	1.63	4.76	2.76	0.33
Silicón	561	-	4553	933	0.41	-	3.37	2.12	0.33
TMSP	6510	16200	33100	10000	0.41	1.01	2.07	1.48	0.42
Polisulfona	13.0	14.0	5.6	1.4	49.0	53.0	22.0	5.60	1.0
Policarbonato	14.0	-	6.5	1.5	50.0	-	23.2	5.12	0.93
Acetato celulosa	16.0	12.0	4.7	0.8	107.0	80.0	32.0	5.50	1.0
Poliimida gda	-	-	5.1	1.8	-	-	63.8	6.90	3.2
Poliimida dat	-	87.2	28.6	7.5	-	124.0	41.0	5.70	1.0

Rautenbach *et al.* (1989) presentaron información importante sobre la permeación de gases desde el punto de vista de la práctica de la ingeniería. Una de las principales aplicaciones de las membranas de separación de gases es la recuperación de hidrógeno de gases de purga. La Tabla 2.2 presenta la producción de las plantas de Monsanto Co. al año de 1985. Considerando que el proceso se implementó hasta el año de 1979 y que existen pocas mezclas gaseosas a las que es aplicable la separación de gases con membranas, es notable que la aceptación del proceso ha sido buena. La alta selectividad que presentan la mayoría de las membranas entre el hidrógeno y los demás gases, han hecho de la separación de hidrógeno una de las principales aplicaciones del proceso de permeación de gases. Los autores presentan datos importantes sobre el comportamiento de la permeabilidad y el factor de separación de diversas membranas a la mezcla de CO₂-CH₄ a diversas temperaturas de operación, lo cual muestra la importancia de conocer el comportamiento de cada membrana a las diferentes mezclas de gases.

TABLA 2.2 Aplicaciones industriales de Monsanto Co.

Mezclas de gases	Aplicación	Plantas	Capacidad (m ³ /h)
H ₂ -N ₂ ,CH ₄ ,Ar	Gas de síntesis de amoníaco	51	2004000
H ₂ -CH ₄ ,N ₂	Gas de síntesis de metanol	1	6100
H ₂ -CO	Gases de Industria Química	5	12540
H ₂ -Gases	Gas enriquecido de refinerías	16	164300
CO ₂ -CH ₄	Gas natural y biogas	7	34500
N ₂ -O ₂	Inertización	1	800

Sin embargo, la aplicación de estos resultados a la simulación del proceso no es factible dado que se necesitan datos para más mezclas gaseosas y más membranas. La Tabla 2.3 presenta un resumen de varios datos sobre varios polímeros comerciales utilizados para el sistema CO₂-CH₄, estos datos incluyen a la compañía que fabrica el material, así como el espesor de la membrana. El espesor de membrana es un dato importante dado que existe poca información acerca de los valores reales de esta variable. El comportamiento generalizado de los polímeros al presentar una baja permeabilidad a gases como el N₂ y el CH₄, así como una alta permeabilidad al H₂ y al H₂O se explica sobre la base del diámetro de colisión de Lenard-Jones, es decir, del tamaño molecular. Dado que la permeabilidad sigue un patrón similar puesto que a mayor tamaño molecular menor permeabilidad; sin embargo, esta relación difiere de una membrana a otra.

TABLA 2.3 Polímeros que han sido probados en la separación de CO₂-CH₄

Material de la membrana	Nombre comercial	Fabricante	Espesor (μm)
Polyester sulfona	300P	ICI	25
Poliimida	Kapton 100H	Du Pont	25
Polyester	Mylar S	Du Pont	13
Acetato de Celulosa	100 CA 434	Du Pont	22
Polipropileno	Clysar P-IA3	Du Pont	22
Nylon		Du Pont	25
Polisulfona	P-1700	Union Carbide	50
Parylen C		Union Carbide	13
Silicón	MEM 213	General Electric	25

Las membranas asimétricas formadas por inversión de fases para osmosis inversa no son adecuadas para la separación de gases debido a la presencia de imperfecciones. Sin embargo, membranas asimétricas con una capa selectiva bastante delgada y libres de imperfecciones son difíciles de fabricar para la mayoría de los polímeros. Debido a las imperfecciones de las membranas asimétricas, generalmente se emplean membranas compuestas. La membrana compuesta más utilizada es la de polisulfona-silicón. Una capa delgada de silicón, la cual es altamente permeable, pero poco selectiva, se aplica sobre una capa no libre de poros de polisulfona, la cual es altamente selectiva pero poco permeable. La capa selectiva de esta membrana es la segunda, es decir, la capa que esta formada por polisulfona porosa cubierta de silicón. El gas debe pasar por ambas capas. El espacio libre entre poro y poro es muy pequeño comparado con el espacio ocupado por polisulfona. Por lo cual la selectividad es un poco menor a la de la polisulfona, mientras que la permeabilidad aumenta a causa de los pequeños huecos cubiertos por silicón. La Figura 2.1 muestra la estructura de esta membrana.

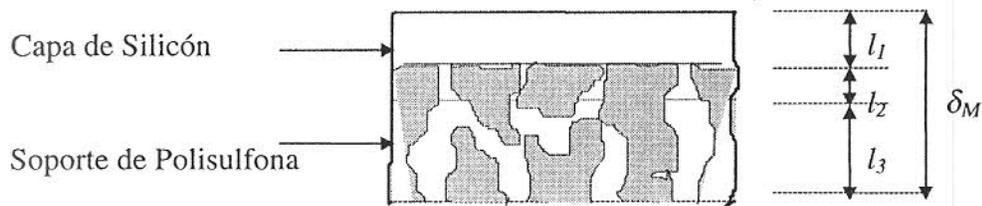


FIGURA 2.1 Estructura de una membrana compuesta.

Las membranas comerciales normalmente se encuentran disponibles en módulos, las principales cualidades que deben tener los módulos comerciales de membranas en espiral son una alta densidad de empacamiento (m^2/m^3), tener bajas caídas de presión axiales; y soportar presiones totales relativamente grandes. Monsanto fabrica módulos de membrana que pueden soportar una diferencia de presión hasta de 115 atm, y una presión de alimentación tan alta como 148 atm.

La Figura 2.2 compara los diferentes patrones de flujo utilizados para modelar el proceso de permeación de gases, entre ellos el modelo de mezclado perfecto que es el que se ocupará para el presente trabajo. La mezcla que se separa contiene cinco componentes. Las composiciones y factores de separación de la misma se presentan en la figura, la relación de presiones es de diez a uno. En la figura se presenta el área adimensional necesaria para diferentes recuperaciones. Se puede observar que el modelo de mezclado perfecto predice un área mayor a la necesaria y que el incremento es mayor a mayores recuperaciones.

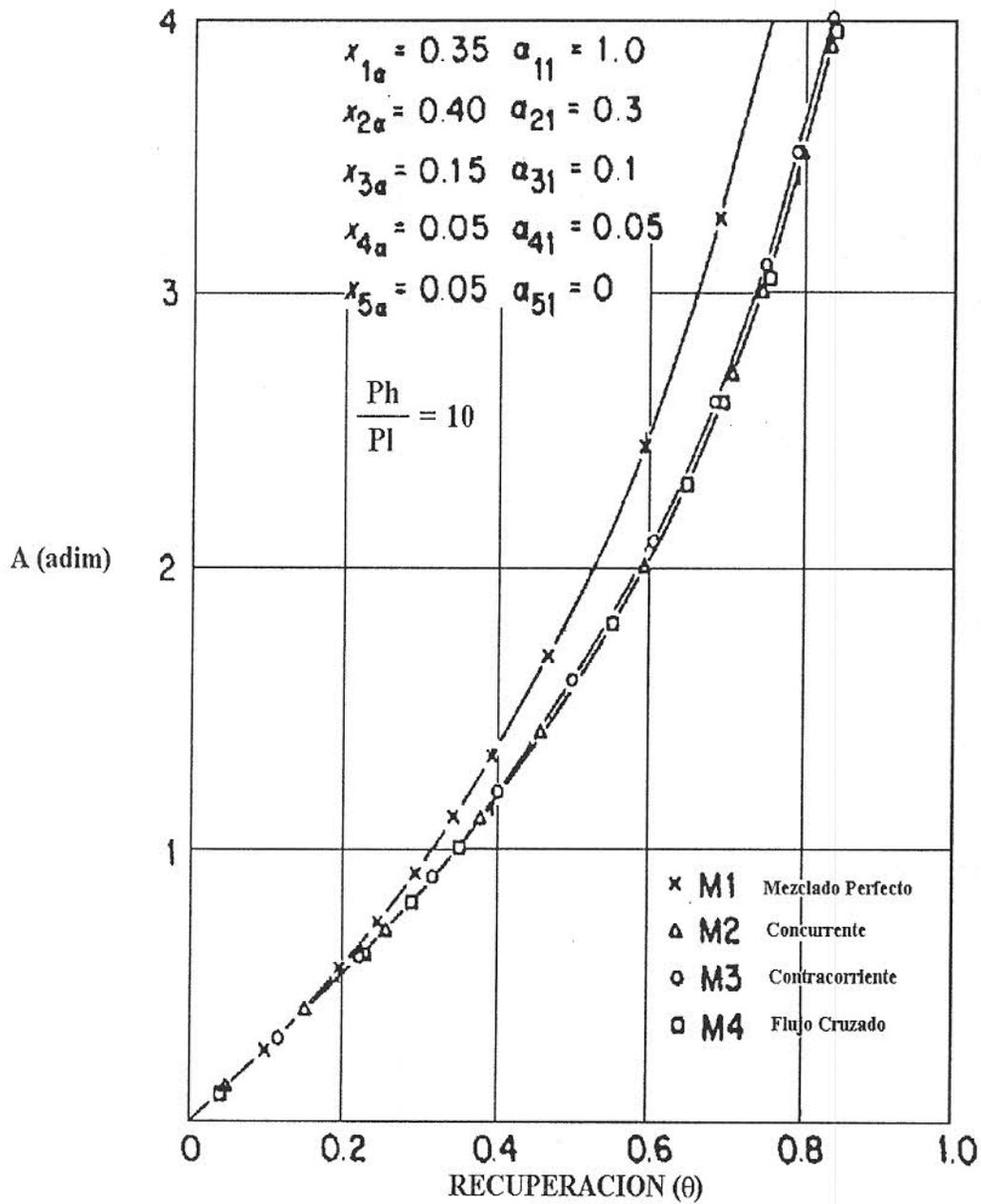


FIGURA 2.2 Efecto del patrón de flujo elegido para la simulación sobre el área adimensional de membrana para una mezcla multicomponente. Los diferentes puntos corresponden a cada uno de los patrones de flujo. (Rautenbach *et al.*)

Takeshi (1993) hizo un desarrollo para expresar las dependencias de la solubilidad y la difusividad con la temperatura como funciones exponenciales del tipo de Arrhenius.

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_D}{RgT}\right] \quad (2.6)$$

$$S = S_0 \exp\left[-\frac{\Delta H_s}{RgT}\right] \quad (2.7)$$

$$Pr = D_0 S_0 \exp\left[-\frac{E_D + \Delta H_s}{RgT}\right] \quad (2.8)$$

Por las ecuaciones anteriormente presentadas es de esperarse que tanto la difusividad como la solubilidad aumenten al aumentar la temperatura. Esta expectativa se cumple para la mayoría de las membranas reportadas. Además, siendo la permeabilidad una función directa de estas dos variables también la permeabilidad aumenta a mayores temperaturas. Sin embargo, la selectividad comúnmente disminuye a temperaturas mayores.

Una de las aplicaciones recientes, y que denota una gran aplicabilidad a futuro, es la separación de gases ácidos, tales como el CO₂, causantes del efecto invernadero. Esto sería aplicable a plantas emisoras de gases, tales como plantas de energía, plantas metalmecánicas y plantas químicas; Se reportan factores de separación de 25 a 30 para membranas de acetato de celulosa para la separación de CO₂ del aire.

Li *et al.* (1990) describió cinco patrones de flujo comunes en la permeación de gases, entre ellos el de mezclado perfecto, Li demuestra como los requerimientos de área son idénticos para los cinco patrones de flujo; sin embargo las concentraciones, sobre todo la del retenido, son diferentes, dependiendo del patrón de flujo, siendo la de mezclado perfecto la menos adecuada: Para Li el patrón de flujo más adecuado es el de contracorriente. Presenta también los resultados de la separación de gases en una cascada de seis membranas para disminuir la concentración de CO₂ en aire de un 4% a un 0.5%; para realizar los cálculos fue usado el modelo de mezclado perfecto, según el autor el el gir

Ettouney *et al.* (1993) modelaron el efecto de la fugacidad en la permeación de una mezcla ternaria que contenía CO₂ (para mayor información ver la Tabla C.3 del Apéndice C). La investigación se basó en el modelo de mezclado perfecto y en el modelo de flujo cruzado; para ambos patrones de flujo se concluye que el efecto de la fugacidad en mezclas de gases a altas presiones es considerable, encontrando que el porcentaje de error al considerar gas ideal oscila, para la composición del permeado entre un 2 y un 9% y entre un 15 y un 34% para la composición del retenido.

Existen varios trabajos cuyo objetivo principal es estudiar el comportamiento de las membranas poliméricas para la separación de gases bajo diferentes condiciones, tendiendo siempre a optimizar las características de la misma. Stern *et al.* (1972) presentaron ecuaciones que relacionan la permeabilidad con la diferencia de presiones y la temperatura de permeación. En los resultados que presentan se aprecia como, en cierto rango, es benéfico aumentar la temperatura del gas a permear.

Koops *et al.* (1994) demostraron que el factor de separación de una membrana para la separación de gases no se ve influido por el espesor en el rango de 0.4 a 4 μm y que los espesores comunes para la separación de CO₂/CH₄ se encuentran entre 2 y 3 μm . La diferencia en espesores es resultado de los diferentes polímeros y aditivos usados. La independencia de la selectividad con el espesor de membrana es contraria a lo que sucede con pervaporación, donde la selectividad decrece a medida que es menor el espesor.

Robeson *et al.*, (1994) revisaron de las permeabilidades de diferentes materiales a varios gases, así como los factores de separación para O₂/N₂, He/CO₂ e H₂/CO₂. Ellos reportaron una relación logarítmica entre ambos, así como un límite superior para cada caso. Reportan también la influencia del tipo de polímero en la permeabilidad y los factores de separación.

Pinnau (1992) discutió la posibilidad de producir membranas de menos de 1000 Å y mayores selectividades, lo cual impactaría fuertemente la economía del proceso de permeación. Sin embargo, reconoce que la tecnología para producir membranas tan delgadas aún no se desarrolla.

2.2 SINTESIS DE SEPARADORES CON MEMBRANAS

Spillman (1995) explicó como, a pesar de los obstáculos propios de una tecnología nueva, los procesos con membranas han penetrado una gran variedad de mercados, principalmente por el bajo capital de inversión, la facilidad de operación, los bajos consumos de energía, la seguridad y las moderadas necesidades de espacio. También comenta que una comparación económica con procesos alternos es riesgosa, pues depende mucho de la ubicación de la planta y no son fáciles de generalizar. Otro aspecto que hace que las comparaciones económicas sean difíciles para los procesos con membranas es su rápida evolución. Es tal la evolución que los procesos que hoy se introducen son en algunos casos, un orden de magnitud más económicos que las aplicaciones primeras.

El diseño de un proceso impacta de manera importante su economía. Sin embargo, poca generalización se ha hecho sobre este aspecto. Diversos ejemplos utilizando una etapa de membrana sin corrientes laterales, muestran como es la diferencia de presión la que más afecta el desempeño del proceso. La presión influye tanto en el área como en el volumen y composición de las corrientes de producto. La Figura 2.3 muestra esquemáticamente los factores que interactúan en el proceso de separación de gases con membranas.

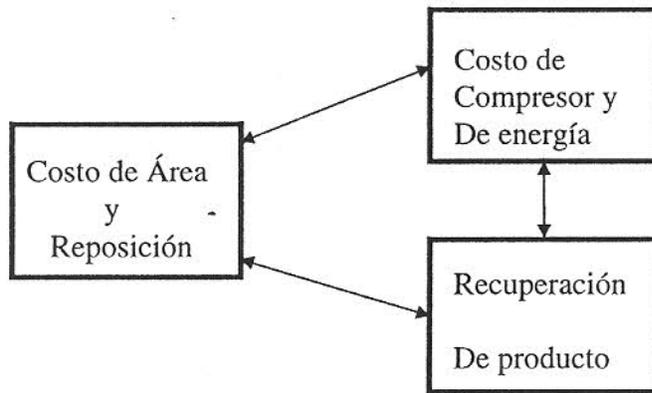


Figura 2.3 Esquema simplificado de las interacciones entre las diferentes variables del proceso de permeación de gases.

Las bases del análisis económico de diferentes configuraciones presentado por Spillman son las siguientes:

- El costo de capital es calculado como la suma del costo de membrana y del compresor
- Los costos anuales son la suma de la pérdida de producto (sobre la base de la cantidad de producto que no se recupera y su costo), los gastos por energía, la depreciación de la membrana (de 2 a 5 años dependiendo de la aplicación) y los gastos de mantenimiento.
- El costo del producto es la división de los costos anuales entre el producto obtenido en base anual.

A pesar de que éste análisis económico es similar al empleado en el presente trabajo de tesis, algunas de las inconveniencias que posee son las siguientes:

- No especifica permeabilidad, costo ni espesor de membrana, sino que los engloba en un "factor de trabajo" ($\text{scf } \$^{-1} \text{ hr}^{-1} 100 \text{ psi}^{-1}$)
- No explica como calcula los requerimientos de energía
- Asume costos fijos para calcular el costo instalado del compresor sobre la base de la potencia ($\$/\text{HP}$), lo cual solo es aplicable en algunos casos.
- Necesita de conocer el costo en el mercado de los diferentes gases a manejar.

Algunos de los ejemplos manejados por Spillman, serán también tomados en el trabajo y comparados en los capítulos de resultados.

Pettersen y Lien (1993) estudiaron siete configuraciones, cuatro con una membrana y tres para dos membranas. Su análisis está basado en ecuaciones logarítmicas algebraicas desarrolladas por el autor, las cuales no son presentadas. Ellos afirman que sus ecuaciones predicen las composiciones en el permeado con un 5% de certeza, pero que para el área la desviación es mayor encontrándose dentro del 20%. Una de las conclusiones de los autores es que se llega a relaciones de presión en las cuales la pureza del producto en lugar de aumentar disminuye. Esta conclusión será investigada en el capítulo cuarto del presente trabajo. Otra conclusión a la que llega el autor es que es recomendable reducir presiones a cambio de áreas mayores, lo cual solo es valido a altas permeabilidades. Los autores manejan la relación entre porcentaje de costos de área entre porcentaje de costos de energía; relación que también será usada en el presente trabajo.

Rautenbach *et al.* (1986) reportaron cuatro años de experiencia para un proceso con membranas a nivel planta piloto. A pesar de que reportan bastantes datos interesantes, no reporta datos esenciales para probar el modelo, como son la permeabilidad y selectividad de las membranas usadas. Lo más relevante es que sus resultados están basados en datos experimentales del proceso. Expresan la conveniencia de usar en algunos casos dos membranas en cascada a una sola, así como la relación de áreas que implica un costo mínimo. Presenta también una comparación de costos con tres tecnologías alternas, entre ellas PSA y absorción física con agua, siendo el proceso con membranas el más económico hasta flujos de producto menores a $900 \text{ m}^3 \text{ (STP)/h}$

Stern *et al.* (1984) estudiaron el efecto de utilizar reciclo con una sola etapa de membrana, concluyen que esta configuración es adecuada para elevar la composición del permeado conforme aumenta la recirculación y que además es económicamente competitiva, mientras que las configuraciones en cascada no lo son. Cabe mencionar que estas conclusiones son contrarias a las de varios trabajos (Spillman 1995; Pietersen *et al.*, 1993).

2.3 MERCADO Y COSTOS DEL PROCESO

Spillman (1989) presentó aplicaciones reales de procesos con membranas en el mercado mundial y datos de las principales compañías que se dedican a la comercialización de membranas en el ámbito mundial. Introduce varias aplicaciones de 1, 2 y 3 etapas de membranas, así como aplicaciones comerciales que utilizan procesos híbridos con PSA, Criogénicos, DEA y destilación. Hace un estudio económico de varios casos base. Realiza comparaciones y recomienda cuando usar membranas y cuando tecnologías alternativas.

Jain (1989) presentó un rango para el costo de los módulos de membranas de 50 a 100 US\$/m², para 1989. Presenta también una ecuación simplificada para el cálculo de los requerimientos de energía, la cual es moderadamente confiable, sobre la base de cálculos más rigurosos. Además desglosó de cada componente del costo. El análisis de costos que realizó es similar al hecho en el trabajo.

Matson (1986) hizo una descripción detallada del mercado de oxígeno en sus diferentes calidades. Comparó además sistemas criogénicos contra PSA y realizó un análisis económico de un sistema operado con dos tipos de membranas, para una membrana con reciclo y dos membranas con reciclo.

Tomlinson *et al.* (1990) compararon de los requerimientos de energía entre un proceso criogénico y un proceso con membranas, para la recuperación de H₂ de un gas de desecho de refinería. Los resultados indican un consumo de energía moderadamente mayor para el proceso con membranas que para criogénicos. Estos autores encontraron que el proceso de separación de gases con membranas se favorece:

- Cuando no se requiere una combinación de alta pureza y recuperación.
- Cuando el gas de alimentación posee una concentración alta del gas a separar
- Cuando el gas alimentado se encuentra a alta presión.

Gollan (1987) reportó la poca factibilidad de producir oxígeno a partir de aire a altas concentraciones. Sin embargo, realizó un análisis económico comparativo para la separación de oxígeno y nitrógeno del aire sobre la base de membranas de A/G Technology y Dow Membranes y el proceso de PSA. Se encontró que el proceso de A/G Technology es superior a PSA para la producción de oxígeno hasta 35% mol. Mientras que A/G technology se muestra superior a PSA y Dow para la producción de nitrógeno al 95% mol. En este trabajo se aprecia la gran importancia de la permeabilidad y el factor de separación. El autor concluye que la mejor combinación de estos dos factores es la de A/G Technology.

Markiewicz (1988) comparó los costos de operación entre membranas y absorción con DEA, sus resultados mostraron la drástica diferencia en costos de operación para el proceso con membranas al proceso DEA, siendo menor hasta en un 85% para el proceso con membranas. Los resultados se dan sobre la base de la experiencia con una planta en operación desde 1987 para la separación de CO₂ de una mezcla de hidrocarburos.

Pasdar (1995) reportó en internet la producción de gases de Estados Unidos de 1992 a 1994. Los datos reportados se presentan en la Tabla 2.3. Estos datos son importantes, porque los cuatro gases son típicos de procesos con membranas. Además reportó que para el oxígeno y el nitrógeno la producción proviene principalmente de los procesos PSA, criogénicos y con membranas.

Tabla 2.4 Resumen de los datos de producción de gases de Estados Unidos de 1992 a 1994. La producción esta dada en millones de pies cúbicos

Año	Argón (alta pureza)	Hidrogeno (alta y baja pureza)	Nitrógeno (alta y baja pureza)	Oxigeno (alta y baja pureza)
1992	13729	162213	818499	525234
1993	15818	221212	791507	546939
1994	16530	225230	924340	594230

CAPITULO 3

DESCRIPCIÓN DEL MODELO Y SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DE PROCESO

3.1 INTRODUCCIÓN

Para poder generar heurísticas sobre la separación de gases con membranas, se necesita simular el proceso con varios arreglos a diferentes condiciones. Alcanzar los objetivos de este trabajo implica hacer un análisis técnico y económico de la separación de gases, e implementarlo en un simulador del proceso. El simulador debe calcular los requerimientos de área de membrana, de energía y estimar los costos de operación y de inversión del sistema. Cada uno de estos temas será tratado por separado dentro de este capítulo. Los parámetros que deben tomarse en cuenta para formular las heurísticas dependen tanto de la membrana como del gas a separar, por lo que se espera que las heurísticas se obtengan en función de la recuperación (θ), la relación de presiones (Q), la selectividad de la membrana y la composición de la mezcla a separar.

La manera en la cual los módulos de membrana se encuentren interconectados es muy importante, ya que el acomodo de las corrientes y los equipos de proceso influye directamente en el costo del producto. El tema central de este trabajo es la síntesis de separadores de gases con membranas y su aplicación. Existen reportadas en la literatura varias configuraciones (Spillman, 1988; Spillman, 1995; Pietersen, 1993) pero no se hace la distinción de cuando o porque usar una u otra, así como tampoco se generaliza sobre las ventajas y desventajas de cada configuración. El término configuración se usará en el resto de la tesis para referirse a cada arreglo diferente del proceso de separación de gases con membranas.

3.2 MODELACIÓN DE LA PERMEACIÓN DE GASES

Existen varios patrones de flujo que se pueden suponer al modelar el proceso de separación de gases. La solución a las diversas variables depende del patrón de flujo que se escoja. Los diversos patrones de flujo existentes se presentan en la Figura 3.1.

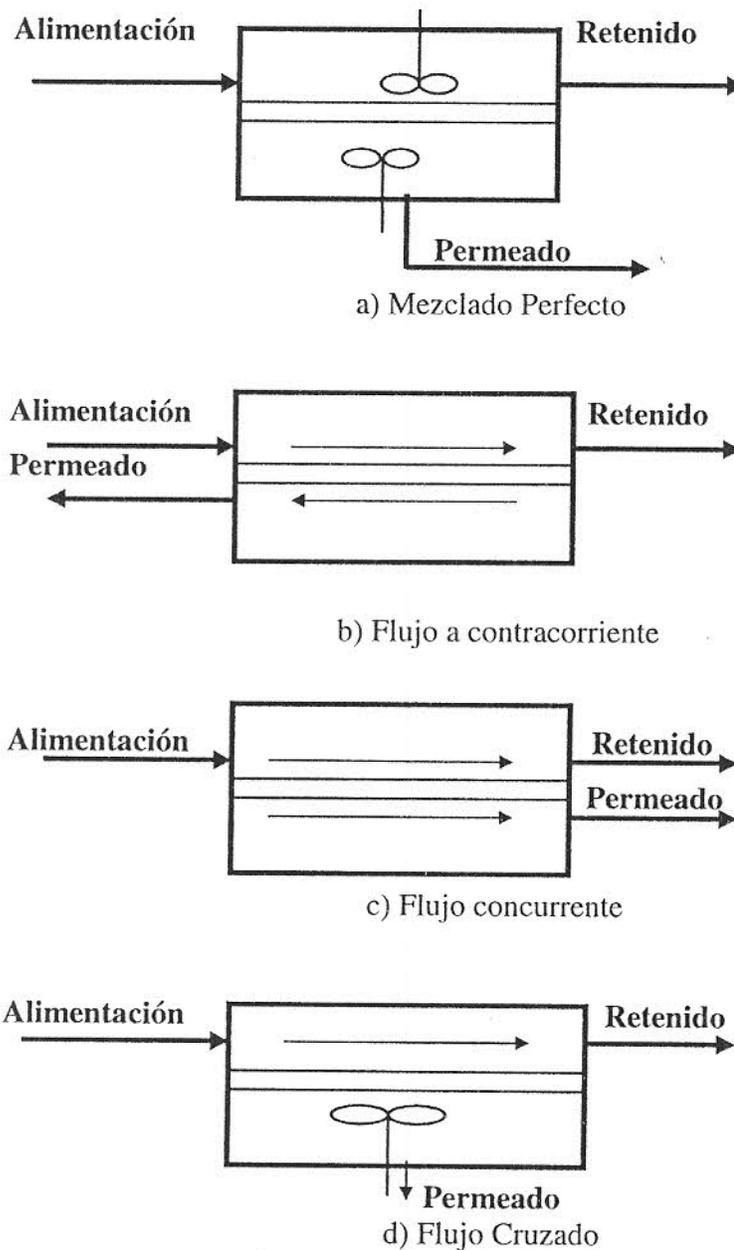


Figura 3.1 Patrones de flujo usados para la simulación del proceso de separación de gases con membranas.

3.2.1 MODELO DE MEZCLADO PERFECTO

El patrón de flujo que supone la presente investigación es el de mezclado perfecto. A pesar de las diferencias entre los patrones de flujo, las soluciones de área y composición son prácticamente las mismas; excepto para el patrón de flujo de mezclado perfecto, el cual calcula un área superior a la real. A pesar de esta inexactitud, los resultados son convenientes para el alcance del trabajo, ya que en el peor de los casos la evaluación económica está sobrestimada. Otra conveniencia del modelo de mezclado perfecto es su simplicidad y rapidez para obtener la solución. Los otros patrones de flujo necesitan de condiciones de frontera definidas, por lo cual la simulación de cualquier configuración diferente a la de una membrana sin reciclo resulta ser demasiado compleja. La finalidad del simulador es evaluar el área del separador y las composiciones de los productos, para con estos datos realizar un análisis técnico-económico. Las ecuaciones generales que describen la permeación de gases son las siguientes.

$$J_{v_i} = (Q_v / A) = Pr_i (P_h - P_l) / l \quad (3.1)$$

$$\frac{-d(Z_i Q)}{dA} = \frac{Pr_i * P_o (P_h * Z_i - P_l * Y_i)}{RgTol} \quad (3.2)$$

Para membranas rectangulares:

$$dA = w dl \quad (3.3)$$

Para fibras huecas simétricas:

$$dA = \pi d_o dl \quad (3.4)$$

Para fibras huecas asimétricas

$$dA = \pi d_{lm} dl \quad (3.5)$$

$$d_{lm} = \frac{(d_o - d_i)}{\ln \frac{d_o}{d_i}} \quad (3.5)$$

Donde, J_{v_i} es el Flux de componente i a través de la membrana; P_{r_i} es la permeabilidad de componente i ; P_h es la presión de alimentación; P_l es la presión en la cámara de permeado; l es el espesor de la membrana; Z_i es la composición en la alimentación del componente i ; Y_i es la composición del permeado del componente i ; P_o es la presión de referencia; T_o es la temperatura de referencia; R_g es la constante de los gases; d_{lm} es el diámetro medio logarítmico; d_o es el diámetro externo; y d_i es el diámetro interno. La Figura 3.2 representa un esquema simplificado del proceso de separación de gases con membranas.

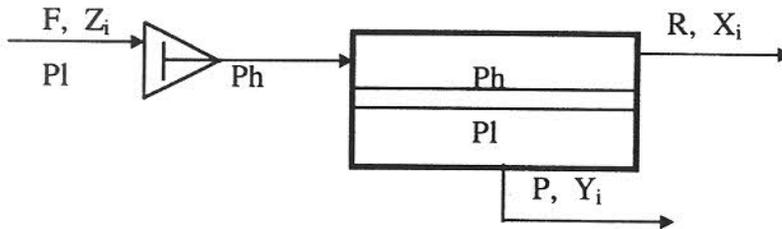


Figura 3.2 Diagrama básico del proceso de permeación de gases con membranas.

Sobre la base de la figura anterior, realizando un balance global, un balance por componente y utilizando la Ecuación 3.2 se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$F = P + R \quad (3.7)$$

$$F \cdot Z_i = P \cdot Y_i + R \cdot X_i \quad (3.8)$$

$$\frac{P Y_i}{A} = \frac{P_{r_i} \cdot P_o (P_h \cdot Z_i - P_l \cdot Y_i)}{R_g T_o l} \quad (3.9)$$

$$\sum X_i = \sum Y_i = \sum Z_i = 1 \quad (3.10)$$

donde, F es la alimentación en grmol/s; P es el permeado en grmol/s; R es el retenido en grmol/s y X_i es la composición del retenido para el componente i. Éste es un sistema de 3N ecuaciones simultáneas, donde N es el número de componentes; pero un desarrollo matemático las reduce a una ecuación de tipo implícito:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{\theta + (1-\theta) * \left(\frac{\theta * \alpha_i}{\beta} + Rp \right)} = 1 \quad (3.11)$$

$$\beta = \frac{Pri * A * 76 * Ph \phi_i}{22414 * l * F} \quad (3.12)$$

$$Rp = \frac{Pl}{Ph} \quad (3.13)$$

donde, θ es la recuperación de producto (P/F); β es el área adimensional; α_i es el factor de separación del componente i; ϕ_i es la fugacidad del compuesto i, y Rp es la relación de presiones. La Ecuación 3.11 se tomará como base para los cálculos del área y se resolverá por el método de Newton. Para resolver esta ecuación se fija un valor de recuperación (θ) y la variable que se itera es el área adimensional (β).

3.3 REQUERIMIENTOS DE ENERGÍA

El método de evaluación económico debe incluir un estimado de la energía necesaria por compresión del gas de alimentación y, en su caso, del gas permeado para su recirculación. Greene (1989) describió un procedimiento para el cálculo del caballaje del motor y los gastos de energía para cualquier mezcla gaseosa. El simulador selecciona el utilizar uno, dos o tres compresores, dependiendo de la presión y potencia deseada. Un número de compresores mayor a tres es poco probable, dada la naturaleza de la separación y que los flujos y presiones son moderadas. Cada compresor puede tener hasta nueve etapas; se contempla el caso de que las nueve etapas sean insuficientes para lograr una potencia dada, en cuyo caso se hace uso de dos o tres compresores en serie, como es descrito por Greene. Las ecuaciones de potencia y tamaño del motor empleado son:

$$(HP)_{poli} = Wh_{poli} / 33000 * \eta_{poli} \quad (3.1.4)$$

$$h_{poli} = \left(\frac{z_s + z_d}{2} \right) \left(\frac{1545}{Mw} \right) T_s \left[\frac{R_p^{\frac{(n-1)}{n}} - 1}{(n-1) * n} \right] \quad (3.1.5)$$

Donde, HP_{poli} es el tamaño del motor politrópico; W es el flujo másico (lb/min.); h_{poli} es la potencia politrópica; η_{poli} es la eficiencia politrópica; z_s es el coeficiente de compresibilidad en la succión; z_d es el coeficiente de compresibilidad en la descarga; Mw es el peso molecular; T_s es la temperatura de la succión; R_c es la relación de compresión (P_h/P_l); y n es el número de etapas.

Inspección de las fórmulas anteriores permite observar la necesidad de evaluar variables como los factores de compresibilidad y la eficiencia politrópica. La ecuación de estado de Redlich Kwong (Wallas, 1985) se empleó para evaluar el factor de compresibilidad. Se utilizaron valores promedio para la temperatura y presión críticas como función de las composiciones del gas de entrada. Las fugacidades de cada componente se calcularon también por medio de esta ecuación de estado. Las ecuaciones utilizadas fueron las siguientes:

$$a = 0.42748 * R^2 * T_{c_p}^{2.5} / P_{c_p} \quad (3.16)$$

$$b = 0.08663 * R * T_{c_p} / P_{c_p} \quad (3.17)$$

$$h = \frac{0.08664 * Pr}{z * Tr} \quad (3.18)$$

$$z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{b * R * T^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (3.19)$$

Se asigna como valor inicial $z = 1$. El criterio de convergencia utilizado para z es que el error absoluto sea menor a 1×10^{-4} para z . Una vez calculado el factor de compresibilidad se calcula el coeficiente de fugacidad para cada componente.

$$\phi_i = \exp \left[\left(\frac{B_i}{B} \right) (z-1) - \ln(z-1) + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - 2\sqrt{\frac{A_i}{A}} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \right] \quad (3.20)$$

$$A_i = 0.4275 * \frac{\overline{Pr}_i}{Tr_i^{2.5}} \quad (3.21)$$

$$B_i = 0.08664 * \frac{\overline{Pr}_i}{Tr_i} \quad (3.22)$$

$$A = \left(\sum_1^N Y_i * \sqrt{A_i} \right)^2 \quad (3.23)$$

$$B = \sum_1^N Y_i * B_i \quad (3.24)$$

donde, a y b son los parámetros característicos; T_{c_p} es la temperatura crítica promedio; P_{c_p} es la presión crítica promedio; Y_i es la Composición del gas en la succión; Tr es la temperatura reducida; Pr es la presión reducida; z es el factor de compresibilidad; A y B son los parámetros de interacción. Los gases al ser comprimidos experimentan un aumento de temperatura, a mayor compresión mayor es el aumento en temperatura. Dado que dicho aumento es considerable, el simulador considera interenfriadores para que el gas alimentado a las membranas tenga una temperatura moderada. Se utiliza agua como fluido de enfriamiento a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y se emplea una diferencia mínima de $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Se supone que la temperatura del gas alimentado a la membrana es de $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO

Los componentes principales del costo del proceso son la depreciación del área de membrana, los requerimientos de energía y la depreciación del capital de inversión de los equipos de proceso y de las membranas. También se toman en cuenta dentro de los gastos otros costos menores como son los de mantenimiento y del agua de enfriamiento de los compresores. Para calcular los costos relativos al área de membrana se toman como base una depreciación lineal a tres años y un costo unitario de US\$ 100/m² (Jain, 1989; Smith, 1994; Spillman, 1995). Los gastos por energía se calculan al multiplicar la cantidad de energía por un costo por kilowatt, Petters (1991) y Spillman (1995) reportaron que el rango de costos por kilowatt es de 0.04 a 0.12 US\$/KWH. El simulador utiliza un costo de 0.09 US\$/KWH.

Para calcular la depreciación de capital se utiliza un factor de operación de 85%, una vida útil de los compresores de 10 años y una depreciación lineal. Para estimar la inversión de capital se utilizan los factores de Lang (Petters, 1991) para procesos gaseosos, con la modificación de que el porcentaje de instalación ya está contabilizado; un factor de 5.22 debe ser utilizado para obtener la inversión de capital. El método de estimación del capital da un 100% al costo de compra del equipo, para después multiplicarlo por el factor de Lang y evaluar el costo de capital. El costo de compra del equipo incluye al compresor eléctrico y al interenfriador. El área de membrana se deprecia de manera independiente, dados los diferentes periodos de vida útil. El costo del equipo se calcula a partir de los costos reportados para enero de 1990 (Petters, 1991). Para obtener el costo de compra del compresor eléctrico instalado y de los interenfriadores se recurrió a las gráficas reportadas por Peters, de las cuales se obtuvieron las siguientes correlaciones empíricas

$$C_{\text{comp}} = 19142 + 316.2 * H_{\text{pfreno}} \quad (3.25)$$

$$C_{\text{Enfriador}} = \exp (5.521 + 0.595 * \log A_c + 0.007 * Ph) \quad (3.26)$$

donde, C_{comp} es el costo de compra del compresor en USD; Hp_{freno} es la potencia al freno del motor; $C_{Enfriador}$ es el costo del interenfriador en USD; Ac es el área del enfriador en ft^2 y Ph es la presión de descarga de la etapa de compresión en atmósferas. Sin embargo, estas ecuaciones de costos están basadas en costos de enero de 1990; por lo cual deben actualizarse los costos a septiembre de 1995 por medio de los índices Chemical Engineering (CE Index). El factor de escalación de precios es de 1.23. Para evaluar el factor de escalación para el costo del intercambiador se utilizaron los índices de Marshall para equipo de proceso. El factor de escalamiento es de 1.20. El resto de las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los costos fueron:

$$C_{Área} = \frac{CU * A}{Pe} \quad (3.27)$$

$$C_{Energía} = Kw * C_{Kw} * 7450 \quad (3.28)$$

$$C_{Capital} = 5.22 * 1.23 * C_{comp} / 10 + 5.22 * 1.2 * C_{Enfriador} / 10 \quad (3.29)$$

$$C_{Manto} = 0.25 * C_{Capital} \quad (3.30)$$

$$C_{Enfriam} = FH_2O * C_{pl} * 7450 \quad (3.31)$$

$$C_{Total} = C_{Área} + C_{Energía} + C_{Capital} + C_{Manto} + C_{Enfriam} \quad (3.32)$$

$$C_{Unitario} = \frac{Costo_Total_Anual}{Flujo_Anual_de_producto} \quad (3.33)$$

$$Inv. Fija = 6.42 * (C_{comp} + C_{Enf}) + \frac{CU * A * 10}{Pe} \quad (3.34)$$

donde, $C_{\text{Área}}$ es el costo del área de membrana en USD/año; CU es el Costo unitario del área en USD/m²; A es el área de membrana en m²; Pe es el periodo de depreciación de la membrana en años; $C_{\text{Energía}}$ es el costo de la energía en USD/Año, Kw es la cantidad de energía necesaria para la compresión en Kwh, C_{kw} es el costo por kilowatt hora en USD; C_{Capital} es el costo de capital en USD/año; C_{Manto} es el costo de mantenimiento en USD/año; F_{H_2O} es el flujo de Agua de enfriamiento en lt/hr; C_{pl} es el costo del agua de enfriamiento en USD/lt; C_{Enfriam} es el costo de enfriamiento en USD/año; C_{total} es el costo total en USD/año; C_{unitario} es el costo unitario en USD/m³, mientras que $Inv. \text{ Fija}$ es la inversión fija en USD.

Es importante recalcar que para los análisis de resultados se emplean los costos unitarios, para usar siempre la misma base de comparación. Otro aspecto importante del análisis de costos es que los resultados no contabilizan las pérdidas de gas alimentado, ya que esto implicaría conocer los costos de compra de las mezclas gaseosas a tratar. Se presentan análisis económicos que incluyen costos de materia prima y precios de venta de producto en el Capítulo 6.

3.5 VARIABLES DE DISEÑO

Las variables de diseño que se analizan son: el espesor de la membrana (l), el flujo de alimentación (f_{mol}), el costo unitario de membrana (CU), el periodo de depreciación (Pe), la temperatura de permeación (t_s), y por último la fugacidad ($f(i)$). Para cada variable se tiene un rango de valores comunes para la permeación de gases, de los cuales se escogerá el promedio.

3.5.1 ESPESOR DE LA MEMBRANA

Para el espesor de la membrana, se han reportado valores desde 5.0 μm hasta 50 μm (Rautenbach *et al.*, 1989; Koops, 1994). Esta variable impacta directamente al proceso, dado que para el cálculo del área se necesita multiplicar por el espesor.

La Figura 3.3 presenta la dependencia del área de membrana con su espesor para diferentes recuperaciones. Se puede observar una tendencia casi lineal para el área con la recuperación, mientras que el área aumenta a medida que aumenta el espesor de membrana de manera lineal.

La Figura 3.4 presenta el impacto de la recuperación y el espesor de la membrana sobre el costo total del proceso. Como una consecuencia de la mayor necesidad de área, el costo total de separación también aumenta, aunque en menor proporción. El efecto global del espesor de membrana en el costo del proceso depende de la permeabilidad de la membrana. A permeabilidades altas el espesor tiene poco efecto en el costo global, mientras que a valores pequeños de permeabilidad el espesor influye fuertemente en el costo global del proceso, dado que los requerimientos de área son elevados. Para la simulación se seleccionó un espesor de 25 μm , ya que es el valor que más se reporta en la literatura.

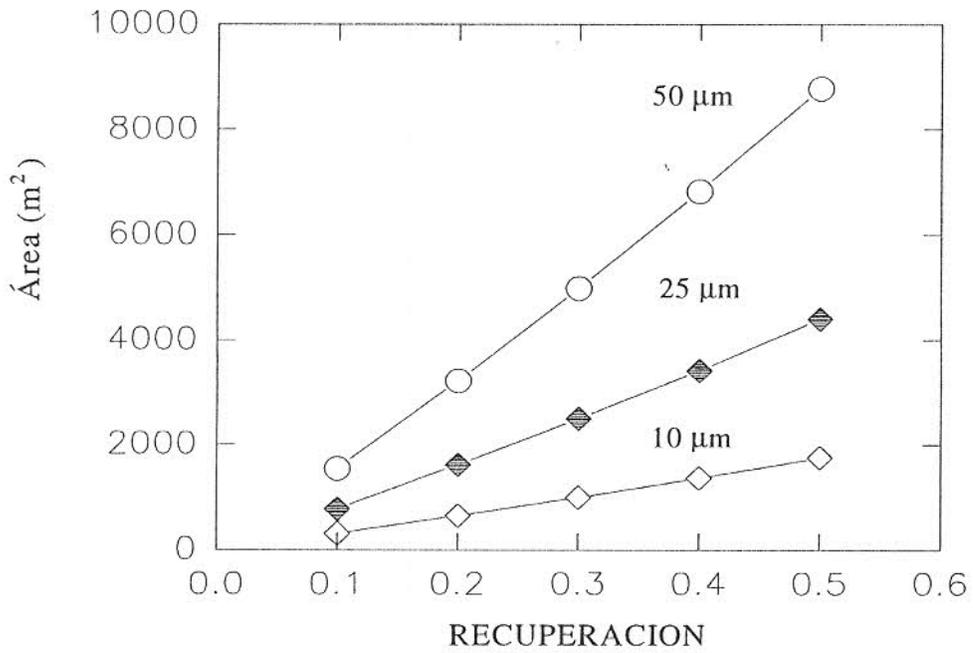


Figura 3.3 Efecto del espesor y de la recuperación en el área de membrana. La permeabilidad de la membrana es 100 Barrers.

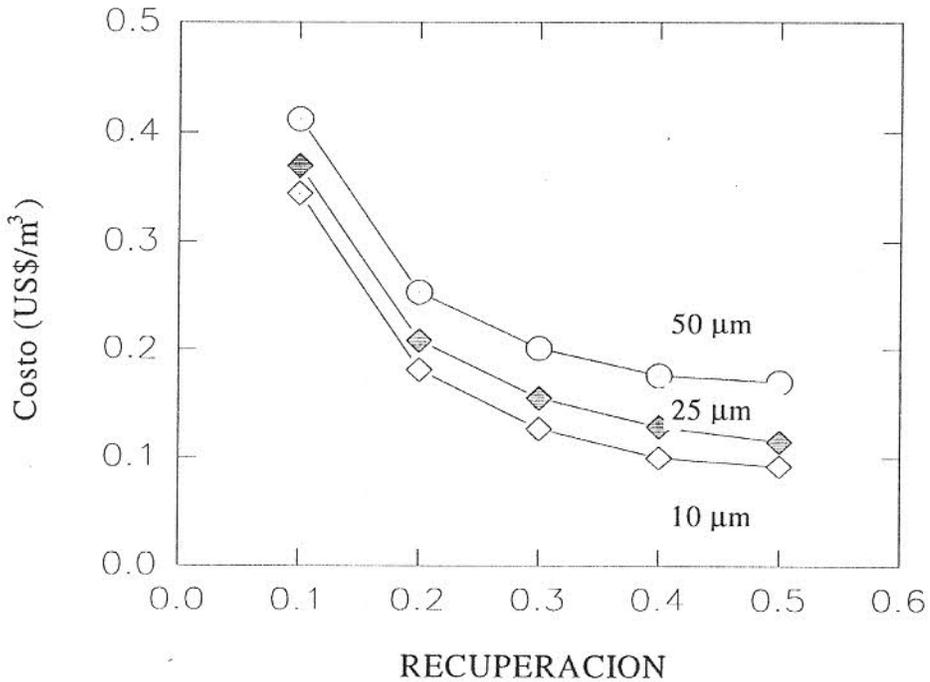


Figura 3.4 Efecto del espesor y la recuperación en el costo de separación. La permeabilidad de la membrana es de 100 Barrers.

3.5.2 COSTO UNITARIO DE MEMBRANA

El costo unitario de membrana, de acuerdo a lo reportado por Jain (1989), Smith *et al.* (1994) y Spillman (1995), va desde 50 hasta 200 US\$/m². Este valor depende de la aplicación, la presión máxima de trabajo y del proveedor. La Figura 3.5 presenta el efecto global de esta variable sobre el costo del producto. En la figura se utiliza el rango de 75 a 175 US\$/m², ya que costos mayores sólo aplican a separaciones especiales (Smith *et al.*, 1994). Para la simulación se escogió el valor de 100 US\$/m² por ser un valor promedio, además de ser el recomendado en el trabajo de Jain (1989). De la Figura 3.5 se puede apreciar como el costo de la membrana tiene mayor importancia conforme la permeabilidad es menor, dado que aumentan los requerimientos de área y por tanto el costo de la separación.

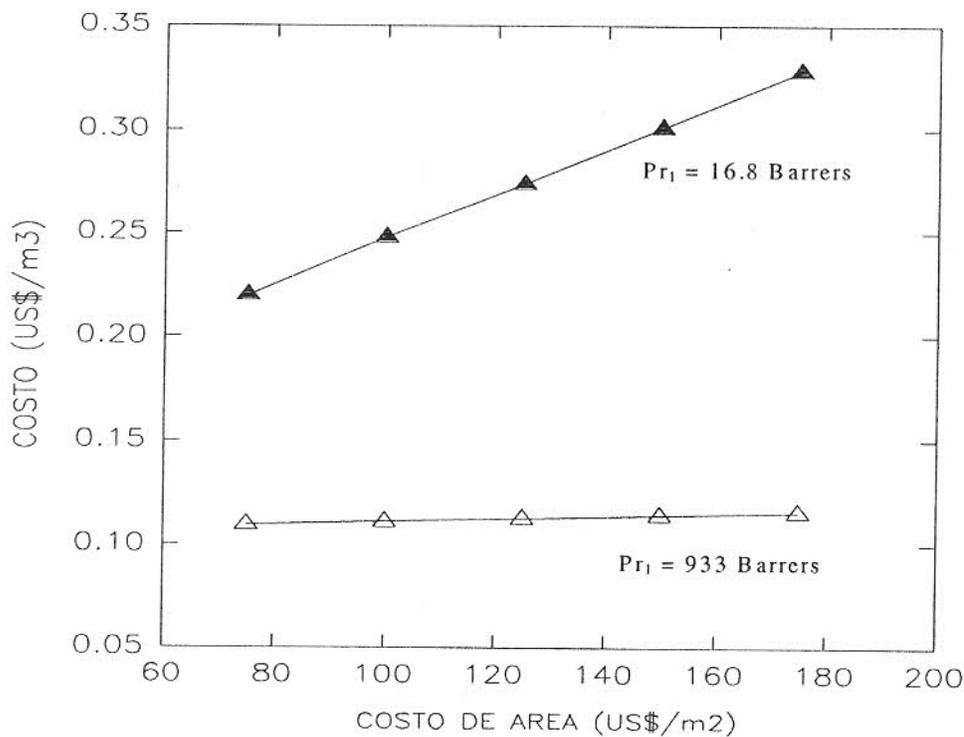


Figura 3.5 Efecto del costo del área de membrana en el costo unitario de separación. Las permeabilidades utilizadas fueron 16.8 y 933 Barrers.

3.5.3 VIDA ÚTIL DE LA MEMBRANA.

El periodo de depreciación varía entre 2 y 5 años (Spillman, 1995), dependiendo de la aplicación y de las condiciones de operación. La Figura 3.6 presenta el efecto de esta variable sobre el costo de separación. A permeabilidades bajas el efecto de la vida útil de membrana es bastante significativo, pues los requerimientos de área son considerables, aún a altas presiones. Mientras menor vida útil tenga la membrana, mayor es el costo del producto. Para la simulación del proceso se ha escogido una vida útil de membrana de tres años.

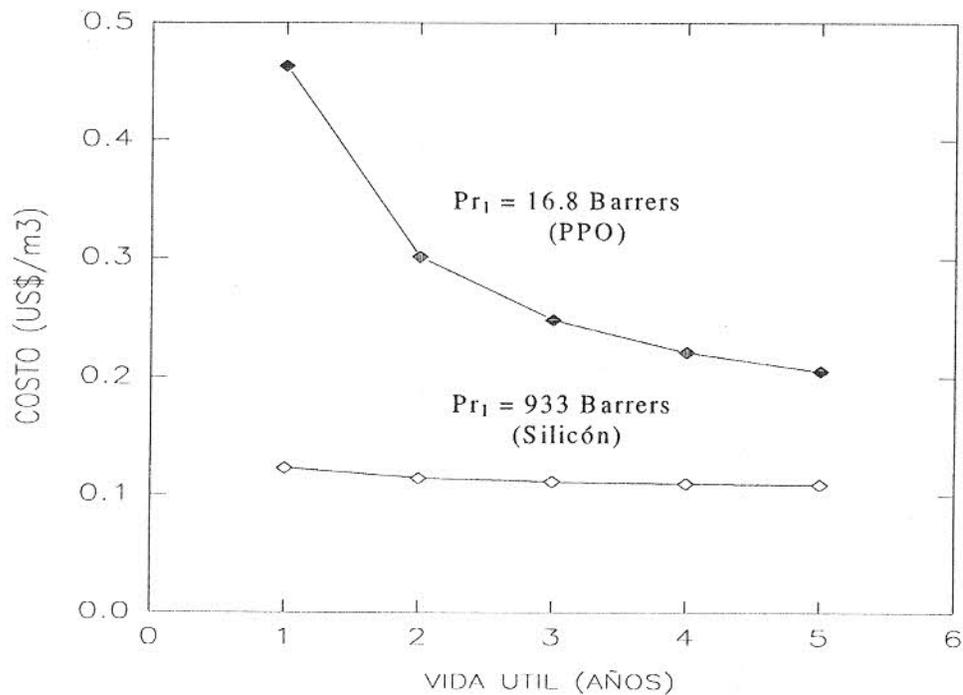


Figura 3.6 Efecto de la vida útil y la permeabilidad de la membrana sobre el costo unitario de separación de oxígeno del aire.

3.5.4 TEMPERATURA DE OPERACIÓN.

La temperatura de operación se supuso similar a la atmosférica; sin embargo, existen aplicaciones en que ésta puede ser mayor a la ambiente (Rautenbach *et al.*, 1989; Zoland *et al.*, 1992). Existe una relación entre la temperatura y la permeabilidad de la membrana. Comúnmente el gas es más permeable a mayor temperatura, pero la membrana es menos selectiva, lo cual puede hacer que el efecto de una mayor permeabilidad sea negativo. Desafortunadamente, en la bibliografía disponible no se presenta la información suficiente para profundizar en el tema, pues se necesitan datos para cada membrana y tipo de gas. Afortunadamente se cuenta con los datos necesarios para hacer un análisis de este tipo para la membrana de Goma Natural para la separación de la mezcla de CO₂/CH₄. La permeabilidad del metano a 35°C es de 134 Barres y la selectividad de 4.7, mientras que a 80°C la permeabilidad es de 500 Barrers pero la selectividad disminuye a 2.8. Los resultados de este análisis se presentan en las Figuras 3.7 y 3.8.

La Figura 3.7 muestra el costo unitario de separación a diferentes recuperaciones. De la figura se puede observar que a cualquier recuperación un aumento en la temperatura de 35° C a 80° C resulta en una disminución de costos de separación. Sin embargo, la Figura 3.8 muestra que en realidad el efecto global del aumento de temperatura es negativo por tener al mismo tiempo una menor selectividad. Este comportamiento es menos pronunciado para ciertos gases en diferentes membranas. De lo anterior puede inferirse que habrá aplicaciones en que sea conveniente aumentar la temperatura del gas a tratar. Tal es el caso reportado por Rautenbach (1988) para la misma mezcla pero para membranas de polisulfona-silicón.

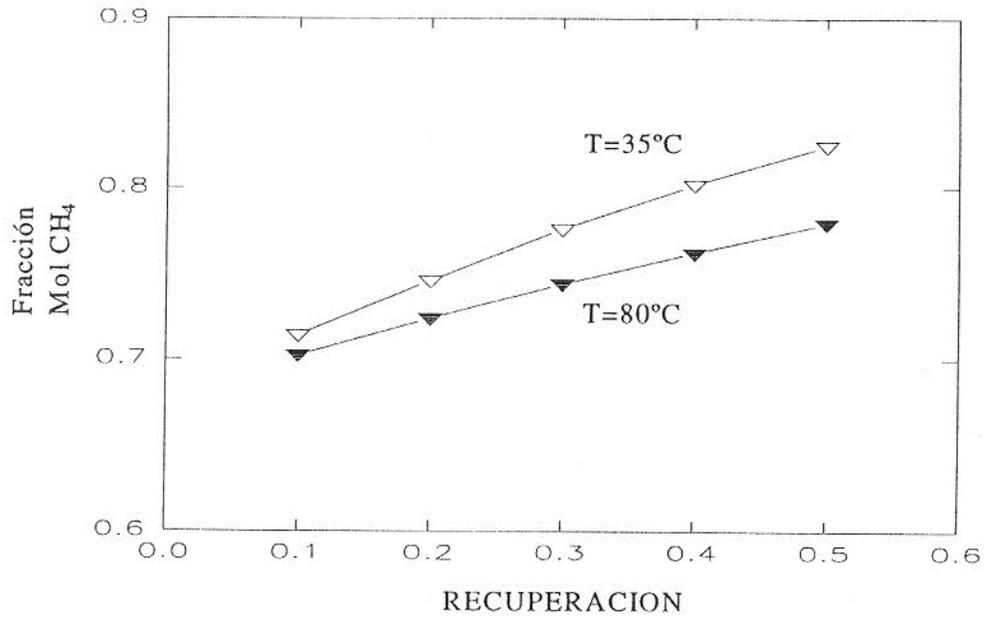


Figura 3.7 Efecto de la temperatura y la recuperación en la composición del producto.

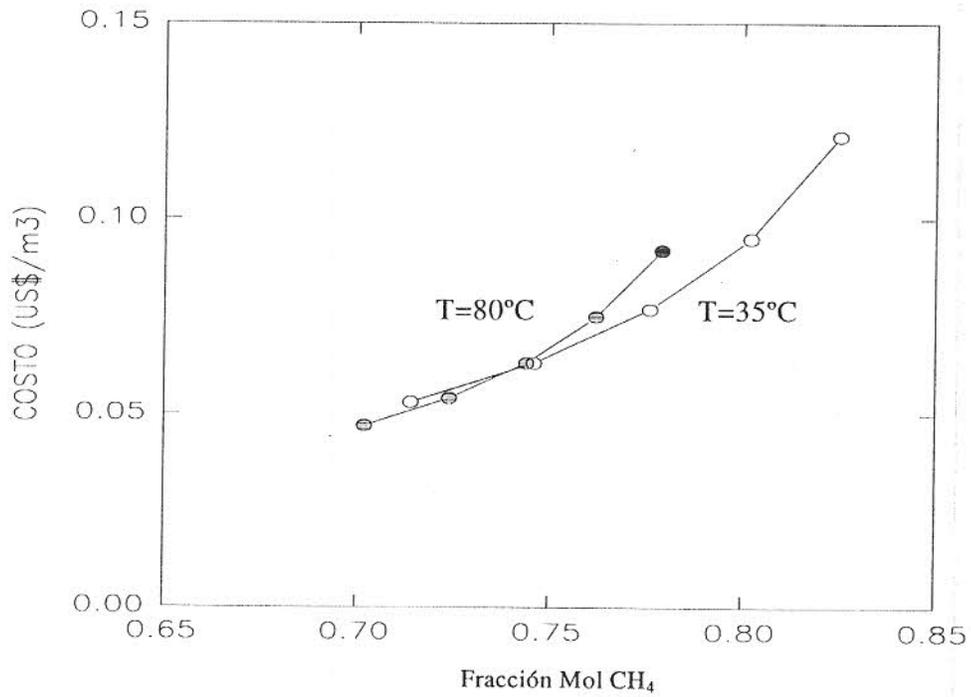


Figura 3.8 Efecto global de la temperatura de permeación y la composición del producto sobre el costo de producción.

3.5.5 FLUJO ALIMENTADO A LA MEMBRANA

El flujo de alimentación manejado varía desde 0.1 hasta 60 grmol/s (Rautenbach, 1989; Spillman, 1989); los requerimientos prácticos serán los que fijen el valor a utilizar. En unidades más comunes esto implica una alimentación de 8 a 5000 m³/hr. La Figura 3.9 presenta la dependencia del costo de separación con esta variable a diferentes permeabilidades. El comportamiento que se muestra era esperado, pues en la mayoría de los procesos productivos una mayor producción implica un menor costo unitario de producto. La tendencia hacia la disminución de los costos unitarios es una consecuencia de la escala del proceso. Es también importante notar que a mayor permeabilidad de la membrana el límite inferior disminuye, a consecuencia de un menor requerimiento de área de membrana.

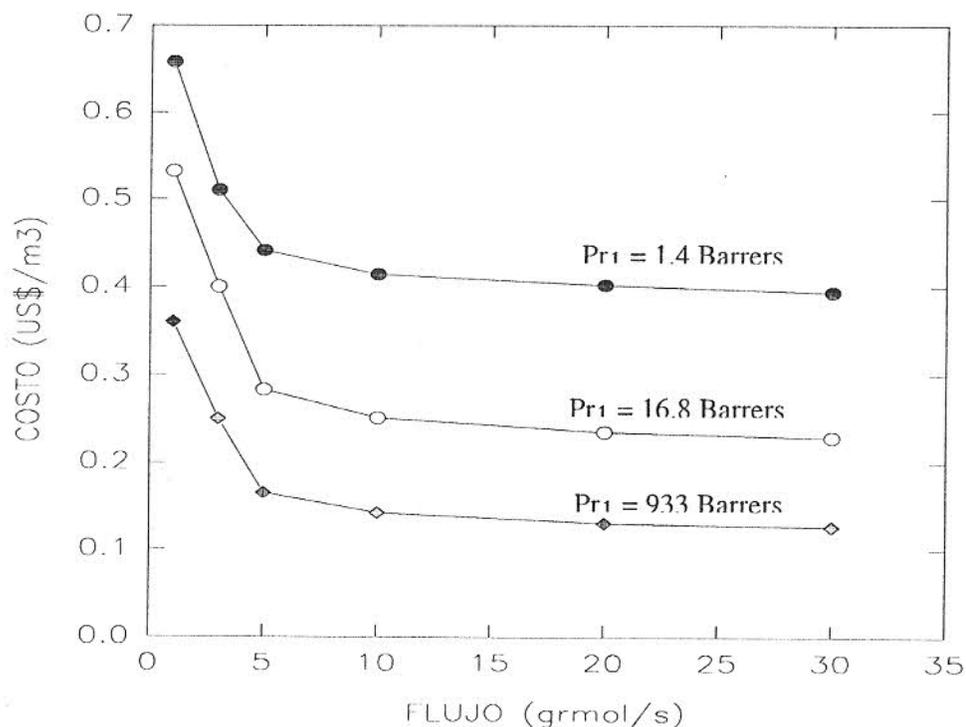


Figura 3.9 Dependencia del costo de producto con el flujo de alimentación utilizando diferentes membranas para la separación O₂/N₂.

3.5.6 EFECTO DE LA FUGACIDAD

La inclusión de la fugacidad al cálculo del área es necesaria dada la gran diferencia entre presión y fugacidad para ciertos gases a altas presiones. Las Figuras 3.10 a 3.12 analizan los efectos de la desviación de la idealidad sobre distintas variables de operación. El proceso que se consideró fue la separación de CH_4/CO_2 de una mezcla de biogas, con una composición promedio de 68% de CH_4 y 32% de CO_2 donde el gas más permeable es el bióxido de carbono. La membrana elegida es la de polisulfona, con una permeabilidad de 5.6 Barrers y un factor de separación de 22. La Figura 3.10 muestra el efecto de considerar el gas ideal o gas real en el área de separación a diferentes recuperaciones. Se puede observar en la figura como el área es mayor al considerarse un gas real.

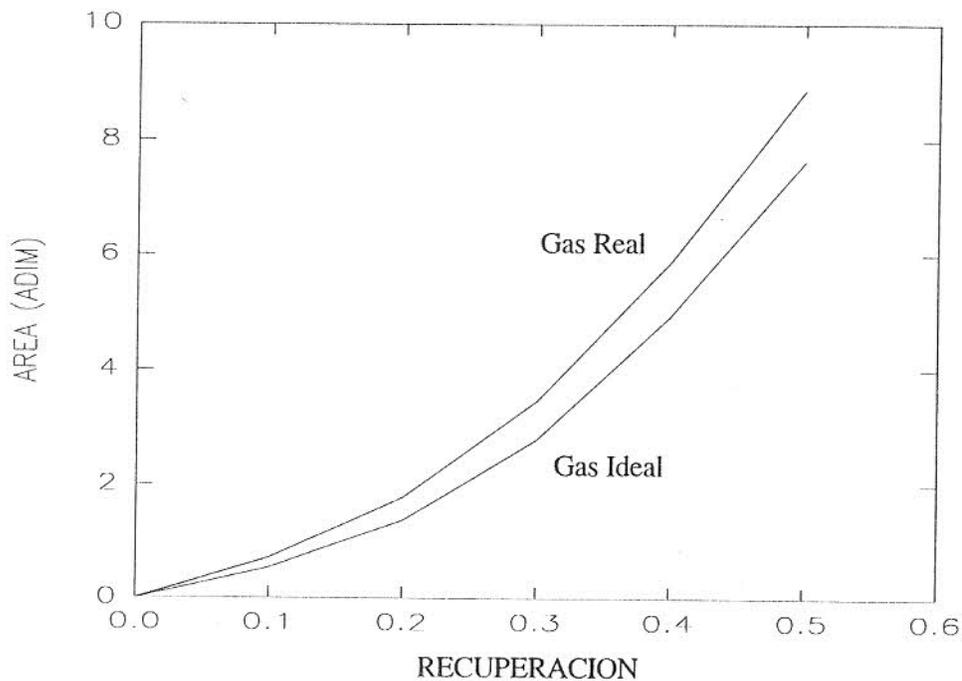


Figura 3.10 Efecto de la consideración de fugacidades en los cálculos del área de separación requerida para diferentes recuperaciones.

La Figura 3.11 presenta el efecto de considerar el gas como real en la composición del gas retenido. Se puede observar que dicho efecto es pequeño aún a altas recuperaciones, a pesar de las diferencias considerables en el área de separación. La Figura 3.12 muestra el efecto total de la adición de la fugacidad sobre el costo de separación. Se puede observar como este efecto es importante, dado que modifica notoriamente los costos de separación.

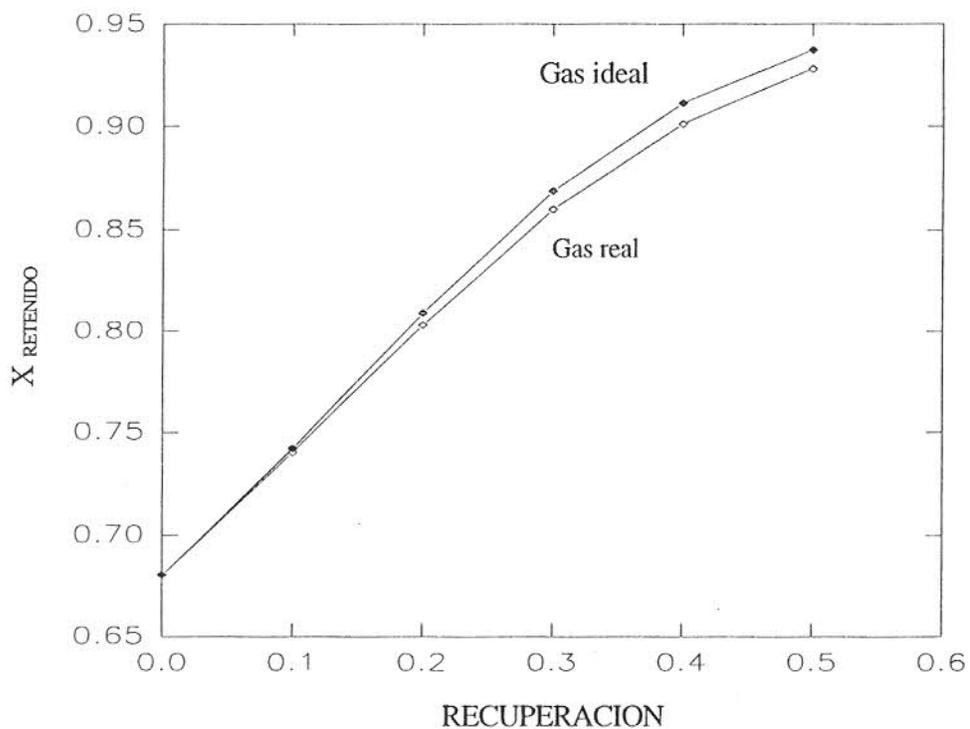


Figura 3.11 Efecto de la adición de las fugacidades sobre la composición del retenido.

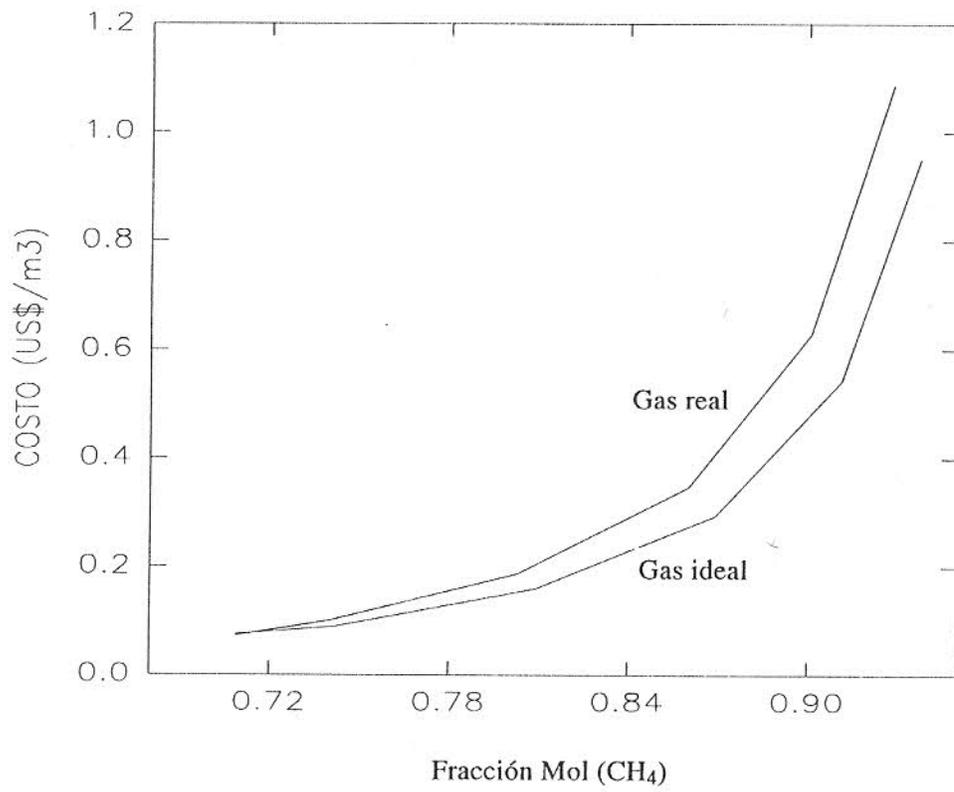


Figura 3.12 Efecto global de la inclusión de la fugacidad sobre el costo de producción.

3.5.7 RESUMEN

Para simular el proceso de permeación de gases es necesario fijar los valores de las variables de diseño del proceso para poder hacer comparaciones sobre una misma base, de manera que se tengan como variables para realizar la simulación a la recuperación, la cantidad de compresión, la composición del gas alimentado y del gas producido. Dada la variedad de membranas comerciales existentes, los estudios incluidos en los Capítulos 4 y 5 se realizaron con ciertas membranas específicas. Sin embargo, para poder generalizar sobre el proceso de permeación de gases, en el Capítulo 6 se presenta un análisis paramétrico sobre el efecto de la permeabilidad y el factor de separación. La Tabla 3.1 resume los valores de las variables de diseño utilizadas para las simulaciones.

Tabla 3.1 Valores de las variables de diseño empleadas para la simulación del proceso de permeación de gases.

Variable de diseño	Valor seleccionado
Espesor de membrana, l	25 μm
Costo unitario de membrana, CU	100 US\$/m ²
Periodo de depreciación, Pe	3 años
Flujo de alimentación, Fmol	10 grmol/s
Temperatura de permeación, ts	35 °C

CAPITULO 4

ARREGLOS DEL PROCESO CUANDO EL PRODUCTO ES EL GAS PERMEABLE

4.1 INTRODUCCION

Para realizar la separación de una mezcla, una membrana debe poseer diferentes permeabilidades a los gases a separar, es decir el factor de separación debe ser diferente de la unidad. Mientras mayor sea el valor del factor de separación, mayor es la recuperación y la composición tanto del componente permeable como de los componentes que son menos permeables a la membrana; sin embargo, una mayor selectividad implica menor permeabilidad de la membrana, es decir, existe menor flujo por unidad de área de la membrana y el proceso necesita una mayor superficie de contacto, siendo por consiguiente más caro.

Es indudable que para este proceso la presión alta y la relación de presiones juegan un papel muy importante, dado que influyen directamente en la cantidad de energía necesaria para la compresión del gas, así como en el área de membrana. Todo proceso con membranas posee una presión o un rango de presiones altas (de alimentación a la membrana) en el cual el proceso presenta un óptimo económico; sin embargo, en algunos casos esta presión óptima puede ser mayor a la que puede soportar la membrana, y se deberá utilizar simplemente la presión más alta posible.

Cada configuración implica un diferente requerimiento de área y de energía, que son las variables principales del proceso. El objetivo de este capítulo es estudiar las configuraciones aplicables cuando el producto es el permeado, para luego decidir cual es técnica y económicamente superior para una separación dada.

4.2 GENERALIDADES

Los procesos con membranas pueden tener como finalidad tanto el purificar el gas que permea más fácilmente como al que no lo hace; en esto estriba la diferencia de que un proceso con membranas sea a *permeado* o a *retenido*. A pesar de la similitud entre estos procesos, existen diferencias notables entre ellos, razón por la cual serán tratados por separado.

Es indudable que un proceso de separación en el que se ven involucrados los componentes principales de costo que están interrelacionados, debe existir alguna condición óptima del proceso. Este es el caso del proceso con membranas, en el que la presión y el área están interrelacionados, por lo cual es de esperarse que exista una presión que minimice el costo de separación, dado que a mayor presión menor área requerida y menor costo de área, pero a la vez mayor costo por energía; es de esta relación de donde se genera el compromiso entre los costos de área y energía.

En la búsqueda de esta presión óptima se realizaron varias corridas numéricas con la configuración de una membrana sin reciclado, la cual consideraremos óptima para cualquier configuración, tomando en cuenta que todas las configuraciones toman como base el módulo simple.

Para configuraciones a permeado, se evalúa el módulo simple para la mezcla de oxígeno-nitrógeno del aire con fracciones de recuperación entre 0.1 y 0.5, a diferentes permeabilidades y factores de separación. En la simulación se buscó la presión a la cual el costo de separación es menor dada una composición de permeado. Cada simulación corresponde a una permeabilidad y factor de separación dados. Un ejemplo de los resultados obtenidos se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Búsqueda del óptimo para la presión de operación para obtener oxígeno al 30% en el permeado a partir de aire.

α	Ph (atm)	θ	Area (m ²)	HP	Costo \$/m ³
4	8	0.500	1636	172	0.057
4	12	0.515	1080	186	0.054
4	15	0.525	860	193	0.054
4	20	0.530	620	218	0.056

Un procedimiento semejante se siguió para cada una de las permeabilidades y selectividades presentadas en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Presión alta cuando el producto es el permeado.

Permeabilidad (Barrers)	Factor de separación (α)	Presión alta (Ph)	Presión calc. (Ph _c)
5	30	90	83
5	10	105	110
10	20	70	75
10	10	80	85
50	20	45	46
50	10	55	48
100	10	32	37
100	6	38	36
500	6	22	19
500	4	20	18
1000	4	13	14
1000	2	14	13
5000	3	6	7
5000	2	8	6

Con los resultados presentados en la tabla, se buscó una ecuación que relacione la presión alta con la permeabilidad del compuesto más permeable y el factor de separación del otro compuesto. La ecuación correlacionada es la siguiente.

$$Ph = \exp (5.895 - 0.5027*\ln Pr_1 - 0.191*\alpha^{0.5} + 0.043*\ln*Pr_i*\alpha^{0.5}) \quad (4.1)$$

Los resultados obtenidos con dicha ecuación se presentan en la cuarta columna de la Tabla 4.2, de donde se puede ver que el error que presenta la ecuación es moderado (menor al 10%). Sin embargo, de la Tabla 4.1 se observa que las diferencias en el costo son pequeñas en la cercanía de la solución. A partir de esta observación podemos concluir que la Ecuación 4.1 aporta resultados adecuados.

4.3 SIMULACION DEL PROCESO DE PERMEACION DE GASES

Se consideraron como variables principales la recuperación (θ), los requerimientos de compresión, la composición de la alimentación, la permeabilidad y la selectividad. Se consideran tanto a la permeabilidad y a la selectividad como variables por la gran cantidad de membranas existentes. Sin embargo, existe una relación entre estas variables: a mayor permeabilidad menor selectividad. La presión de alimentación a cada membrana siempre se calculó por la Ecuación 4.1, es decir, depende de la permeabilidad y selectividad de la membrana, razón por la cual esta variable se fijó una vez seleccionada la membrana.

Cada configuración posee dos características que la hacen diferente a cualquier otra; estas características son la recuperación lograda y la cantidad de compresión. En el presente capítulo se simula el comportamiento de configuraciones de una, dos y tres membranas. Las configuraciones de una membrana logran composiciones de permeado moderadas; las recuperaciones van de moderadas a bajas y emplean la menor cantidad de energía posible. Las configuraciones de dos membranas aumentan la composición del permeado, disminuyen la recuperación y aumentan los requerimientos de energía de compresión. Por

su parte las configuraciones de tres membranas aumentan la composición del componente permeable a costa de una menor recuperación y un mayor gasto de energía.

4.4 CONFIGURACIONES DE UNA MEMBRANA

4.4.1 CONFIGURACIÓN DE UNA MEMBRANA SIN RECICLO (1MSR)

Se considera la configuración más importante cuando el producto es el permeado por ser la base para entender el funcionamiento de las demás configuraciones. Un esquema simplificado de esta configuración se presenta en la Figura 4.1 las corrientes A, B, C y D representan la alimentación, la alimentación una vez comprimida, el gas retenido y el gas permeado respectivamente.

Es importante comparar los resultados experimentales de la permeación de gases con los generados por el programa; para hacer esta comparación se tomaron los resultados de Majumdar *et al.* (1987) para una membrana de goma de silicón con permeabilidades efectivas de 506 Barrers para el oxígeno y de 245 Barrers para el nitrógeno; con un factor de separación $\alpha = 2.065$, trabajando con una presión de vacío en la cámara de permeado de 0.0125 atm y a la presión de 1 atm en la alimentación; lo cual implica una relación de presiones de 80. Los resultados se presentan en la Figura 4.2. Se puede apreciar que el patrón de flujo utilizado es adecuado a bajas recuperaciones, dado que el error generado es pequeño. Para una recuperación de 0.5 el error entre el valor experimental y el calculado es de 9%.

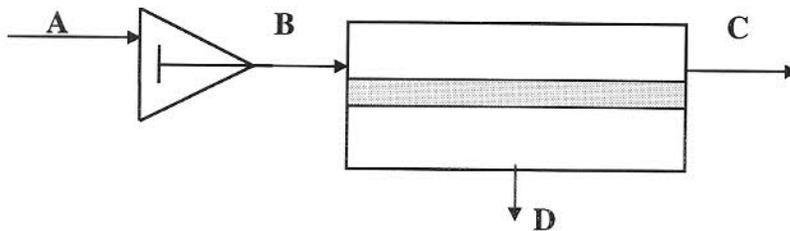


Figura 4.1 Configuración de una membrana sin reciclo (1MSR).

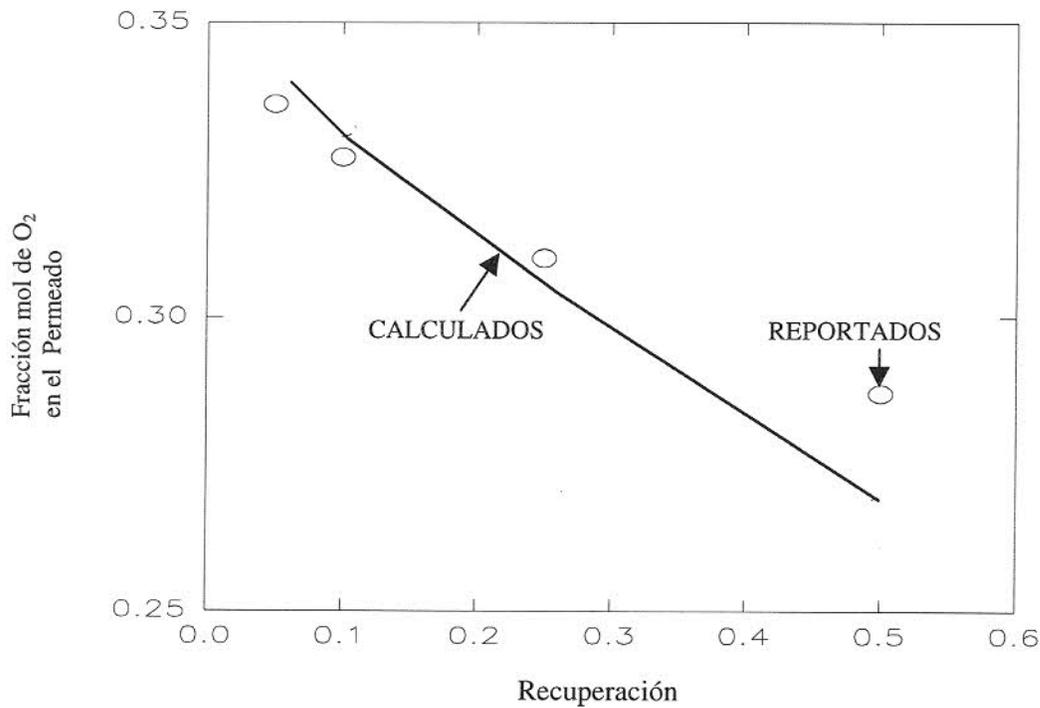


Figura 4.2 Comparación entre valores experimentales reportados y valores calculados por medio del modelo de mezclado perfecto.

Una de las variables más importantes en esta configuración es la diferencia de presiones entre la cámara de permeado y la cámara de retenido (PR). La Figura 4.3 muestra la dependencia del área adimensional de membrana a diferentes presiones, manteniendo constante la composición del permeado. Cuando se mantiene constante la composición del gas más permeable en el permeado, la recuperación cambia conforme cambia la presión alta. Se presenta un máximo a una presión de aproximadamente 5 atm, a cualquier permeabilidad, factor de separación y composición de la alimentación. Se muestran en la figura los resultados con las membranas de policarbonato y silicón para la separación de O₂/N₂ del aire y de una membrana de poliamida para la separación de CO₂/CH₄ de biogas.

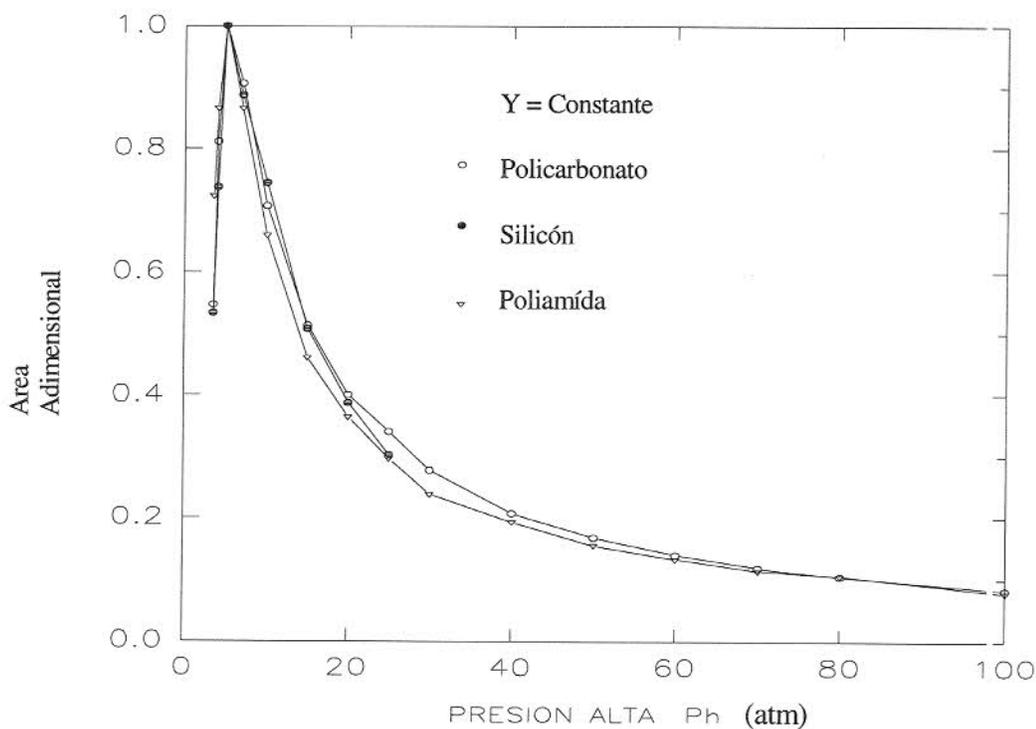


Figura 4.3 Comportamiento del área de separación a diferentes presiones de trabajo para tres membranas diferentes, manteniendo la presión baja constante ($P_l=1$ atm).

Se puede observar también como prácticamente no se puede reconocer entre una línea y otra, a pesar de que representan a diferentes membranas y que fueron aplicadas a diferentes separaciones.

La Figura 4.4 muestra la dependencia de la presión alta con la composición del gas permeado a una recuperación (θ) constante. Se observa como a la presión de 30 atm aproximadamente, se tiene un máximo en la composición del permeado. Sin embargo, esta presión no es común a todas las membranas, sino que depende de la permeabilidad. La Figura 4.4 se generó a partir de una membrana con una permeabilidad de 4553 Barrers para el CO_2 y un factor de separación de 3.37 con respecto al CH_4 ; sin embargo, para una membrana con permeabilidad de 40 Barrers y con $\alpha_1 = 30$, se encontró un comportamiento similar pero para una presión alta de 100 atm. Máximos similares han sido ya reportados por Pietersen (1993).

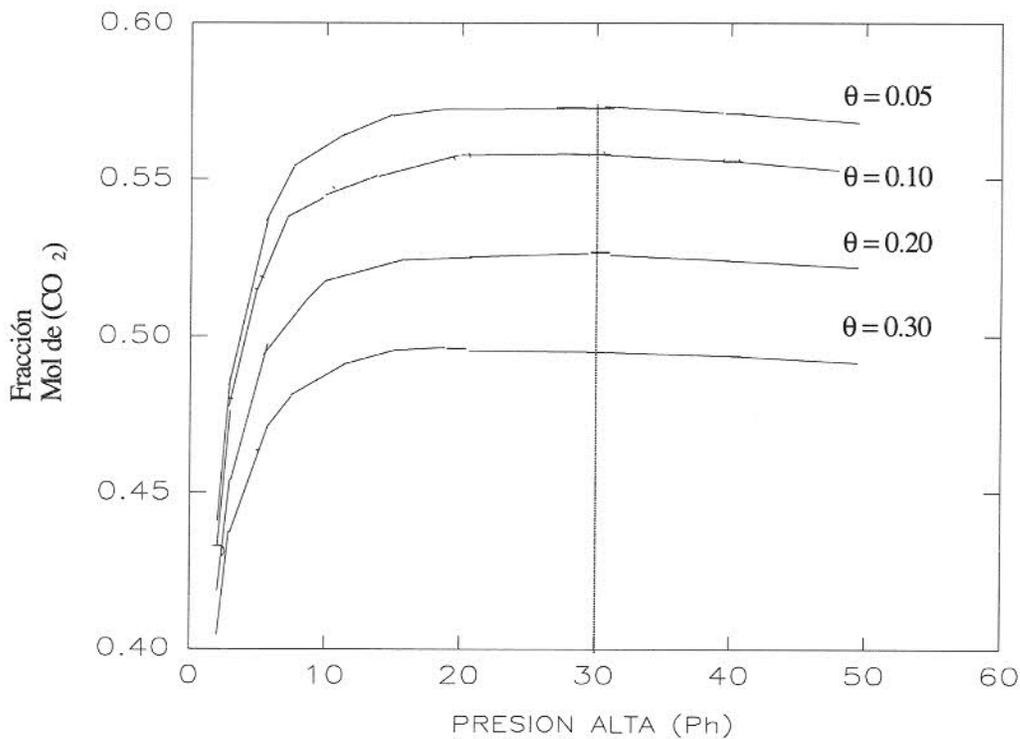


Figura 4.4 Dependencia de la composición del permeado con la presión de trabajo manteniendo la presión baja en 1atm ($P_l=1$).

La principal ventaja de aumentar la presión de alimentación a la membrana hasta el valor calculado por la Ecuación 4.1 es económica. Un aumento en la presión alta disminuye los requerimientos de área, aunque aumenta el requerimiento de energía de compresión. El efecto global en el costo de separación del área de separación es mayor al de la energía a permeabilidades bajas, mientras que a permeabilidades altas dicho efecto se invierte. Un ejemplo de la ventaja económica de aumentar la presión de operación se muestra en las Tablas 4.3 a 4.5, en las que se compara entre dos procesos para la separación de oxígeno del aire usando una membrana de policarbonato.

Tabla 4.3 Resumen del proceso de permeación de gases usando una membrana de policarbonato para la obtención de oxígeno a partir del aire. Presión alta de 20 atm.

Corriente	A	B	C	D
% mol O ₂	21.0	21.0	16.1	45.0
% mol N ₂	79.0	79.0	83.9	55.0
Razón de Flujo	1	1	0.83	0.17
Presión (atm)	1	20	20	1

Tabla 4.4 Resumen del proceso de permeación de gases usando una membrana de policarbonato para la obtención de oxígeno a partir del aire. Presión alta de 75 atm.

Corriente	A	B	C	D
% mol O ₂	21.0	21.0	15.3	45.0
% mol N ₂	79.0	79.0	84.7	55.0
Razón de Flujo	1	1	0.81	0.19
Presión (atm)	1	75	75	1

Tabla 4.5 Comparación entre los procesos de separación a diferentes presiones.

Relación	Area	Kw/h	Inversión Total	Costo (US\$/r ³)
Caso I	1.00	1.00	1.00	0.685
Caso II	0.30	0.75	0.36	0.245

Para todas las configuraciones, lo que más interesa en este trabajo es el comportamiento del costo con respecto a la composición de salida del gas. La Figura 4.5 presenta el comportamiento del costo de separación para las membranas de silicón y de policarbonato (PPO) con respecto a composición de oxígeno a partir del aire. Estas curvas serán llamadas en lo sucesivo curvas de permeado. Las condiciones de operación para la membrana de silicón son $P_{r1} = 933$ Barrers, $\alpha_2 = 2.12$, $P_h = 14$ atm y $P_l = 1$ atm, mientras que para la membrana de policarbonato son $P_{r1} = 16.8$ Barrers, $\alpha_2 = 4.8$, $P_h = 76.5$ atm y $P_l = 1$ atm. En lo sucesivo, a menos que se especifique otra condición, la presión baja se tomará como una atmósfera.

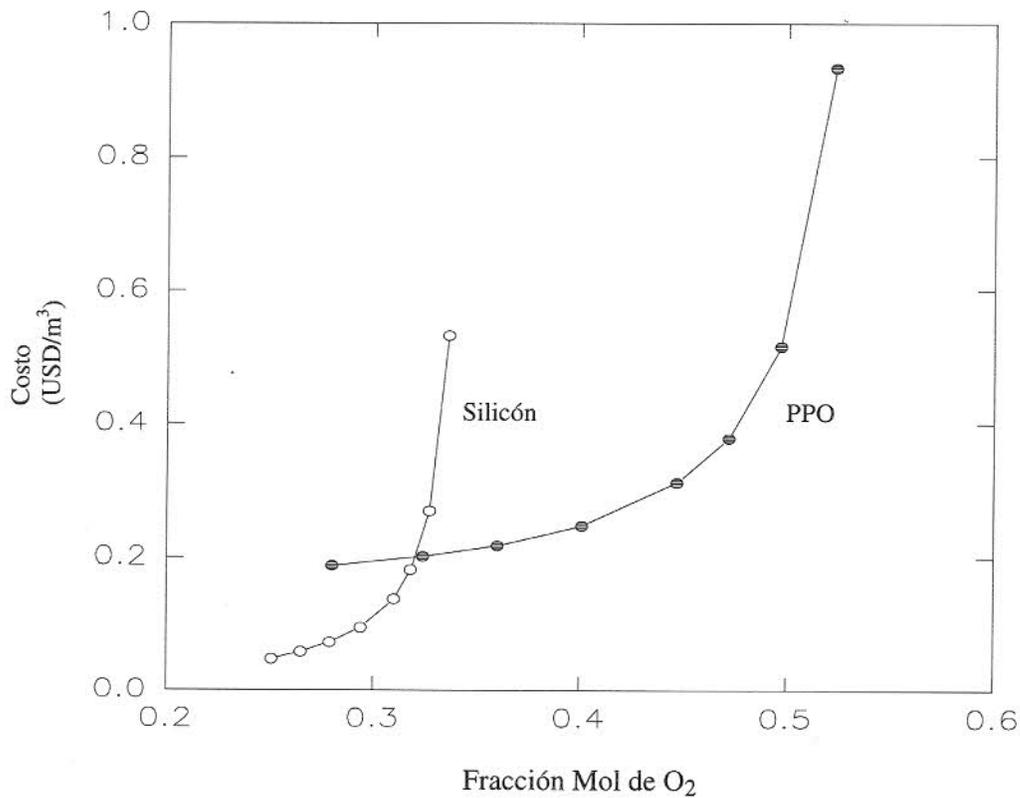


Figura 4.5 Comportamiento del costo unitario para la separación de oxígeno del aire utilizando diferentes membranas.

4.4.2 CONFIGURACIÓN DE UNA MEMBRANA CON RECICLO DEL PERMEADO (1MCRP)

Esta configuración ha recibido bastante atención en la bibliografía abierta sobre el tema (Majumdar *et al.*, 1987; Li *et al.*, 1992). Sin embargo, poco se ha dicho de su baja rentabilidad como proceso productivo, dado que la corriente que se recicla es una fracción de la corriente de producto, lo cual encarece el proceso de separación. La Figura 4.6 muestra un esquema simplificado de esta configuración.

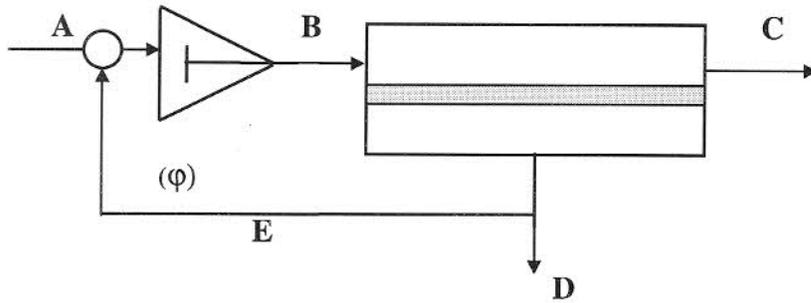


Figura 4.6 Configuración de una membrana con reciclo de permeado (1MCRP)

La composición del producto obtenido mejora conforme se recicla una mayor fracción (ϕ) , siendo mucho más sensible la ganancia en composición de producto, conforme el factor de separación aumenta. La Figura 4.7 presenta la ganancia en composición a diferentes fracciones recirculadas variando la recuperación y para diferentes valores de factor de separación. De la figura se puede observar un ligero máximo a la recuperación (θ) de 0.1, lo cual concuerda con resultados experimentales que reportan un máximo para un valor de 0.2 (Majumdar *et al*, 1987). Sin embargo, cualquier ganancia en composición resulta pequeña dado el impacto económico en el proceso de recircular una fracción del producto. En la Figura 4.8 se presenta el costo de separación manteniendo un factor de separación constante y variando la fracción recirculada. Se utiliza una membrana de policarbonato (PPO) a una presión de alimentación de 76.5 atm. Inspección de esta figura indica que esta configuración no es rentable económicamente. Se recomienda que esta configuración no sea empleada bajo ninguna circunstancia.

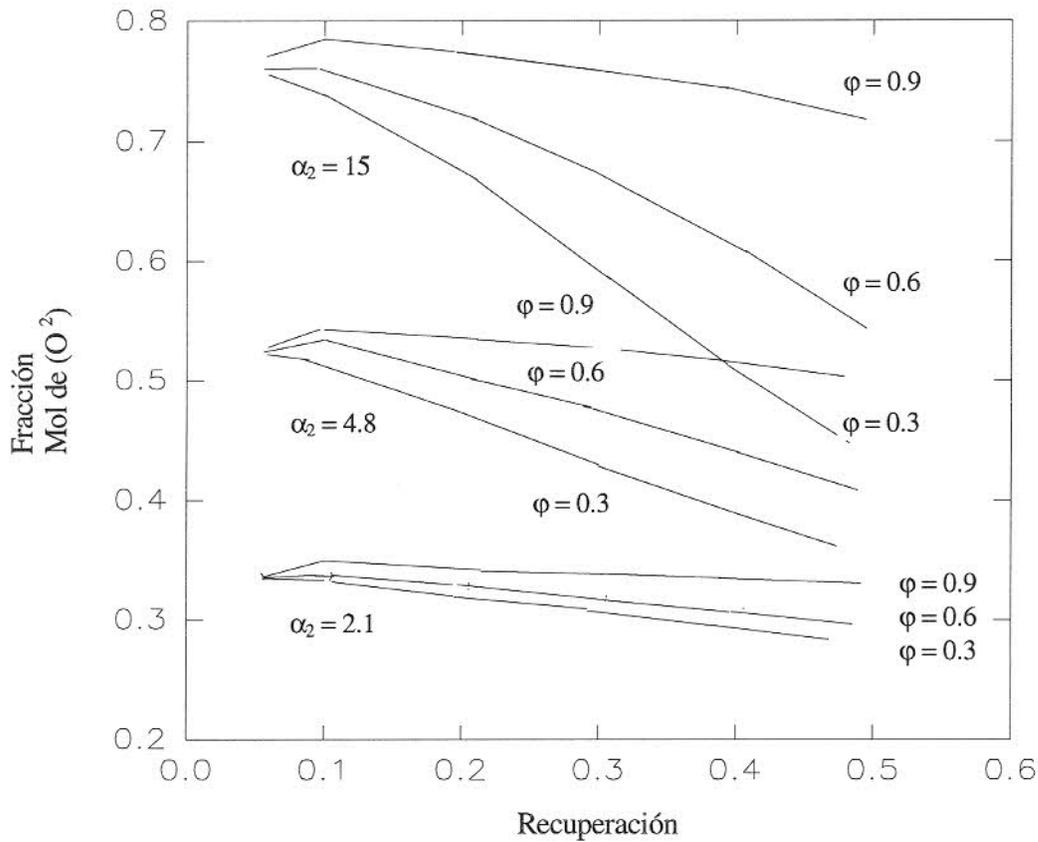


Figura 4.7 Efecto de la recuperación, la selectividad y la fracción recirculada sobre la composición del gas permeado.

El comportamiento asintótico que presenta para esta configuración el costo de separación como función de la fracción recirculada puede entenderse mejor si se recuerda que los valores reportados corresponden a costos unitarios. Al recircular una parte del permeado se está disminuyendo la cantidad de producto y se aumentan los requerimientos de área y energía. En otras palabras la inversión aumenta y el producto disminuye, de ahí el comportamiento asintótico del costo unitario de separación. Además, el costo es mayor conforme más fracción es recirculada.

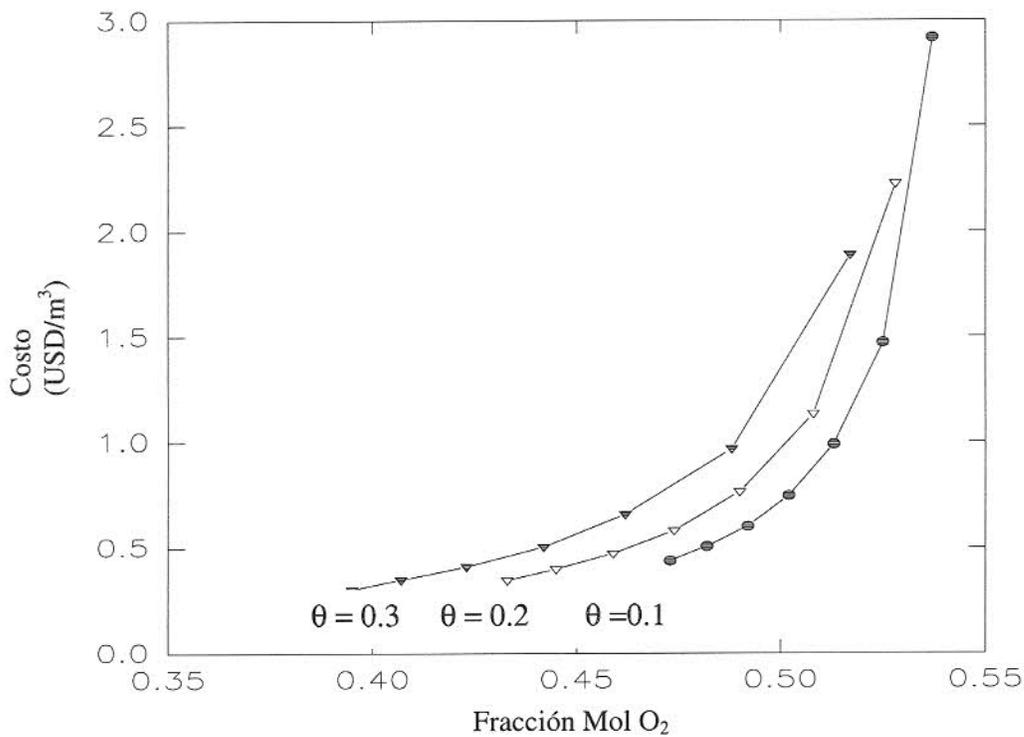


Figura 4.8 Efecto global de la recirculación sobre el costo de separación; las recirculaciones se variaron del 30 al 90%.

4.4.3 CONFIGURACION DE UNA MEMBRANA CON DESVÍO A PERMEADO (1MCDP)

Esta configuración es adecuada cuando la composición del permeado no se requiere a alta pureza. Para este caso se tiene la ventaja de poder disminuir la cantidad de gas alimentado a la membrana y por consiguiente reducir la cantidad de área y energía necesarias para la separación. La Figura 4.9 presenta un diagrama simplificado del proceso.

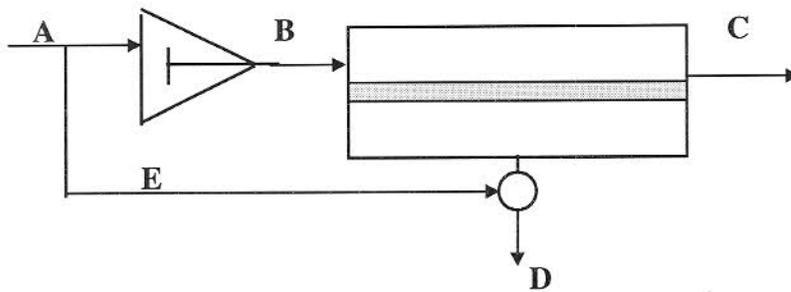


Fig. 4.9 Configuración de una membrana con desvío a permeado (1MCDP)

Una parte de la alimentación se desvía a la corriente de producto, aumentando así su flujo, pero disminuyendo su composición. Es esta disminución en la composición del gas más permeable la que hace que la fracción desviada deba ser de baja a moderada y que la recuperación (θ) sea baja. A partir de los resultados obtenidos al simular el proceso se observó que esta configuración es superior a la de 1MSR cuando el factor de separación es mayor a 3 y la permeabilidad es menor a 100 Barrers. El comportamiento anterior puede ser explicado tomando en cuenta que una parte de la alimentación se desvía al permeado, por lo que con un factor de separación pequeño, lo único que se lograría en el permeado sería un producto de baja composición. En cuanto al comportamiento con respecto a la permeabilidad de la membrana, a menor permeabilidad aumenta el área, por lo que un incremento en el flujo de producto, puede disminuir notablemente el costo unitario del producto. Las Tablas 4.6 a 4.8 comparan un proceso con recirculación para una membrana de PPO y un proceso sin recirculación para una membrana de silicón para producir oxígeno al 32% a partir de aire. Las condiciones de operación son las mismas que las utilizadas para generar la Figura 4.5.

Tabla 4.6 Resultados de la simulación para la configuración de 1MSR utilizando una membrana de silicón para la obtención de oxígeno al 32% en el permeado a partir de aire

Corriente	A	B	C	D
% mol O ₂	0.21	0.21	0.164	0.320
% mol N ₂	0.79	0.79	0.836	0.680
Flujo	1	1	0.855	0.145
P (atm)	1.0	14.5	14.5	1.0

Tabla 4.7 Resultados de la simulación para la configuración de 1MCDP para una membrana de PPO para obtener oxígeno al 32% a partir de aire.

Corriente	A	B	C	D	E
% mol O ₂	0.21	0.21	0.128	0.320	0.21
% mol N ₂	0.79	0.79	0.872	0.680	0.79
Flujo	1	0.817	0.572	0.428	0.183
P (atm)	1.0	76.5	76.5	1.0	1.0

Tabla 4.8 Comparación entre los procesos de 1MSR y 1MCDP

Relación	Area	Energía	Rc (%)	Inversión	Costo (\$/m ³)
Caso I	1.00	1.00	22.8	1.00	0.185
Caso II	32.5	1.38	64.8	3.40	0.145

La principal ventaja de esta configuración proviene de la disminución de los requerimientos de área y energía para lograr la separación. Sin embargo, en este arreglo se adiciona una variable más, que es la fracción de flujo desviada. Para este arreglo a una recuperación (θ) constante, la composición del producto disminuye conforme aumenta la fracción desviada, pero aumenta el rendimiento del gas más permeable.

La Figura 4.10 muestra el rendimiento (1.1) cuando se mantiene una recuperación constante a diferentes composiciones del gas permeado. La Figura 4.11 muestra el comportamiento del costo del producto para diferentes composiciones, manteniendo constante la recuperación y variando la fracción desviada. Inspección de la Figura 4.11 revela que la composición del producto disminuye conforme aumenta el valor de θ , pero a su vez disminuye el costo, por lo cual se debe buscar el valor mayor de θ que satisfaga los requerimientos del producto. Es importante observar que la configuración de 1MSR es el límite superior de la configuración 1MCDP, cuando el flujo de gas desviado es cero.

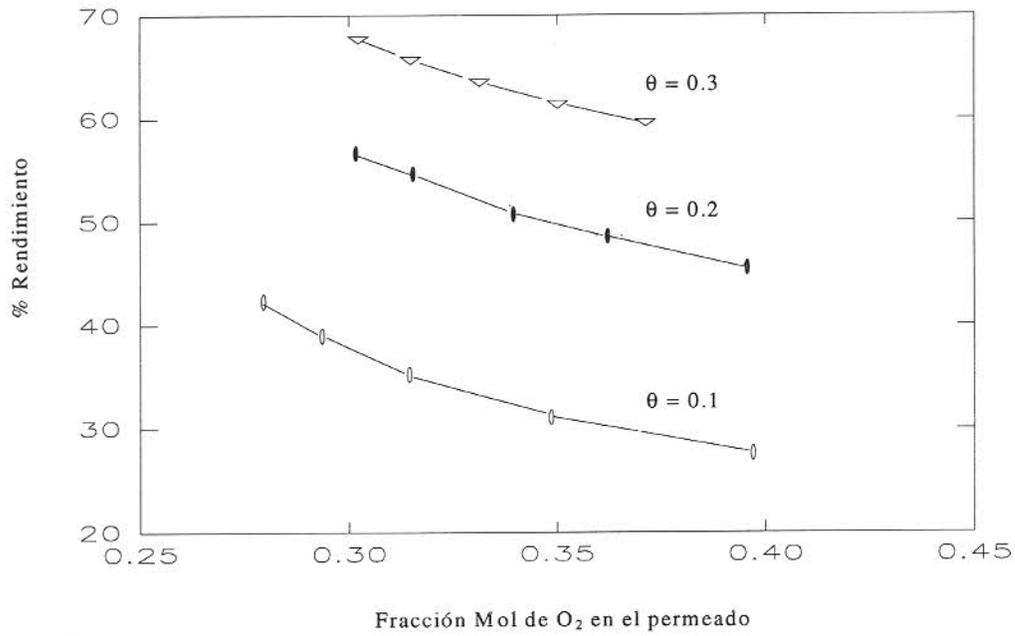


Figura 4.10 Efecto de la fracción permeada sobre el porcentaje de rendimiento de recuperación de oxígeno a diferentes composiciones en el permeado

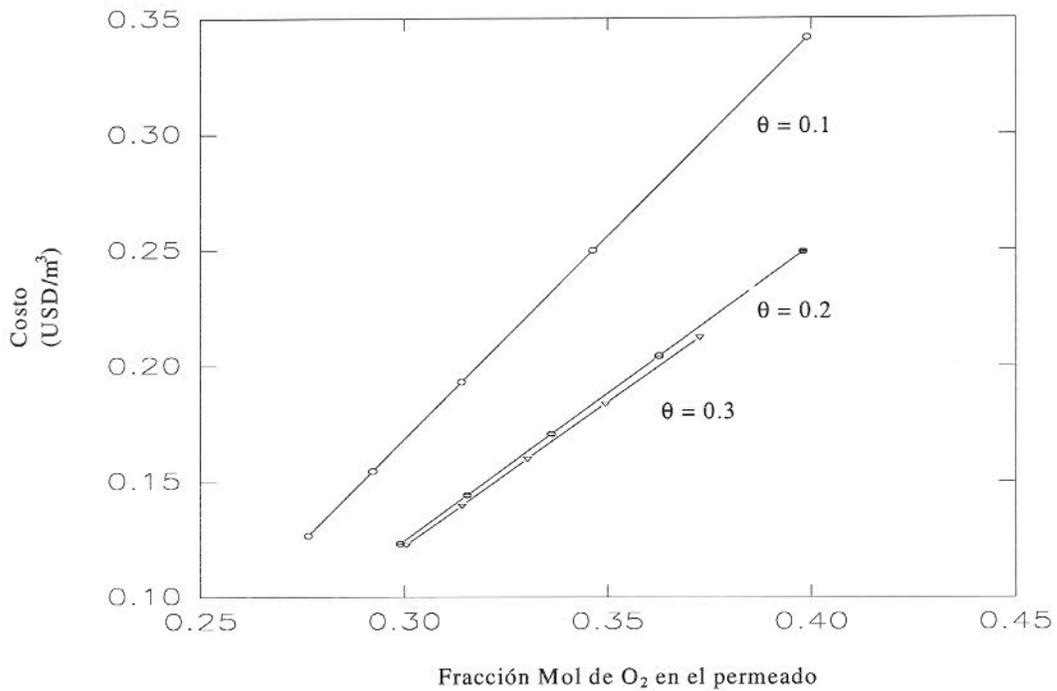


Figura 4.11 Comportamiento del costo unitario en función de la composición manteniendo constante la recuperación a diferentes fracciones desviadas.

4.4.4 CONFIGURACION DE UNA MEMBRANA CON VACÍO EN EL PERMEADO (1MCVP)

Todas las configuraciones anteriores utilizan compresión del gas alimentado para lograr la relación de presiones deseada. Se puede lograr la misma relación creando vacío en la cámara de permeado y, en caso de ser necesario, comprimiendo aunque en menor medida, el gas de alimentación. Para generar el vacío requerido se hace uso de eyectores. Un eyector consiste esencialmente de una tobera que descarga vapor a alta velocidad a través de una cámara de succión conectada al equipo donde se genera el vacío. El vapor succiona al gas y se mezclan. A la salida del equipo la separación entre la mezcla gaseosa y el vapor se simplifica, dado que el vapor se condensa.

Perry *et al.* (1986) describen un procedimiento estandarizado para calcular la cantidad de vapor necesario y el área del eyector para relaciones de vacío de hasta 0.1 atm (lo cual no es un vacío muy grande). Sin embargo, considerando que el área es una función directa de la presión alta, mantener la alimentación a la presión atmosférica es inadecuado, por lo cual se recurre, a una compresión de la alimentación hasta el punto en que se logre la relación de presiones deseada. De esta forma se evita tener requerimientos altos de área de membrana, teniendo a la vez requerimientos menores de energía.

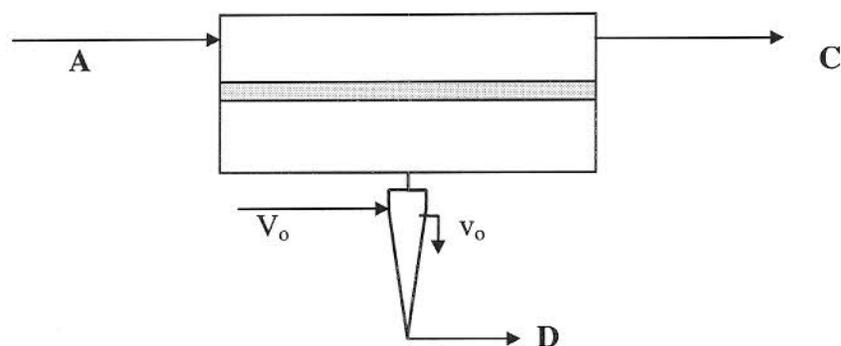


Figura 4.12 Diagrama simplificado de la configuración de una membrana a vacío (1MCVP)

La Figura 4.12 muestra el diagrama de una membrana con vacío en el permeado. Esta configuración puede trabajar con eyectores, o con compresores y eyectores. Esto es conveniente dado que un eyector es de uno a dos órdenes de magnitud más barato que un compresor y no consume energía eléctrica. Cuando la relación de presiones es mayor a 10, se necesitan al mismo tiempo compresores y eyectores, generándose un vacío de 0.1 atm en la cámara de permeado. Al utilizar esta configuración, es importante saber cuantos eyectores se necesitan en paralelo para manejar el flujo de permeado, su tamaño y la cantidad de vapor necesario. De la simulación se observó que la configuración es adecuada para membranas con una permeabilidad de 100 Barrers o mayor. A pesar de que los requerimientos de energía y la inversión son menores, los requerimientos de área son mucho mayores. Por esta razón pocas membranas presentan ventajas para esta configuración sobre otras configuraciones. La Figura 4.13 presenta las curvas de permeado para las configuraciones 1MSR y 1MCVP para una membrana de silicón. En la figura se observa que existe un intervalo en el que la configuración a vacío es competitiva. Sin embargo, dicho intervalo se reduce para membranas menos selectivas y menos permeables.

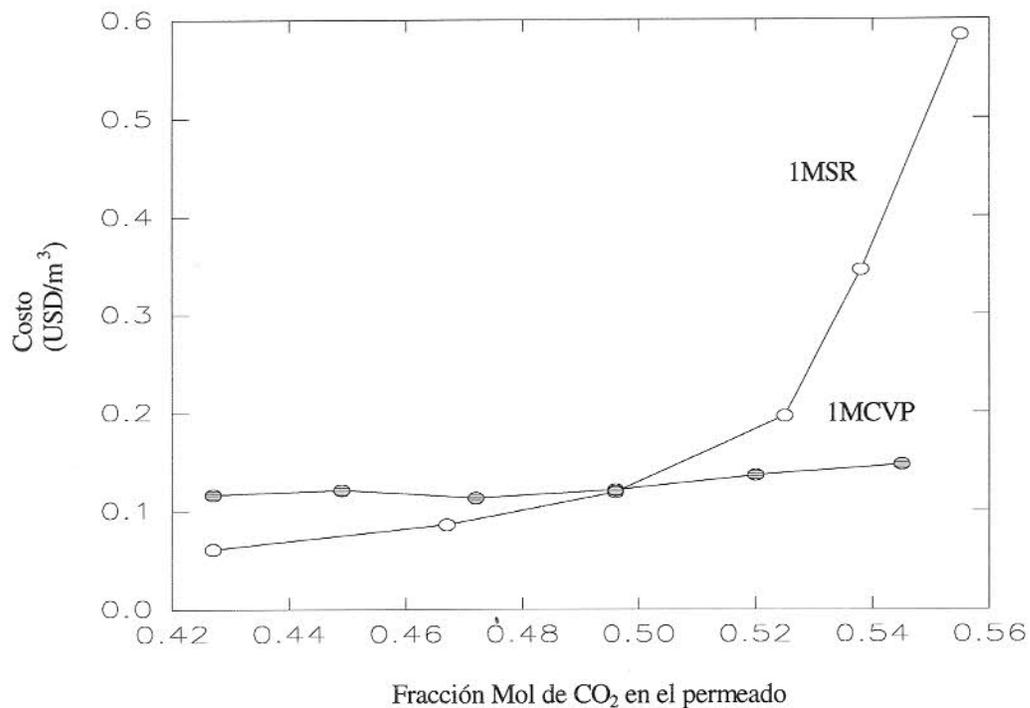


Figura 4.13 Configuraciones de 1MSR y 1MCVP para la separación de CO₂ de Biogas

4.5 CONFIGURACIONES DE DOS MEMBRANAS

Las configuraciones con dos membranas analizadas fueron: la configuración de dos membranas a permeado sin reciclo y la configuración de dos membranas a permeado con reciclo del segundo retenido. Ambas configuraciones ya han sido reportadas (Spillman, 1988; Spillman, 1995; Pietersen, 1993) y ofrecen varias ventajas sobre las configuraciones de una sola membrana. La ventaja principal es que el producto posee una composición substancialmente mayor que para las configuraciones de una sola membrana, dado que se vuelve a separar la fracción permeada en la primera etapa, con lo cual la composición de la alimentación a la segunda membrana es mayor que a la primera. Además, el flujo manejado en el segundo equipo es menor, requiriendo menor área. Las desventajas son que el producto obtenido es comúnmente menor que en las configuraciones de una membrana y que se necesita de recompresión de la alimentación a la segunda membrana.

4.5.1 CONFIGURACION DE DOS MEMBRANAS A PERMEADO SIN RECIRCULACION (2MPSR)

En esta configuración se procede a permear dos veces al gas, aunque es similar a la configuración 1MSR. En esta configuración el producto se vuelve a separar, para obtener un gas más puro en el componente deseado. Dado que no existen recirculaciones, esta configuración es esencialmente la unión de dos membranas en configuración 1MSR, donde el permeado uno es la alimentación a la membrana dos. La Figura 4.14 muestra un diagrama del proceso.

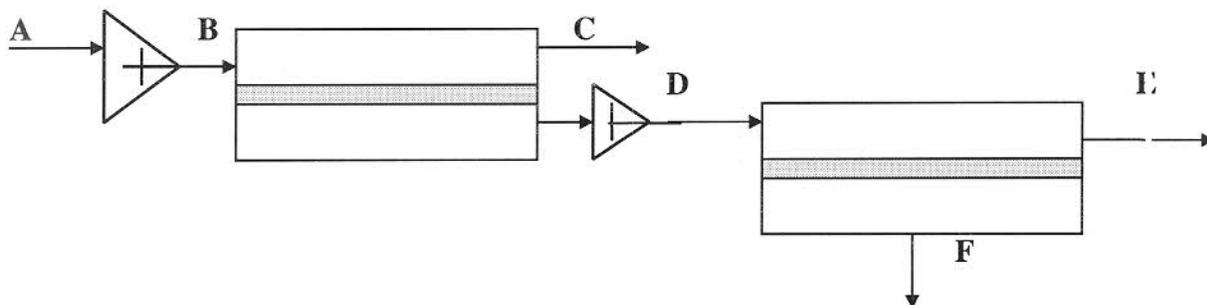


Figura 4.14 Representación de la configuración 2MPSR.

Visualizando esta configuración como la unión de dos IMSR, se puede suponer que la presión óptima será la misma para las dos membranas. Sin embargo, al adicionar otra variable, la fracción recuperada dos (θ_2), la fracción separada en cada unidad puede optimizarse de manera que se obtenga un producto de cierta pureza y a un costo mínimo. Para esta configuración se tiene que la recuperación total es producto de $\theta_1 * \theta_2$. Existe el compromiso de que los productos más puros se obtienen manteniendo en valores bajos el producto $\theta_1 * \theta_2$. La Figura 4.15 muestra la dependencia de la composición del gas permeado con la recuperación del segundo permeador, manteniendo constante la recuperación del primero. Se puede observar en la figura como existen combinaciones de θ_1 y θ_2 que resultan en una misma composición del producto; sin embargo, sólo una de ellas corresponde al menor costo de separación. Se puede observar también como una θ_1 pequeña mejora la pureza, aunque esto encarece el proceso, puesto que el producto total sería una fracción muy pequeña de la alimentación original.

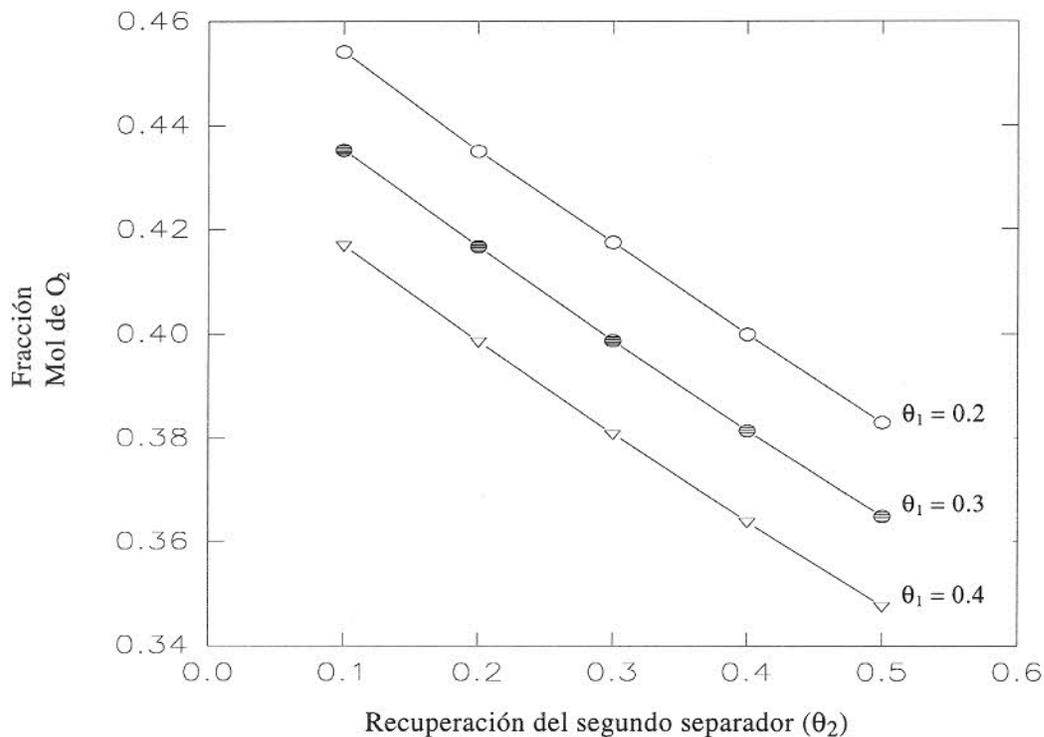


Figura 4.15 Composición de oxígeno a diferentes θ segundo permeador, manteniendo a θ_1 constante, para la separación de O_2 a partir del aire usando una membrana de silicón.

La Figura 4.16 muestra los costos de separación a diferentes recuperaciones iniciales. Se puede apreciar que existe un amplio rango de composiciones que comparten una diferente θ inicial. Sin embargo, de la simulación se encontró que para θ_1 entre 0.2 y 0.3 se minimiza el costo unitario del producto. Esta tendencia implica que el segundo permeador recibe de un 20 a un 30% de la alimentación original y es de 10 a 3 veces más pequeño que el permeador uno. El tamaño del segundo compresor es también más pequeño que el primero y el flujo de producto es de un 2 a un 15% de la alimentación original.

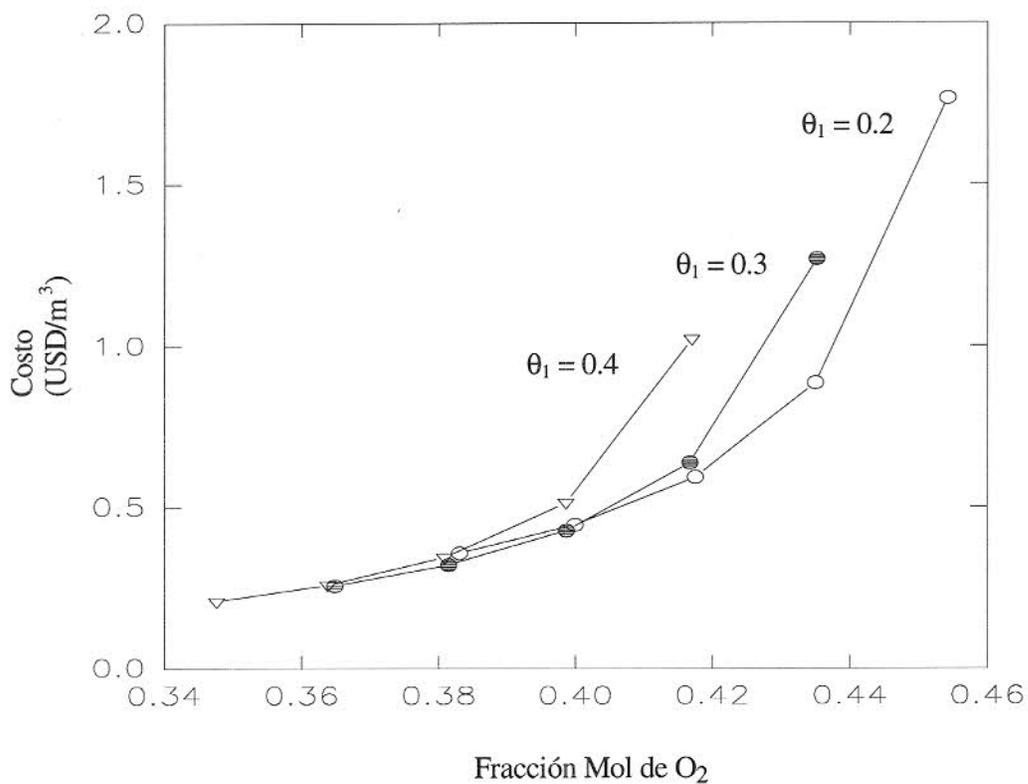


Figura 4.16 Costo como función de la composición final manteniendo θ_1 constante, para la separación O₂ del aire usando una membrana de silicón.

4.5.2 CONFIGURACION DE DOS MEMBRANAS A PERMEADO CON RECIRCULACION (2MPCR)

La finalidad de esta configuración es aumentar la composición del producto y hacer más rentable el proceso de separación de gases con membranas que la configuración sin recirculación. Para lograr esto se utiliza la corriente del segundo retenido, siempre y cuando la composición de éste sea mayor a la de la alimentación; la composición del retenido es mayor a la de la alimentación hasta valores de θ_{TOTAL} de 0.2 a 0.3, dependiendo de la selectividad de la membrana. En principio, esta configuración adiciona tanto gastos por área como por energía al proceso, pero por otro lado aumenta la cantidad de producto y su composición. En términos del costo unitario, a pesar de ser mayor el costo de capital y el de operación a la configuración sin reciclo, esta combinación de factores hace más rentable el proceso con recirculación tanto a permeabilidades altas como bajas. De la simulación se encontró que esta mejora es más notable conforme las selectividades de la membrana son mayores. Es importante mencionar que a presiones menores que las óptimas (Ecuación 4.1), esta configuración no disminuye el costo de separación, sobre todo a permeabilidades bajas. La Figura 4.16 presenta un diagrama del proceso.

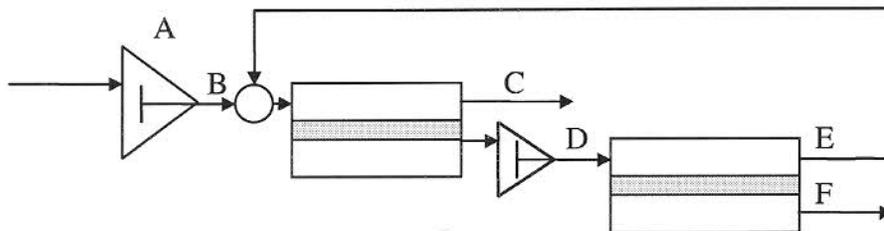


Figura 4.17 Representación esquemática de la configuración 2MPCR.

Las Tablas 4.9 a 4.11 comparan, basándose en la separación de oxígeno del aire, las configuraciones de 2MPSR y 2MPCR para membranas de PPO. Se puede observar que a pesar de que la inversión es mayor para el caso en el que se recicla la corriente del retenido dos, también la recuperación aumenta, lo cual tiende a hacer que el proceso sea globalmente más económico que su contraparte sin reciclo.

Tabla 4.9 Resumen del proceso de permeación para la configuración de 2MPSR usando membranas de PPO para la separación de oxígeno del aire¹.

Corriente	A	B	C	D	E	F
%Mol O ₂	0.210	0.210	0.151	0.447	0.337	0.700
%Mol N ₂	0.790	0.790	0.849	0.553	0.663	0.300
Flujo (Adim.)	1.00	1.00	0.80	0.20	0.14	0.06
Ph. (atm)	1.0	76.5	76.5	76.5	76.5	1.0

Tabla 4.10 Resumen del proceso de permeación para la configuración de 2MPCR usando una membranas de PPO para la separación de oxígeno del aire.

Corriente	A	B	C	D	E	F
%Mol O ₂	0.210	0.210	0.147	0.493	0.333	0.700
%Mol N ₂	0.790	0.790	0.853	0.507	0.667	0.300
Flujo (Adim.)	1.00	1.00	0.886	0.379	0.266	0.114
Ph. (atm)	1.0	76.5	76.5	76.5	76.5	1.0

Tabla 4.11 Comparación entre los procesos de 2MPSR y 2MPCR usando como base el área, energía e inversión de la configuración 2MPCR

Caso	Area	KW	Inv. Total	Rc (%)	Costo (\$/m ⁵)
2MPSR	0.523	0.869	0.669	20.1	1.298
2MPCR	1.000	1.000	1.000	34.8	0.957

¹ Las corrientes se definen en la Figura 4.17

La Figura 4.18 muestra el efecto de la recirculación sobre la composición del producto y su costo para las membranas de silicón y PPO. Se observa que para ambas membranas el efecto de la recirculación es positivo tanto en la ganancia en composición como en la disminución del costo. De las simulaciones se encontró que a mayores factores de separación, la ventaja de esta configuración aumenta. Se puede observar en la figura que las curvas tienden al mismo punto. Dicho punto es aquel en el que la composición del segundo retenido es igual o menor a la composición del gas en la alimentación.

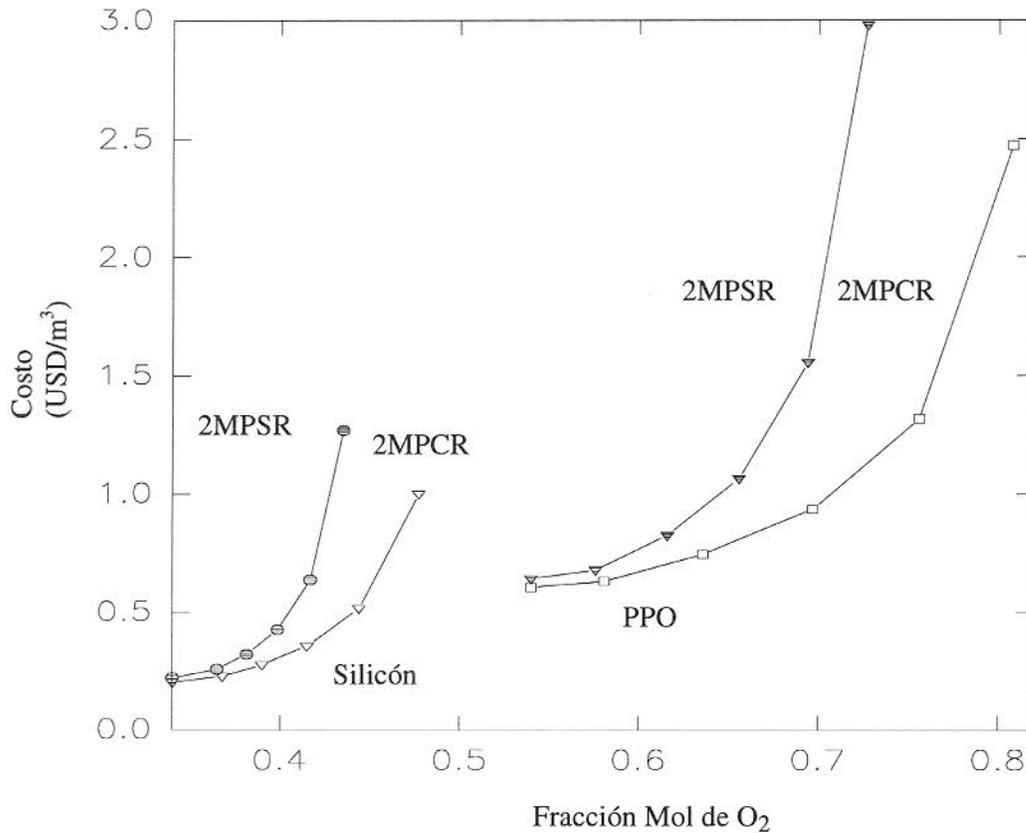


Figura 4.18 Comparación de costos entre los procesos 2MPSR y 2MPCR para membranas de silicón y PPO. Para la separación de O₂ del aire y para $\theta_1 = 0.3$.

4.6 CONFIGURACIONES CON TRES MEMBRANAS.

Las configuraciones de tres membranas aumentan la composición del gas permeado a costa de una menor recuperación. Una vez más se simularon los procesos con y sin recirculación. Los resultados indicaron que la recirculación influye positivamente en la separación, resultando en la opción más económica para productos de mayor pureza.

4.6.1 CONFIGURACION DE TRES MEMBRANAS A PERMEADO SIN RECICLO (3MPSR)

Este arreglo purifica aún más el producto sacrificando la recuperación del mismo. El proceso consiste en juntar tres módulos de IMSR y conectarlos, siendo el permeado del primero la alimentación al segundo permeador, y el permeado de éste la alimentación del tercero. La Figura 4.18 muestra un diagrama simplificado de este proceso.

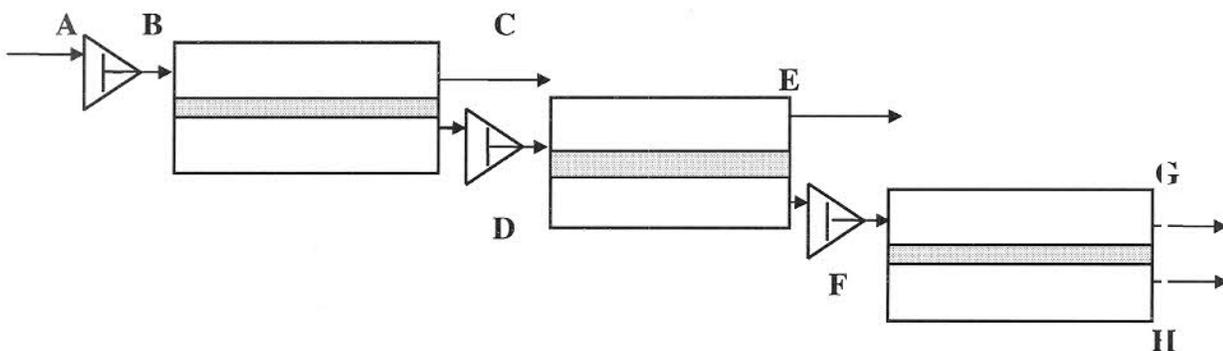


Figura 4.19 Diagrama simplificado del proceso de permeación de gases utilizando la configuración de tres membranas a permeado sin recirculación (3MPSR).

Dada la amplia gama de valores que pueden adoptar las recuperaciones de cada permeador (θ) para obtener el producto final, se seleccionaron valores de θ_1 , θ_2 y θ_3 de acuerdo a la selectividad de la membrana; así los valores de θ_1 varían de $[0.2 - 0.4]$ o de $[0.3 - 0.5]$, y los de θ_2 y θ_3 entre $[0.2 - 0.5]$. Por lo tanto θ_{TOTAL} puede variar desde 0.003 a 0.125, de manera que existen varias combinaciones que resultan en el mismo valor de θ_{TOTAL} . También existen distintas combinaciones que pueden generar la misma pureza del producto, pero con diferencias en costos. Comúnmente el costo menor resultó para la configuración que posea la θ_3 mayor, por ser la que resulta en una mayor cantidad de producto. Es también importante el señalar que esta configuración puede resultar en una inversión total menor que las configuraciones de dos membranas, a pesar de que se añada una etapa de compresión. Sin embargo, una menor recuperación y menor inversión son adecuadas siempre y cuando la recuperación global no sea demasiado pequeña. En el límite, si la recuperación tiende a cero, el costo tiende a infinito. En contraste con las configuraciones de dos membranas, el análisis de las tendencias se complica porque si para dos membranas se generó una curva para cada valor de θ_1 , para tres membranas se debe generar una curva por cada combinación de θ_1 y θ_2 que se desee analizar. En las Tablas 4.12 a 4.14 se hace la comparación entre un proceso de tres membranas y otro de dos con recirculación para la separación de oxígeno del aire. De la Tabla 4.14 se puede observar que el proceso con tres membranas es más económico que el de dos membranas con recirculación para la composición estudiada. Este comportamiento se debe a los menores requerimientos de área y energía, ya que la recuperación es menor.

Tabla 4.12 Resultados de la separación de aire para obtener oxígeno al 80%, utilizando la configuración de dos membranas a permeado con recirculación usando membranas de PPO².

Corriente	A	B	C	D	E	F
%Mol O ₂	0.210	0.210	0.171	0.487	0.454	0.800
%Mol N ₂	0.790	0.790	0.829	0.513	0.546	0.200
Flujo (Adim.)	1.000	1.00	0.937	0.625	0.562	0.062
Ph (atm)	1.0	76.5	76.5	76.5	76.5	1.0

Tabla 4.13 Resultados de la separación de aire para obtener oxígeno al 80%, utilizando la configuración de tres membranas a permeado sin recirculación usando membranas de PPO.

Corriente	A	C	D	E	F	H	G
%Mol O ₂	0.210	0.151	0.447	0.267	0.627	0.457	0.800
%Mol N ₂	0.790	0.849	0.553	0.733	0.373	0.543	0.200
Flujo (Adim.)	1.000	0.800	0.200	0.100	0.100	0.050	0.050
Ph (atm)	1.0	76.5	76.5	76.5	76.5	76.5	1.0

Tabla 4.14 Comparación entre los procesos de 2MPCR y 3MPSR usando como base el área, energía e inversión de la configuración 3MPSR.

Caso	Area	KW	Inv. Total	% Rec.	Costo (\$/m ³)
2MPCR	2.138	1.248	1.479	23.6	2.150
3MPSR	1.000	1.000	1.000	18.9	1.915

² Las corrientes se definen en la Figura 4.19

4.6.2 CONFIGURACION DE TRES MEMBRANAS A PERMEADO CON RECIRCULACION (3MPCR)

La Figura 4.20 muestra la configuración estudiada de tres membranas a permeado con recirculación. El rango de valores utilizados para el factor de separación θ para cada etapa son los mismos que los considerados para la configuración 3MPSR. La diferencia más grande entre esta configuración y aquella que no recicla se encuentra en la cantidad recuperada, la cual aumenta considerablemente en todos los casos. Este aumento en la recuperación se refleja en los costos unitarios de la separación, los cuales son menores que la configuración de 3MPSR. A pesar de que la configuración implica una mayor área de separación, no requiere una mayor energía, puesto que las corrientes recirculadas ya se encuentran a una presión alta y el aumento en el costo es desplazado por la cantidad recuperada, resultando en un menor costo unitario.

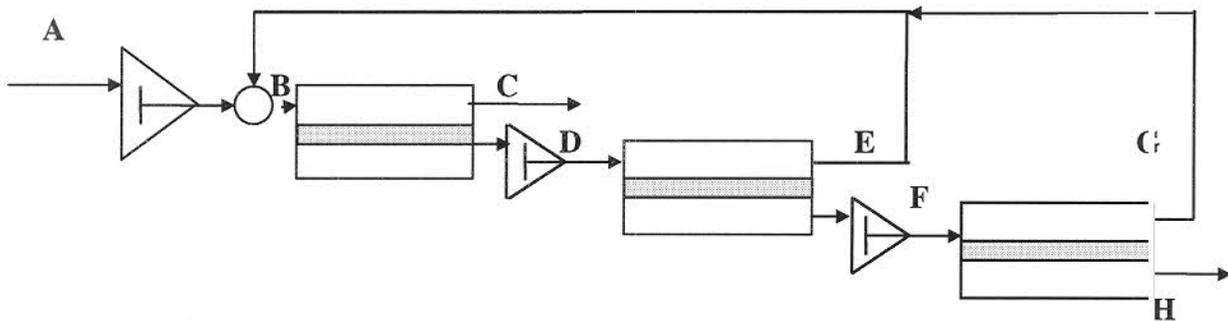


Figura 4.20 Representación esquemática de la configuración de tres membranas con recirculaciones a permeado (3MPCR).

La Figura 4.21 presenta los costos correspondientes a las configuraciones analizadas para tres membranas a permeado. Se observa como la configuración con reciclo es más atractiva económicamente tanto por el aumento en composición de producto como por sus costos menores.

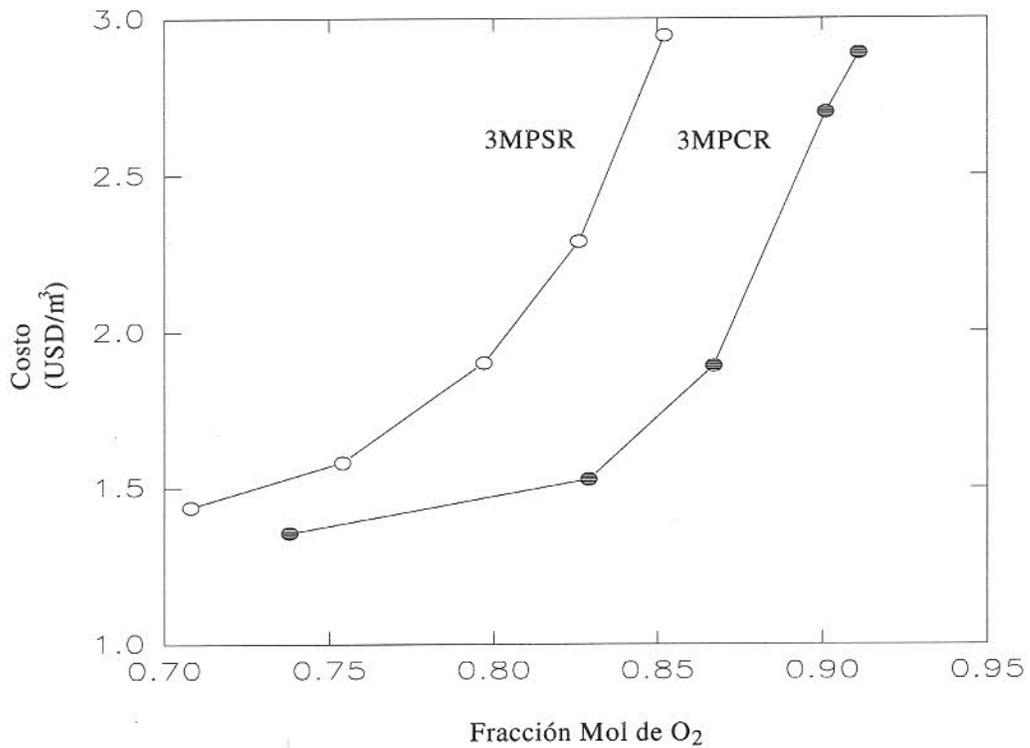


Figura 4.21 Comparación entre los procesos con tres membranas (3MPSR y 3MPCR) para la membrana de policarbonato al separar oxígeno del aire.

4.7 CONCLUSIONES

Desde un punto de vista global interesa conocer cuales son las configuraciones más adecuadas para lograr una separación dada. Una forma de realizar esta globalización es acoplando las curvas de permeado para una permeabilidad y un factor de separación dados. Una vez acopladas las curvas, se debe buscar una relación del costo de separación en función de la permeabilidad, el factor de separación y la composición. La Figura 4.22 presenta las curvas de permeado acopladas para una membrana de PPO para la separación de oxígeno del aire. Del análisis de estas curvas también se pueden obtener resultados generales acerca de los límites de aplicación de cada configuración.

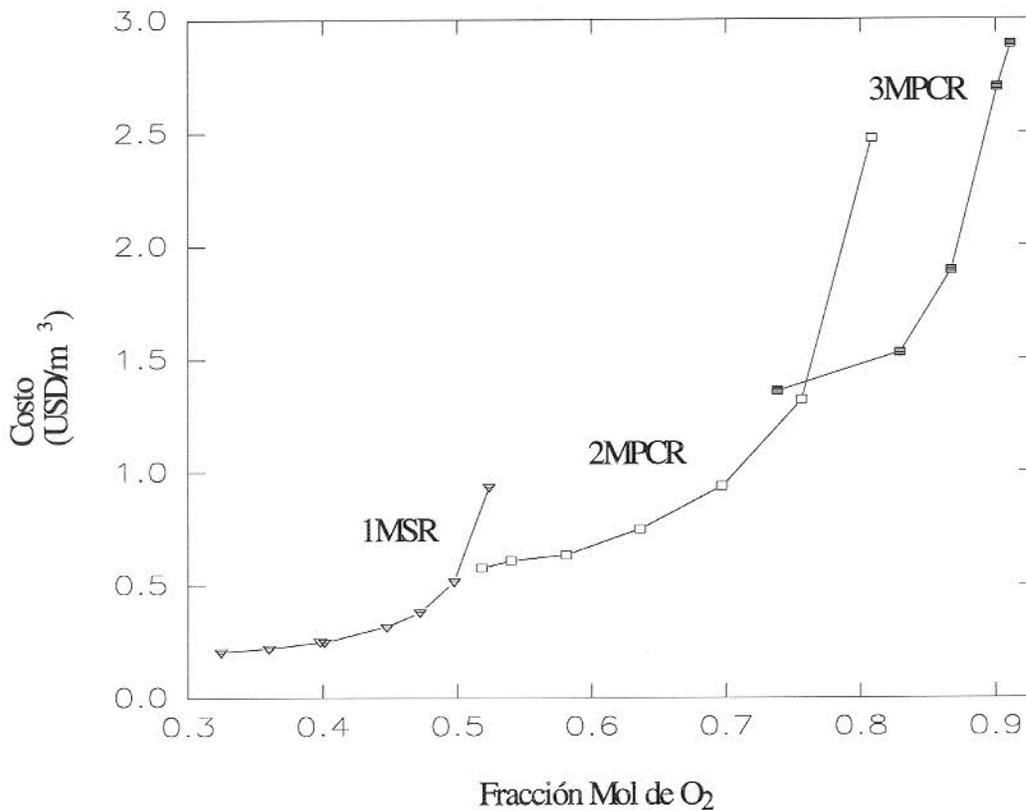


Figura 4.22 Costos para la membrana de PPO para la separación de oxígeno a partir de aire con una Presión alta de 76.5 atm.

La configuración adecuada para una separación depende de la composición deseada del producto. Las configuraciones que presentan menores costos de separación son las de 1MCDP, 1MSR, 2MPCR y 3MPCR. Es importante notar que existe una composición tal en que los costos de separación de dos diferentes configuraciones se igualan, es decir, las curvas de costo se cruzan, por lo que es importante escoger adecuadamente la mejor configuración a utilizar. En el caso de que la separación deseada se encuentre en la cercanía de los puntos de cruce, se deberá escoger la configuración que de mayor flexibilidad de operación.

CAPITULO 5

ARREGLOS DEL PROCESO CUANDO EL PRODUCTO DESEADO ESTÁ EN EL RETENIDO

Las configuraciones en las que el gas deseado se encuentra en el retenido merecen un trato aparte al dado a las configuraciones a permeado, pues a pesar de sus similitudes existen diferencias notables entre ellas. La primera diferencia es que los valores de la recuperación ($\theta = P/F$) que se requieren son mayores y en consecuencia también lo es el área requerida para la separación. Para compensar un poco la necesidad de una mayor área de separación, la presión de alimentación tiende a ser mayor que para las configuraciones a permeado.

El presente capítulo analiza simulaciones referentes a cinco configuraciones para el caso en que el o los componentes deseados son los retenidos por la membrana. Se analizan dos configuraciones con una membrana, otras dos para dos membranas y, por último, una configuración de tres membranas. El número de configuraciones analizadas es reducido debido a que las principales aplicaciones existentes de membranas son para cuando el producto principal es el gas más permeable. Además, resultados obtenidos de simular la configuración de dos membranas a retenido con recirculación sugieren que la recirculación no introduce beneficios a la separación; dados estos resultados, se optó por no simular configuraciones a retenido con recirculación.

5.1 GENERALIDADES

Cuando el objetivo de la separación es concentrar el gas menos permeable, es decir, aquel al que la membrana no es selectivo, el proceso de separación de gases está orientado al retenido. En general, los procesos a retenido necesitan de una mayor área de separación que los procesos a permeado, así como una mayor compresión de la alimentación.

Es importante destacar que existe un fuerte compromiso en los procesos a retenido entre la caída de presión a través de la membrana y el área requerida. El separar los compuestos menos permeables implica una fracción de recuperación alta, lo cual a su vez hace que la presión óptima aumente. Para encontrar dicha presión se simula el proceso de separación con la configuración de una membrana sin reciclo, para valores de θ entre 0.3 y 0.7. Se evita trabajar con valores más cercanos a la unidad, dado que en el límite de $\theta = 1$ implica que no existe producto en el lado del retenido, además de que a valores de θ mayores se incurre en errores numéricos notables, dado que se sobrestima el área de separación (Rautenbach *et al.*, 1989). Los valores de las presiones óptimas económicas para diferentes membranas se presentan en la Tabla 5.1. Al igual que los resultados presentados para permeado, los valores reportados son el resumen de la simulación para cada membrana; se manipuló la presión de manera que el costo global del proceso fuera el menor posible. La mezcla de gases con la que se realizó la simulación fue CH₄-CO₂ (70/30 % mol).

Tabla 5.1 Presiones altas óptimas en la cámara del retenido cuando el producto son los gases menos permeables.

Permeabilidad (Barrers)	Factor de Separación (α)	P. Alta (Ph) Real (atm)	P. Alta (Ph _c) Ecuación 5.1 (atm)	% Error
5	30	110	101	8.2
5	10	125	139	-11.2
10	20	110	114	-3.6
10	10	120	124	-3.3
50	18	95	107	-12.6
50	10	102	96	5.9
100	10	90	86	4.4
100	6	95	77	18.9
500	6	55	52	5.4
500	4	43	45	-4.6
1000	4	31	36	-16.1
1000	3	35	33	5.7

Con los anteriores resultados se buscó una ecuación que correlacionara la presión alta óptima de trabajo con la permeabilidad y el factor de separación. La ecuación que se encontró fue la siguiente:

$$Ph = \exp (6.157 - 0.4885*\ln(Pr_1) - 0.3037*\alpha^{0.5} + 0.1033*\ln(Pr_1)*\alpha^{0.5}) \quad (5.1)$$

De la Tabla 5.1 se pueden notar que los errores generados por la Ecuación 5.1 son siempre menores al 20%. El conjunto de variables necesarias para la simulación del proceso que permanecen fijas para generar resultados por medio de la simulación son: El espesor de la membrana (l) en 2.5 μm ; 10 gmol/s de flujo de alimentación (f_{mol}); el costo unitario de membrana (CU) 100 $\$/\text{m}^2$; el periodo de vida útil de membrana (Pe) 3 años; y 35 $^{\circ}\text{C}$ para la temperatura de separación. La selección de estos valores se hizo sobre la base de las consideraciones hechas en el Capítulo 3.

Una vez hecha la selección de los valores de las variables que permanecerán fijas, se dejan como parámetros la permeabilidad y la selectividad. Las variables de diseño, que son el factor de separación global θ_{TOTAL} y la presión de alimentación, se seleccionan de manera que minimizen el costo de separación. Es importante mencionar que el tipo de gases a separar así como su composición son también factores de análisis. Para la simulación de los procesos a retenido se utilizan las presiones altas calculadas por la Ecuación 5.1.

5.2 CONFIGURACIONES DE UNA MEMBRANA

5.2.1 CONFIGURACION DE UNA MEMBRANA SIN RECICLO (1MSR)

La Figura 5.1 muestra el proceso de separación. Esta configuración es apropiada para cuando el producto deseado está tanto en el permeado como en el retenido. Para este caso las variaciones en composición y en recuperación son menores que para cuando el producto es el permeado, por lo tanto los valores de θ simulados son moderados. A partir de los datos generados por la simulación se puede concluir que los costos de separación van de moderados a altos y que las recuperaciones son altas, mientras que la composición del producto se enriquece poco.

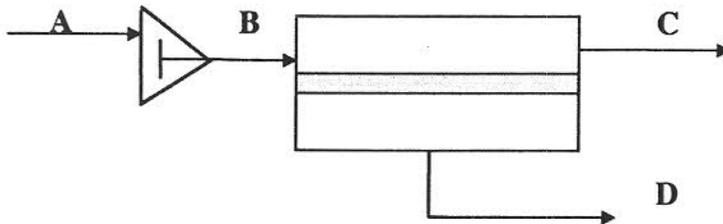


Figura 5.1 Esquema de la separación 1MSR cuando el producto es el gas retenido.

Una ventaja de los procesos a retenido es que el producto se encuentra a alta presión, ya que es común requerir el gas a presión. De no ser así, se puede utilizar la energía de dicha corriente en alguna otra parte del proceso. Dado que la presión de alimentación necesaria para las configuraciones a retenido es mayor que la requerida cuando el producto es el permeado, se podría esperar que disminuyera el costo total del producto. Sin embargo, dados los altos valores necesarios de θ , los requerimientos de área son grandes, disminuyendo el efecto de la presión. La Tabla 5.2 presenta un resumen del proceso de permeación de gases utilizando una membrana de policarbonato a una presión alta de 40 atm. La Tabla 5.3 resume el proceso de permeación para una presión alta de 110 atm. Los procesos se comparan en la Tabla 5.4 donde se puede observar que el proceso a mayor presión se ve favorecido.

Tabla 5.2 Resumen del proceso de permeación de gases usando una membrana de policarbonato para la obtención de nitrógeno del aire. Presión alta de 40 atm (Caso I).

Corriente	A	B	C	D
% Mol N ₂	0.79	0.79	0.90	0.68
% Mol O ₂	0.21	0.21	0.10	0.32
Razón de flujo	1	1	0.49	0.51
Ph (atm)	1.0	40.0	40.0	1.0

Tabla 5.3 Resumen del proceso de permeación de gases usando una membrana de policarbonato para la obtención de nitrógeno del aire. Presión alta de 110 atm (Caso II).

Corriente	A	B	C	D
% Mol N ₂	0.79	0.79	0.90	0.68
% Mol O ₂	0.21	0.21	0.10	0.32
Razón de flujo	1	1	0.47	0.53
Ph (atm)	1.0	110.0	110.0	1.0

Tabla 5.4 Comparación entre los procesos descritos en las Tablas 5.2 y 5.3

Relación	Area	Energía	% Rec.	Costo (\$/m ³)	Inv. Total
Caso I	1.00	1.00	55.8	0.285	1.00
Caso II	0.36	1.31	53.5	0.160	0.47

La Figura 5.2 muestra el comportamiento de la curva de producto para esta configuración. Puede observarse que el aumento en la composición es moderado y que el costo de separación aumenta considerablemente en un rango pequeño de composiciones. Este comportamiento es típico de procesos a retenido con una membrana.

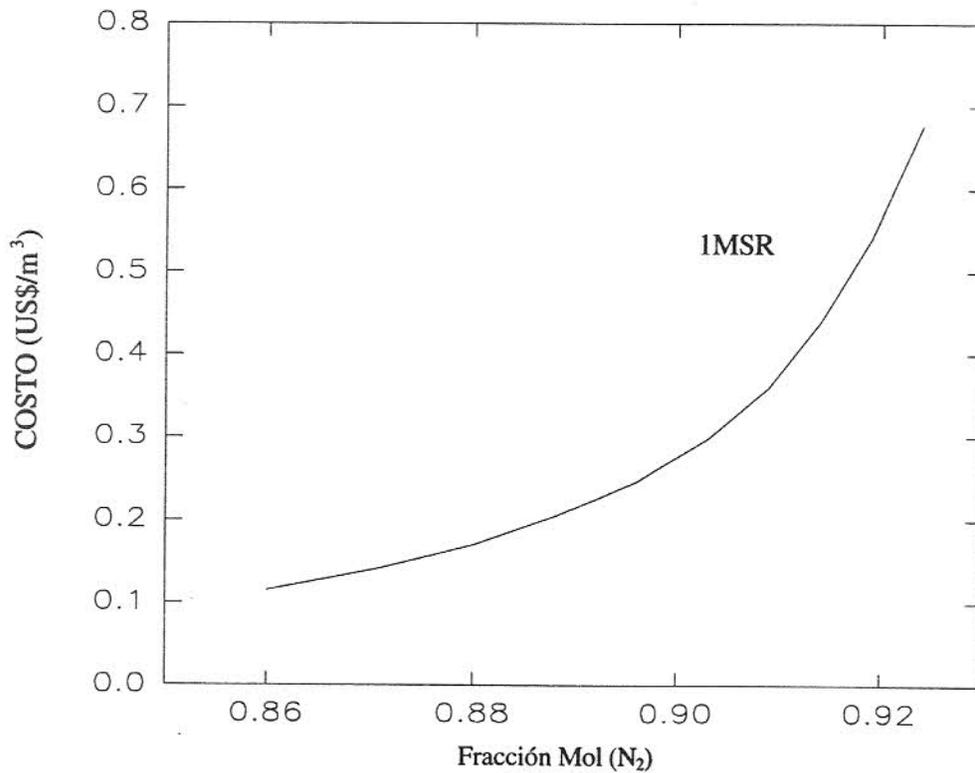


Figura 5.2 Comportamiento del costo de separación con la recuperación para procesos a retenido. Se utiliza una membrana de PPO a 110 atm y recuperaciones entre 0.3 y 0.7.

5.2.2 CONFIGURACION DE UNA MEMBRANA CON DESVIO A RETENIDO (1MCDR)

Esta configuración, al igual que su contraparte a permeado supone la necesidad de un producto no muy puro y mayores recuperaciones, dado que una parte de la alimentación pasa directamente al producto final. Sin embargo, esta configuración no presenta ventajas económicas. Las mayores composiciones en el retenido se logran a altas recuperaciones; sin embargo, el máximo valor de recuperación empleado fue de 0.7. Dados estos valores para θ , el producto no posee una alta pureza y los requerimientos de área son considerables. Analizando esta situación y dado que la pureza no es muy alta, sólo es conveniente desviar una pequeña fracción de la alimentación, lo cual hace que el costo unitario también disminuya en forma marginal. Desde el punto de vista económico esta disminución es insuficiente. La Figura 5.3 presenta un diagrama simplificado de esta configuración.

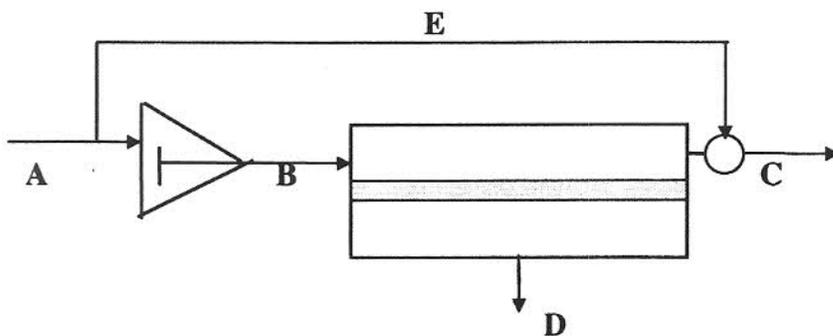


Figura 5.3 Separación de gases usando una membrana con desvío a retenido (1MCDR)

La Figura 5.4 presenta las curvas a retenido de las configuraciones de 1MSR y 1MCDR utilizando una membrana de polisulfona-silicón para la separación de una mezcla de metano y bióxido de carbono. La curva a la izquierda de la figura representa la separación utilizando la configuración con desvío; por inspección de las curvas se observa que la configuración con desvío a retenido no presenta mejora para los costos de separación y que la composición disminuye notablemente.

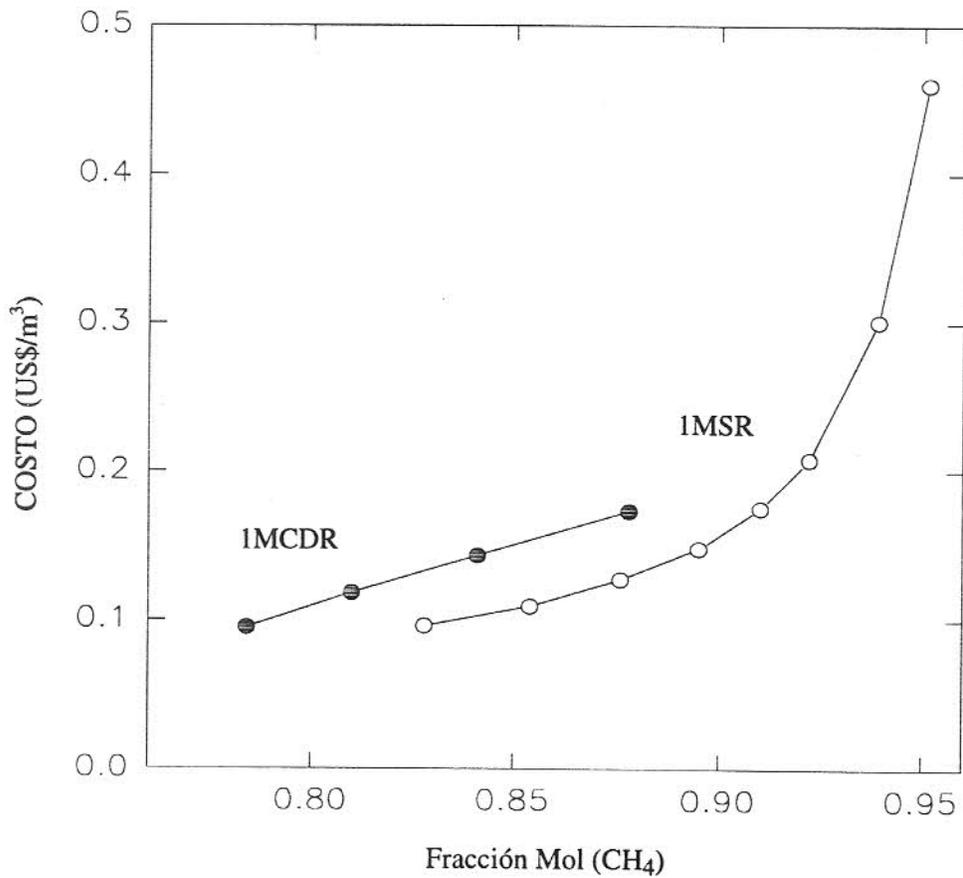


Figura 5.4 Comparación entre las configuraciones 1MSR y 1MCDR para la separación de CH₄/CO₂ a partir de Biogas (0.68/0.32) utilizando recuperaciones entre 0.3 y 0.7.

5.3 CONFIGURACIONES DE DOS MEMBRANAS

5.3.1 CONFIGURACION DE DOS MEMBRANAS A RETENIDO SIN RECIRCULACION (2MRSR)

La Figura 5.5 es un diagrama simplificado de la configuración 2MRSR. Esta configuración mejora la separación lograda con una sola membrana para el gas retenido. A raíz de que se vuelve a separar la corriente retenida, se logran valores de θ más pequeños y composiciones mayores en el retenido. Los valores que se utilizaron para la simulación fueron de 0.2 a 0.6 para θ_1 y θ_2 , por lo que los valores correspondientes de θ_{TOTAL} van de 0.04 a 0.36. Esta configuración adiciona requerimientos de membrana, pero no de energía, ya que la corriente a permear se encuentra a alta presión. En esta configuración se tienen dos etapas de membrana pero sólo una de compresión. La corriente que se comprime es la de alimentación y no recibe reciclos.

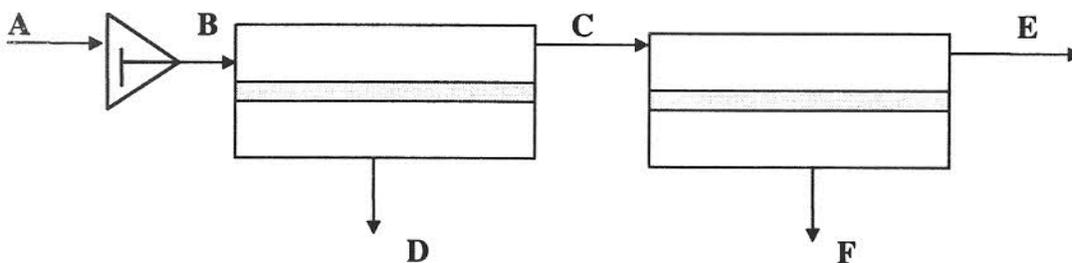


Figura 5.5 Configuración de dos membranas a retenido sin reciclo (2MRSR).

Es importante el notar que para esta configuración, dados los valores moderados de θ , las recuperaciones son elevadas y no se sacrifica en mucho la composición del producto. Este comportamiento puede ser observado en la Figura 5.6, donde se presenta la composición en función de la recuperación a diferentes valores de recuperación en la primera etapa de permeación, θ_1 . Dado que para esta configuración no es necesaria una segunda etapa de compresión, se puede encontrar un óptimo económico a una relación de áreas entre el primer permeador y el área total (A_1/A_T), ya que el costo no depende de una segunda compresión ni de cantidades recirculadas.

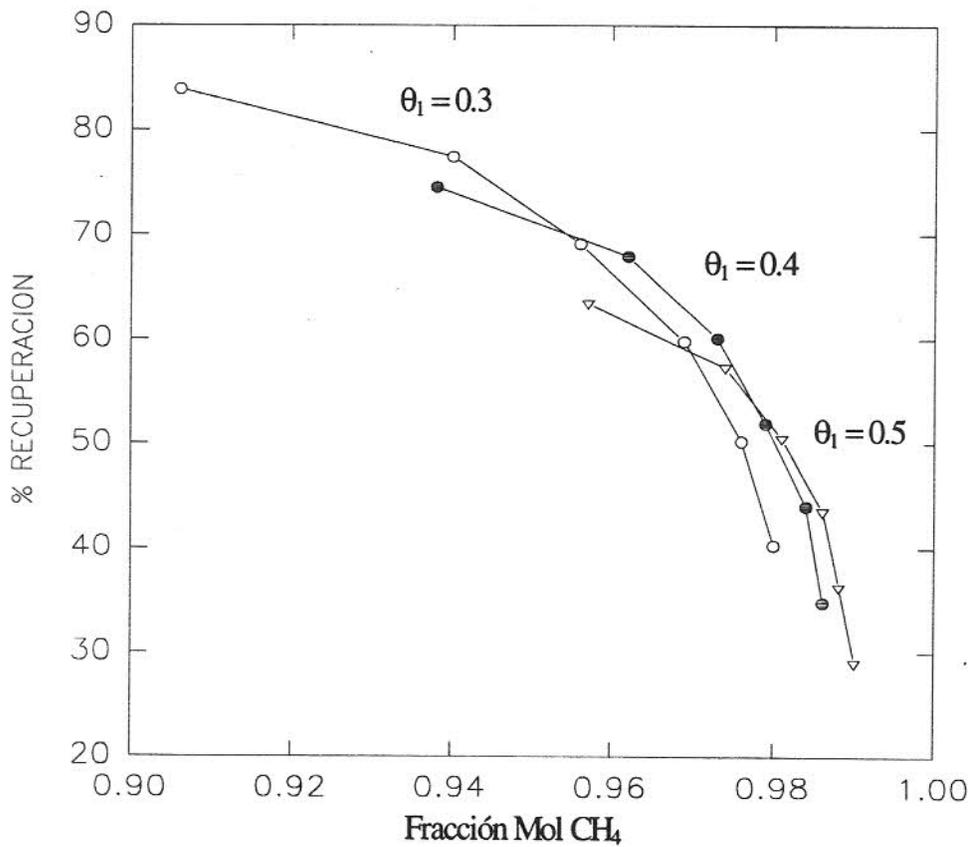


Figura 5.6 Recuperación en función de la composición para la configuración de 2MROR a diferentes fracciones de recuperación inicial (θ_1).

En la Figura 5.7 se puede observar que a valores de A_1 / A_T entre 0.45 y 0.55 se minimiza el costo de separación (A_1 es el área del primer separador y A_T es al área total de separación). Un comportamiento similar se ha reportado para la misma separación aunque para la configuración con recirculación (Rautenbach *et al.*, 1989). El óptimo mencionado es bastante suave entre valores de 0.4 y 0.6; sin embargo, fuera de estos límites el costo aumenta considerablemente.

Para finalizar el análisis de esta configuración en la Figura 5.8 se presenta el costo unitario del producto en función de su composición. Se puede observar que existen cortes entre una curva y otra a diferentes valores de θ_2 , razón por la cual es necesario escoger el valor adecuado de esta variable.

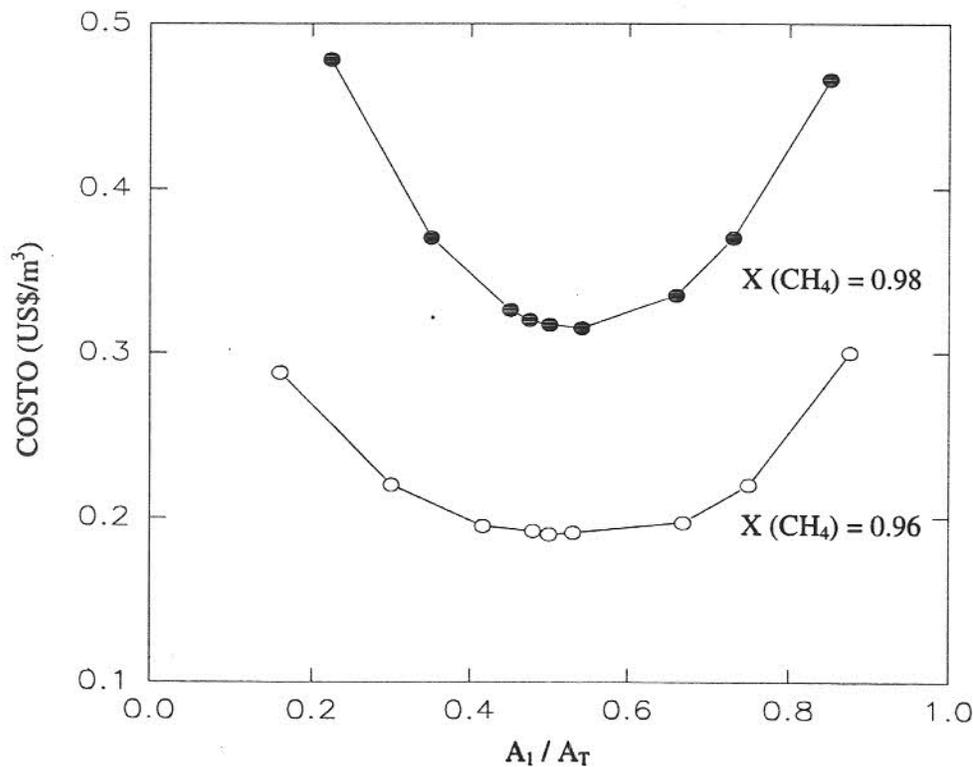


Figura 5.7 Dependencia del costo de separación con la relación entre áreas a una cierta composición constante para la configuración 2MRSR.

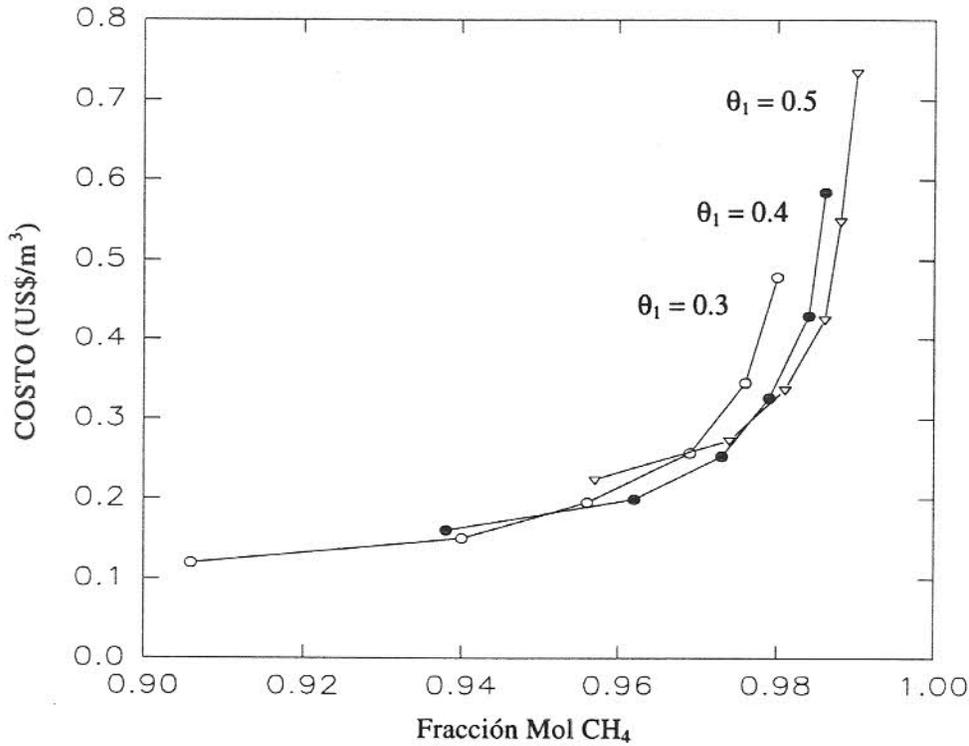


Figura 5.8 Costos de producción de metano a partir de biogas a diferentes fracciones de recuperación, con membranas de polisulfona-silicón para la configuración 2MRSR.

5.3.2 CONFIGURACION DE DOS MEMBRANAS A RETENIDO CON RECICULACION (2MRCR)

Esta configuración presenta menos ventajas que su contraparte a permeado, dado que no a todas las fracciones de recuperación se tiene en la corriente del segundo permeado el componente menos permeable a una composición adecuada para su recirculación. Se considera que una composición adecuada es igual o mayor que la de la alimentación, ya que una composición menor disminuye la eficiencia y aumenta el costo de la separación. Los valores de θ a los que se simuló esta configuración oscilaron entre 0.3 y 0.7 para ambas fracciones de recuperación. La Figura 5.9 muestra un esquema del proceso de permeación (2MRCR).

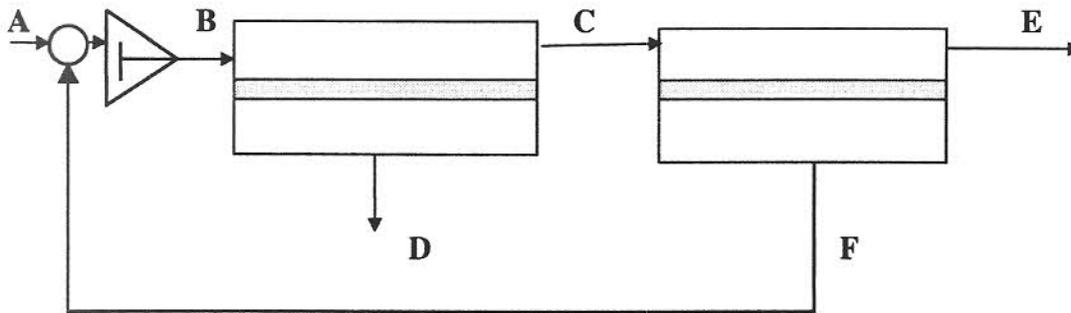


Figura 5.9 Esquema simplificado del proceso de separación de gases usando la configuración de dos membranas con reciclo del permeado 2 (2MRCR).

Para la configuración 2MRCR se encontró que los valores de θ_1 a los que es conveniente recircular oscilan entre 0.4 a 0.7; por lo tanto, se contempla la posibilidad de no recircular a la corriente del permeado dos, de acuerdo a su composición. La separación no presenta un óptimo económico a determinada relación de áreas. En este caso la corriente recirculada debe ser recomprimida, lo cual genera un costo adicional. La dependencia de esta configuración con el factor de separación se puede ejemplificar con los siguientes datos obtenidos de la simulación del proceso. Para una membrana de silicón para la separación de CH_4/CO_2 con un factor de separación de 3.37 se encontró que sólo era conveniente recircular la corriente F a partir de valores de $\theta_1 = 0.6$ y de $\theta_2 = 0.3$. Por otra parte, para una membrana de polisulfona-silicón con un factor de separación de 21 se encontró que era conveniente recircular a partir de valores de $\theta_1 = 0.4$ y de $\theta_2 = 0.3$. El efecto global de la recirculación en la economía del proceso se puede observar en la Figura 5.10, donde se comparan el proceso con recirculación y el que no recicla para una membrana de polisulfona-silicón. Se observa que existe un rango pequeño, pero importante, en que la configuración con recirculación implica menores costos de separación. Es también considerable el aumento de composiciones de producto con relación a la configuración sin reciclo.

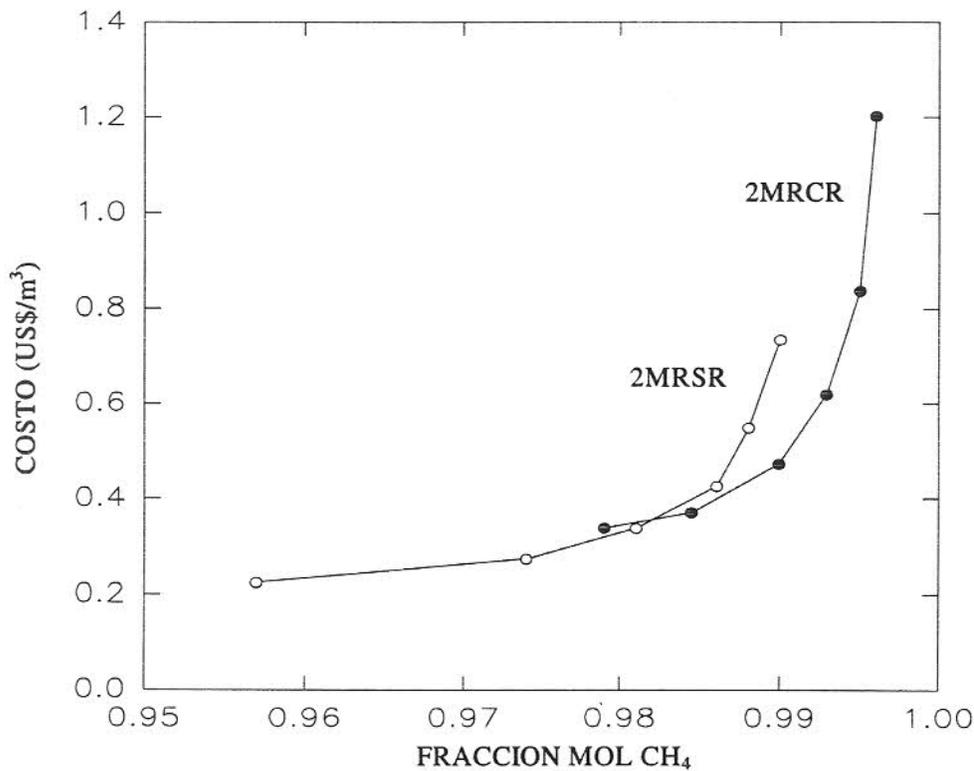


Figura 5.10 Comparación entre procesos con dos membranas para la separación de CH₄ a partir de biogás con una membrana compuesta de polisulfona-silicón.

5.4 CONFIGURACION DE TRES MEMBRANAS

5.4.1 CONFIGURACIÓN SIN RECICLO CON TRES MEMBRANAS A RETENIDO (3MRSR)

Esta es la última de las configuraciones a retenido que se consideró. La principal razón por la cual no se desarrolló alguna configuración que involucre reciclos es por la poca vertebra mostrada por la configuración con reciclo para dos membranas a retenido. Además, los valores de θ son relativamente altos, por lo que las recuperaciones son de moderadas a altas y los costos son también mayores. Los valores simulados de θ_1 van de 0.1 a 0.4 o de 0.4 a 0.7. El

primer rango de valores es utilizado para factores de separación altos, mientras que el segundo se aplica a factores de separación bajos. Para la segunda etapa de separación se utilizaron valores de θ_2 entre 0.1 y 0.3 o de 0.3 a 0.6, dependiendo también del valor del factor de separación. Para la tercera etapa se utilizaron valores de θ_3 entre 0.3 y 0.6, independientemente del factor de separación. La Figura 5.11 presenta un diagrama simplificado del proceso. Para esta configuración, al igual que para la configuración de dos membranas a retenido sin reciclo, se encuentran algunos resultados que no se encontraban en las configuraciones a permeado. Dado que la corriente que se está volviendo a separar es cada vez el retenido anterior, no se necesita de recomprimir las corrientes y se observa que para un valor de θ_{TOTAL} , sin importar cuales sean los valores de θ_1 , θ_2 y θ_3 , el resultado es que la composición, la recuperación, el área y costo son exactamente iguales. Siguiendo un procedimiento similar al empleado en la configuración de 2MRSR se probaron diferentes funciones de áreas buscando relaciones que implicaran un óptimo económico; sin embargo, no se encontró tal relación. Lo que sí se probó fue que para los valores menores de θ_3 , se obtenían productos a menores costos. Aprovechando la gran variedad de valores de θ_{TOTAL} se debe escoger los resultados que impliquen el menor costo para una composición especificada.

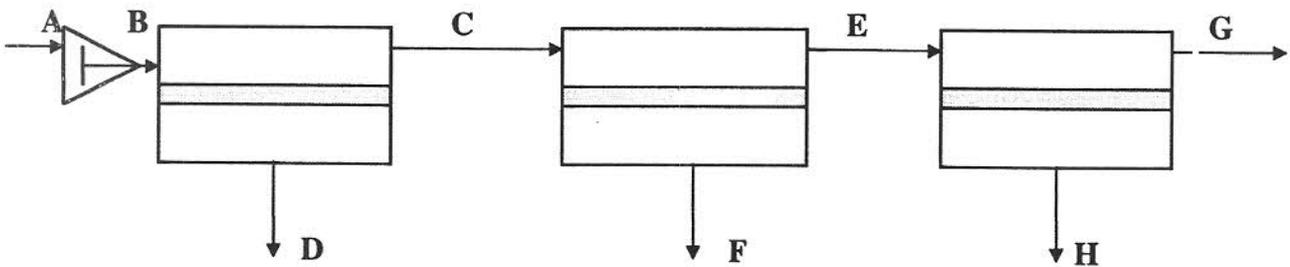


Figura 5.11 Configuración de tres membranas a retenido sin reciclos (3MRSR)

La Figura 5.12 muestra la recuperación en función de la composición para la configuración 3MRSR. Para el menor valor de θ_3 se tienen las mayores recuperaciones y prácticamente las mismas composiciones que para valores mayores. Este comportamiento es importante, ya que se puede esperar que de la simulación de este arreglo de separación también se obtengan los menores costos a valores menores de θ_3 . Para asegurar un óptimo económico y las composiciones requeridas al trabajar con esta configuración se deben utilizar los valores menores de θ_3 .

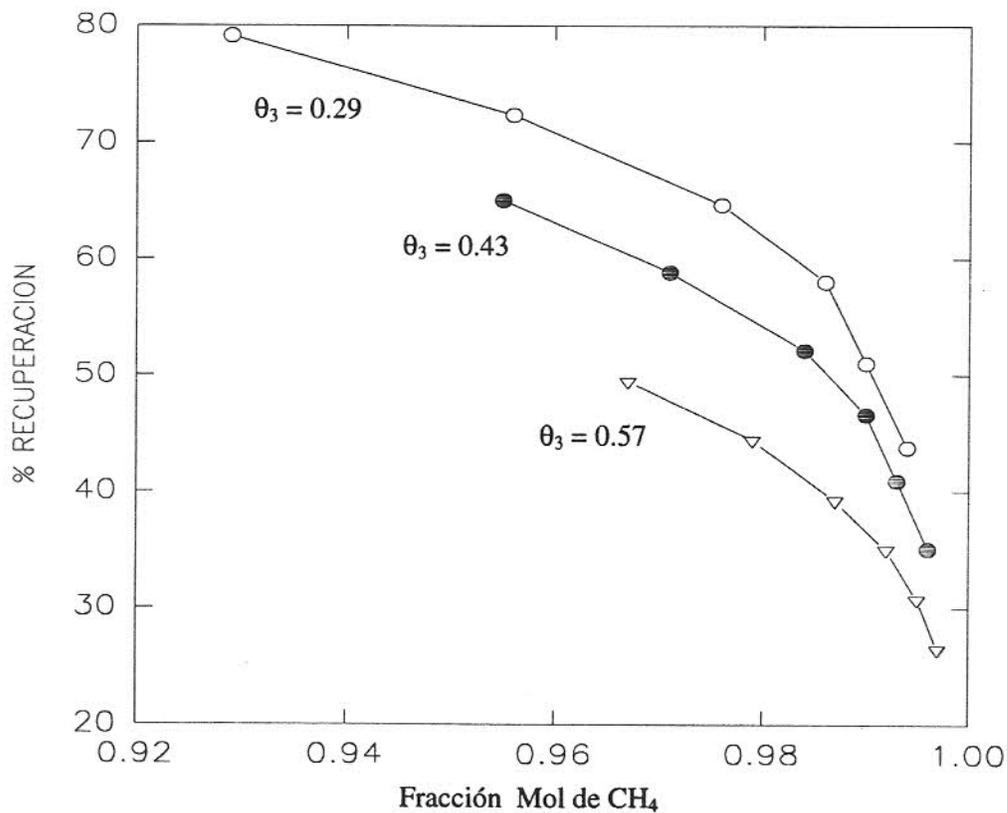


Figura 5.12 Dependencia de la recuperación con la composición del producto final a valores constantes de θ_3 .

La Figura 5.13 muestra el efecto del factor de separación de la tercera etapa (θ_3) en el costo para la separación de CH_4 a partir de biogas, utilizando una membrana de polisulfona-silicón. Se puede apreciar que para los valores menores de θ_3 se obtienen prácticamente las mismas composiciones que utilizando valores altos. Sin embargo, se tiene una mejora económica importante.

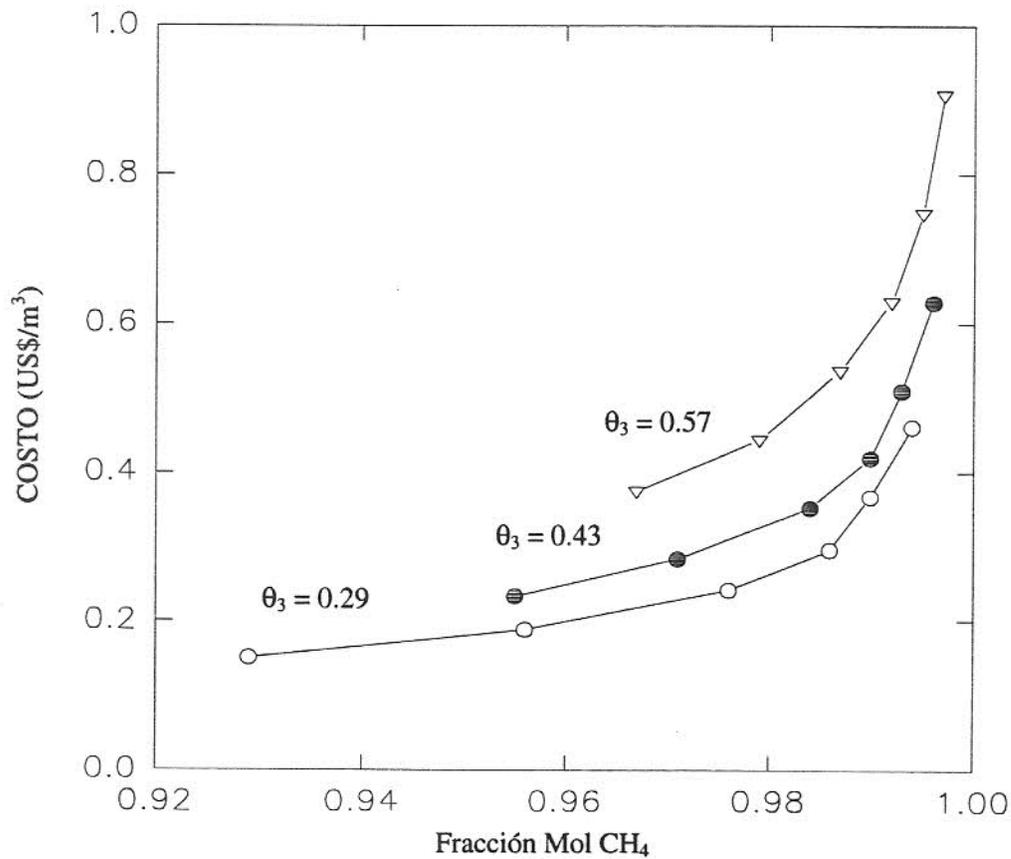


Figura 5.13 Curvas de costo de separación en función de la composición para la configuración de tres membranas a retenido sin reciclo para la obtención de metano.

5.5 COMPARACIÓN DE LAS CONFIGURACIONES A RETENIDO

Para tener una visión global del comportamiento de las configuraciones a retenido se presentan en las Figuras 5.14 y 5.15 el acoplamiento de las gráficas de costos de separación y recuperación de producto en función de la composición para las diferentes configuraciones. La separación que se toma como base es la de metano a partir de biogas. La Figura 5.14 presenta las recuperaciones logradas con las diferentes configuraciones. La Figura 5.15 acopla las curvas de costos de separación. Se puede concluir, sobre la base de los comportamientos observados en las figuras, que para las configuraciones a retenido la recirculación no mejora la recuperación en la mayoría de los casos y que la configuración de dos etapas se ve desplazada por la de tres etapas en la mayoría de los casos.

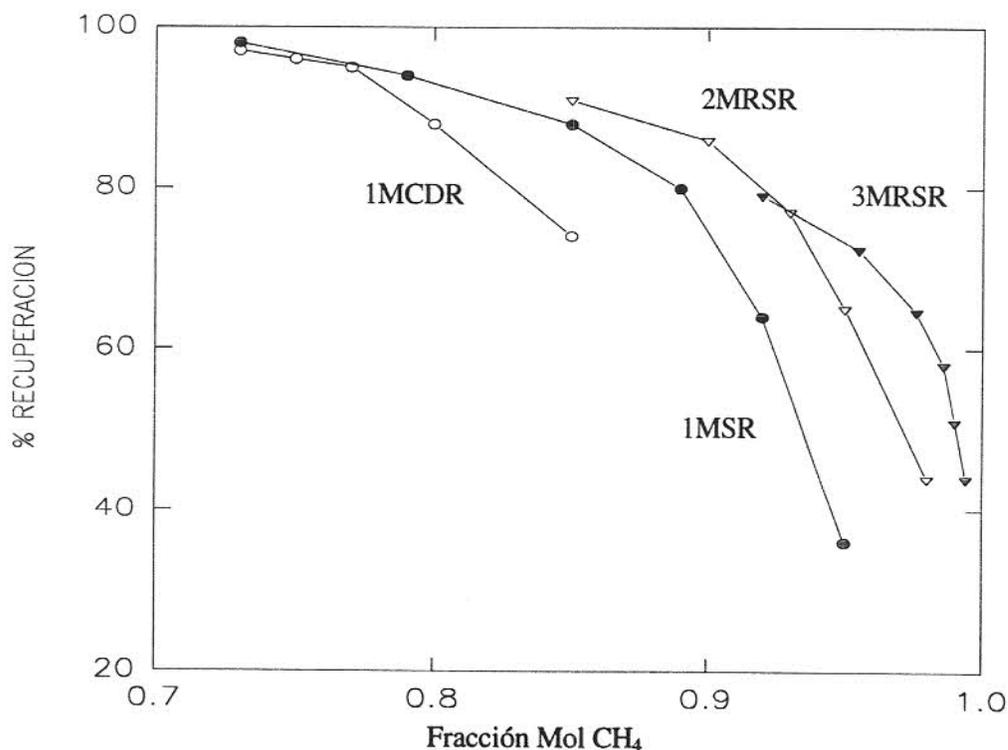


Figura 5.14 Recuperación de producto de las diferentes configuraciones a retenido para la separación de metano de biogas con una membrana de polisulfona-silicón.

Un criterio de prediseño para los casos en los que el producto sea el componente menos permeable es que se utilicen las configuraciones con una o tres membranas sin recirculaciones, ya que la configuración de dos membranas se ve rebasada por las anteriores.

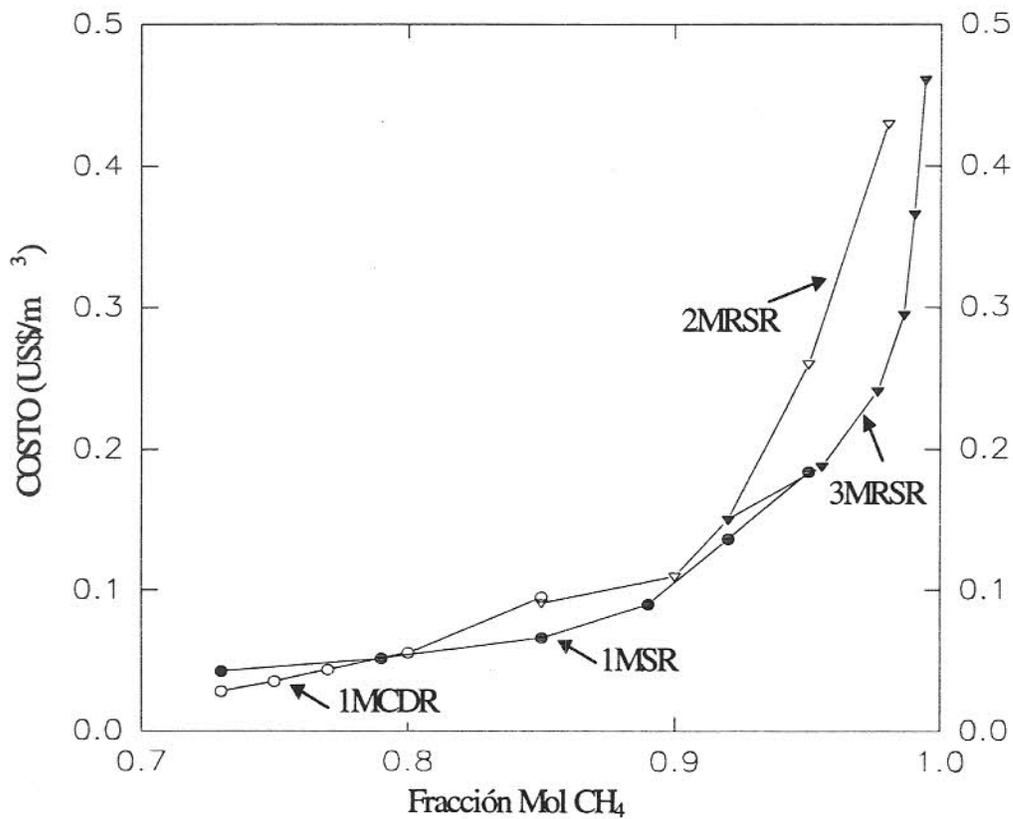


Figura 5.15 Costos de separación para diferentes configuraciones utilizando membranas de polisulfona-silicón para la separación de CH₄ de biogas.

CAPITULO 6

APLICACIONES DE LA SEPARACION DE GASES UTILIZANDO MEMBRANAS

En este capítulo se exploran varios casos de estudios en los que la separación de gases con membranas ha probado ser eficiente y económicamente viable. Específicamente se consideran los casos de separación de hidrógeno de gases de purga de amoníaco, la separación de metano de biogas y de nitrógeno del aire.

Se analiza partiendo de estos casos específicos cuales son los componentes principales de los costos de separación para diferentes casos, en función de las membranas utilizadas y las condiciones de operación. El análisis de los resultados de simulación se enfocó al desarrollo de ecuaciones predictivas empíricas teniendo como parámetros la permeabilidad y selectividad de la membrana; dichas ecuaciones se generaron para que se pudiera tener un conocimiento *a priori* de la separación deseada. Las ecuaciones desarrolladas predicen, la composición de corte para las diferentes configuraciones. Por último, se realizó un análisis paramétrico de las diferentes configuraciones a diferentes condiciones de permeabilidad y selectividad. A partir de los resultados de este capítulo se generan reglas heurísticas para la separación de gases con membranas.

6.1 CASOS DE ESTUDIO A PERMEADO

Se consideran cuatro casos de estudio, tres de ellos son mezclas ternarias y una mezcla binaria. Las principales aplicaciones de la permeación de gases son adecuadas para la separación de hidrógeno de diferentes mezclas; por esta razón se han elegido casos de estudio que involucren la separación de este compuesto. Se analiza la separación de un gas condensable como lo es el amoníaco. En el análisis de los casos de estudio se presentan principalmente los costos de separación, los rendimientos alcanzados y la inversión de capital necesaria.

6.1.1 SEPARACION DE HIDROGENO DE GASES DE PURGA DE AMONIACO.

Las corrientes de purga de un proceso pueden tener diferentes composiciones de los gases a separar. A partir de la bibliografía (Spilman, 1988; Spilman, 1995; Takeshi, 1992) se puede concluir que la composición promedio de las corrientes de purga del proceso de amoníaco es un 70% mol H_2 , 25% mol de N_2 y 5% mol de CH_4 . Existen en general dos tipos de membranas para esta separación, las que poseen una alta selectividad tanto entre el hidrógeno y el nitrógeno, como entre el hidrógeno y el metano, y las que poseen factores de separación moderados entre H_2/N_2 y bajos entre H_2/CH_4 .

Es común que el gas de purga, alimentación a la membrana, se encuentre a altas presiones; con lo cual se debe buscar la presión de la cámara de permeado, que resulte en el óptimo económico de la separación; dicha presión puede ser mayor a la atmosférica. La Figura 6.1 corresponde a la separación de gases de purga de amoníaco utilizando una membrana compuesta de polisulfona-silicón que posee altos factores de separación entre los compuestos. La permeabilidad de la membrana al hidrógeno es de 100 Barrers y los factores de separación son de 50 y 46 entre H_2/N_2 e H_2/CH_4 , respectivamente.

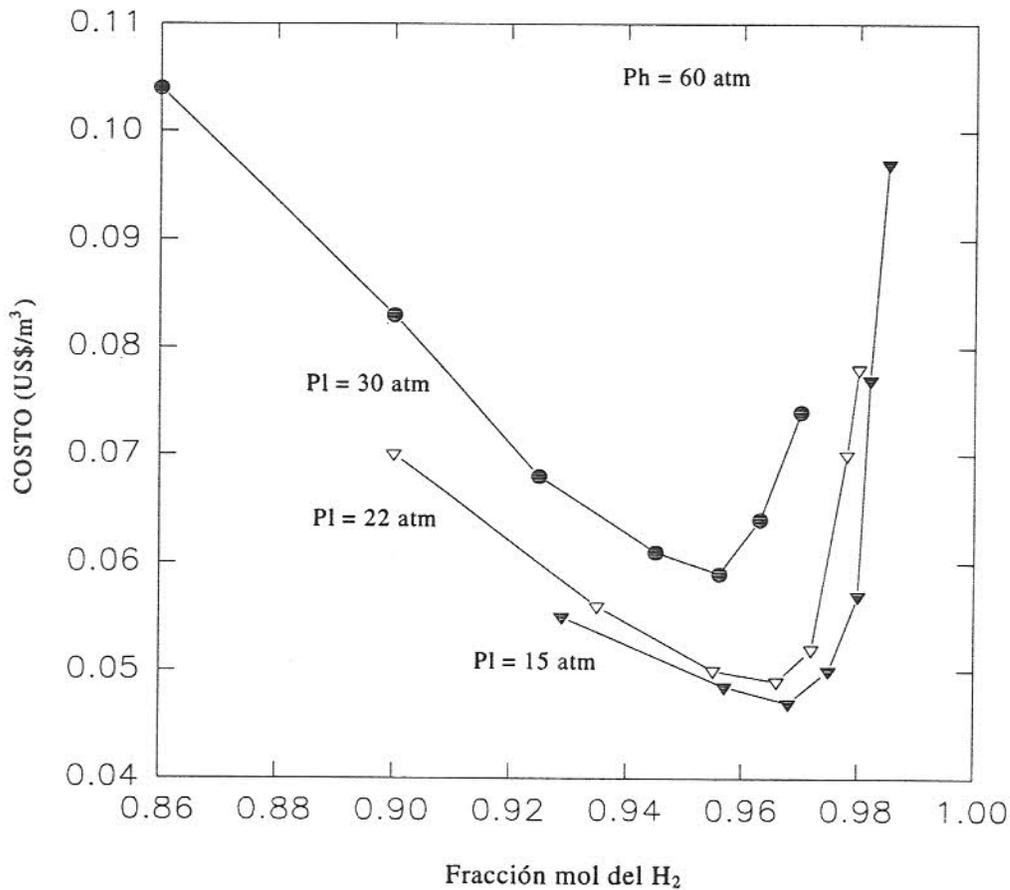


Figura 6.1 Costos de separación de hidrógeno a partir de una mezcla multicomponente utilizando una membrana de polisulfona silicón. La presión alta se encuentra fija a 60 atm.

Es común en varios procesos que la alimentación se encuentre a alta presión. En estos casos, se debe buscar la presión óptima de la cámara de retenido. En la Figura 6.1 se puede observar que la presión óptima es de 15 atm. Para la separación de H₂ de N₂ y CH₄, comúnmente se requiere un producto con una composición de hidrógeno de 0.98 o mayor. Para la membrana de polisulfona-silicón, dados los altos factores de separación, una etapa de separación es suficiente, ya que con configuraciones de 2 y 3 membranas se logran productos con composiciones mayores a 0.995 pero a costos mayores. Este caso de estudio es importante en la práctica, razón por la cual se considera conveniente simular el proceso a

diferentes condiciones de operación. Cuando se usan membranas de goma natural, se han encontrado permeabilidades al hidrógeno de 50 Barrers y factores de separación de 5.7 entre H_2/N_2 y de 1.7 entre H_2/CH_4 . Factores de separación menores de 2 hacen que la separación sea complicada, dado que el gas separado posee una cantidad importante de impurezas. La Figura 6.2 muestra las curvas de permeado que se obtuvieron para la separación de esta mezcla gaseosa utilizando la membrana de goma natural. Se puede observar que la separación es más difícil y costosa que en el caso anterior y que el gas separado posee impurezas de metano, aún a bajas recuperaciones, como es el caso de la separación con tres membranas. De la comparación entre las Figuras 6.1 y 6.2 se observa que la membrana de polisulfona-silicón es mucho más adecuada para esta separación que la de goma natural.

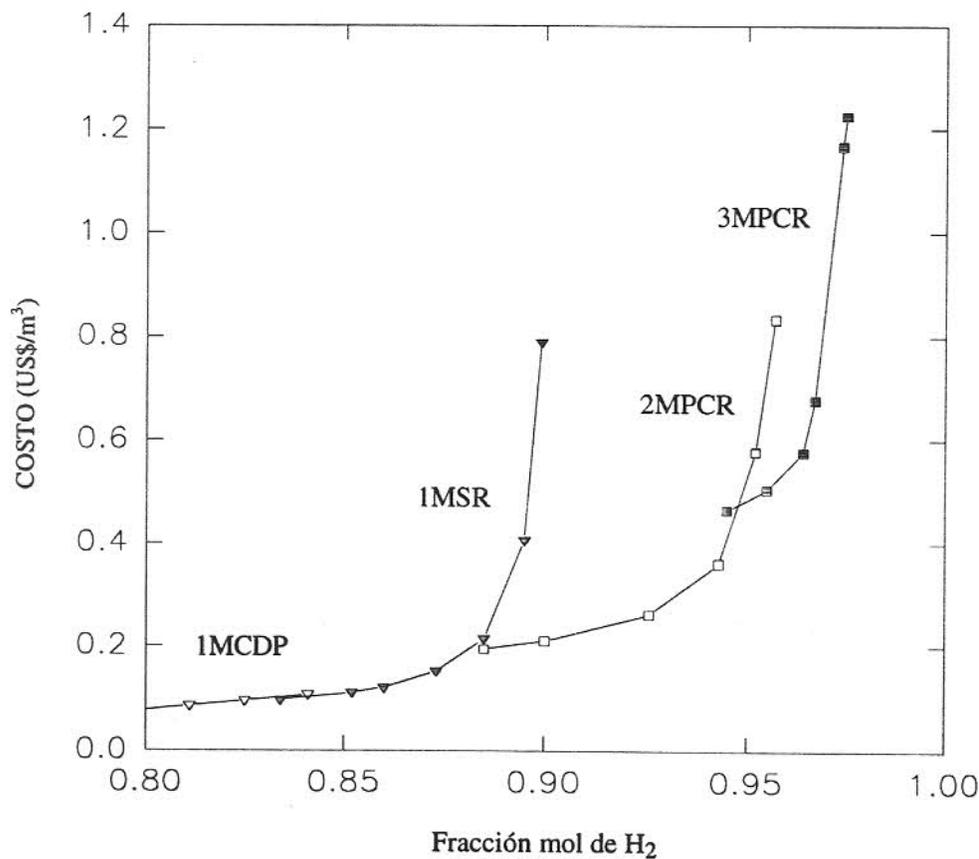


Figura 6.2 Costos de diferentes configuraciones para la separación de hidrógeno de gas de purga de plantas de amoníaco utilizando membranas de goma natural.

Los costos de separación utilizando la membrana de polisulfona-silicón son alrededor de un orden de magnitud menores a los que presenta la membrana de goma natural para una composición de 0.98 en el permeado. Los rendimientos logrados al utilizar las diferentes configuraciones están ligados a la composición de producto deseada. A mayores purzas en el permeado se obtienen menores recuperaciones, independientemente de la configuración. Sin embargo, las configuraciones con reciclos logran rendimientos comparables a los de una membrana y purzas mayores. La Figura 6.3 compara la composición de producto y el rendimiento logrado para distintas configuraciones.

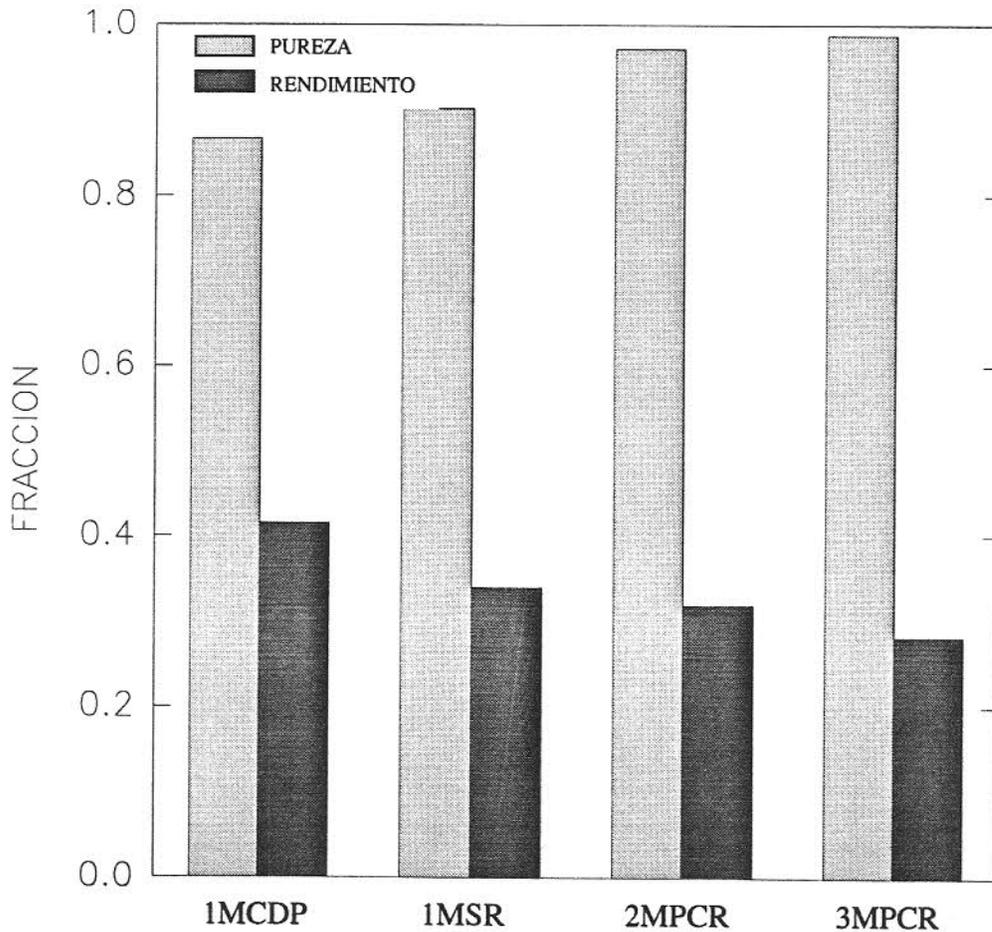


Figura 6.3 Pureza y rendimiento logrados al utilizar las diferentes configuraciones de permeado para la obtención de H_2 a partir de gases de purga de amoníaco.

una composición rica en el gas más permeable en la alimentación hacen que una etapa de separación sea suficiente para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, para lograr altas purzas en el producto, una etapa de separación implica bajas recuperaciones, por lo cual es recomendable utilizar la configuración de 2MPCR. Para la simulación se supuso una membrana de polisulfona-silicón con una permeabilidad al hidrógeno de 100 Barrers y factores de separación entre H_2/CH_4 de 50 y entre H_2/C_2H_6 de 60. La Figura 6.4 presenta las curvas de costo para esta separación.

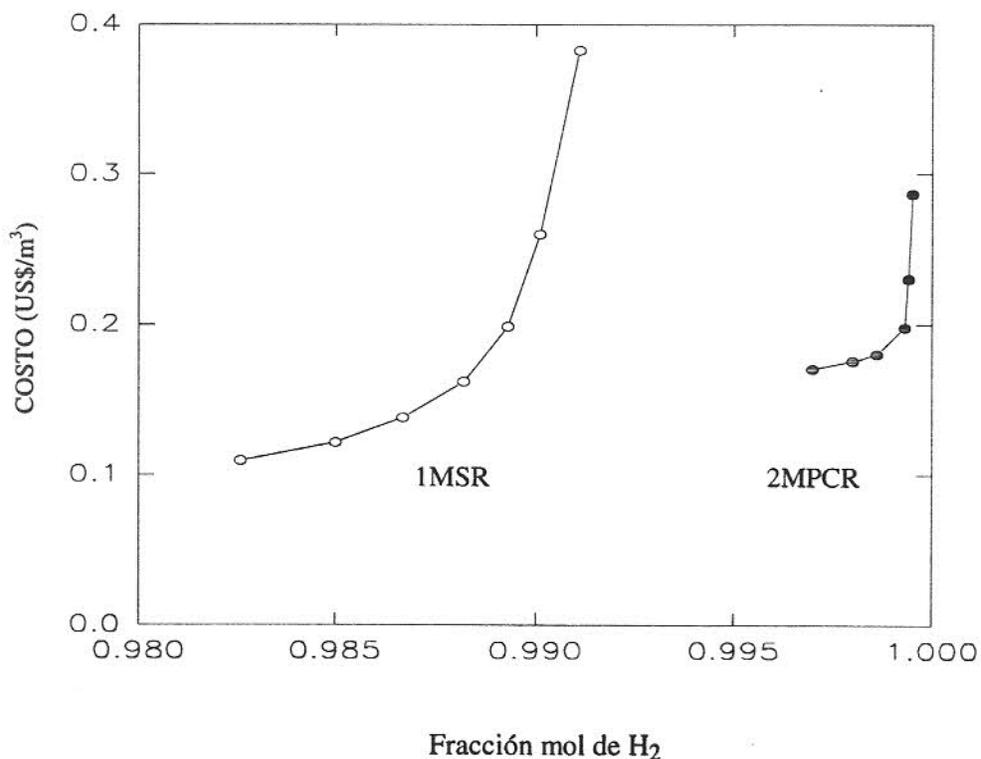


Figura 6.4 Curvas de costo para la separación de hidrógeno de gas de refinerías utilizando una membrana de polisulfona-silicón para las configuraciones 1MSR y 2MPCR.

De la figura se puede observar que la configuración de dos membranas logra composiciones muy cercanas a uno y que no intercepta a la curva de 1MSR. Para estos casos, sería aplicable una configuración con desvío a permeado para dos membranas, de tal manera que se disminuya la composición del producto, se disminuyan los costos y se aumente el rendimiento. Sin embargo esta configuración es muy poco común.

Para entender un poco más las implicaciones de aumentar una etapa de separación, se realizó una comparación entre los requerimientos de área, energía, así como de la inversión de capital para las configuraciones 1MSR y 2MPCR. La Figura 6.5 compara estos procesos tanto en área como en energía e inversión. La pureza lograda con la configuración de una membrana es de 0.990, mientras que con la configuración de dos membranas es de 0.998. De la comparación de los procesos se puede concluir que la configuración de dos membranas sólo se justifica si se necesita una pureza muy alta de hidrógeno.

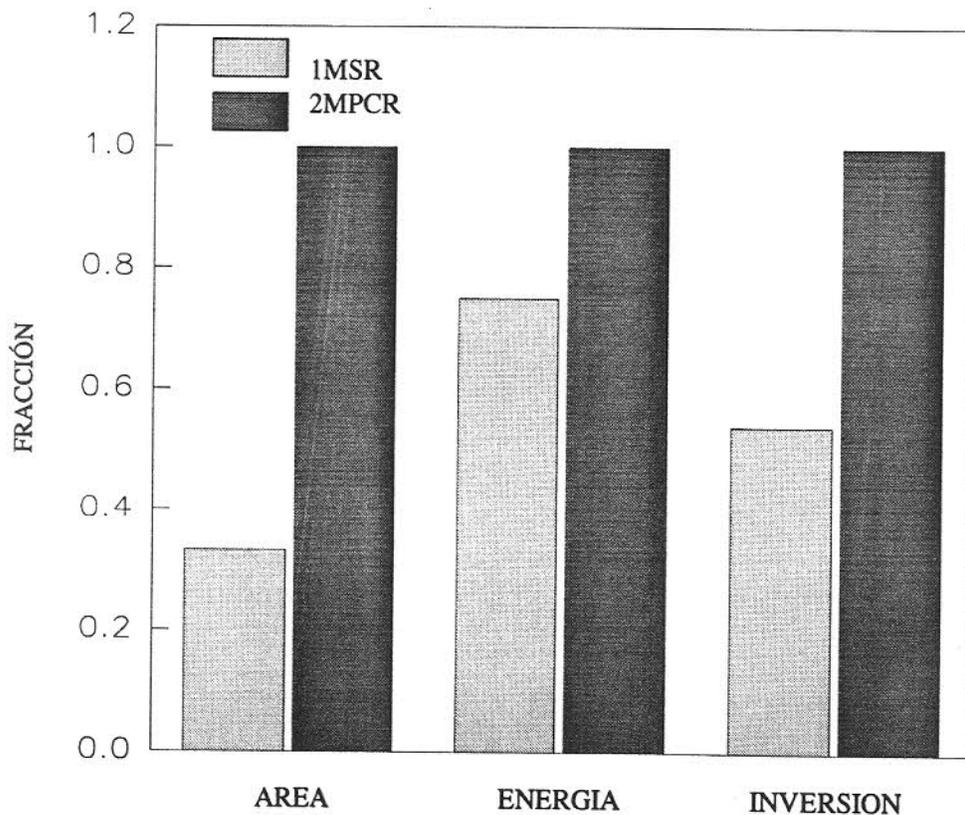


Figura 6.5 Comparación entre procesos de una y dos etapas de separación de hidrógeno de un gas natural para una membrana altamente selectiva.

6.1.3 SEPARACIÓN DE HIDRÓGENO DE BIÓXIDO DE CARBONO

Para la separación de H₂ de CO₂, los procesos con membranas compiten con procesos de absorción con aminas. Spillman (1988) reportó que los procesos con membranas resultan en costos de producción menores a los procesos con aminas.

La composición del gas alimentado puede ir desde un 5% hasta un 40% mol de CO₂. En esta sección se analiza el proceso de separación a diferentes composiciones del gas alimentado. Para la separación de H₂/CO₂, la mayoría de las membranas poseen factores de separación moderados. La membrana escogida para el análisis es una poliamida con una permeabilidad al hidrógeno de 80 Barrers y un factor de separación de 3.1. La Tabla 6.1 reporta los resultados para la configuración que resulta en un menor costo de separación para cada % mol de CO₂ en la alimentación. Es importante minimizar las pérdidas de hidrógeno, dado su costo como materia prima. Sin embargo, como ya se mencionó, el análisis económico no toma en cuenta las pérdidas de producto.

Tabla 6.1 Efecto de la concentración en la alimentación de CO₂ sobre la separación. El producto es hidrógeno con una pureza del 98% mol.

% Mol CO ₂ en la alimentación	5	10	15	20	25
Configuración	1MSR	2MPCR	3MPCR	3MPCR	3MPCR
Recuperación (θ _{TOTAL})	0.28	0.20	0.15	0.12	0.08
Rendimiento(%)	30.2	31.3	20.5	19.2	20.1
Inversión	1.14	2.40	3.55	3.70	4.03
Costo unitario de producto (US\$/m ³)	0.155	0.285	0.454	0.539	0.785

La relación entre rendimiento e inversión es muy importante para todas las configuraciones. De hecho, de la adecuada relación de estas variables depende la factibilidad de cualquiera de las alternativas. La Figura 6.6 presenta la relación entre rendimiento e inversión para las configuraciones 2MPSR, 2MPCR, 3MPSR y 3MPCR para la separación de hidrógeno a partir de una mezcla al 90% mol de H₂ y 10% mol de CO₂. Para esta separación la mejor configuración, de acuerdo a la Tabla 6.1, es la de 2MPCR. Se puede observar en la Figura 6.6 que para esta configuración se logra una alta recuperación con una inversión moderada. Para la gráfica se toma la inversión mayor como la unidad y se calcula la relación de inversión de las otras alternativas.

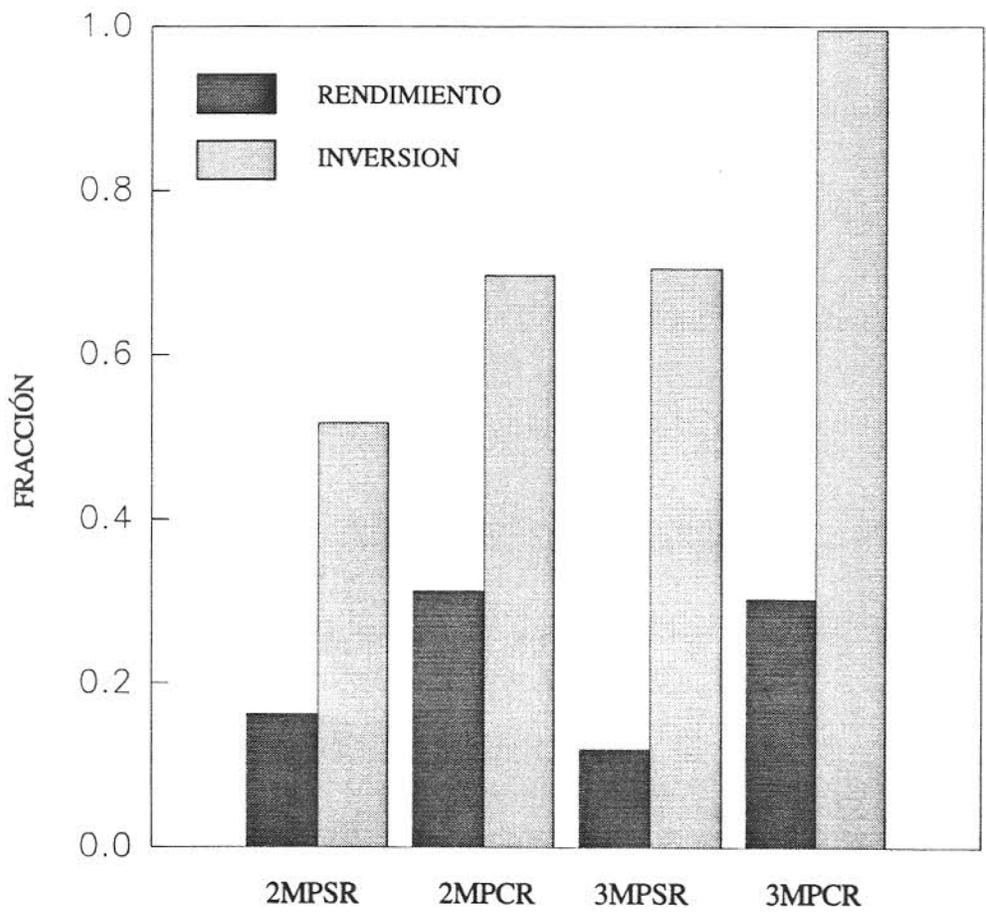


Figura 6.6 Rendimiento logrado e inversión requerida para lograr la misma separación utilizando diferentes configuraciones.

6.1.4 SEPARACION DE AMONIACO DE UNA MEZCLA GASEOSA

La separación de gas amonio de una mezcla con hidrógeno y nitrógeno ha sido estudiada anteriormente para una membrana de polietileno a 50 °C (Brubaker, 1954). La permeabilidad al amoniaco es de 110 Barrers, los factores de separación son 3.1 para NH_3/H_2 y 15 para NH_3/N_2 . La mezcla contiene 50% mol de NH_3 y un 25% tanto de N_2 como de H_2 .

La alimentación es gaseosa, sobre la base de lo reportado por Brubaker, hasta presiones de 6.8 atm. Sin embargo, a esta presión, la fugacidad del amoniaco gas es tan pequeña que es desfavorable a la separación. En esta sección se realiza un estudio paramétrico de la presión de alimentación a la membrana y la recuperación para estimar la composición del amoniaco en el permeado. La Figura 6.7 presenta los resultados, los cuales

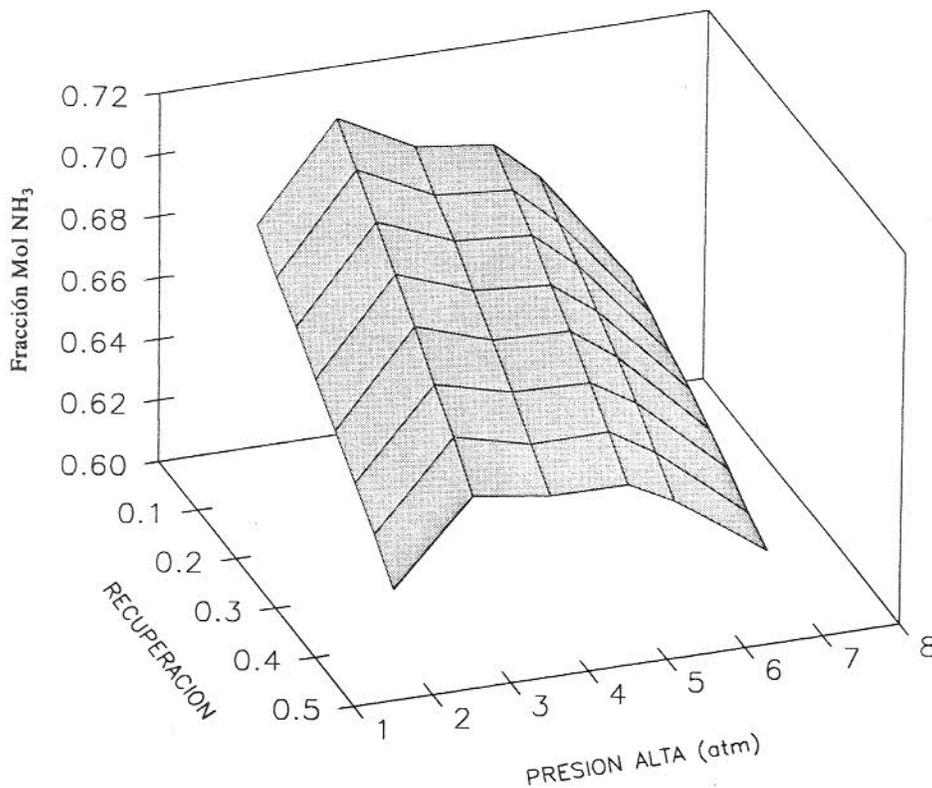


Figura 6.7 Efecto de la presión de alimentación sobre la separación de amoniaco.

Muestran que la separación se favorece a presiones menores. Este comportamiento es contrario al común de las separaciones de gases con membranas, pero se debe a la condensación del NH_3 puesto que esto cambia el mecanismo de transporte por condensación en las paredes. Se observa además que a una presión de alimentación de 3 atm se favorece la separación del amoniaco. Sin embargo, desde un punto de vista económico, esta presión no es recomendable. La Figura 6.8 presenta los costos de separación a las diferentes presiones empleadas. De la inspección de la figura se observa que los costos de separación se interceptan a las diferentes presiones. Presiones altas entre 5 y 5.6 atm logran purezas adecuadas a costos moderados. Este rango de presiones se recomienda para la separación.

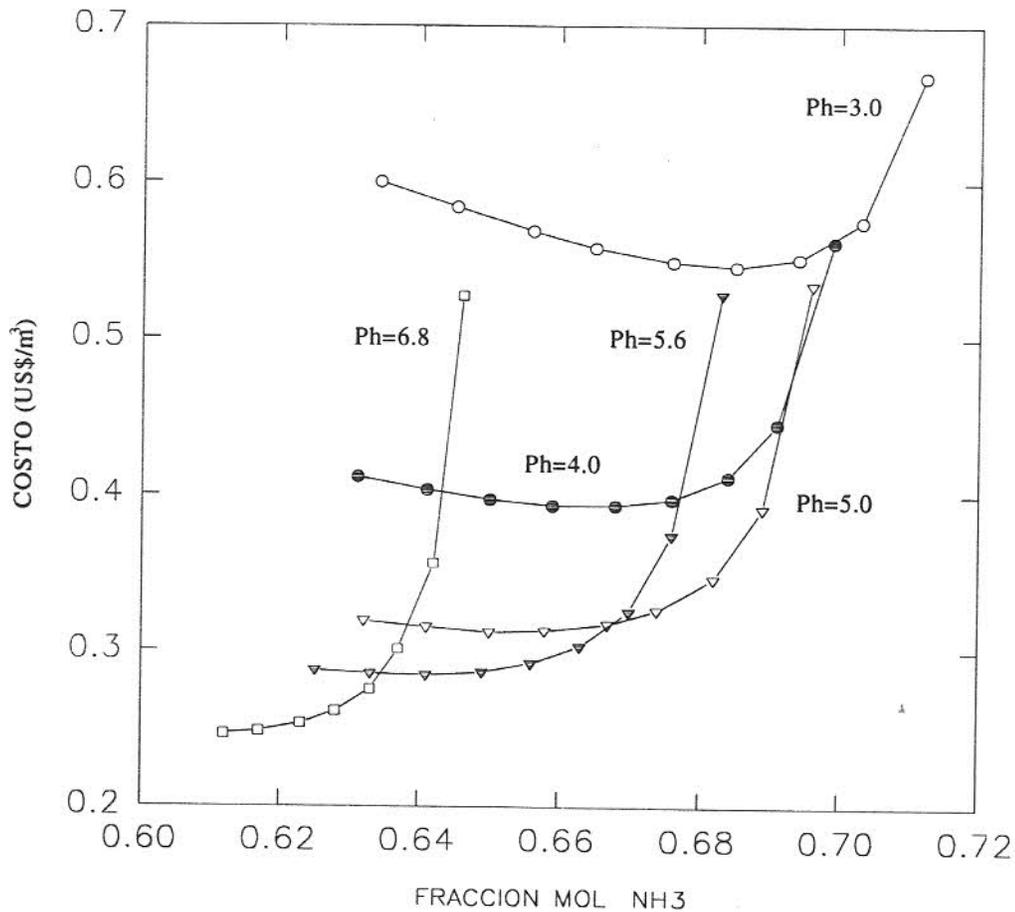


Figura 6.8 Costo de separación de amoniaco en el permeado como función de la pureza a diferentes presiones de alimentación a la membrana. Las presiones (Ph) están dadas en atm.

6.2 CASOS DE ESTUDIO A RETENIDO

Cuando el gas deseado fluye más lentamente a través de la membrana, la corriente que interesa como producto es el retenido. Este caso es quizás menos común que cuando el producto es el permeado. Sin embargo, existen aplicaciones importantes, como lo son la separación de metano de gas natural y biogas, y la obtención de nitrógeno del aire, en las cuales la corriente deseada es el retenido.

En esta sección se estudiarán varios casos concernientes al retenido. Se debe recordar que existen diferencias notorias entre los procesos a permeado y aquellos que recuperan el retenido. Estas diferencias podrán corroborarse conforme se desarrolle esta sección.

6.2.1 OBTENCION DE METANO A PARTIR DE GAS NATURAL

El gas natural posee una composición muy variable; en algunos campos de gas se reportan composiciones de 90% CH_4 y 10% CO_2 . Este caso es semejante al de la separación de metano de biogas, sólo que el biogas posee una cantidad menor de metano en la corriente de alimentación.

En el presente análisis se parte de la premisa de obtener metano con una pureza del 98% en el retenido. Dada la alta concentración de la alimentación, prácticamente todas las membranas para metano pueden lograr la separación deseada. En este caso, se necesita elegir entre la gama de membranas disponibles y configuraciones aquella que resulte en un costo de separación menor. Las Tablas 6.2 y 6.3 presentan los resultados de la simulación para varias membranas. Los datos reportados corresponden a la configuración que implica los menores costos de separación para cada membrana.

Tabla 6.2 Configuraciones y presiones de alimentación adecuadas para lograr una pureza de 98% de metano con diferentes membranas.

Membrana	Permeabilidad (Barrers)	Selectividad	Presión de Alimentación	Configuración
Silicón	4553.0	3.4	23	3MRSR
Goma Natural	134.0	4.7	68	2MRSR
PPO	61.0	14.4	100	2MRSR
polisulfona-silicón	47.1	21.0	112	2MRSR
Polisulfona	5.6	22.0	114	2MRSR
Acetato de Celulosa	4.7	32.0	100	1MSR

Tabla 6.3 Recuperación y costo para la separación de metano con una pureza de 98%.

Membrana	Area (m ²)	Energía (Kw)	% Recuperación	Costo (US\$/m ³)
Silicón	190	141	22.4	0.160
Goma Natural	2880	186	47.0	0.175
PPO	4800	146	72.0	0.105
Polisulfona-silicón	6800	146	81.0	0.100
polisulfona	55000	147	80.0	0.500
Acetato de Celulosa	101000	141	89.0	1.010

Las membranas que resultan en menores costos de separación son las de polisulfona-silicón y la de policarbonato (ver Tabla 6.3). La membrana compuesta de polisulfona-silicón resulta en costos de separación 5% menores a los obtenidos con la membrana de PPO. Es importante observar que estas membranas poseen una permeabilidad al metano de alrededor de 50 Barrers y factores de separación de moderados a altos (ver Tabla 6.2).

6.2.2 OBTENCIÓN DE METANO A PARTIR DE BIOGAS

La separación de metano a partir de biogas es tratada también en la Sección 5.3. En esta sección se estudia esta separación más a fondo debido a su gran importancia en la práctica. Para realizar el estudio se mantuvo fija la composición del metano en el retenido a un 95% mol. En contraste a los resultados de la Sección 6.2.1, no todas las membranas logran la separación deseada, dada la menor composición en la alimentación. Las Tablas 6.4 y 6.5 presentan los resultados de este nuevo análisis.

Tabla 6.4 Configuraciones requeridas para la separación de metano al 95% a partir de biogas.

Membrana	Permeabilidad (Barrers)	Selectividad	Presión de Alimentación	Configuración
Goma Natural	134	4.7	68	3MRSR
PPO	61	14.4	101	3MRSR
Polisulfona-Silicón	47	21.0	112	2MRSR
Polisulfona	5.6	22.0	114	2MRSR
Acetato de Celulosa	4.7	32.0	100	2MRSR

Tabla 6.5 Recuperación y costo de separación para la obtención de metano a partir de biogas.

Membrana	Area (m ²)	Energía (Kw)	% Recuperación	Costo (US\$/m ³)
Goma Natural	2521	127	24.0	0.354
PPO	4650	139	68.0	0.173
Polisulfona-Silicón	7500	142	71.0	0.185
Polisulfona	58000	143	73.5	0.752
Acetato de Celulosa	78000	139	82.0	0.845

Las membranas que logran la separación con un menor costo son las de policarbonato (PPO) y la membrana de polisulfona-silicón, tal como sucedió en la Sección 6.2.1. En este caso, la membrana de PPO realiza la separación con un costo aproximadamente un 5% menor al de la membrana compuesta.

6.2.3 OBTENCION DE NITRÓGENO A PARTIR DEL AIRE

Esta aplicación representa un caso interesante para la separación de gases con membranas, dado que el mercado mundial de nitrógeno es uno de los mayores del mundo (Lovett, 1992). Los procesos con membranas han ido ganando mercado a varios procesos tradicionales, principalmente los criogénicos.

La principal desventaja de los procesos con membranas para esta aplicación son los bajos factores de separación que poseen todas las membranas a la separación de oxígeno-nitrógeno. Sin embargo, la mejoría continua de las membranas existentes en el mercado están haciendo que el proceso con membranas sea cada vez más promisorio (Spillman, 1989).

Para el análisis de este caso de estudio, se simuló la separación de nitrógeno a partir del aire con una pureza de 98% mol para diferentes membranas. Los resultados se presentan en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 Análisis económico de la recuperación de nitrógeno del aire al 98% mol.

Membrana	Configuración	Area (m ²)	Potencia(Hp)	% Recup.	Costo (US\$/m ³)
Goma Natural	3MRSR	7500	342	7.5	1.250
PPO	3MRSR	12380	402	21.3	0.670
Polisulfona-silicón	3MRSR	18100	402	29.8	0.617
Poliimida dat	3MRSR	38400	402	31.9	0.798
Poliimida g	3MRSR	120000	490	39.0	2.105

Se puede observar que la membrana que realiza la separación a menor costo es la de polisulfona-silicón. Esta membrana posee una permeabilidad al oxígeno de 12 Barrers y un factor de separación de 5.5. Un análisis de costos más detallado de esta separación necesita de valores exactos del periodo de depreciación y costos de membrana, así como su espesor.

6.3 ESTUDIO PARAMETRICO

Para realizar un estudio paramétrico del proceso se escogieron la permeabilidad y la selectividad como variables independientes. La dependencia del costo de separación con respecto a estos parámetros se presenta en gráficas tridimensionales. Para poder generar estas gráficas es necesario especificar ya sea una recuperación o una composición del producto, ya sea como permeado o como retenido. En los casos que se presentan en esta sección se especifica la composición del producto.

El primer caso a estudiar es la separación de oxígeno del aire con una fracción mol constante de 0.75 O₂ y 0.25 N₂. Puede observarse en la Figura 6.9 que el costo de separación aumenta conforme disminuye la permeabilidad de la membrana y que disminuye conforme aumenta su selectividad. Para generar esta gráfica se supone que existen membranas con permeabilidades y selectividades altas, así como membranas poco permeables y poco selectivas. En la realidad, existe una relación entre estas variables. Enseguida, se realiza un análisis paramétrico para tener una visión más amplia del proceso. En la figura se presentan con diferentes sombreados las regiones en que cada configuración es adecuada, ya sea porque resultan en menor costo unitario o por que es la única configuración que logra la composición deseada.

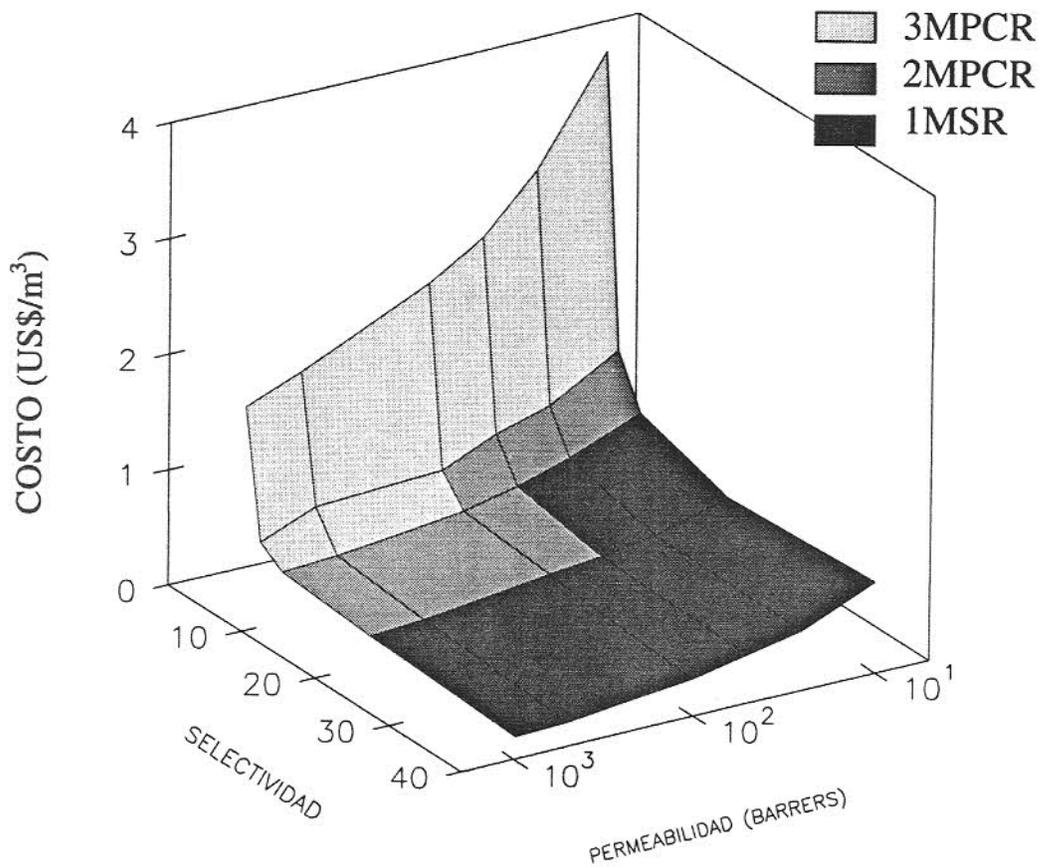


Figura 6.9 Efecto de la permeabilidad y la selectividad de la membrana sobre el costo de separación para la separación O₂/N₂.

Se realizó un análisis similar para la separación de H₂/N₂ con una composición de la alimentación de 0.7/0.3. El objetivo de la separación fue obtener hidrógeno al 98% mol en el permeado. La Figura 6.10 muestra los resultados de este análisis. De esta figura se puede observar un comportamiento similar al que presenta la separación de O₂/N₂. A pesar de ser una separación diferente, la tendencia con la permeabilidad y la selectividad es la misma que la observada en la Figura 6.9. Las configuraciones aplicables son también similares, dependiendo de la permeabilidad y selectividad.

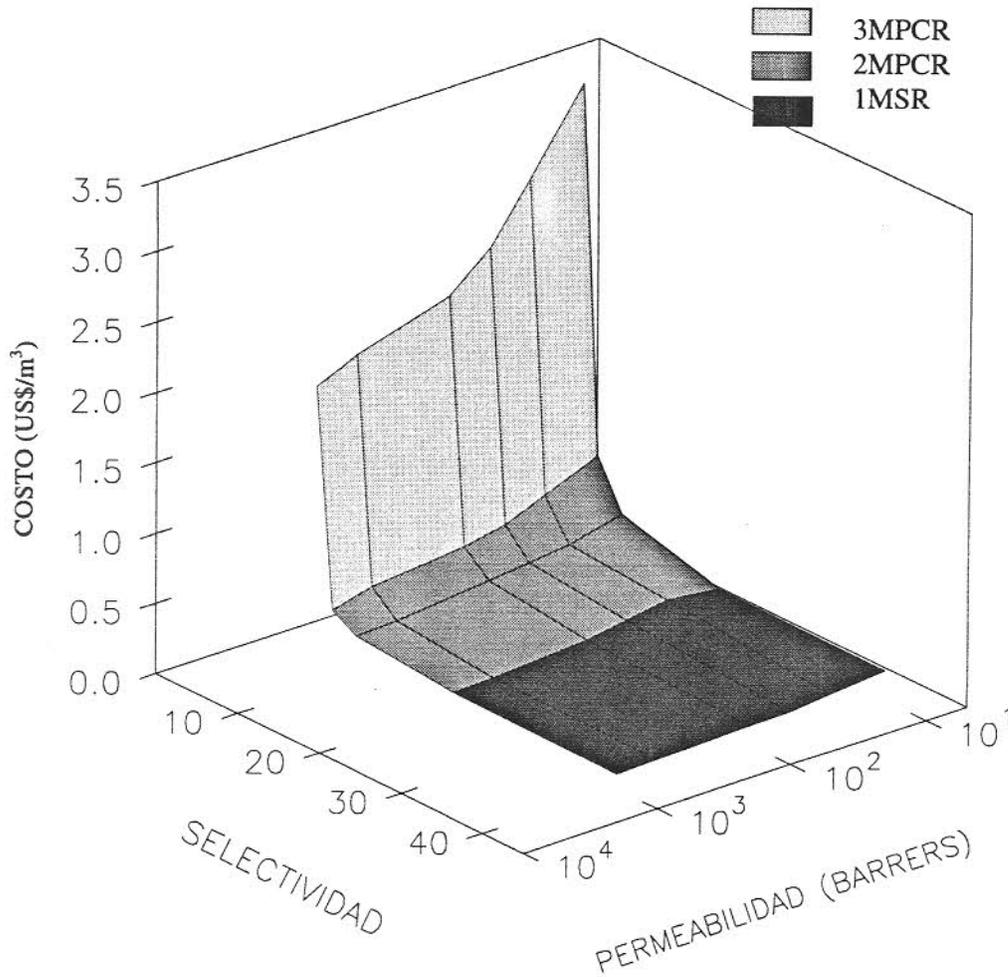


Figura 6.10 Efecto de la permeabilidad y la selectividad sobre el costo de separación para la mezcla H_2/N_2 .

Al encontrarse gran similitud entre las curvas presentadas en las Figuras 6.9 y 6.10, se buscó una correlación empírica que permita hacer una selección preliminar entre una membrana y otra sobre la base del costo de separación. Esta correlación empírica deberá predecir sobre la base de la permeabilidad y selectividad de una membrana a una mezcla específica cuál es la membrana más recomendable.

Siendo la permeabilidad y la selectividad los parámetros más importantes de una membrana, se busca alguna relación funcional que tenga una cierta proporcionalidad al costo de separación. Dado que el costo no depende solo de la membrana, sino también de la

configuración y del grado de separación, es difícil definir ecuaciones donde se puedan correlacionar los coeficientes con el costo, ya que sería aplicable a una separación específica. Para salvar esta limitación, se escogieron diferentes separaciones tanto a permeado como a retenido y se escogieron cinco funcionalidades: $f(1) = Pr/\alpha$, $f(2) = \ln(Pr)/\alpha$, $f(3) = \alpha/\ln(Pr)$, $f(4) = \ln(Pr)*\ln(\alpha)$, $f(5) = (3*\ln(Pr))^{\ln(\alpha)}$

Tabla 6.7. Funcionalidades estudiadas y costos de separación para diferentes separaciones, mezclas gaseosas y configuraciones

Permeabilidad	Selectividad	Configuración	f(1)	f(2)	f(3)	f(4)	f(5)	Costo
4553	3.4	3MRSR	1339	2.47	0.4	10.3	52	0.160
134	4.7	2MRSR	28.5	1.04	0.9	7.6	64	0.175
61	14.4	2MRSR	4.2	0.30	3.5	10.9	813	0.105
47	21	2MRSR	2.2	0.21	5.4	11.7	1718	0.100
4.7	32	1MSR	0.2	0.04	20.7	5.4	204	1.010
10	3	3MPCR	3.3	0.8	1.3	2.5	8	3.960
10	8	2MPCR	1.2	0.3	3.5	4.8	55	0.970
100	3	3MPCR	33.3	1.5	0.7	5.1	28	2.150
100	8	2MPCR	12.5	0.6	1.7	9.6	235	0.260
1000	8	2MPCR	125	0.9	1.2	14.4	546	0.180
2.5	2.7	3MRSR	9.3	1.2	0.8	3.2	3	1.250
16.8	4.8	3MRSR	3.5	0.6	1.7	4.4	29	0.670
11.7	5.5	3MRSR	2.1	0.5	2.2	4.2	30	0.620
7.5	5.7	3MRSR	1.3	0.4	2.8	3.5	23	0.790
1.8	6.9	3MRSR	0.3	0.1	11.7	1.1	3	2.110
933	2.1	1MPSR	444	3.3	0.3	5.1	9.4	0.250
16.8	4.8	1MPSR	3.5	0.6	1.7	4.4	28.5	0.205
134	4.7	3MRSR	28.5	1.0	0.9	7.6	64	0.354
61	14.4	3MRSR	4.2	0.3	3.5	10.9	813	0.173
5.6	22	2MRSR	0.3	0.1	12.8	5.3	160	0.752

Se puede observar que las funcionalidades 4 y 5 alcanzan un máximo cuando el costo es el mínimo, sin embargo, la funcionalidad 4 no siempre encuentra el mínimo de costo, sino un valor cercano. Para la funcionalidad 5 el máximo coincide siempre con el costo mínimo, razón por la cual se escoge como un buen criterio de selección. Se denominará a esta función γ , definida en la Ecuación 6.1

$$\gamma = [3 * \text{Ln}(\text{Pr}_1)]^{Ln\alpha} \quad (6.1)$$

donde Pr_1 es la permeabilidad del gas más permeable y α es la selectividad entre los componentes. Para hacer la selección de la membrana adecuada para una separación dada se debe buscar un valor de γ tan grande como sea posible.

Analizando la Tabla 6.7 se puede concluir que la Ecuación 6.1 es válida tanto para procesos que separan al gas más permeable, como es el caso del oxígeno, como para procesos que separan al gas lento, como es el caso del nitrógeno. Si se pretende buscar una correlación entre γ y el costo del producto, se puede tener éxito con correlaciones logarítmicas. Sin embargo, sería necesaria una correlación para cada separación en particular, lo cual hace a este tipo de correlaciones poco prácticas.

6.4 DESARROLLO DE ECUACIONES PREDICTIVAS

Dado el comportamiento similar que presentan las curvas a permeado para las configuraciones óptimas, se buscó predecir la separación que puede lograr una configuración dada conociendo ciertos datos básicos del proceso. Es útil conocer la composición máxima que se puede lograr al utilizar una membrana cuando se fija una composición de alimentación y un factor de separación de la membrana. El rango en que la ecuación desarrollada es válida para la composición de la alimentación va de 0.05 a 0.5,

mientras que el rango de factores de separación en que es válida va de 1 a 6. La Ecuación desarrollada es la siguiente.

$$Y = Z * \alpha^{0.75-0.85*Z} \quad (6.2)$$

donde Y es la composición del gas al que la membrana es selectiva y Z es la composición de la alimentación. Los resultados obtenidos con la Ecuación 6.2, así como los errores promedio con respecto al valor obtenido por la simulación, se presentan en la Tabla 6.9. Los resultados obtenidos con la Ecuación 6.2 son satisfactorios, dado que el error promedio

Tabla 6.8 Estimados de la composición máxima que se puede lograr con una membrana a partir de la Ecuación 6.2.

Z ₁	α	Y _{calculada}	Y _{simulación}	% Error
0.10	4	0.251	0.262	-4.04
0.10	6	0.329	0.328	0.37
0.21	3.4	0.423	0.435	-2.84
0.21	4.8	0.513	0.513	0.33
0.21	5.3	0.544	0.552	-1.32
0.30	2	0.423	0.446	-5.20
0.30	4	0.595	0.592	0.65
0.40	2	0.531	0.555	-4.23
0.40	6	0.834	0.775	8.12
0.50	4	0.784	0.780	0.59

es de $\pm 2.8\%$ y que la desviación máxima es de 8.12%. A pesar de que la ecuación desarrollada es útil, resulta de mayor utilidad una ecuación que prediga la composición de corte entre una configuración y otra, es decir que prediga el límite hasta el cual una configuración es adecuada. Para desarrollar la Ecuación 6.3 se utilizaron sólo los datos obtenidos para permeado con las configuraciones 1MSR, 2MPCR y 3MPCR. La ecuación desarrollada depende del factor de separación (α), del número de etapas N y de la composición de la alimentación del compuesto a separar Z_1 . La Ecuación 6.3 aplica para valores de α menores de 7, para un número de etapas menor o igual a 3 y para composiciones de alimentación menores de 0.6. La ecuación desarrollada es completamente empírica, e introduce interacciones entre las variables.

$$Y_c = -0.5184 + 0.0816 * \sqrt{\alpha} + 1.3915 * \sqrt{Z_1} + 0.038 * N + 0.0815 * \sqrt{\alpha} * N - 0.1110 * \sqrt{Z_1} * N$$

(6.3)

A pesar de que la Ecuación 6.3 carece de fundamento teórico, los resultados obtenidos son adecuados para una aproximación inicial. Los datos utilizados para generar la ecuación, así como los resultados de su uso se presentan en la Tabla 6.10. El error promedio que presenta esta ecuación es de $\pm 7.0\%$. El error máximo que presenta es de 13.2 %. Estos porcentajes de error justifican el empleo de esta ecuación para realizar un estimado inicial de la pureza que se puede lograr.

Tabla 6.9 Composiciones de corte predichas entre una configuración y otra a diferentes condiciones de alimentación y para diferentes membranas.

Z_1	α	N	$Y_{\text{simulación}}$	$Y_{\text{calculada}}$	% Error
0.10	2.0	1	0.165	0.155	5.93
0.10	4.0	2	0.476	0.417	12.4
0.10	6.0	1	0.302	0.324	-7.32
0.21	4.8	1	0.512	0.464	9.45
0.21	4.8	2	0.725	0.630	13.2
0.21	4.8	3	0.910	0.796	12.6
0.21	2.1	2	0.423	0.448	-5.91
0.30	2.0	1	0.435	0.451	-3.82
0.30	2.0	3	0.586	0.636	-8.62
0.30	4.0	2	0.654	0.687	-5.11
0.40	2.0	1	0.534	0.560	-4.89
0.40	2.0	3	0.690	0.726	-5.25
0.40	6.0	2	0.816	0.896	-9.86
0.50	4.0	1	0.742	0.751	-1.25
0.50	4.0	2	0.923	0.873	5.33
0.50	4.0	3	0.975	0.996	-2.18

Una aplicación de la Ecuación 6.3 consiste en predecir el número de etapas, N y predecir cual sería la configuración apropiada para una separación específica. La expresión para el cálculo de N se da a continuación.

$$N = \frac{Y_c + 0.5184 - 0.0816 * \sqrt{\alpha} - 1.3915 * \sqrt{Z_1}}{0.0815 * \sqrt{\alpha} - 0.1110 * \sqrt{Z_1} + 0.038} \quad (6.4)$$

Para aplicar la ecuación anterior se necesita fijar la pureza del producto y las especificaciones de la membrana. El límite de aplicación de la ecuación es para N igual a 3. Los valores fraccionarios de N implicarían que la configuración aplicable sería la del número entero inmediato superior. Los límites de aplicación de esta ecuación son los mismos que los especificados para la Ecuación 6.3.

Seleccionar la membrana más adecuada y la configuración aplicable a una separación específica, a partir de las Ecuaciones 6.1 y 6.4, constituyen la base preliminar para iniciar un estudio más detallado. Las heurísticas generadas como resultado de este trabajo son las siguientes.

- Para la separación del gas más permeable las configuraciones con recirculación son las más adecuadas, excepto en el caso de una sola etapa.
- Para la separación del gas o los gases menos permeables las configuraciones sin reciclo son las más adecuadas.
- La presión de la alimentación, cuando el gas a separar es el menos permeable, es mayor que cuando se separa el gas más permeable.
- Existe una relación de áreas óptima para la separación al utilizar la configuración 2MRSR
- El uso de la Ecuación 6.1 seguida de la Ecuación 6.4 acota el rango de búsqueda de la configuración y la membrana adecuados para una separación específica

CAPITULO 7

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

La simulación del proceso de separación de gases con membranas, teniendo como variables sólo a la permeabilidad, la selectividad y la composición de la alimentación, permitió observar ciertas tendencias del comportamiento de los costos del proceso. Una primera conclusión es que las variables más importantes en el proceso de permeación de gases son la permeabilidad y la selectividad. Además, se puede afirmar que de la adecuada selección de la membrana, es decir, de la interacción permeabilidad - selectividad y de la selección de la configuración adecuada depende el éxito técnico-económico del proceso.

La Ecuación 6.1 define la variable γ en función de la permeabilidad y la selectividad. A pesar de la naturaleza empírica de esta variable γ , todas las separaciones analizadas coinciden en que cuando el valor de γ es el máximo, el costo de separación es el menor posible. Esto hace que esta variable sea de una utilidad potencial para estudios de separación de gases con membranas.

Una vez seleccionada la membrana, otro resultado importante, si el gas a separar es el más permeable, la Ecuación 6.4 estima el número de etapas necesarias para la separación. Esta ecuación está definida en función de la composición del producto, la permeabilidad y la selectividad de la membrana, así como de la composición de la alimentación.

Un criterio adecuado de diseño preliminar de un sistema de separación de gases con membranas consiste en evaluar el parámetro γ para las diferentes membranas disponibles para la separación y seleccionar la o las membranas que resulten en el mayor valor de γ . Si el gas a separar es el más permeable, entonces se puede evaluar el número de etapas necesarias para la separación haciendo uso de la Ecuación 6.4. De esta manera se tendría un rango de búsqueda mucho menor para la selección de la configuración y de la membrana adecuada para la separación.

RECOMENDACIONES

Una extensión natural de este trabajo consiste en repetir el análisis relajando la suposición de mezclado perfecto y utilizando modelos más rigurosos. Es importante recordar que el costo de gas a separar fue despreciado, esto implica que la pérdida de producto no tiene ningún costo; es deseable, al profundizar en este tipo de análisis, considerar el costo del gas en la evaluación. Resultaría de particular importancia contar con suficientes datos para poder correlacionar el tiempo de vida útil de la membrana con la presión de operación, así como para correlacionar la temperatura de operación con la permeabilidad y la selectividad, dado que dependen de ésta. Por último, se recomienda al realizar análisis posteriores, obtener los datos más recientes de permeabilidad, selectividad, espesor y presión máxima de operación, dado que las técnicas de producción son continuamente mejoradas y que se trabaja en el desarrollo de nuevos materiales.

BIBLIOGRAFIA

- Ettouney H. M. y Hughes R., 1993, Modelling of nonideal effects in separation of CO₂ from tertiary gas systems by membranes, Chem. Eng. Comm. **120** 177-189
- Gollan A. y Kleper M.H., 1987, Membrane-based air separation, AICHE Symp Ser **82** 35-41.
- Ingo Pinnau, 1993, Recent advances in the formation of ultrathin polymeric membranes for gas separations, Polymers for Advanced Technologies, **5** 733-744.
- Jain R., 1989, Method for economic evaluation of membrane-based air separation, Gas sep. Purif., **3** 123-127
- Koops R.M., Nolten J. A.M., Mulder M.H.V. y Smolders C.A., 1994, Selectivity as a function of membrane thickness: Gas separation and pervaporation, J. Applied Polym. Sci., **53** 1639-1651.
- Li K., D. R. Acharya y Hughes R, 1990, Mathematical modeling of multicomponent membrane permeators, Journal of Membrane Sci. , **52** 205-217.
- Markiewicz G., 1988, Membrane system lowers treating costs at gas plant Oil & Gas Journal, **Oct.** 71-76.
- Matson S.L., Ward W.J., Kimura S.G. y Browall W.J., 1986, Membrane oxygen enrichment. II. Economic assessment, Journal of Membrane Sci., **29** 79-86.
- Rautenbach R. Ehresmann R. E., 1986, Upgrading of landfill gas by membranes - process design and cost evaluation, AICHE Symp.Ser. , **85**, 48-53.
- Rautenbach R. y Brecht R. A., 1989, Membrane Processes; Ed. John Willey and Sons.
- Robeson L.M., Burgoyne W.F., Langsam M., Savoca A.C., y Tien C.F., 1994, High performance polymers for membrane separation, Polymers, **35** 4970-4978.
- Spillman R. W., 1989 Economics of gas separation membranes, Chem. Eng. Prog., **jan** 41-62.
- Spillman R. W., Noble R. D. y Stern S. A., 1995 Membrane Separations Technology and Applications; Ed. Elsevier Science B. V.
- Stern S.A., Perrin J.E. y Naimon E.J., 1984, Recycle and multimembrane permeators for gas separations, Journal of Membrane Sci., **20** 25-43.
- Takeshi Matsuura, 1993, Syntetic membranes and membrane separation processes, CRC Press., 400-431.
- Tomlinson T.R. y Finn A.J., 1990, H₂ recovery processes compared Oil & Gas Journal , **jan** 35-38.

Torbjorn Pettersen y Kristian M. Lien, 1993, Insights into the design of optimal separation systems using membrane permeators, Computers Chem. Engng., **18** S319-S324.

Greene R. M., 1989 Compresores; Ed. Mc Graw Hill.

Petters y Timmerhaus, 1991 Plant Design and Economics for Chemical Engineers; Ed. Mc Graw Hill.

Tiscareño F., 1995, Procesos con membranas; XV Seminario de Ingeniería Química ITC.

Zoland R. R. y Fleming G. K., 1992 Membrane Handbook (Part I); Ed. Van Nostrand Reinhold.