

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA.**

**ALTERNATIVAS DE SEPARACION DEL  
SISTEMA AZEOTROPICO ETANOL – AGUA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**P R E S E N T A :  
CRISTINA TALAMANTES CRUZ**

**DIRECTOR DE LA TESIS:  
DR. ROBERTO MENDOZA SERNA.**



**MÉXICO, D. F.**

**JUNIO 2005**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A :  
Damián

## INDICE

	OBJETIVO	1
	RESUMEN	2
I.	INTRODUCCION	3
II.	GENERALIDADES	5
III.	FUNDAMENTOS TEORICOS SOBRE AZEOTROPIA	8
	Rectificación de Mezclas Azeotrópicas	19
	Destilación Azeotrópica	19
IV.	DESTILACION DEL SISTEMA ETANOL-AGUA	22
	Influencia de la presión y la temperatura	23
V.	DESTILACION CON LA ADICION DE UN AGENTE MASICO DE SEPARACION	25
	Sistema: ETANOL-AGUA-nPENTANO	29
	Sistema: ETANOL-AGUA-CICLOHEXANO	31
VI.	MEMBRANAS INORGANICAS	35
	Membranas Dinámicas	39
	Membranas Inorgánicas Densas (No Porosas)	39
	Preparación de Membranas Inorgánicas Porosas	40
	Microestructura y Configuración de Membranas Inorgánicas	44
	Membranas Inorgánicas Porosas Comerciales	47
	Desarrollo de Membranas Inorgánicas Porosas	47
	Separación de Líquidos	47
	Separación de Gases	52
VII.	DESTILACION AUXILIADA CON MEMBRANAS INORGANICAS	57
	Procesos de Membrana	58
	Teoría de la Permeación	59
	Esquemas propuestos de Separación	62
VIII.	ANALISIS DE ALTERNATIVAS	73
	Destilación Convencional	73
	Agregando un agente másico de separación (AMS)	76
	Sistema Híbrido Torre de Destilación – Módulo de Membrana	78
	Técnicas de Evaluación de Proyectos	81
	Estimación de la Inversión Fija	88

	Consideraciones Económicas	90
IX.	CONCLUSIONES	95
X.	BIBLIOGRAFIA	96

## RESUMEN

Este trabajo pretende el estudio de alternativas actuales para estudiar la separación de azeótropos. De particular interés será el estudio de la influencia del flujo y la selectividad de las mezclas de etanol/agua pervaporadas a través de una membrana inorgánica, considerando la temperatura, composición de alimentación, y la presión. Los modelos empíricos hasta ahora desarrollados serán utilizados para describir el funcionamiento de la pervaporación. Se analizan los resultados reportados en la literatura de una simulación en computadora para explorar la economía de un esquema destilación auxiliado por membrana, que utilizaría la pervaporación conjuntamente con la destilación simple para producir el etanol anhidro de una alimentación acuosa diluida.

En base a los fundamentos teóricos sobre azeotropía y destilación, así como los resultados de diversos autores reportados en la literatura, sobre procesos de separación del sistema sujeto de estudio, es factible un ahorro energético si se considera un sistema híbrido formado por una torre de destilación y un módulo de membrana.

Se utilizó como criterio técnico de selección de alternativas, la utilización de la columna de destilación de la planta piloto y mínimas modificaciones necesarias para efectuar la separación del Etanol del sistema azeotrópico Etanol-Agua.

## I. INTRODUCCION

En la actualidad, el mercado para los alcoholes grado combustible crece mientras que el plomo se elimina gradualmente en las gasolinas. La destilación auxiliada con membranas tiene el potencial de llegar a ser económicamente y ambientalmente un método atractivo de producir los alcoholes anhidros, pero todavía se necesitan mejoras en funcionamiento de procesos con membranas.

Las mezclas altamente no-ideales forman a menudo azeótropos, en donde las composiciones del vapor y del líquido en equilibrio son idénticas. La azeotropía puede conducir a problemas de proceso porque la destilación simple no efectúa una separación de una mezcla en las condiciones azeotrópicas. El etanol, por ejemplo, es un producto químico industrial extensamente usado que se purifica frecuentemente de una solución acuosa. El etanol acuoso forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo a 89,4 por ciento mol (95,6 por ciento en masa) de etanol.

Muchos productos químicos industriales importantes se deben purificar de mezclas azeotrópicas. Separar tales mezclas por la destilación requiere la adición de componentes que alteran la volatilidad relativa de la mezcla para una separación más fácil, pero los componentes adicionales se deben quitar en pasos subsecuentes. Estos sistemas de separación son necesariamente complejos y a menudo consumen una gran cantidad de energía. La destilación azeotrópica se utiliza comúnmente para obtener el etanol (anhidro) puro. En la destilación azeotrópica un tercer componente se agrega para formar un azeótropo ternario con los componentes de la alimentación. En el caso de etanol/agua, el benceno es a menudo utilizado como el tercer componente, o agente másico de separación. La destilación azeotrópica es eficaz pero tiene algunas desventajas, el proceso es costoso y consume gran cantidad de energía. Cualquier pérdida del agente másico de separación en corrientes acuosas puede crear problemas ambientales. La destilación auxiliada con membranas es una nueva configuración de proceso que utiliza conjuntamente con la destilación, una membrana, para separar soluciones

azeotrópicas. El análisis se basa en la deshidratación del etanol, pero tiene implicaciones para la separación de otras soluciones azeotrópicas. Hay gran interés para explorar métodos alternativos para purificar el etanol y otros sistemas azeotrópicos. Las membranas ofrecen la posibilidad de efectuar separaciones de azeótropos sin la necesidad de agregar un tercer componente líquido. La membrana en sí misma actúa como el tercer componente, absorbiendo y difundiendo preferentemente una especie, en las condiciones azeotrópicas. La separación de la membrana también ofrece la posibilidad de purificar soluciones binarias (y de varios componentes) disminuyendo considerablemente la demanda energética. De hecho, el desarrollo de membranas nuevas y los arreglos de modulo parecen aportar nuevos e interesantes aspectos a este procedimiento clásico.



## II. GENERALIDADES

Muchos de los procesos de la industria implican la separación de diferentes componentes que forman una corriente de alimentación, esta separación puede realizarse con base en las diferencias en propiedades físicas químicas y/o mecánicas de los componentes que constituyen la mezcla, entre mayor sea la diferencia en propiedades entre los componentes, más fácil procederá la separación. Aquella separación en la que la propiedad a explotar es el punto de ebullición o volatilidad relativa, se denomina destilación.

La destilación es un método para separar los componentes de una solución, depende de la distribución de las sustancias entre las fases gaseosa y líquida y es aplicable a los casos donde todos los componentes se hallan presentes en ambas fases. La destilación está relacionada con la separación de soluciones donde todos los componentes son volátiles.

En la destilación la nueva fase difiere de la original por su contenido calórico, pero el calor se adiciona o extrae rápidamente sin dificultad; aunque, por supuesto, deberá inevitablemente considerarse el costo que ello implica.

Sin embargo, la separación directa que es posible generalmente mediante la destilación, la que permite obtener productos puros que no requieren un procedimiento posterior, ha hecho de la destilación una de las más importantes operaciones de transferencia de masa.

El proceso de destilación utiliza fases de vapor y líquido, esencialmente a la misma temperatura y a la misma presión, para las zonas coexistentes. Se utilizan varios tipos de dispositivos, como, por ejemplo los empaques vaciados u ordenados y las bandejas o platos para que las dos fases entren en contacto íntimo. Los platos se colocan uno sobre otro y se encierran con una cubierta cilíndrica para formar una columna. Los empaques también están contenidos dentro de una cubierta cilíndrica, entre los platos de apoyo y soporte.

El flujo de alimentación que se debe separar en fracciones, se introduce a uno o más puntos a lo largo de la coraza de la columna. Debido a la diferencia de gravedad entre la fase de vapor y la líquida, el líquido corre hacia abajo de la columna, cayendo en cascada de plato a plato, mientras que el vapor asciende por la columna, para entrar en contacto con el líquido en cada uno de los platos.

El líquido que llega al fondo de la columna se vaporiza parcialmente en un rehervidor calentado para proporcionar vapor rehervido que asciende por la columna. El resto del líquido se retira como producto del fondo. El vapor que llega a la parte superior de la columna se enfría y condensa como líquido en el condensador superior. Parte de este líquido regresa a la columna como reflujo, para proporcionar un derrame líquido. El resto de la corriente superior se retira como producto destilado.

Este patrón de flujo en el domo de la columna de destilación proporciona un contacto, a contra corriente de la corriente de vapor y líquido, en todos los platos de la columna. Las fases de vapor y líquido en un plato dado se acercan a los equilibrios de temperatura, presión y composición, hasta un punto que depende la eficiencia del plato de contacto.

Los componentes más ligeros (de punto de ebullición mas bajo) tienden a concentrarse en la fase de vapor, mientras que los mas pesados (de punto de ebullición mas altos) tienden a la fase líquida. El resultado es una fase de vapor que se hace más rica en componentes ligeros al ir ascendiendo por la columna, y una fase líquida que se va haciendo cada vez más rica en los componentes pesados conforme desciende en cascada. La separación general que se logra entre el producto superior y del fondo depende primordialmente de las volatilidades relativas de los componentes, el número de platos de contacto y la relación de reflujo de la fase líquida a la de vapor.

Si la alimentación se introduce en un punto situado a lo largo de la coraza de la columna, la columna se dividirá en sección superior, que se denomina con frecuencia sección de rectificación, y otra inferior, que suele recibir el nombre de

sección de agotamiento estos términos se vuelven bastante indefinidos en columnas en las cuales se retira una corriente lateral de producto en algún punto a lo largo de la columna, además de las dos corrientes de productos de los extremos [1].

### III. FUNDAMENTOS TEORICOS SOBRE AZEOTROPIA

Cuando se grafica una presión de vapor contra la composición, se observa un máximo y la curva del punto de ebullición presentará un mínimo. Del mismo modo, un mínimo en la curva de la presión de vapor ocasionará un máximo en la curva del punto de ebullición. Las mezclas que corresponden a un mínimo o a un máximo en las curvas del punto de ebullición se denominan azeótropos del griego *a, sin; zein*, hervir; *trope*, cambio. Esto es que no presentan cambio al hervir [2].

El comportamiento de una disolución azeotrópica en la ebullición es semejante al de un compuesto puro, en contraste con la mayoría de las disoluciones de líquidos, que hierven a lo largo de un intervalo de temperaturas. Sin embargo, como la composición de un azeótropo depende de la presión, una mezcla que exhibe comportamiento azeotrópico a una presión hervirá a lo largo de un intervalo de temperaturas a una presión diferente. Por lo tanto, se puede distinguir un azeótropo de un compuesto puro [3].

Los azeótropos se presentan raras veces en las mezclas constituidas por componentes cuyos puntos de ebullición difieren en más de 30 °C [4].

Los azeótropos no se pueden separar por destilación simple, en un intervalo particular de presión. Sin embargo, los azeótropos se pueden utilizar para separar mezclas que por lo general, no se separan por destilación simple, o bien, para incrementar el rendimiento de recuperación de algunos componentes presentes en ciertas mezclas [4].

Existe un tipo de sistemas que exhiben un máximo en la curva de presión de vapor. Ejemplos: Disulfuro de carbono-aldehído metílico, disulfuro de carbono-acetona, benceno-ciclohexano, benceno-alcohol etílico, cloroformo-alcohol etílico, y agua y alcohol etílico o n-propílico [5], figura 3-1.

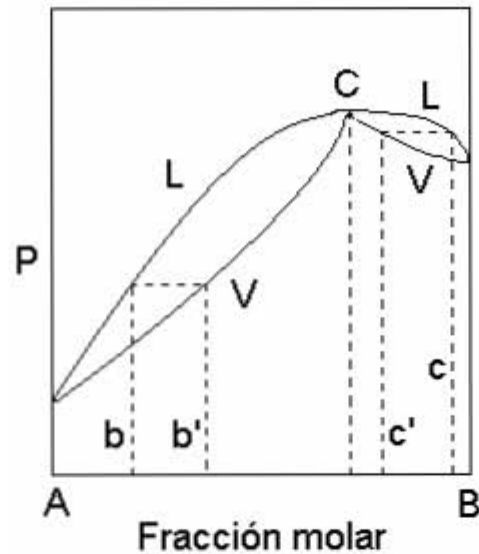


Figura 3-1 Diagrama binario de presión de vapor (temperatura constante).

Este tipo de mezclas comprendidas entre A y C deben tener vapores más ricos en B que la solución, mientras que todas las mezclas entre C y B deben ser más ricas en A, que la solución. Estas condiciones se satisfacen, en el diagrama el punto b' de composición de vapor que corresponde a un punto como el b es más rico en B, mientras que la composición que corresponde a c es c', más rica en A, así mismo la presión de vapor del sistema es un máximo para la composición C, y de aquí tal solución hervirá a la temperatura mínima, que conduce a un mínimo en la curva de puntos de ebullición [5].

Por otra parte, un sistema del tipo de presión de vapor máxima exhibe un diagrama de destilación con un punto de ebullición mínimo mientras que cualquier sistema del tipo de presión de vapor mínimo exhibirá un diagrama de destilación con un máximo en la curva de puntos de ebullición, figura 3-2.

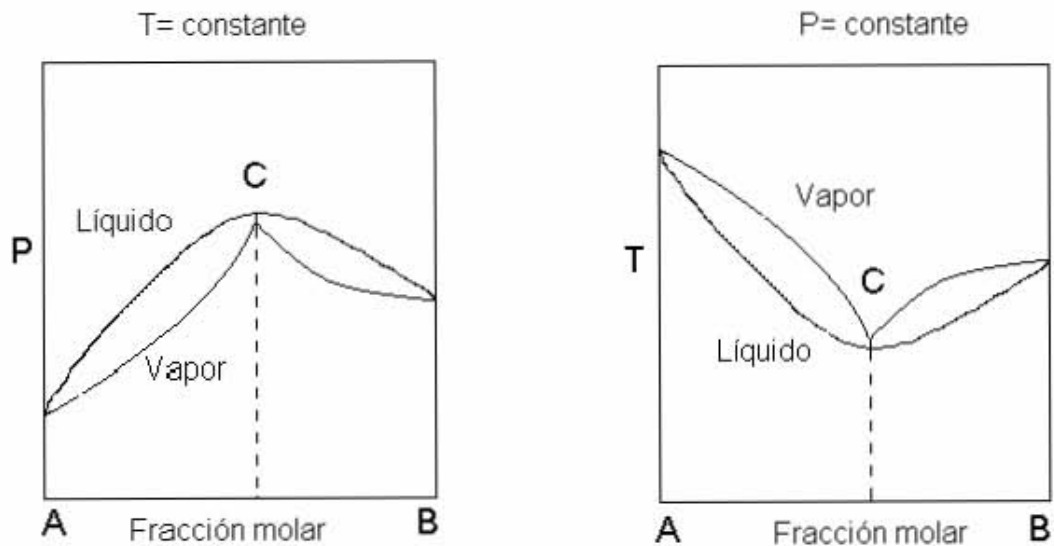


Figura 3-2 Diagramas de destilación.

Considerando la destilación de una solución de la cual el sistema (A) agua y (B) Etanol figura 3-3, si se destila una solución de composición comprendida entre A y C, tal como a, el vapor que se desprende tendrá la composición a' y será mas rica en B que el residuo. Por este motivo la composición del residuo se desplaza hacia A, y tenderá a hervir a una temperatura más elevada que la solución original a. Si continúa la destilación, argumentos análogos a los usados con las soluciones del tipo en que la presión de vapor de A es la mínima del sistema y la de B es la máxima, mientras que la presión de vapor de todas las composiciones posibles entre A y B son intermedias entre las dos, indican que se obtiene un residuo de A puro, por otra parte si los vapores de la solución original a', se condensan y redestilan repetidamente, se obtiene un vapor de composición C. Tal vapor cuando se condensa y destila, produce otra vez vapor de esa composición C; es decir, los vapores que producen de la solución tendrán igual composición que la misma, y de aquí en adelante no hay posterior separación posible por destilación. En consecuencia, una mezcla que tiene una composición entre A y C se puede separar por destilación fraccionada solamente en un residuo de A puro y un destilado final de composición C. No se puede recuperar B puro.

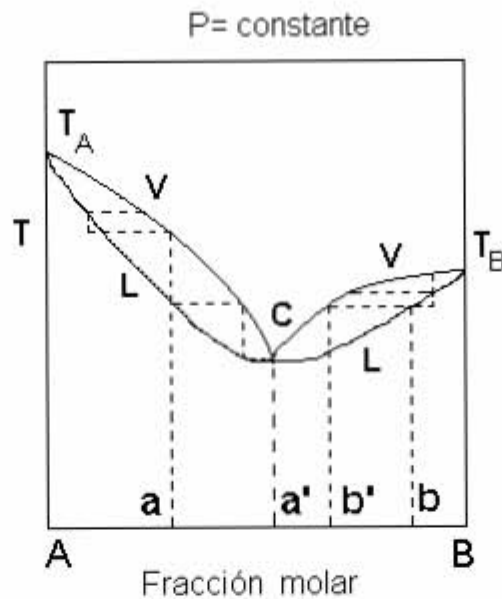


Figura 3-3 Comportamiento de la destilación de las soluciones que exhiben un máximo en la curva de presión.

Por otra parte, si se destila una solución de composición entre C y B, por ejemplo, b, el vapor que se desprende b', será más rico en A que la solución original, y de aquí por destilación repetida el residuo tenderá hacia B puro, mientras que el destilado tenderá hacia C. Tales soluciones por destilación total nos darán B puro en el residuo y una mezcla de punto de ebullición constante C en el destilado. No se puede recuperar A por destilación [5].

Si al graficar la presión de vapor contra la composición se observa un máximo, la curva del punto de ebullición presentará un mínimo. Del mismo modo, un mínimo en la curva de la presión de vapor ocasionará un máximo en la curva del punto de ebullición.

Es imposible separar las mezclas azeotrópicas en dos componentes puros mediante destilación directa. Sin embargo, se puede separar un componente puro y también la composición azeotrópica.

Se obtienen resultados semejantes con azeótropos que presentan un

mínimo en la curva de ebullición, con excepción de que la mezcla azeotrópica se obtiene en el domo de la columna y el componente puro en el fondo. Los ejemplos de azeótropos que presentan un mínimo en la curva de ebullición son mucho más numerosos que los que presentan un máximo en la curva [2].

En esta sección se relaciona el punto de ebullición de una mezcla binaria con su composición y la composición del vapor con la composición del líquido. Estas relaciones se formulan haciendo referencia a la ley de Raoult, pero procediendo de manera que implique una restricción a las soluciones ideales. Tal restricción se elimina para estudiar las mezclas reales [6].

En un diagrama de presión de una solución ideal se tienen fracciones mol  $\chi_A$  del componente A y  $\chi_B$  del componente B, entonces las presiones de vapor de los dos componentes son:

$$P_A = \chi_A P^*_A \quad \text{y} \quad P_B = \chi_B P^*_B \quad (3.1)$$

donde:  $P^*_A$  y  $P^*_B$  son las presiones de vapor de los líquidos puros a esa temperatura. La presión total es por lo tanto:

$$P = \chi_A P^*_A + \chi_B P^*_B \quad (3.2)$$

Esto muestra que la presión total, a una temperatura fija, cambia linealmente con la composición, siendo  $P^*_B$  cuando A esta ausente y  $P^*_A$  cuando B esta ausente.

En la figura 3-4 observamos un diagrama de fases, en donde la línea recta representa la presión, donde las dos fases, líquido y gas, están en equilibrio, a diferentes composiciones de la mezcla líquida. Si la mezcla de cierta composición se somete a una presión  $P'$  superior a la presión total de vapor, toda la muestra se representa como líquido. Todos los puntos por encima de la línea de presión de vapor, corresponden a un líquido, siendo éste la fase estable y, por lo tanto, toda



la región ha sido etiquetada "líquido". Debajo de la línea de vapor, que corresponde a presiones mas bajas, el vapor es la fase estable. Si la mezcla líquida de composición se somete a la presión P" la formación del vapor se favorece y, por lo tanto, toda la muestra se evapora. Todos los puntos en la región por debajo de la línea de presión de vapor corresponden al vapor como fase estable y se ha etiquetado de esta manera.

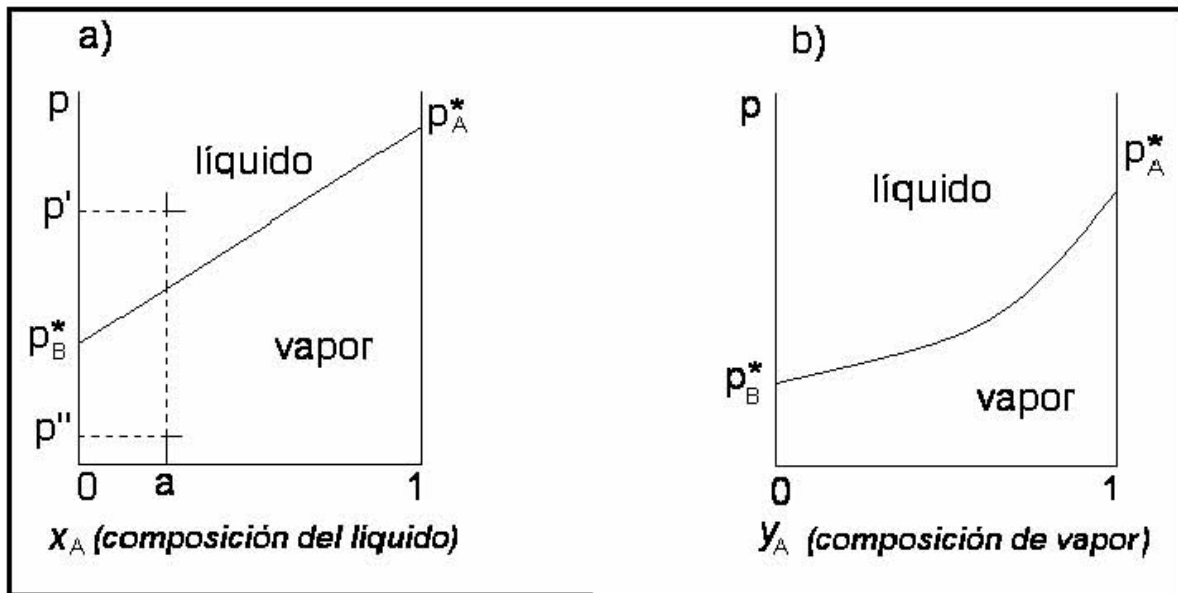


Figura 3-4 Dependencia de la presión de vapor de una mezcla en (a) la composición del líquido, (b) la composición del vapor.

Cuando el líquido y el vapor están en equilibrio, sus composiciones no son necesariamente iguales. El sentido común sugiere que el vapor debería ser más rico en el componente más volátil. Esto se confirma de la manera siguiente. Sabemos que las presiones parciales  $P_A$  y  $P_B$  y, por tanto, las fracciones mol de A y B en el gas  $y_A$  e  $y_B$  vienen dadas por la ley de Dalton:

$$y_A = P_A / P \quad \text{e} \quad y_B = P_B / P \quad (3.3)$$

Pero la ley de Raoult relaciona las presiones parciales con las fracciones mol de A y B en el líquido,  $\chi_A$  y  $\chi_B$  de la cual se obtiene:

$$y_A = \frac{\chi_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) \chi_A} \quad y_B = 1 - y_A \quad (3.4)$$

Estas dos composiciones relacionan la composición del vapor ( $y_A$ ,  $y_B$ ) con la composición del líquido ( $\chi_A$ ,  $\chi_B$ ) cuando las dos fases están en equilibrio. Dicha ecuación indica que la presión total del vapor en equilibrio con una mezcla depende de la composición del líquido. La dependencia de la presión total en la composición del líquido. La dependencia de la presión total en la composición del vapor puede obtenerse expresando  $y_A$  en términos de  $\chi_A$ , lo que conduce a:

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) y_A} \quad (3.5)$$

Esta curva se representa en la figura 3-4. El diagrama es también un diagrama de fases porque representa la frontera entre las regiones estables de dos fases.

Ya que  $y_A$  e  $y_B$  se relacionan de manera no ambigua con  $\chi_A$  y  $\chi_B$  es posible escoger cualquiera de las variables de composición; si se desea en el líquido se elige  $\chi$ , pero si se desea en el gas se elige  $y$ .

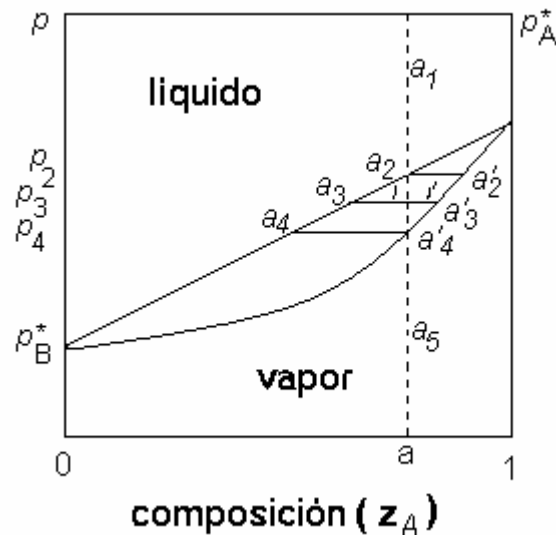


Figura 3-5 Dependencia de la presión de vapor en la composición global.

En la figura 3-5, por encima de la línea superior, solo hay líquido presente, porque cualquier punto de esa zona cae dentro de la región del líquido del diagrama de fases independientemente de si  $Z$  se identifica con  $\chi$  ó con  $y$ ; la composición del líquido coincide con la composición total. De la misma forma, por debajo de la línea inferior el sistema es completamente gaseoso y la composición del vapor es ahora, también, la composición total, sin embargo, un punto que cae entre las dos líneas dentro de este sector del diagrama, indica no solo cualitativamente que tanto el líquido como el vapor están presentes a la vez, sino también, cuantitativamente, las cantidades relativas de cada uno. Las cantidades relativas de las dos fases vienen dadas por la regla de la palanca [7].

Suponiendo que la composición global es  $a$  y la presión es  $P_3$  con el punto  $(a, P_3)$  cae dentro de la curva, se concluye que ambas fases están presentes en equilibrio. Para encontrar las cantidades relativas, las distancias  $l$  y  $l'$  se miden a lo largo de la línea de enlace, y las proporciones vienen dadas por la regla de la palanca:

$$n(\text{líquido}) / n(\text{vapor}) = l / l'. \quad (3.6)$$

Por otra parte; reducir la presión a temperatura constante constituye una forma de efectuar destilación pero es más común destilar a presión constante elevando la temperatura. Para examinar este proceso es necesario un diagrama de temperatura-composición, la figura 3-6 muestra un diagrama para una mezcla binaria ideal, la interpretación es casi la misma que en diagrama de presión-composición, pero hay unas cuantas diferencias. La principal, es que debido a la estabilidad de los gases a altas temperaturas, el nuevo diagrama está invertido respecto al de presión.

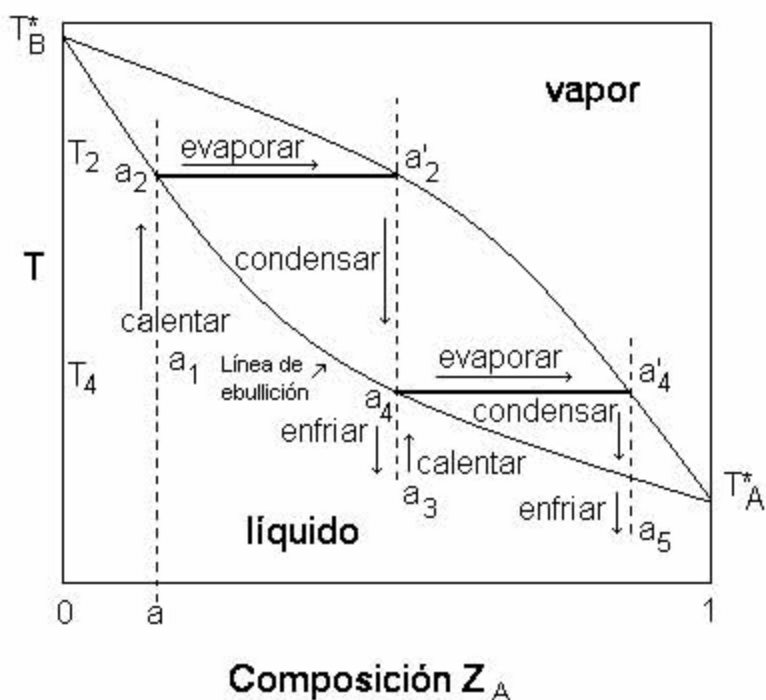


Figura 3-6 Diagrama de temperatura-composición y el proceso de destilación.

El uso del diagrama involucra el mismo tipo de razonamiento que en el caso del diagrama de presión de vapor. Por ejemplo, una mezcla líquida de composición  $a$  y que se calienta desde su estado inicial  $a_1$ . Hierve a la temperatura  $T_2$ . A esa temperatura el líquido tiene composición  $a_2$  y el vapor (presente solo como traza) tiene composición  $a'_2$ . El vapor es más rico en el componente más volátil (A). El diagrama permite establecer tanto la composición del vapor en el punto de ebullición ( $a'_2$ ) como el punto de ebullición mismo (la temperatura correspondiente a la línea de unión  $a_2$ - $a'_2$ ). El diagrama corresponde a una sola presión global y se modifica si esta varía.

En un experimento de destilación el vapor es extraído y condensado. Si el vapor del último ejemplo es extraído y condensado completamente, la primera caída proporciona entonces una muestra de líquido de composición  $a_3$  más rico en el componente más volátil que la muestra original. Además, el líquido restante es más rico en el componente menos volátil y, por lo tanto, el punto de ebullición se desplaza hacia valores mayores.

La destilación fraccionada repite el ciclo de ebullición y condensación varias veces. Si el condensado del último ejemplo (de composición  $a'_2$ , pero ahora enfriado al punto  $a_3$ ) se recalienta, hierve a  $T_4$  y da un valor de composición  $a'_4$  que es aún más rico en el componente más volátil. Este vapor es extraído y la primera gota condensa en un líquido de composición  $a_5$  y el proceso vuelve a empezar. Repitiendo el proceso se llega a un condensado que al final será virtualmente el componente volátil puro. En varios casos importantes, las desviaciones de la idealidad son marcadas, al punto de perturbar completamente el proceso de destilación. Las desviaciones pueden producir un máximo en la curva del punto de ebullición, (Fig. 3-7a), o un mínimo, (Fig. 3-7b); el primero corresponde a una reducción de la presión de vapor del valor ideal, y sugiere que las interacciones moleculares estabilizan la fase líquida. Para tales mezclas, la función de exceso de Gibbs es negativa (mas favorable al mezclado que la ideal). Entre otros ejemplos están las mezclas de cloroformo/acetona y ácido nítrico/agua. Las curvas del punto de ebullición que muestran mínimos indican que la mezcla se desestabiliza con relación a la ideal, y así las interacciones moleculares son desfavorables. Para tales sistemas la función de exceso de Gibbs es positiva (menos favorable al mezclado que la ideal), y puede haber contribuciones de los cambios de entalpía y de entropía. Entre otros ejemplos tenemos las mezclas de  $CS_2$ /acetona, dioxano/agua, y etanol/agua.

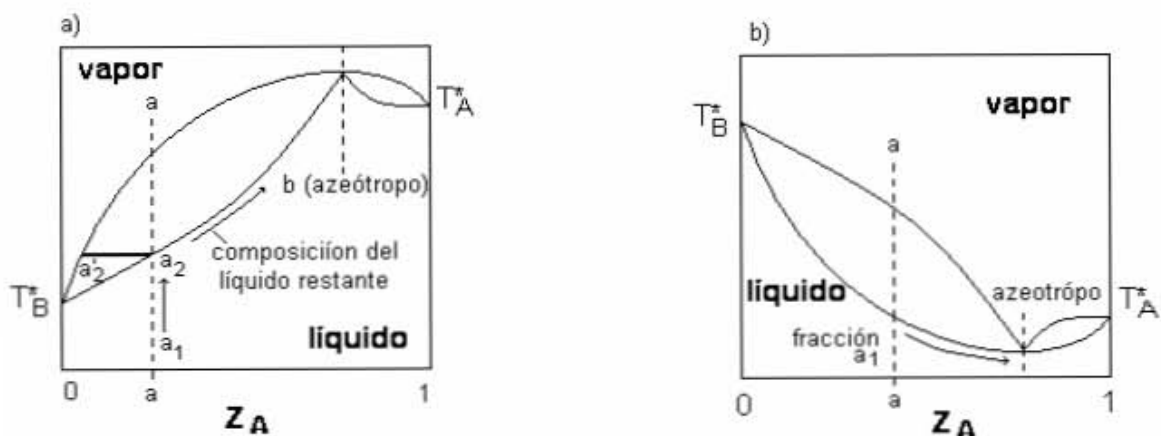


Figura 3-7 Dos tipos de mezclas azeotrópicas: a) azeótropo de ebullición alta y b) azeótropo de ebullición baja.

Las desviaciones de la idealidad no son siempre tan fuertes como generar un monte o un valle en las curvas del punto de ebullición pero cuando lo hacen aparecen consecuencias importantes en la destilación. Considere un líquido de composición  $a$  a la izquierda del máximo en la Figura 3-7a. El vapor (en  $a'_2$ ) de la mezcla hirviente (en  $a_2$ ) es más rico en el componente B y a medida que se realiza la evaporación, la composición del líquido restante se mueve de la izquierda a la derecha en el diagrama.

El punto de ebullición de la mezcla se eleva y el vapor se vuelve más rico en A. Cuando B ha sido evaporado tanto que el líquido ha alcanzado la composición  $b$ , el vapor tiene la misma composición que el líquido y, por tanto, la evaporación tiene lugar sin ningún cambio adicional de la composición. La mezcla se denomina entonces azeótropo. Cuando se alcanza este punto, la destilación no puede separar los dos líquidos, ya que el condensado retiene la composición del líquido. Un ejemplo de este comportamiento es HCl/agua que es azeotrópica a 80 por ciento de agua (en masa) y entonces hierve (sin cambio) a  $108.6^\circ\text{C}$  [7].

El sistema en la Figura 3-7b también muestra propiedades azeotrópicas, como se comprueba empezando con la composición  $a$ , e intentando fraccionar la mezcla. En el ciclo de fraccionamiento, la composición del vapor se desplaza hacia la composición azeotrópica, pero es imposible concentrarlo más en la dirección de A. Una mezcla de etanol y agua muestra este comportamiento y hierve sin cambiar cuando el contenido de agua es del 4 por 100 y la temperatura  $78^\circ\text{C}$  [7].

En la destilación azeotrópica, se utiliza un agente másico de separación (AMS) que forma un azeótropo heterogéneo con un punto de ebullición mínimo, con uno o más componentes de la alimentación. El azeótropo se extrae por la parte superior y la fase rica en AMS se decanta y se devuelve a la parte superior de la columna, como reflujo.

Componente			Temperatura de Ebullición (°C)				% Peso		
A	B	C	A	B	C	Azeótropo	A	B	C
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O		100	78.3		78.174	4.0		
H <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		100	36.15		34.6	1.4		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		78.3	36.15		34.3	5.0		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		100	80.1		60 (570 mmHg)	25		
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	100	78.3	80.2	64.86	7.4	18.5	74.1
H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	100	78.3	80.75	62.60	4.8	19.7	75.5
			100	78.3	80.7	62.1	7	17	76

Tabla 3.1 Azeótropos de Sistemas Binarios y Ternarios [6].

Una de las más importantes es el azeótropo etanol - agua, el que a una atm y 78,2 °C se encuentra con 89, 4% de etanol en mol. El azeotropismo desaparece en este sistema a presiones inferiores a 70 mm Hg [1].

#### RECTIFICACION DE MEZCLAS AZEOTROPICAS

Las mezclas azeotrópicas con puntos de ebullición máximos y mínimos pueden tratarse salvo que será imposible obtener dos productos de composiciones tales que caigan en lados opuestos de la composición azeotrópica. Por ejemplo, en la rectificación de un azeótropo de punto de ebullición mínimo el producto destilado se encontrará tan cerca como se desee de la composición azeotrópica. Pero el producto residual será rico ya sea en A o bien en B dependiendo de la alimentación sea mas rica o mas pobre en A que la mezcla azeotrópica en el caso de una mezcla con punto de ebullición máximo, el producto residual se aproxima siempre a la composición azeotrópica. A veces se puede separar completamente estas mezclas adicionando una tercera sustancia [1].

#### DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA

Este es un caso especial de destilación de componentes múltiples, utilizando para la separación de mezclas binarias que son difíciles o imposibles de separar por medio del fraccionamiento común. Si es muy baja la volatilidad relativa de una mezcla binaria, la rectificación continua de una mezcla para dar productos

casi puros requerirá elevadas relaciones de reflujo y también altos requerimientos calóricos como también torres de gran sección transversal y un elevado número de bandejas. En otros casos, la formación de un azeótropo puede hacer imposible la separación de productos puros por medio del fraccionamiento ordinario. En estas condiciones un tercer componente, a veces denominado “arrasador”, puede adicionarse a la mezcla binaria para formar un azeótropo nuevo con punto de ebullición bajo, con uno de los componentes originales, cuya volatilidad sea tal que pueda separarse fácilmente del otro componente original.

A veces, el azeótropo nuevo que se ha formado contiene los tres componentes. Un ejemplo es la deshidratación de la mezcla agua-etanol con benceno como sustancia adicionada. Las soluciones diluidas de etanol-agua pueden rectificarse en forma continua para dar mezclas que a la presión atmosférica contengan hasta 89,4 por ciento en moles de etanol, ya que ésta es la composición del azeótropo de mínimo punto de ebullición en el sistema binario.

Introduciendo benceno en el extremo superior de una columna alimentada con una mezcla de etanol-agua, el azeótropo conteniendo benceno (53,9% en mol), agua (23,3% en mol) y etanol (22,8% en mol), con un punto de ebullición de 64,9 °C, se separa fácilmente del etanol (punto de ebullición =78,4 °C) el que sale como producto residual [1]. También en este caso el producto de evaporación azeotrópica se separa en dos etapas líquidas, una rica en benceno que se recircula como reflujo a la parte superior de la columna, y la otra rica en agua, que se separa. Como la última contiene cantidades apreciables de benceno y de etanol, se la deberá rectificar por separado. El azeótropo ternario contiene proporciones molares aproximadamente iguales de etanol y de agua y, consecuentemente, deberán rectificarse previamente las soluciones de etanol-agua diluidas para producir sustancialmente el azeótropo binario rico en alcohol, el que se utiliza como alimentación.

Es claro que la elección del arrasador es la consideración más importante. La sustancia adicionada deberá formar preferentemente el componente presente en cantidades menores, para producir los requerimientos calóricos del proceso. El



nuevo azeótropo debe ser suficientemente volátil como para hacer fácil la separación del componente residual y de tal manera que aparezcan cantidades despreciables del arrasador en el producto residual. Preferentemente deberá apoyarse en el contenido del arrasador para reducir la cantidad de evaporación necesaria en la destilación. Será deseable que sea del tipo líquido heterogéneo, ya que simplifica así la recuperación del arrasador. Además: un arrasador debe ser: 1) Barato y fácil de conseguir. 2) Químicamente estable e inactivo frente a la solución a separar. 3) No corrosivo a los materiales de construcción de corrientes. 4) No tóxico. 5) De bajo calor latente de evaporación. 6) De bajo punto de congelamiento para facilitar el almacenaje y el manipuleo exterior. 7) De baja viscosidad para facilitar altos rendimientos por bandeja [1].

#### IV. DESTILACION DEL SISTEMA ETANOL-AGUA

El azeótropo mas conocido es el que forma el agua y el etanol, figura 4-1. A 1 atmósfera la composición azeotrópica es del 96% en peso de  $C_2H_5OH$ , el punto de ebullición es  $78.2^{\circ}C$ , que esta por debajo de los puntos de ebullición normales del agua y del etanol. No se puede preparar etanol absoluto (100%) por destilación de una disolución acuosa de etanol a 1 atmósfera [3].

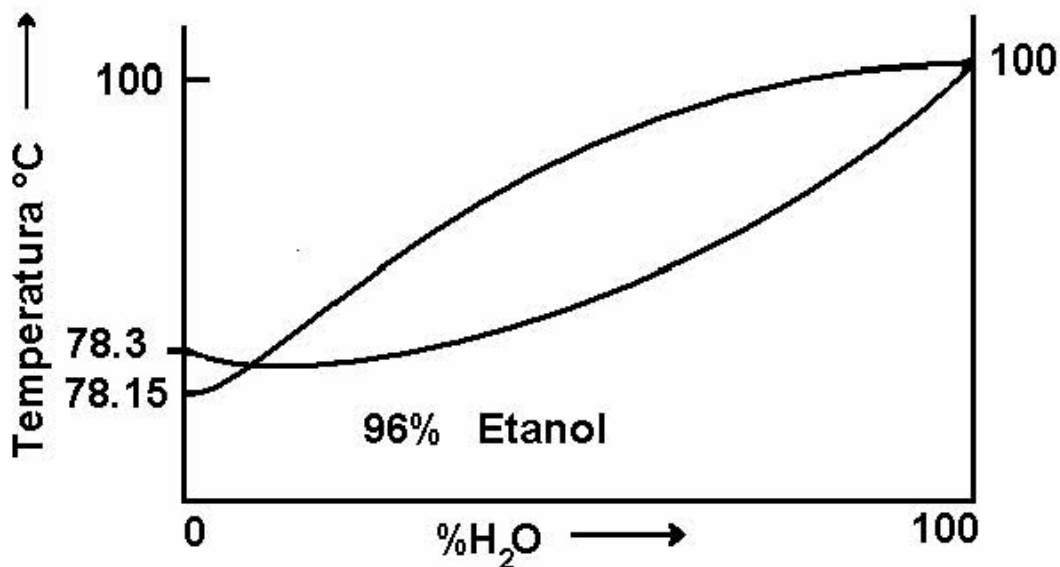


Figura 4-1 Diagrama del punto de ebullición-composición del sistema Etanol – Agua [8].

El alcohol etílico prácticamente puro no se puede obtener por destilación simple de las mezclas diluidas con agua, a 101.3 kPa (1 atm), porque se forma un azeótropo homogéneo, con un mínimo en el punto de ebullición. La separación se puede realizar por destilación simple a baja presión {< 11.5 kPa (1.67 lbf/pg<sup>2</sup>)}, destilación por extracción con gasolina o etilen glicol o destilación azeotrópica con n-pentano, benceno o éter dietílico [4]. En la figura 4-2 se presenta el proceso de destilación azeotrópica cuando se usa como agente másico de separación n-pentano, en la cual las etapas son teóricas y la separación del etanol y agua es casi perfecta, recuperándose el n-pentano. En la columna de destilación azeotrópica, el etanol prácticamente puro se extrae de los fondos y por la parte superior sale un azeótropo heterogéneo, con un mínimo en el punto de ebullición

que se condensa y decanta, para formar una corriente de reflujo rica en n-pentano y una corriente de etanol acuoso, que se separa por destilación para producir un producto de fondo que es prácticamente agua pura y un destilado, que se combina con el reflujo del decantador [4].

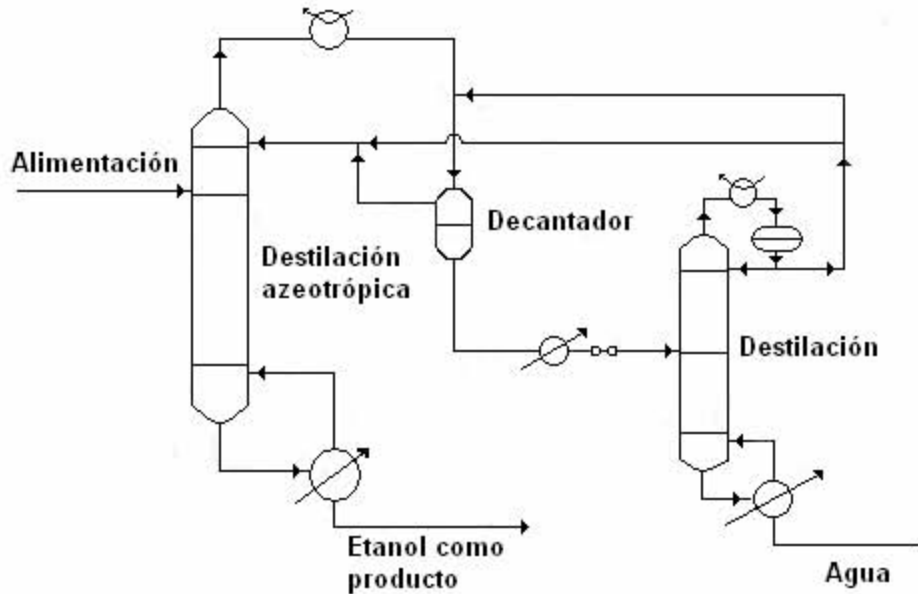


Figura 4-2 Proceso de destilación azeotrópica del sistema Etanol-Agua-n-Pentano.

#### INFLUENCIA DE LA PRESION Y LA TEMPERATURA

La temperatura y presión azeotrópica se pueden cambiar, al variar la presión del sistema, en las figuras 4-3 y 4-4 aparecen graficados los datos para el sistema etanol-agua y para el sistema etanol-benceno. Para el primer sistema, la composición azeotrópica está confinada a un intervalo estrecho, y a una presión inferior a 9.2 kPa (70 torr) no se forma el azeótropo [4]. Para el segundo sistema, los azeótropos se forman en un intervalo amplio de composiciones.

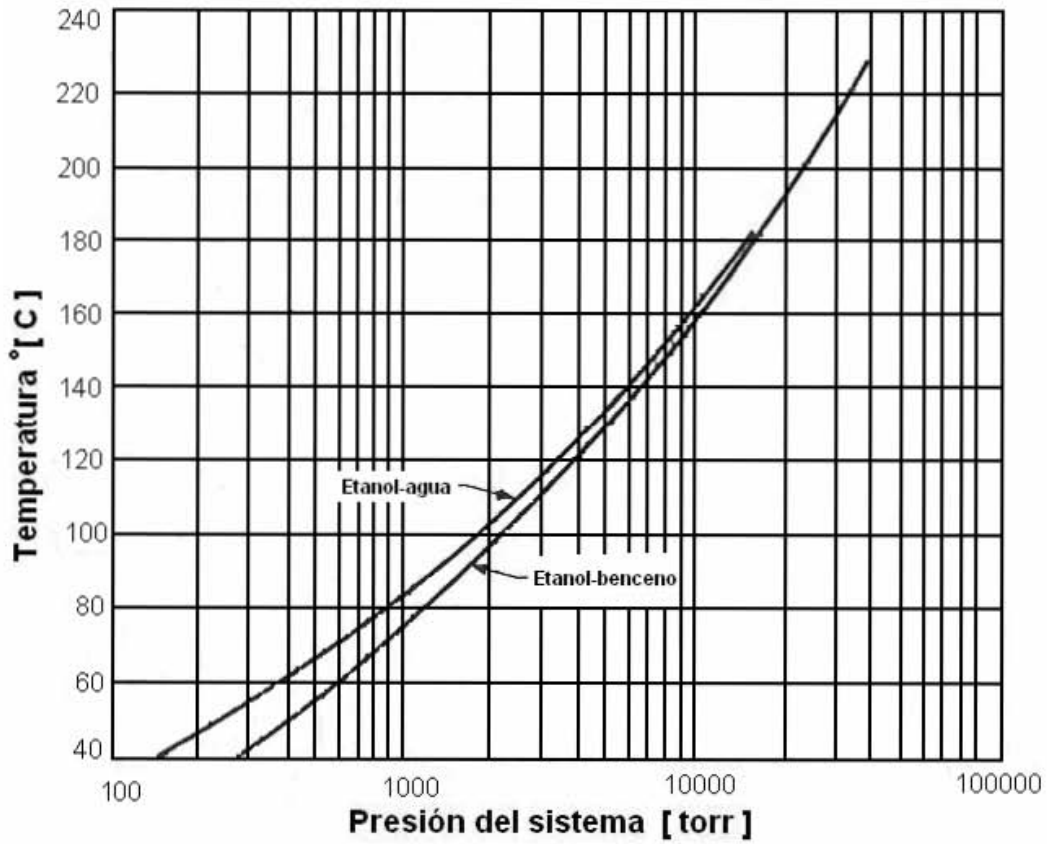


Figura 4-3 Efecto de la presión sobre la temperatura azeotrópica[4].

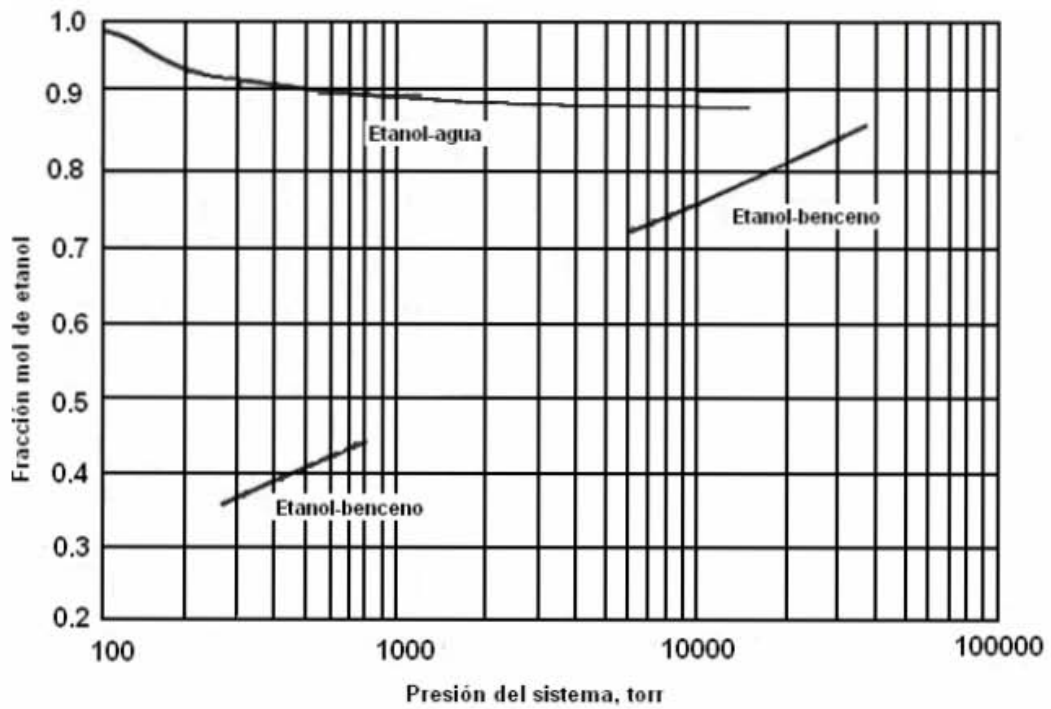


Figura 4-4 Efecto de la presión sobre la composición azeotrópica [4].

## V. DESTILACION CON LA ADICION DE UN AGENTE MASICO DE SEPARACION

La destilación heterogénea azeotrópica es un proceso extensamente practicado para la deshidratación de una amplia gama de materiales incluyendo el ácido acético, el cloroformo, el etanol, y muchos alcoholes más, es un proceso que se utiliza para separar mezclas de comportamiento no ideal. En el caso más conocido el proceso utiliza la combinación de un azeótropo de mínimo punto de ebullición y la presencia de equilibrio líquido-líquido para separar las dificultades de purificar una mezcla con azeótropo o difícil de separar.

La técnica consiste en separar componentes con punto de ebullición cercano agregando un tercer componente, llamado agente másico de separación (AMS), para formar un azeótropo ternario de punto de ebullición mínimo que lleva el agua hacia arriba y deja el producto seco en el fondo. La corriente de arriba se condensa en dos fases líquidas; la orgánica, fase rica del (AMS) que es refluida mientras que se decanta la fase acuosa [9].

Dadas las no idealidades, la fase hidrolizada, los límites que la destilación presenta, y la posibilidad de la existencia de estados constantes múltiples en tal sistema, las columnas para tales sistemas son con frecuencia extremadamente difíciles de simular y de funcionar [10].

Al diseñar tales sistemas, es necesario tener presentes la siguiente secuencia:

1. Se necesita comenzar con dos diagramas triangulares: el mapa de la curva del residuo y el diagrama binodal. El mapa de la curva del residuo debe tener la fase líquida sobrepuesta. El diagrama binodal debe tener las condiciones del condensador.
2. La característica dominante de la destilación heterogénea azeotrópica es que los (AMS) y las composiciones del vapor de la bandeja superior se seleccionan

para generar las líneas de unión del líquido-líquido las cuales dividen las dos regiones que contienen los dos componentes a separarse. De esta manera, en cada columna debe proporcionarse una composición de alimentación en (las diversas) regiones requeridas de la destilación. Esta es la razón por la cual el condensador debe tener las dos fases líquidas, se refluye la fase orgánica mientras que se decanta la fase acuosa.

3. Los límites de la destilación en mezclas homogéneas no se pueden cruzar por las curvas del residuo, y para todos los propósitos prácticos no pueden ser cruzados por la composición líquida en estado estable en una columna de destilación cualquiera. Por lo tanto, para aislar dos componentes puros que se localizan en dos diversas regiones de la destilación, es necesario tener dos composiciones de la alimentación (una de cada uno de las dos regiones) y dos columnas de destilación.

4. El destilado y el producto de los fondos deben ubicarse en la misma curva del residuo.

5. La alimentación, el destilado, y el producto de los fondos debe ser colineal, es decir, todos deben ubicarse en la misma línea recta del balance de materia.

6. Toda la alimentación a la columna (reflujo y alimentación de proceso) deben entrar cerca de la tapa de la columna.

7. La composición del vapor que sale de la bandeja superior debe estar cerca, pero no necesariamente ser azeótropo ternario.

8. Si es posible (y es generalmente posible) la columna debe funcionar cuando exista solamente una fase líquida en las etapas. Puesto que el condensador debe funcionar en la región heterogénea, esto significa que el vapor que viene de la bandeja superior debe estar en equilibrio con una sola fase líquida, pero debe condensar a dos fases líquidas. Esto reduce considerablemente la selección de

las composiciones del vapor de la bandeja superior y de hecho puede alcanzarse solamente por la manipulación cuidadosa de las condiciones de funcionamiento del condensador y/o la mezcla del decantador y las fases orgánica y acuosa en el reflujo.

Para una ebullición mínima de los sistemas heterogéneos azeotrópicos, se puede lograr adicionando agua al decantador para cambiar de puesto la composición total en la región de dos fases líquidas, o bajando la temperatura del condensado para agrandar la región de las dos fases líquidas lo suficiente para abarcar la composición del destilado.

9. Es importante observar que la ebullición del líquido no es una temperatura fija simple en una curva binodal líquido-líquido, pero la proyección de la ebullición del líquido heterogéneo se puede hacer sobre la superficie de un plano de la composición. Esto es crítico porque la composición del equilibrio del líquido en ebullición de la bandeja superior debe ubicarse fuera de la curva del líquido que hierve. No es suficiente ubicar fuera del diagrama binodal heterogéneo del condensador.

10. La composición de las dos fases líquidas generadas en el condensador se debe ubicar en una línea de unión en el diagrama binodal calculada a las condiciones en el condensador, no a las condiciones de la bandeja superior.

11. Las proporciones relativas de las dos fases líquidas en el condensador,  $\Phi$ , son dadas por la regla de la palanca;

$$\Phi = \frac{y_{e,i} - x_{aq,i}}{y_{e,i} - x_{org,i}} \quad (5.1)$$

12. La composición del vapor en equilibrio con el punto de un líquido en una curva del residuo debe ubicarse en la tangente de la curva del residuo. Para los sistemas homogéneos, cada curva del residuo tiene asociado un vapor de

ebullición fuera de la curva, y son relacionados por esta condición de la tangencia. Sin embargo, en la región heterogénea hay solamente una curva del vapor que hierve, a saber, la línea del vapor. Por lo tanto, la composición del vapor en equilibrio con un punto en un residuo heterogéneo en la curva, debe ubicarse en la intersección de la tangente de la curva del residuo y la línea del vapor.

En la región de dos fases líquidas, la línea del vapor se ubica muy cerca de límite de la destilación heterogénea. Sin embargo, estas dos curvas coinciden exactamente solamente cuando el límite de la destilación es lineal. En el resto de los casos, la línea del vapor debe ubicarse dentro del límite de la destilación según los requisitos de la condición de la tangencia.

Todas las composiciones líquidas que se ubican sobre la cubierta del líquido que hierve, producirán composiciones de equilibrio del vapor en la línea del vapor. Como la composición del líquido se mueve desde el líquido que hierve, en la región homogénea, la composición del vapor correspondiente al equilibrio se mueve fuera de la línea del vapor.

13. Dentro de ciertos rangos de las especificaciones de la columna, los sistemas de destilación heterogénea azeotrópica exhiben estados constantes múltiples. Si estos estados constantes están próximos, con frecuencia generan un comportamiento errático en la columna. Esto por supuesto hace que la columna opere fuera de control.

14. Muchos sistemas de destilación heterogénea azeotrópica muestran una sensibilidad muy alta a pequeños cambios en las condiciones de funcionamiento. Por mencionar algunos:

- \* Cambios pequeños en la pureza de los productos de los fondos pueden afectar perceptiblemente la columna en cuanto al perfil de temperatura y requerimientos del (AMS).

- \* Cambios pequeños en la relación de reflujo pueden cambiar dramáticamente el



perfil de temperatura.

\* Fluctuaciones pequeñas en la presión pueden mover la composición de arriba fuera de la región heterogénea, así como ocasionar fallas de la columna.

\* Pérdidas pequeñas en el decantador de interfase pueden causar en la columna una secuencia de paro.

De acuerdo a la secuencia mencionada anteriormente se consideran al n-pentano y ciclohexano como AMS.

#### Sistema: ETANOL-AGUA-nPENTANO [4]

Considerando la separación del etanol y agua usando n-pentano como el (AMS). En este sistema los tres pares de líquidos forman azeótropos y uno heterogéneo de punto de ebullición mínimo formado por los tres, ver tabla 3.1.

Considerando la figura 5-1 se tiene:

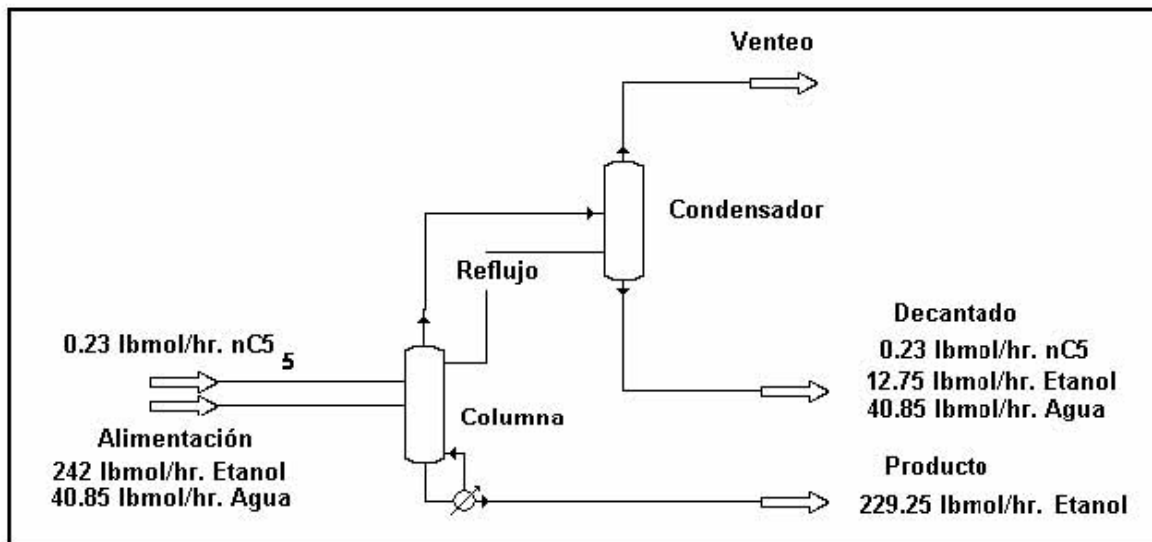


Figura 5-1 Diagrama del proceso Etanol-Agua-n-pentano.

Alimentación de columna = 242 lbmol/hr de etanol y 40,58 lbmol/hr de agua

Presión de la columna = 50 psia

Temperatura del condensador = saturado a 44 psia

La pureza del etanol debe ser 99,99%

Las composiciones de las fases acuosa y orgánica se reportan en la tabla 5.1

	Bandeja Superior	Fase Acuosa (% mol)	Fase Orgánica (% mol)
Pentano	82.756%	0.43%	87.88%
Etanol	12.326%	23.81%	11.60%
Agua	5.018%	75.76%	0.52%

Tabla 5.1 Composiciones de bandeja superior y de las fases.

Balance de Materia Preliminar

$$\text{Agua de salida} = 40,58 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{Etanol de salida} = \frac{23.81}{75.76} \times 40.58 = 12.753 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{n-Pentano de salida} = \frac{0.43}{75.76} \times 40.58 = 0.23 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{Flujo total del destilado} = 40,58 + 12,753 + 0,23 = 53,563 \text{ lbmol/hora}$$

$$\Phi = \frac{0.82656 - 0.0043}{0.82656 - 0.8788} = \frac{0.82226}{0.05224} = 15.74$$

Es posible comprobar lo anterior usando las concentraciones del etanol:

$$\Phi = \frac{0.12326 - 0.2381}{0.12326 - 0.116} = \frac{-0.11484}{0.00726} = 15.82$$

Por lo tanto,

$$\text{Flujo total del reflujo} = 53.563 \times 15.74 = 843.08162 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{Pentano} = 843.08162(0.8788) = 740.90 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{Etanol} = 843.08162(0.116) = 97.80 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{Agua} = 843.08162(0.0052) = \underline{4.58 \text{ lbmol/hora}}$$

$$843.08 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{Flujo al condensador} = 843.08 + 53.563 = 896.643 \text{ lbmol/hora}$$

Ahora comprobando las composiciones de la bandeja superior:

$$896.643(0.82756) = 741.17 \text{ lbmol/hora} \text{ contra } 740.9 + 0.23 = 741.13 \text{ lbmol/hora}$$

$$896.643(0.12326) = 10.56 \text{ lbmol/hora} \text{ contra } 97.8 + 12.753 = 110.55 \text{ lbmol/hora}$$

$$896.643(0.05018) = 45.01 \text{ lbmol/hora} \text{ contra } 4.38 + 40.58 = 44.96 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{n-Pentano formado} = \text{n-Pentano fuera en destilado} = 0.23 \text{ lbmol/hora}$$

$$\text{Etanol en fondos} = 242 - 12.753 = 229.247 \text{ lbmol/hr}$$

El balance de materia total se reporta en la tabla 5.2.

CORRIENTE	MOLES DE ENTRADA	MOLES DE SALIDA
n-Pentano formado	0.23 nC <sub>5</sub>	
Alimentación	242.00 Etanol 40.58 H <sub>2</sub> O	
Decantado		0.23 nC <sub>5</sub> 12.75 Etanol 40.58 H <sub>2</sub> O
Producto		229.25 Etanol
Total	282.81	282.81

Tabla 5.2 Balance de masa total del proceso.

### Sistema: ETANOL-AGUA-CICLOHEXANO [11]

Se encuentran reportados en la literatura los cálculos para representar los múltiples estados estacionarios de una columna del proceso de separación de etanol-agua con la ayuda de ciclohexano como AMS. Para el cálculo los autores modelaron la mezcla a dos niveles: un nivel para la columna en sí y otro nivel para el decantador.

Descripción de los equilibrios de fases.

La figura 5-2 presenta las curvas de residuo del sistema etanol-agua-ciclohexano. La figura muestra los azeótropos, el equilibrio líquido-líquido-vapor, las curvas límites y las líneas de residuo. Para construir la gráfica modelaron los equilibrios con UNIQUAC para la fase líquida y gas ideal para el vapor. Los parámetros necesarios los obtuvieron de ajustar datos líquido-vapor y líquido-líquido. Como con un único conjunto de parámetros no se pudieron representar adecuadamente todas las condiciones del proceso, utilizaron dos modelos: Wilson para los equilibrios líquido-vapor y UNIQUAC para los equilibrios líquido-líquido.

Con la información experimental, representada en la figura 5-2, se realizaron un análisis de la separación suponiendo infinito número de platos e infinito reflujo. Para ese caso la columna tiene un grado de libertad cuando las condiciones de alimentación y la presión de operación de la columna son conocidas. El grado de libertad se elimina estableciendo un caudal para el destilado.

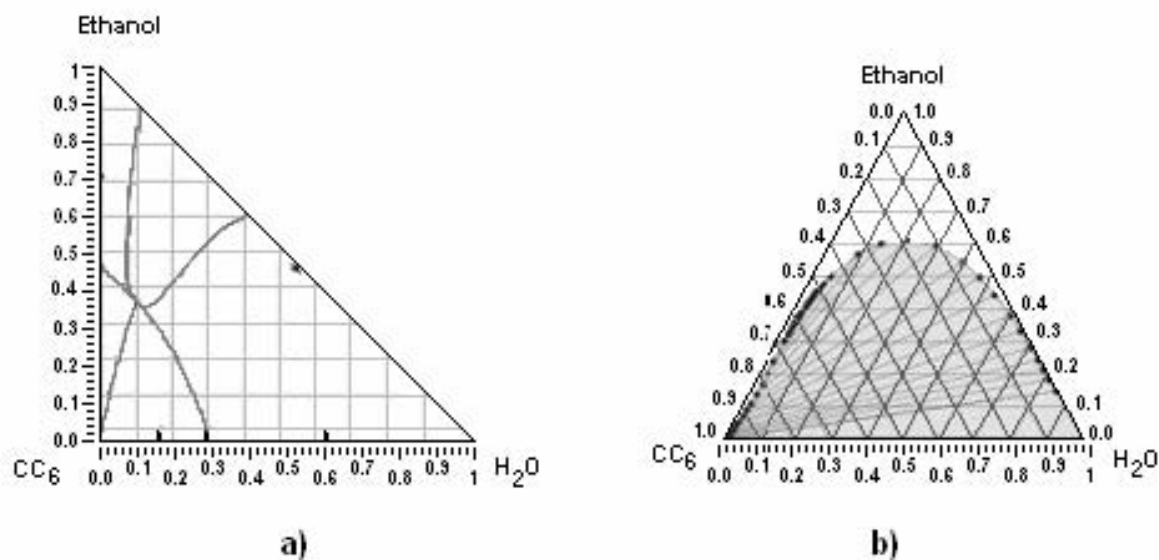


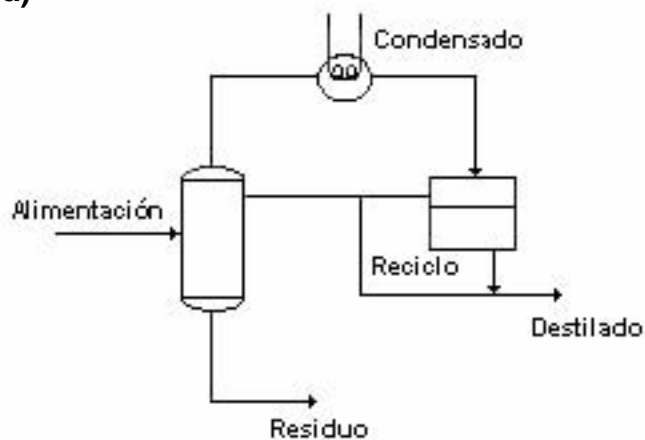
Figura 5-2. Representación del equilibrio de fases. a) Equilibrio líquido-vapor y líneas de residuo. b) Equilibrio líquido-líquido.

Descripción de la simulación:

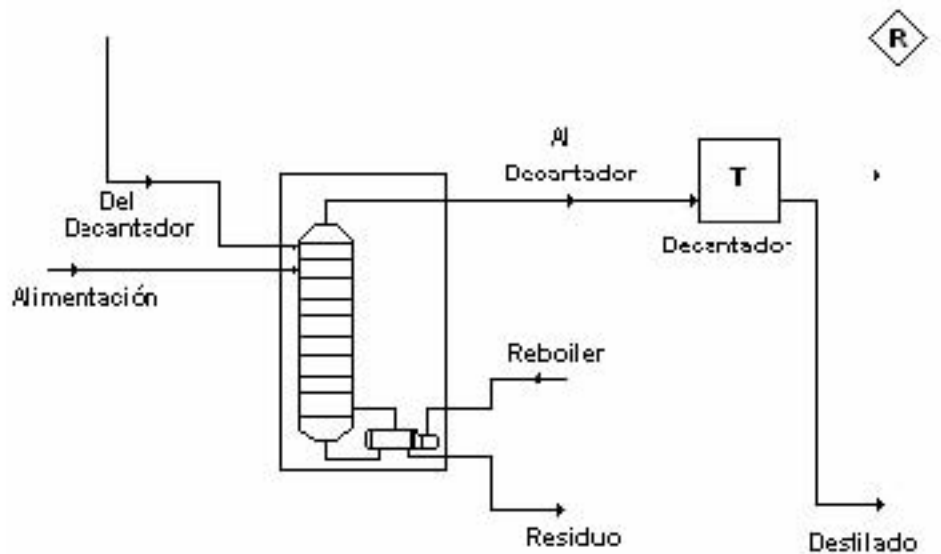
La figura 5-3 muestra el diagrama de flujo para la columna principal del proceso de separación etanol-agua utilizando al ciclohexano como AMS. Se presentan además, en la figura, los diagramas de flujo principal y secundario. La

columna tiene 6 platos y se alimenta en el tercer plato contando desde el domo. La columna no tiene condensador, por lo tanto tiene un sólo grado de libertad. Se eligió el caudal de fondo de la columna como variable para determinar el sistema. El hecho de trabajar con dos diagramas de flujo, uno principal y uno secundario, les permitió modelar la mezcla etanol-agua-ciclohexano con dos modelos: UNIQUAC y Wilson. Para la columna, como las condiciones de proceso son tales que es conveniente que en estado estacionario no aparezca el equilibrio líquido-líquido, se utilizó la ecuación de Wilson. Para el decantador se utilizó la ecuación de UNIQUAC con parámetros que, como ya se mencionó, fueron ajustados con datos de equilibrio líquido-líquido [12] en las condiciones de operación del decantador (25 °C).

a)



b)



c)

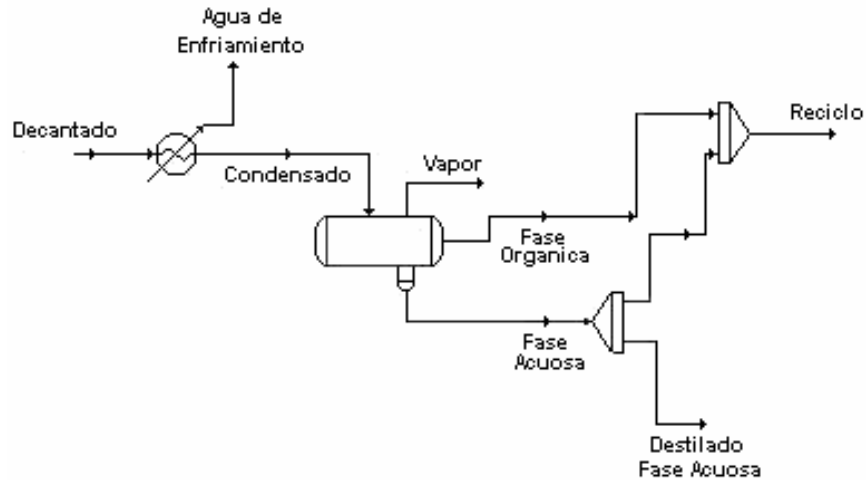


Figura 5-3. Columna de destilación azeotrópica heterogénea con decantador. a) Diagrama de flujo con los caudales y composiciones utilizadas. b) Diagrama de flujo principal c) Diagrama de flujo secundario.

La tabla 5.3 muestra parte de los resultados obtenidos en las distintas simulaciones. En ella se presenta el valor de las principales variables del proceso simulado para varios flujos de destilado. Las variables presentadas son las composiciones de domo y fondo. Estas composiciones se pueden ubicar en la figura 5-2 y se aprecia que a medida que aumenta el caudal de destilado aumenta la concentración de etanol en el fondo de la columna manteniéndose constante la concentración de agua. Al reducir la concentración de ciclohexano el fondo de la torre se acerca al eje agua-etanol.

	1	2	3	4	5	6
FLUJO DE DESTILADO	0.219	0.202	0.186	0.154	0.122	0.090
FLUJO DE FONDO	0.781	0.798	0.814	0.846	0.878	0.910
ETANOL EN DESTILADO	-----	0.574	0.574	0.574	0.574	-----
AGUA EN DESTILADO	-----	0.102	0.102	0.102	0.102	-----
ETANOL EN FONDO	0.878	0.873	0.868	0.859	0.851	0.843
AGUA EN FONDO	0.108	0.108	0.108	0.108	0.107	0.107

Tabla 5.3 Resultados de cálculos para distintos flujos de destilado.

## VI. MEMBRANAS INORGANICAS

Las membranas son un tipo de barrera o filtro que sirven para separar los componentes de una corriente mediante procesos físicos y químicos. Las membranas inorgánicas son películas cuyo espesor está en el orden de miles de ángstrom, o micras, que se obtienen a partir de soluciones coloidales o poliméricas de óxidos metálicos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. Estas membranas se pueden depositar sobre sustratos porosos (alúmina por ejemplo), y en algunos casos se utilizan sin soporte [13].

Las membranas hechas de materiales inorgánicos tales como metales, cerámica, productos químicos, y polímeros inorgánicos no fueron utilizados hasta que las membranas de cerámica porosas de la alta calidad fueron producidas para el uso industrial a gran escala. Las membranas de cerámica están haciendo rápidamente utilizadas en aguas residuales, procesos de alimentos y bebidas y separaciones en biotecnología [14].

Las membranas inorgánicas restringen el movimiento de moléculas mediante la permeabilidad y la selectividad (propiedades abreviadas en forma combinada como permselectividad). La permeabilidad de una membrana se obtiene al dividir el flujo permeado entre el gradiente de presión a través de la membrana; es un indicador del paso por unidad de área (flujo) por unidad de diferencia de presión. La selectividad depende de la uniformidad del tamaño de poro de una membrana. La permselectividad se logra mediante diferentes mecanismos:

- 1.- Exclusión de moléculas por su tamaño (tamizado molecular).
- 2.- Diferencia de coeficientes de difusión.
- 3.- Diferencias en carga eléctrica.
- 4.- Diferencias en solubilidad.

El flujo de líquidos o gases a través de una membrana en la mayoría de los casos se debe a un gradiente de presión.

La pervaporación es un procedimiento que permite fraccionar las mezclas líquidas vaporizándolas parcialmente a través de una membrana densa ubicada en la superficie. El transporte de material es asegurado conservando la parte inferior de la membrana bajo baja presión. Este procedimiento hace intervenir sucesivamente una adsorción selectiva en la interfase superior, una difusión transmembranaria y una desorción inferior. La composición de la solución de extracción puede así ser muy diferente de la composición del vapor mixto que se obtendría por una destilación clásica. Incluso el uso de una membrana hidrófila que deja pasar el agua y retiene el alcohol, es una solución netamente más económica que la destilación azeotrópica clásica [14].

El aumento de membranas en la tecnología de la separación de gases es limitado en una escala técnica a la solubilidad de la membrana, en la cual los mecanismos de transporte son: la adsorción, la difusión y la desorción. Sin embargo, se han reportado estudios en la literatura en los cuales el uso de las membranas porosas para la separación de gases se propone como viable [15]. De hecho, el desarrollo de membranas nuevas y los arreglos de modulo parecen aportar nuevos e interesantes aspectos a este procedimiento clásico. El efecto de separación en sistemas porosos se basa en la difusión del poro que, según Knudsen, es inversamente proporcional al peso molecular de los gases que difunden. Si los gases pueden difundir a través de los poros sin influencia mutua de las varias moléculas del gas, entonces una mezcla binaria de gas con moléculas ligeras y pesadas puede separarse. La siguiente relación se obtiene para la permeación del flujo molecular y también para las fracciones mol en el lado de baja presión:

$$\frac{y}{1-y} = \alpha_{\max} \frac{x}{1-x} \quad (6.1)$$

$$\text{donde: } \alpha_{\max} = \left[ \frac{M_s}{M_1} \right]^{1/2} \quad (6.2)$$



El factor de separación Knudsen  $\alpha_{\max}$  puede adquirir un valor considerable, dependiendo de la mezcla del gas. En una membrana porosa la difusión Knudsen será evidente cuando la trayectoria libre media de las moléculas es mayor que el diámetro de poros. Si esta condición no se satisface entonces otros mecanismos de transporte de masa, es decir, el flujo viscoso y la difusión Fick pueden ser responsables del efecto de separación.

### Membranas porosas en arreglos de Modulo

Ha sido demostrado por diversos autores el comportamiento de la separación en membranas porosas para una sola etapa de separación con una mezcla ideal en ambos lados. Puesto que con solamente una etapa se obtiene un enriquecimiento limitado, se utilizan diversos arreglos de modulo, por ejemplo los procesos con una corriente de reciclo y de una membrana de rectificación [16], ver figura 6-1.

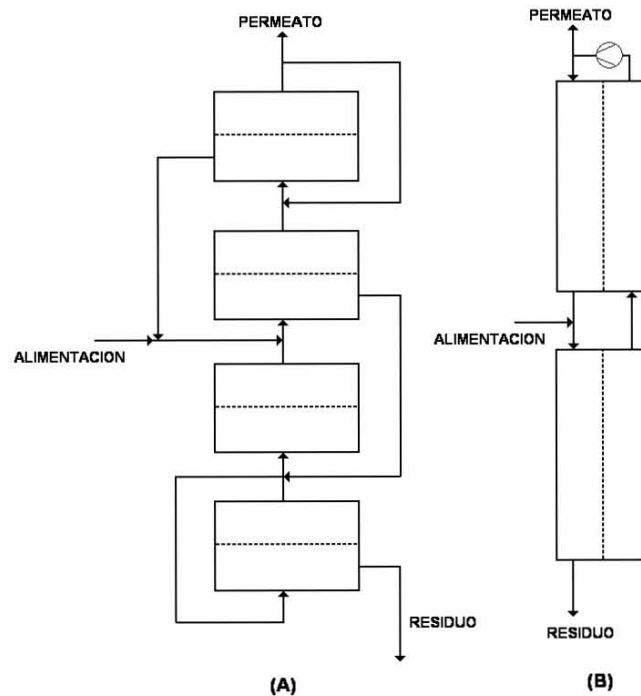


Figura 6-1. Procesos de Membrana: (A) Reciclos; (B) Rectificación.

Las membranas (no porosas) densas hechas de paladio y de sus

aleaciones, plata, níquel, y circonia estabilizada, se han utilizado o se han evaluado sobre todo para separar componentes gaseosos. Estas membranas, limitadas en la práctica industrial, son permeables a las formas iónicas del hidrógeno o del oxígeno [15].

Las membranas metálicas porosas no han sido usadas extensamente, aún cuando desde hace mucho tiempo que se tienen disponibles. Las membranas porosas de cerámica, tales como membranas del alúmina, sílice y circonia, con un diámetro del poro de aproximadamente 30 Å a 5 µm están comercialmente disponibles. Los métodos de preparación de la membrana, de microestructuras, de configuraciones del módulo, y de usos se describen ampliamente en la literatura.

Las membranas inorgánicas porosas son generalmente mejores a las membranas orgánicas en estabilidad térmica, mecánica y estructural, resistencia química y microbiológica, y la facilidad de la limpieza y de la regeneración. Por lo tanto, estas membranas se han utilizado en separaciones líquidas y en la difusión gaseosa para la recuperación de uranio. Sus usos potenciales en áreas tales como separaciones gaseosas y los reactores de la membrana también son temas de actualidad [13].

Las membranas hechas de los materiales inorgánicos, tales como metales, cerámica, productos químicos, y polímeros inorgánicos, se han propuesto para las separaciones de líquidos y de gases. El interés en estas membranas se ha incrementado desde la introducción de las membranas de cerámica a nivel comercial, que tenían buena calidad y distribuciones estrechas de tamaño de poro. Los factores importantes para el interés cada vez mayor son relacionados con las características únicas de las membranas inorgánicas sobre las membranas orgánicas: la estabilidad térmica, la estabilidad estructural, la inexistencia de problemas de compactación o hinchazón, la resistencia hacia productos químicos y ataque microbiológico, y la capacidad de ser reutilizadas usando vapor esterilizado.

## MEMBRANAS DINÁMICAS

Las membranas dinámicas se forman a partir de materiales microporosos y se obtienen por la deposición de las partículas o de los componentes coloidales del soluto contenidos en una solución de alimentación. Sus características de formación permiten adaptar las membranas para los usos específicos en la hiperfiltración y la ultrafiltración. Los diferentes materiales inorgánicos que se han utilizado en membranas dinámicas son: óxidos de aluminio, de hierro, de silicio, de circonio, de rodio, de uranio, y de los minerales de la arcilla de la bentonita [17].

## MEMBRANAS INORGÁNICAS DENSAS (NO POROSAS)

Algunos metales no porosos pueden ser permeables solamente a ciertos gases, tales como hidrógeno u oxígeno, con el mecanismo de transporte de solución-difusión. Un buen ejemplo es paladio denso y sus aleaciones con rutenio, níquel u otros metales de grupos VI a VIII en la tabla periódica. Las aleaciones del paladio se prefieren debido a la fragilidad del paladio puro después de ciclos repetidos de la absorción y de la desorción del hidrógeno.

Muchas de las aplicaciones de las membranas basadas en paladio son en reacciones catalíticas de hidrogenación (o de hidrodealkilación) o de dehidrogenación. Estas membranas se utilizan para aumentar la producción y la selectividad en reacción. Por ejemplo, quitar hidrógeno del producto de la dehidrogenación de isopentenos en un reactor de flujo de la membrana de Pd-Ni se ha utilizado para mejorar la producción del isopreno de 14 % (sin la membrana) a 21%. En la reacción de hidrodealkilación de 1.4- y 1.5- dimetilnaptalenos, el indeseable subproducto,  $\beta$ -metilnaptaleno es suprimido por el retiro continuo del hidrógeno a través de una membrana de Pd-Ni. Los productos resultantes son el  $\alpha$ -metilnaptaleno y naptaleno [17].

Además, la plata no porosa es permeable selectivamente al oxígeno y se ha utilizado para estudiar la oxidación del etileno, del amoníaco, del etanol y del propano. La circonia densa, especialmente la circonia estabilizada con CaO, es también permeable solamente al oxígeno. Se han utilizado también en la

descomposición térmica directa del bióxido de carbono y del agua.

Como sus contrapartes poliméricas, las membranas inorgánicas densas, tales como membranas del metal o de la aleación para las separaciones del hidrógeno o del oxígeno y membranas de cerámica para los sensores del oxígeno, funcionan en el modo de la solución y de la difusión. Sin embargo, la ecuación de la permeación puede tener una forma diferente si el gas disuelto está en el estado atómico.

El uso industrial de las membranas densas ya mencionadas como herramienta en la separación es limitado sobre todo por la baja permeabilidad comparada con el metal microporoso o las membranas de cerámica.

## PREPARACIÓN DE MEMBRANAS INORGÁNICAS POROSAS

Las membranas inorgánicas porosas se pueden preparar de varias maneras, dependiendo de los materiales, las estructuras de la membrana y del soporte, el tamaño del poro, la porosidad, y el espesor de la membrana. A continuación se mencionan algunos de estos métodos.

### Separación de fase y lixiviación

Una membrana isotrópica de cristal poroso puede ser preparada primero térmicamente separando la matriz de cristal en dos fases. Una de las fases (fase rica de  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ) es entonces agua o ácido lixiviado, de tal modo que crea una estructura microporosa (fase rica de  $\text{SiO}_2$ ) conveniente para las separaciones en la microfiltración, de la ultrafiltración o del gas. Algunas membranas porosas del metal han sido hechas por un método similar con un ácido, una base, o un peróxido de hidrógeno fuerte.

### Dispersión y relleno de la partícula por deslizamiento.

Un método extensamente practicado para hacer las membranas de cerámica consiste en preparar primero una dispersión de partículas finas llamadas "slip", y después depositar las partículas contenidas en el slip en un soporte poroso por un

método de rellenado por deslizamiento.

Preparación de la Partícula. Para las partículas relativamente grandes usadas para hacer las membranas con el poro de 0.1  $\mu\text{m}$ , las partículas se pueden cristalizar o precipitar de soluciones sobresaturadas. Las partículas así obtenidas pueden necesitar ser calcinadas y, en algunos casos, ser clasificadas por la sedimentación, centrifugando o tamizando.

En contraste, la preparación de una dispersión estable de partículas en un medio líquido para la deposición sobre un soporte para formar una membrana de poro ultrafino libre de grietas, con una distribución de tamaño estrecha del poro, ha sido en la práctica un desafío técnico significativo. Un método recientemente establecido para hacer las partículas uniformes del tamaño de nanómetros para la ultrafiltración, la hiperfiltración, y las membranas de la separación del gas es la técnica sol-gel. Por ejemplo, un alcóxido del metal se puede hidrolizar o polimerizar para formar un óxido hidratado del tamaño del cristalito en el orden de algunos cientos de Å o más pequeño. Los coloides o las partículas finas así obtenidas deben ser estabilizadas (peptizadas) en una dispersión líquida con un ácido. Aparentemente, en el caso de soles de alúmina, el ácido usado debe tener un anión que lo haga no complejo con aluminio, y suficiente fuerte para producir el efecto requerido de la carga en las concentraciones bajas. Los ácidos nítrico, clorhídrico, perclórico, acético, cloroacético, y fórmico resuelven estos requisitos.

Puede ocurrir la agregación de las partículas primarias del óxido, y una contracción cuidadosa de tales agregados podría conducir a una membrana con tamaño y orientación bien controlados del poro. El método anterior se ha utilizado para hacer membranas de alúmina, titania, y las membranas de circonia.

Membranas rellenas por deslizamiento.

Las partículas del precursor de la membrana se pueden presionar para formar una membrana integral y autosuficiente, o se pueden depositar en un soporte poroso con un tamaño compatible del poro por el método de rellenado por

deslizamiento. En este método, los modificadores orgánicos de la viscosidad se pueden agregar a los slips del precursor para realzar la vinculación entre las capas de la membrana y el soporte para controlar la consistencia del slip. El slip es depositado en una o más capas sobre el soporte por un procedimiento de inmersión. En este procedimiento, se crea una presión capilar de una gota entrando en contacto con el slip sobre un soporte de cerámica microporosa. La presión de la gota permite que (por ejemplo, agua) el slip pueda fluir en los poros secos del soporte. Las partículas del slip se conservan y se concentran en la entrada de poros para formar una capa de partículas (o de un gel en el caso del método sol-gel).

El proceso anterior de la formación de la capa o capas de partículas se puede describir cuantitativamente por un modelo de rellenado por deslizamiento. Según el modelo, el espesor de la membrana aumenta en forma lineal con la raíz cuadrada del tiempo de inmersión, y el índice de la deposición de la membrana aumenta con el aumento de la concentración del slip o del tamaño del poro del soporte.

Mientras que la capa delgada de la membrana se está secando, la tensión debido a la contracción se desplaza a lo largo de la profundidad de la membrana. La tensión crítica puede causar las grietas en una membrana. Así, las condiciones de la inmersión, que afectan el espesor de la membrana, y las condiciones de secado subsecuentes tienen impacto profundo en la integridad de la membrana [18].

El tratamiento de calor después de secarse afecta también fuertemente el tamaño final del poro de la membrana. Por ejemplo, las calcinaciones temperatura y duración cambian no solamente el tamaño y la porosidad del poro, también determinan la composición de la fase de la alúmina de la membrana resultante. Para las calcinaciones a un tiempo dado, el tamaño del poro aumenta con el aumento de temperatura de las calcinaciones.

## Oxidación Anódica

Un método para hacer las membranas con poros finos y bien controlados consiste en una oxidación anódica en un lado de un metal altamente purificado (por ejemplo, aluminio) o de una hoja fina de gran pureza en un electrolito ácido a temperatura ambiente. La porción inafectada del metal se graba posteriormente con un ácido fuerte para evitar poros cerrados.

Las membranas asimétricas del óxido de aluminio, preparadas por la oxidación anódica, consisten generalmente en dos regiones: una capa porosa a granel y una membrana selectiva de poro fino adyacente al metal. El diámetro del poro de la capa de la membrana depende fuertemente del electrolito usado, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido oxálico, y ácido fosfórico. Las estructuras resultantes tienen poros cónicos distintivos perpendiculares a la superficie macroscópica del substrato de aluminio. Sin embargo, sin el tratamiento adicional las membranas así obtenidas no son estables al agua. Así, un tratamiento hidrotérmico en 35 a 80°C mejora la estabilidad de la membrana.

## Pirolisis

Se ha demostrado que algunas membranas inorgánicas porosas se pueden derivar de los polímeros orgánicos; por ejemplo, las membranas del tamiz molecular de la sílice y del carbón se pueden hacer por la pirolisis controlada de los cauchos del silicón y de ciertos polímeros, respectivamente.

## Métodos de deposición de películas delgadas

La tecnología de la deposición de películas delgadas se ha utilizado por muchos años en la capa del microchip, resistencia al desgaste y a la corrosión, y protección térmica. Aunque el objetivo primario en esos casos es hacer una capa no porosa, la tecnología es factible para producir las membranas porosas seleccionando correctamente las condiciones de proceso. Se ha demostrado que un metal de transición poroso o su aleación, puede formar en un soporte poroso de acero o de cerámica, de cristal, o inoxidable por técnicas convencionales como la deposición del vapor, galvanoplastia del ión y galvanoplastia de metal.

Método de grabado de pista.

Cuando una fuente radiactiva se utiliza para pasar partículas a través de un material, la pista a la izquierda detrás de él es altamente sensible, tal como HF concentrado. Después de grabar al agua fuerte, el material resultante es una membrana con los poros rectos de forma y tamaño uniformes [17]. El método también se ha aplicado a los materiales inorgánicos, tales como mica, para preparar las membranas con los diámetros del poro que se extendían a partir de 60 Å a 1,2 mm. Además de geometría y de tamaño bien definidos del poro, la densidad del poro (número de poros por área de unidad) se puede controlar cuidadosamente por el tiempo de la radiación.

## MICROESTRUCTURA Y CONFIGURACIÓN DE MEMBRANAS INORGÁNICAS

Las membranas metálicas o de cerámica densa (o no porosas) y la mayoría de las membranas metálicas porosas exhiben las estructuras de simple capa, mientras que muchas membranas de cerámica porosas son compuestas. Los compuestos consisten generalmente en soportes porosos mecánicamente fuertes y sobrepuestos con una capa delgada de algunos milímetros de espesor de una membrana selectiva (algunos micrones de espesor) con poros más finos, posiblemente con unas o más capas intermedias intercaladas entre la membrana y el soporte. Las capas intermedias se introducen para evitar o para reducir la penetración de esas partículas del precursor de la membrana en poros del soporte. Cualquier penetración significativa de partículas en los poros de la capa o capas subyacentes pueden causar la obstrucción del poro, la permeabilidad disminuye para el compuesto membrana-soporte.

La morfología superficial de las membranas de cerámica porosas de alta calidad se puede observar por microscopía electrónica para una membrana de alúmina. La uniformidad de la matriz de la membrana es evidente y es una de las razones principales del aumento del interés en membranas inorgánicas. Las membranas con el diámetro del poro que se extiende a partir de 30 Å a aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  están comercialmente disponibles. Un ejemplo de la distribución de tamaño del poro de cada capa en el compuesto membrana-soporte



para una membrana de alúmina, se muestra en la figura 6-2.

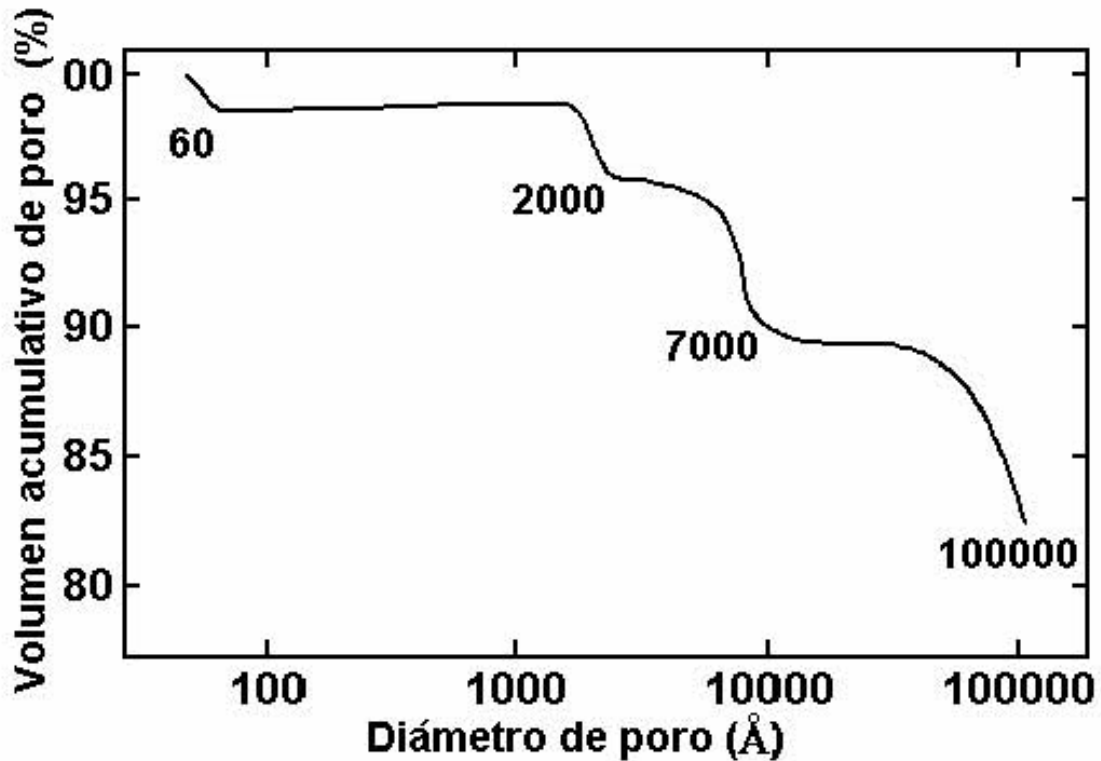


Figura 6-2. Distribución del tamaño de poro de una membrana de alúmina [17].

Se ha sugerido que la distribución de tamaño estrecha del poro de algunas membranas utilizadas en la ultrafiltración, es el resultado de apilar en forma regular las partículas. Por ejemplo, la boehmita o las membranas porosas de la transición de la alúmina con un diámetro de poro en el rango de los 30 a 100 Å da lugar a poros en forma de canal en vez de los poros cilíndricos. Esta estructura microporosa ordenada se puede explicar en términos de las fuerzas capilares de la compactación y de la repulsión entre los cristalitas.

Las membranas y los soportes porosos típicos tienen una porosidad de 30 a 60 % en volumen. Este rango proporciona una buena relación entre la permselectividad y la permeabilidad. Las actuales membranas inorgánicas comerciales esencialmente vienen en tres configuraciones: disco u hojas planas, tubos, y monolitos de varios canales.

Los discos o las hojas planas se limitan sobre todo a la pequeña escala

industrial o a los usos del laboratorio. Se utilizan casi exclusivamente en flujo paralelo en la filtración en contraste con la filtración cruzada de corrientes en tubos y monolitos de varios canales.

Para la economía del proceso, los tubos se lían en una cubierta y son soportados en una configuración similar al del intercambiador de calor de tubos y coraza. Para aumentar el área de la membrana por unidad de volumen, se introducen varios canales en los monolitos. Los monolitos contienen muchos canales alineados con una capa selectiva depositada sobre la membrana. Un diagrama esquemático de un elemento de varios canales monolítico de la membrana, que demuestra la trayectoria del flujo de la corriente permeante, se muestra en la figura 6-3. Se observa que al comparar el paquete monolito soporte poroso tiene un tamaño del poro mucho más grande que el de la membrana, y solamente una resistencia pequeña al flujo de la corriente permeante. Dependiendo del tamaño del poro de la capa de la separación de la membrana, se requiere una o más capas intermedias con un diámetro mediano del poro (y un diámetro mediano de las partículas del precursor) entre los de la membrana y el soporte.

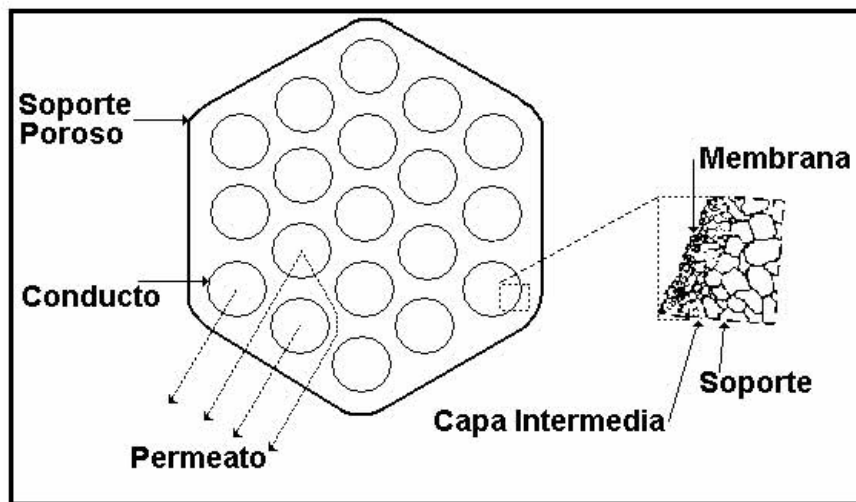


Figura 6-3. Sección transversal de un elemento de membrana monolítico multitubo [17].

## MEMBRANAS INORGÁNICAS POROSAS COMERCIALES

La comercialización de membranas de cerámica se ha dado a partir de progresos técnicos en las membranas por la difusión de gases para la industria nuclear en Estados Unidos y Francia. Pueden ser divididas convenientemente en cuatro tipos: metales, circonia, alúmina, y cristal (sílice). Estas membranas varían en tamaño del poro, material de soporte, y la configuración.

## DESARROLLO DE MEMBRANAS INORGÁNICAS POROSAS

Además de las membranas mencionadas anteriormente, hay un número de membranas inorgánicas porosas en desarrollo hechas de otros materiales inorgánicos. Incluyen el carburo del silicio, el nitruro de silicio, la titanía, el óxido de hierro y la mica. Las superficies de las membrana varían en el grado de hidrofiliidad e hidrofobicidad. Algunos metales porosos o sus aleaciones se han sugerido para usos en filtración: metales de transición o sus aleaciones, y aleaciones amorfas del metal, tales como Al/Ag, Cu/Zr, y Ni/Pd. Los metales de transición y sus aleaciones se pueden depositar en un soporte poroso de acero, de cristal, o inoxidable por técnicas físicas o químicas convencionales de deposición [17].

Las membranas zeolíticas han sido preparadas haciendo reaccionar el silicato del sodio con hidróxido de sodio directamente en la superficie de la alúmina porosa seguido por el tratamiento hidrotérmico. Las membranas de tamiz molecular de carbón con diámetros de poro de 5 a 10 Å han sido hechas por la pirolisis controlada de polímeros. Más recientemente una familia de polímeros basados en nitrógeno-fósforo, se han estudiado como material de la membrana en los laboratorios nacionales de ingeniería de Idaho EEUU.

## SEPARACION DE LIQUIDOS

### Mecanismos de Separación

Las separaciones con membrana pueden ocurrir entre los solventes y los solutos o entre las especies en medios líquidos, por el efecto de la exclusión del tamaño que predomina en procesos inorgánicos porosos. Además, existen las

interacciones entre los componentes de la alimentación y la superficie del poro de la membrana. La superficie del poro de la membrana puede desempeñar un papel significativo en la separación de un sistema líquido dado, dependiendo de la carga superficial y de los efectos preferenciales de la adsorción.

#### Membranas de Circonia.

Los sistemas de membrana de circonia vienen en la configuración tubular múltiple, que puede contener más que mil tubos en una cubierta, y utilizan diversos soportes porosos.

Gaston County Dyeing Machine Company produce las membranas de ultrafiltración de Ucarsep® en un soporte poroso de carbón, desarrollada originalmente por Union Carbide, para diversos usos con excepción de alimentos y de bebidas. Las membranas pueden ser usadas en pH = 1 a 14. La temperatura máxima recomendada es aproximadamente 150 ° C. y, para la economía de proceso, el sistema de la membrana se sugiere funcione en una presión de 20 a 200 psig, y una velocidad de corrientes cruzadas de 4 a 7 m/s. La permeabilidad de las membranas al agua es de 50 a 120 L/hm<sup>2</sup>bar a 38 °C. La Ucarsep® se ha aplicado a una variedad de usos industriales: (1) tratamiento de emulsiones de aceite/agua, (2) concentración del efluente cáustico de la planta del blanqueo del proceso de extracción Kraft, (3) proceso de almacenaje de la proteína de la semilla de algodón, y de los extractos de la proteína, (4) concentración de las aguas residuales diluidas del látex, y (5) recuperación de productos químicos de la industria textil, como ejemplo del alcohol de polivinilo. Hasta la fecha las membranas de Ucarsep® han tenido mayor aplicación en emulsiones de aceite/agua y de la recuperación de productos químicos de la industria textil [17].

SFEC (Societe de Fabrication d'Elements Catalytiques) en Francia modificó la tecnología original de Ucarsep®, y aplicó una capa de la membrana de circonia enlazada fuertemente a un soporte poroso de carbón bajo el nombre comercial Carbosep®. Las áreas de aplicación de los sistemas de ultrafiltración de Carbosep® están en los alimentos, la biotecnología, y las industrias farmacéuticas.

Otras aplicaciones importantes son en: la extracción de las proteínas del suero, producción del queso crema fresco de la leche cuajada, clarificación de los sumos de fruta, y un número de usos de la biotecnología, tales como concentración de vacunas virales y bacterianas, y síntesis de los compuestos amino y de la enzima. El rango recomendado de pH para la limpieza es 1 a 13. Aunque las membranas se pueden utilizar hasta aproximadamente 300 °C, los sistemas (incluyendo juntas y los materiales del sello del extremo) se recomiendan para una temperatura menor de 150 °C. La velocidad óptima del cruce de corrientes para las membranas de ultrafiltración es a partir de 2.4 a 4.2 m/s y la permeabilidad al agua de 45 a 250 L/hm<sup>2</sup>bar a 25 °C. Además de las membranas para ultrafiltración, SFEC ha desarrollado recientemente una membrana para microfiltración con un diámetro de poro de 0,14 µm para clarificar las bebidas alcohólicas fermentadas, tales como vino, cerveza, y sidra. Los sistemas de membrana de Carbosep® pueden ser esterilizados con vapor y limpiados químicamente con sosa cáustica seguida por el ácido nítrico en una temperatura de entre 50 a 80 °C. Este procedimiento de limpieza de la membrana es común en los sectores de los productos alimenticios y de las bebidas.

#### Membranas de Alúmina

Alcoa/SCT ha comercializado una familia de membranas de alúmina en forma de varios canales monolíticos bajo el nombre comercial Membralox®. Los monolitos contienen hasta 19 canales, los interiores de los cuales están cubiertos con una capa selectiva de la membrana con un diámetro de poro de entre 40 Å a 5 µm. Un módulo consiste en 19 elementos de varios canales monolíticos en una cubierta. Aunque las membranas pueden soportar altas temperaturas, el sistema, que contiene otros materiales auxiliares tales como materiales de la junta de elastómeros, se recomienda solamente hasta 140 °C cuando se realiza la esterilización con vapor. Se recomienda una velocidad del cruce de corrientes de 5 m/s. La permeabilidad al agua es de 3000 L/hm<sup>2</sup>bar para membranas de microfiltración de 0,2 µm y de 10 L/hm<sup>2</sup>bar para membranas de ultra filtración de 40 Å.

Las membranas de alúmina para microfiltración se pueden limpiar químicamente de una manera similar como las membranas de circonia de Carbosep® mencionadas anteriormente. Se pueden limpiar con un chorro de agua para proporcionar la regeneración periódica y para retrasar el ensuciamiento. La eficacia de este tipo de limpieza depende fuertemente del tipo de suspensión de la alimentación y de las causas de ensuciamiento.

Las membranas de Membralox® se han utilizado en: clarificación y esterilización de bebidas, tales como cerveza, sumos de fruta, vino, microfiltración del agua, y concentración de la leche desnatada. Hay otros usos, tales como esterilización de los líquidos para la industria farmacéutica, y esterilización.

Se han comercializado membranas de alúmina en tubos con el nombre Ceraflo® desde 1987, también introdujeron una configuración de varios canales monolíticos. Estas membranas se hacen de alfa-alúmina diseñadas para usos de microfiltración. El diámetro del poro de la membrana se extiende a partir de la 0,2 a 2  $\mu\text{m}$ . Las membranas de varias capas de alúmina se pueden utilizar a temperaturas de hasta 750 °C. Pero, debido a los compuestos del encapsulamiento usados en los módulos, un límite de temperatura recomendado es de 140 °C. Las membranas de Ceraflo® se han probado, por ejemplo en alimentos y leche, bebidas, biotecnología, electrónica, industria farmacéutica, y pulpa y papel.

#### Membranas de cristal (de Sílice)

Aunque no está previsto originalmente para el uso como membranas, el cristal poroso de Vycor se ha utilizado como un sistema modelo de membrana para el estudio de la permeabilidad. Recientemente las compañías Asahi Glass, Fuji Filter Manufacturing Company, y Schott Glass introdujeron las membranas de cristal en forma de paquetes de tubos y de placas capilares para usos de separación. El diámetro mediano del poro de esas membranas de cristal varía de aproximadamente 40 Å a menos de 3  $\mu\text{m}$ . Las membranas de cristal son generalmente inestables a aproximadamente 800 °C y es pobre su resistencia a

las soluciones alcalinas calientes.

Las membranas de cristal o de sílice han sido evaluadas para la desalación del mar y de aguas salobres, y el retiro del agua de soluciones de urea por el principio de la hiperfiltración, para la reconcentración del aceite en emulsiones de aceite/agua por ultrafiltración de alta presión, para la separación de productos metabólicos de la sangre en riñones artificiales, y para la concentración y la separación fraccionaria de la proteína y el tratamiento de la sangre por la diafiltración.

Como la alúmina y algunas membranas de circonia, las membranas de cristal poroso son esterilizables con vapor, mecánicamente y químicamente estables en el proceso de limpieza, inertes biológicamente y resistentes al ataque de microorganismos. Sin embargo, se debe considerar la disolución de la sílice y de las membranas de cristal en soluciones acuosas, y los métodos de tratamiento químicos están disponibles para retardar ese proceso de la disolución. Estos métodos incluyen la adición del cloruro de aluminio en la corriente de la alimentación, y la modificación de la superficie de la membrana.

Las membranas de cristal tienen generalmente una temperatura de trabajo máxima de 700 a 800 °C. Su permeabilidad al agua parece estar en el rango de 1 a 1,5 L/hm<sup>2</sup>bar para las membranas de ultrafiltración que tienen un diámetro de poro de 30 a 40 Å bajo velocidad del cruce de corrientes de 1 a 3 m/s. Según lo esperado, la permeabilidad al agua de las membranas de cristal del grado de hiperfiltración está en el rango de 0,01 a 0,1 L/hm<sup>2</sup>bar [17].

#### Membranas Metálicas Porosas

Los metales porosos están comercialmente disponibles para la filtración de partículas. Se utilizan en algunos casos como membranas para microfiltración o como soportes para las membranas dinámicas.

Las membranas tubulares de acero inoxidable que tienen diámetro del poro de 0,5 a 5 µm, alcanzando el extremo de la microfiltración han sido fabricadas por

la compañía Mott Metallurgical Corp., la permeabilidad de agua de estas membranas (que exceden  $5000 \text{ L/hm}^2\text{bar}$ ) son más altas que la de las membranas típicas de la microfiltración descritas anteriormente. Su temperatura de funcionamiento máximo recomendada es aproximadamente  $400$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en oxidación o atmósferas reducidas. Otras membranas de metal menos usadas, tales como Monel, níquel, Hastelloy, e Inconel, están disponibles, pero debido al alto costo de estas membranas, su uso para la microfiltración no ha sido extenso.

Hytrex, una división de la compañía Osmonics, ha comercializado una serie de membranas de plata pura de disco con diámetro del poro de entre  $0,2$  a  $5\mu\text{m}$ . Estas membranas se utilizan en análisis de la sangre, y agua ultrapura. Dependiendo del tamaño del poro, la temperatura de funcionamiento máximo recomendada varía a partir del  $200$  a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . La permeabilidad en agua puede ser más alta que  $3000 \text{ L/hm}^2\text{bar}$ .

## SEPARACIONES DE GASES

En un sistema gaseoso hay muchos mecanismos posibles de transporte. Los mecanismos útiles de transporte para las separaciones de gases se basan sobre todo en los cuatro mecanismos siguientes: la exclusión del tamaño (el tamizado molecular) es un factor importante, además, la difusión de Knudsen, la difusión superficial, y la condensación capilar, o una cierta combinación de estos cuatro mecanismos puede presentarse para separar mezclas de gases. La difusión de Knudsen es evidente generalmente cuando el diámetro del poro mide aproximadamente  $50$  a  $100 \text{ \AA}$  bajo presión o  $50$  a  $500 \text{ \AA}$  en ausencia de un gradiente de presión. El factor de la separación es limitado por la raíz cuadrada de los cocientes del peso molecular de los gases que son separados. La difusión superficial es importante cuando un componente se fija por adsorción preferencial. Mientras que se acumula en la superficie del poro, el componente fijado por adsorción difunde más rápidamente que el otro u otros componentes no adsorbidos. Esta adsorción y difusión superficiales causa una diferencia en permeabilidad, y por lo tanto, en la separación. Este fenómeno llega a ser importante en un diámetro del poro de  $10$  a  $100 \text{ \AA}$ , o cuando es grande el área



superficial específica. En una temperatura relativamente baja (por ejemplo, cerca de 0 °C), algunos gases experimentan la condensación capilar y ocupan los poros como líquido la separación ocurre cuando otros gases no se disuelven en el o los componentes condensados. Ejemplos de este fenómeno son los sistemas H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> [19] y SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [20] en los cuales el H<sub>2</sub>S y la SO<sub>2</sub>, respectivamente, condensan en los poros y difunden a través de la membrana, mientras que H<sub>2</sub> en ambos casos se bloquea de los poros pues el H<sub>2</sub> no disuelve en H<sub>2</sub>S o SO<sub>2</sub>.

Las membranas inorgánicas porosas no se han utilizado en una escala de producción para las separaciones de gases, a excepción de algunas membranas de alúmina para el enriquecimiento isotópico del uranio. Las membranas porosas para las separaciones del gas se pueden categorizar en cuatro tipos importantes: metálicas, basadas en alúmina, basadas en zeolitas y basadas en sílice.

Las membranas porosas de níquel con la capa de alúmina separan H<sub>2</sub> del H<sub>2</sub>S con un factor de la separación de solamente 1,3 [21]. Los compuestos porosos del óxido del paladio-metal demostraron un factor de la separación de 8 a 11 para el sistema de O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O [22].

Algunas membranas de alúmina pueden separar con eficacia el vapor de agua del aire o específicamente el etanol del sistema azeotrópico Etanol-Agua con un factor de la separación de 7 a 460, posiblemente por el mecanismo de la condensación capilar [23, 24].

Con objeto de realizar la separación del etanol del sistema azeotrópico etanol-agua, en la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza se han sintetizado mediante el proceso sol-gel, soles de Si-Al [18], Si-Al-Ti y Si-Al-Zr [25-27]. Los soles fueron envejecidos a temperatura ambiente. A los xerogeles calcinados a 873 K se les determinó el área superficial y el diámetro de poro, se obtuvieron en ambos casos un diámetro de poro promedio menor de 2.0 nm. A partir de lo anterior y tomando en cuenta el tamaño de poro de los sólidos homogéneos obtenidos de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, se han obtenido membranas

para la separación de gases, estas membranas pueden ser útiles para la separación del sistema azeotrópico Etanol/Agua, mediante mecanismos tales como: Difusión Knudsen, Difusión en la superficie y Tamizado molecular.

Con respecto a los sistemas de Si-Al se ha determinado la permeancia de los soportes de alúmina y de las membranas para los gases He, N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Los resultados se muestran en la tabla 6.1.

Gas	Soporte		Membrana	
	1	2	Si-Al(acac)	Si-Al(iso)
He	2.070	2.128	1.897	1.664
N <sub>2</sub>	1.245	1.065	1.176	0.975
CO <sub>2</sub>	0.631	0.576	0.548	0.451

Tabla 6.1 Permeancia del soporte y membrana (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>-s-cm Hg) x 10<sup>-4</sup>. Valores promedio [18].

Los correspondientes valores de las membranas (en todos los casos fueron caracterizadas después de tres recubrimientos y calcinadas a 773 K). Los valores obtenidos de los factores de separación para los correspondientes pares de gases se reportan en la tabla 6.2.

Mezcla gaseosa teórica	Soporte		Membrana	
	1	2	Si-Al(acac)	Si-Al(iso)
He/N <sub>2</sub> (2.65)	1.663	1.998	1.613	1.706
He/CO <sub>2</sub> (3.32)	3.280	3.694	3.461	3.689
N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> (1.25)	1.973	1.850	2.146	2.162

Tabla 6.2 Factores de Separación ( $\alpha$ ) de los soportes y de las membranas (valores promedio). Los valores teóricos Knudsen aparecen entre paréntesis.

A partir de la diferencia que existe en el factor de separación, entre el valor teórico y el obtenido experimentalmente, se observa que el factor de separación se reduce para el par He/N<sub>2</sub> en ambas membranas. La difusión Knudsen es el mecanismo de transporte dominante para el par He/CO<sub>2</sub>. El factor de separación aumenta para el par N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, posiblemente como consecuencia de que más de un mecanismo de transporte esté actuando, es decir, flujo en la superficie y difusión Knudsen [28]. Cabe mencionar que a la fecha, no se han llevado a cabo estudios

experimentales de permeancia en soportes y membranas en el sistema etanol-agua.

Con respecto a los sistemas Si-Al-Ti y Si-Al Zr a partir de los cuales también se pretende fabricar las membranas que permitan separar el azeótropo etanol-agua, se han realizado estudios de porosimetría se presentan en las tablas 6.3 para el sistema Si-Al-Zr, y 6.4 para el sistema Si-Al-Ti. En ellas se reportan las propiedades texturales de los materiales sintetizados en el laboratorio, de importancia son el área superficial y el diámetro de poro promedio.

Muestra	Temperatura (K)	BET Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Langmuir Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de Poro Promedio (nm)		
				BJH	Método HK	DA
Si-Al(anh)-Zr(anh)	673	27	43	1.6	1.5	1.6
	773	2	5	2.4	1.8	1.9
	873	-----	-----	2.7	1.8	1.8
Si-Al(acac)-Zr(acac)	673	63	100	1.7	1.5	1.7
	773	59	95	1.7	1.4	1.7
	873	14	23	1.6	1.5	1.8

Tabla 6.3. Datos del sistema Si-Al-Zr.

Temperatura (K)	BET Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Langmuir Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de Poro Promedio (nm)			
			BJH	DH	HK	DA
573 K	5.108	8.950	1.496	1.338	1.502	1.780
773 K	3.085	5.515	3.306	3.306	1.527	1.800

Tabla 6.4. Datos del sistema Si-Al-Ti.

Aún cuando no se han realizado estudios de permeancia para los sistemas anteriores, consideramos que es posible llevar a cabo la separación del azeótropo en la torre de destilación de la planta piloto si se implementa un módulo de membrana, considerando que se han reportado en la literatura experimentos en algunos procesos de modulo y han sido calculados para una membrana porosa

comercial normal con un radio de poro de 150 Å que es muy superior al de los materiales Si-Al-Zr y Si-Al-Ti sintetizados en el laboratorio de Ingeniería Química de la FES Zaragoza.

## VII. DESTILACION AUXILIADA CON MEMBRANAS INORGANICAS

La destilación auxiliada con membranas es una nueva configuración de proceso que utiliza la pervaporación conjuntamente con la destilación para separar soluciones azeotrópicas. El análisis se basa en la deshidratación del etanol, pero tiene implicaciones para la separación de otras soluciones azeotrópicas [29, 30].

En los últimos veinticinco años, se han utilizado dos técnicas de separación con membranas, ultrafiltración y ósmosis inversa, se han utilizado comúnmente en la transformación de los alimentos, la concentración, y la desalación. Éstos son procesos de separación alternativos a procesos en los cuales se concentran con éxito solutos de 10 o 20 por ciento en mol. Sin embargo, la concentración de solutos a una pureza elevada no es factible debido a la enorme presión osmótica que se opone al flujo de la corriente permeante.

La pervaporación es una modificación de la ósmosis inversa que evita el problema de la presión osmótica. La corriente permeante se flashea para formar una corriente de baja presión de vapor o en portador de un gas no saturado. Una membrana apropiada permite el paso un componente preferencial, y la corriente permeante es rápidamente retirada en sentido descendiente de la membrana.

De acuerdo con los experimentos de pervaporación reportados en la literatura y las simulaciones de destilación auxiliada con membranas se sabe [30]:

1. La Pervaporación de las mezclas azeotrópicas de etanol/agua a través de una membrana denominada UOP-TFC801 (de la compañía Fluid Systems Division of UOP, Inc., San Diego, CA EEUU), rindió flujos en la orden de  $0,25 \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{-hr})$  con un factor de la separación de 1,4. Se encontró que la selectividad es una función solamente de la composición de la alimentación.
2. Los costos más bajos asociados a aumentar el etanol de 82,5 por ciento a etanol anhidro usando la membrana UOP-TFC801 en un esquema de destilación auxiliado con membrana, han sido cerca de 53 c/gal de etanol anhidro producido. Éste es el costo usando la destilación azeotrópica

convencional, indicando con esto que usando un proceso de destilación auxiliado por membrana, si esta es baja en selectividad, sería económicamente no atractiva.

3. La simulación del proceso de destilación auxiliado con membrana usando los modelos para una membrana con un flujo más bajo pero una selectividad más alta están en el orden de 13 c/gal de producto, o cerca de una mitad del costo de la destilación azeotrópica. La implicación es que la destilación auxiliada con membrana parece atractiva para la producción del etanol anhidro con membranas que sean más selectivas.

## PROCESOS DE MEMBRANA

Hay gran interés para explorar métodos alternativos para purificar el etanol y otros sistemas azeotrópicos. Las membranas ofrecen la posibilidad de efectuar separaciones de azeótropos sin la necesidad de agregar un tercer componente líquido. La membrana en sí misma actúa como el tercer componente, absorbiendo y difundiendo preferencial una especie, en las condiciones azeotrópicas. La separación de la membrana también ofrece la posibilidad de purificar soluciones binarias (y de varios componentes) disminuyendo considerablemente la demanda energética.

La ósmosis inversa (RO) se ha utilizado extensamente en los 25 años pasados en las funciones tales como la concentración de la desalación y de la basura. En este proceso una alta presión se aplica a la corriente de alimentación en presencia de la membrana. La membrana permite el paso preferencial de un componente de modo que la alimentación se enriquezca del otro componente.

La Pervaporación (PVP) es un proceso similar a la RO a diferencia de que el rango de presiones usadas es tal que un cambio de la fase ocurre en sentido descendente de la membrana. El lado empapado se mantiene debajo de la presión de saturación del vapor de la corriente permeante para flashear la corriente permeante de la superficie de la membrana. Las presiones de Pervaporation están por arriba de la atmosférica en un orden de 0 a 250 mmHg. La pervaporation es aplicable a las separaciones independientemente de la

composición, pero el cambio de la fase requiere considerablemente más energía que la RO. Por lo tanto PVP es más probable que pueda ser aplicable a las separaciones difíciles como a las soluciones que forman azeótropos que ocurren en un rango de composición fuera de los límites de la RO.

## TEORIA DE LA PERMEACION

Para entender mejor las capacidades y las limitaciones de la pervaporación es necesaria una breve incursión en la teoría y observaciones experimentales reportadas en la literatura. Los tres pasos que describen el mecanismo de la solución-difusión de la permeación de la membrana son:

1. Absorción de los componentes de la alimentación en la membrana.
2. Difusión de los componentes a través de la membrana.
3. Desorción de la corriente permeante de la membrana.

El segundo paso se asume generalmente ser de velocidad limitada mientras que los pasos de la absorción-desorción son descritos por expresiones del equilibrio entre las fases absorbidas. La fuerza impulsora para la permeación de cualquier componente de la alimentación se puede entonces expresar por la diferencia en el potencial químico del componente entre la alimentación y las corrientes permeadas.

En ósmosis inversa en condiciones isotérmicas:

$$\Delta\mu_i = v_{1i} (P_1 - P_2) + RT \ln (Y_{1i} x_{1i} / Y_{2i} x_{2i}) \quad (7.1)$$

El segundo término en el lado derecho de la ecuación 7.1 será negativo si el paso del componente  $i$  se prefiere (es decir,  $x_{2i} > x_{1i}$ ). Esta fuerza impulsora negativa se debe superar por la diferencia de la presión para tener una fuerza impulsora neta para la permeación. El término negativo se expresa a menudo en términos de una diferencia equivalente de la presión osmótica que sea obtenida fijando  $\Delta\mu_i = 0$  y solucionándolo para  $P_1 - P_2$ , es decir:

$$\Delta\pi = - (RT / v_{1i}) \ln (y_{1i} x_{1i} / y_{2i} x_{2i}) \quad (7.2)$$

La presión osmótica limita el uso de las corrientes relativamente diluídas de la RO a menos que se empleen las membranas agujereadas en las cuales la diferencia entre  $x_{1i}$  y  $x_{2i}$  es pequeña.

En la pervaporación, suponiendo la temperatura constante, la fuerza impulsora toma la forma:

$$\Delta\mu_i = v_{1i} (P_1 - P_i^s) + RT \ln (y_{1i} x_{1i} P_i^s / y_{2i} P_2) \quad (7.3)$$

Si  $P_2$  se mantiene pequeña, ambos términos en el lado derecho son positivos y el segundo término generalmente domina. Así la pervaporación es más fácilmente aplicable a las separaciones en cualquier composición.

La difusión constante de la especie a través de una membrana se puede describir como:

$$J_i = -\bar{D}_i \frac{dC_i}{Dz} \quad (7.4)$$

Para una membrana de espesor  $L$  la ecuación 7.4 se puede integrar resultando:

$$J_i = - \frac{1}{L} \int_{C_{1i}}^{C_{2i}} \bar{D}_i dC_i \quad (7.5)$$

Para una baja presión de la corriente permeante y una absorción de equilibrio en el lado de la alimentación, la ecuación 7.5 de la membrana se convierte en:

$$J_i = \frac{1}{L} \int_0^{C_i^s} \bar{D}_i dC_i \quad (7.6)$$



Donde está explícito ahora que el flujo de un componente es una función de su solubilidad y difusión a través de la membrana:

La ecuación 7.6 implica que la selectividad de la membrana puede ocurrir debido a las diferencias en las solubilidades y los difusividades de los componentes de la alimentación a la membrana. En general estas diferencias resultan de la interacción química entre los componentes de la solución y los grupos funcionales en el polímero de la membrana. La estructura química del polímero es obviamente un factor importante en la determinación del flujo relativo de los componentes de la alimentación y de la selectividad que resulta.

Diversos sistemas se comportan diferente pero coinciden sobre los efectos de los parámetros de funcionamiento en flujo y selectividad. Temperaturas más altas de la alimentación rinden flujos más altos probablemente debido al movimiento térmico creciente de las cadenas del polímero y de la especie que difunde. Una cierta pérdida de selectividad acompaña generalmente el aumento en flujo total. La reducción de la presión de la corriente permeante aumenta la fuerza impulsora para la permeación, aumentando así el flujo. Los resultados experimentales y la teoría demuestran que la selectividad es determinada por las características intrínsecas de la membrana en presión muy baja de la corriente permeante pero influenciada más por la volatilidad relativa como la corriente permeante cerca de la saturación. Con alimentaciones cercanas al punto azeotrópico uno esperaría que la selectividad aumentara mientras que se reduce la presión de la corriente permeante. Finalmente, la composición de alimentación puede afectar flujo y selectividad puesto que la presencia de un componente en la membrana puede influenciar la permeación de otro. La tendencia más común es que al aumentar la concentración de la especie más permeable en la alimentación, aumentará el flujo total y se reducirá la selectividad [30].

#### Experimentos en Pervaporación de soluciones Etanol/Agua

Varios investigadores han experimentado con la pervaporación de soluciones de etanol/agua para obtener el etanol (anhidro) puro. El flujo se reporta

en términos de kmol/hr de la corriente permeante por metro cuadrado de membrana. La selectividad se expresa en términos del factor de separación  $\alpha$ , el factor de la separación es análogo a la volatilidad relativa y se define como:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \left( \frac{y_i}{1-y_i} \right) \left( \frac{1-x_j}{x_i} \right) \quad (7.7)$$

El subíndice  $i$  representa la especie preferida de la permeación (agua en este caso).

## ESQUEMAS PROPUESTOS DE SEPARACION

Los investigadores han encontrado generalmente que hay una compensación entre el flujo y la selectividad al seleccionar una membrana, generalmente hay una relación inversa. Por lo tanto cualquier tentativa de diseñar un sistema óptimo que emplea la pervaporación debe tomar en cuenta esta compensación. Por esta razón, se han propuesto varios esquemas de pasos múltiples y algunos esquemas que unen el sistema de membrana con las unidades de destilación.

Los investigadores Tusel y Ballwed [31] han propuesto un diseño que une sistemas graduales de una separación de membrana con una sola concentración para obtener el etanol puro de una alimentación acuosa con etanol. Se emplean membranas altamente selectivas, relativamente bajas en flujo. La ventaja de este sistema es que solamente una columna es utilizada en vez de los cuatro usados en la destilación azeotrópica. Sin embargo, el área de la membrana es necesariamente grande y se utilizan dos membranas, una membrana gruesa y una membrana de un acabado más fino. La Figura 7-1 muestra este esquema de separación.

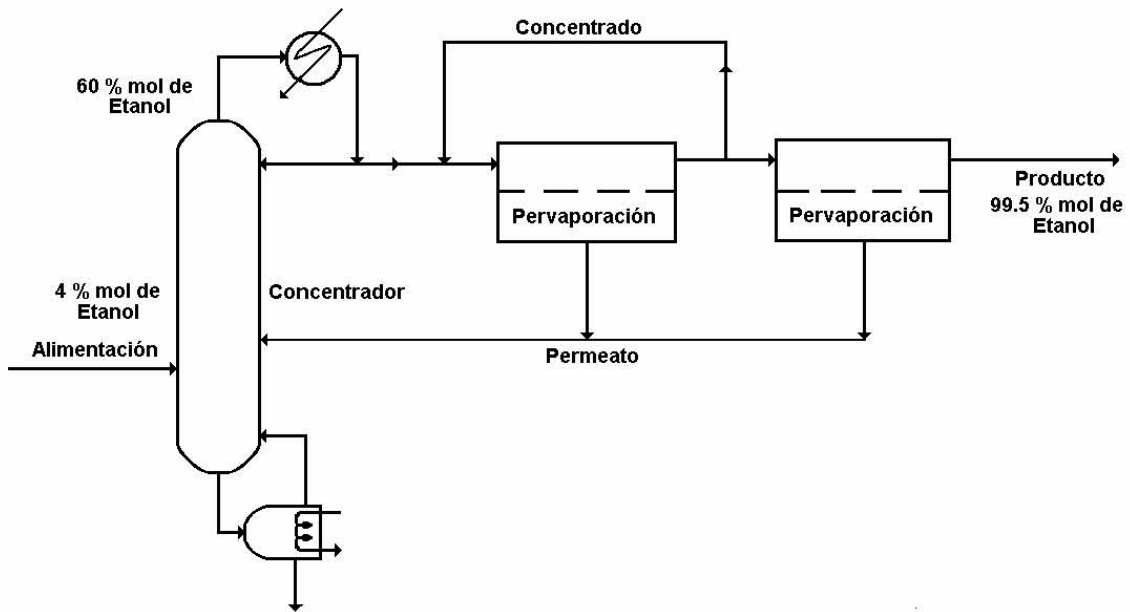


Figura 7-1. Diagrama de un proceso de deshidratación usando dos unidades de membrana y una columna de destilación [31].

Otros investigadores, por otra parte, han propuesto un solo sistema de membrana con dos columnas simples para efectuar una separación usando un elevado flujo, y una membrana de relativamente baja selectividad [32]. Aquí la ventaja es la simplicidad de los sistemas de membrana que utiliza la membrana para alcanzar solamente una fractura del azeótropo en las altas velocidades de la permeación, permitiendo una purificación completa. La figura 7-2 representa este esquema de separación. En este proceso los requisitos mínimos de la membrana son que la composición del concentrado del pervaporador debe estar en el lado rico de etanol del azeótropo. Estos investigadores han sugerido que las membranas existentes de la ósmosis inversa pueden ser capaces de proporcionar suficiente selectividad para hacer este esquema económicamente atractivo.

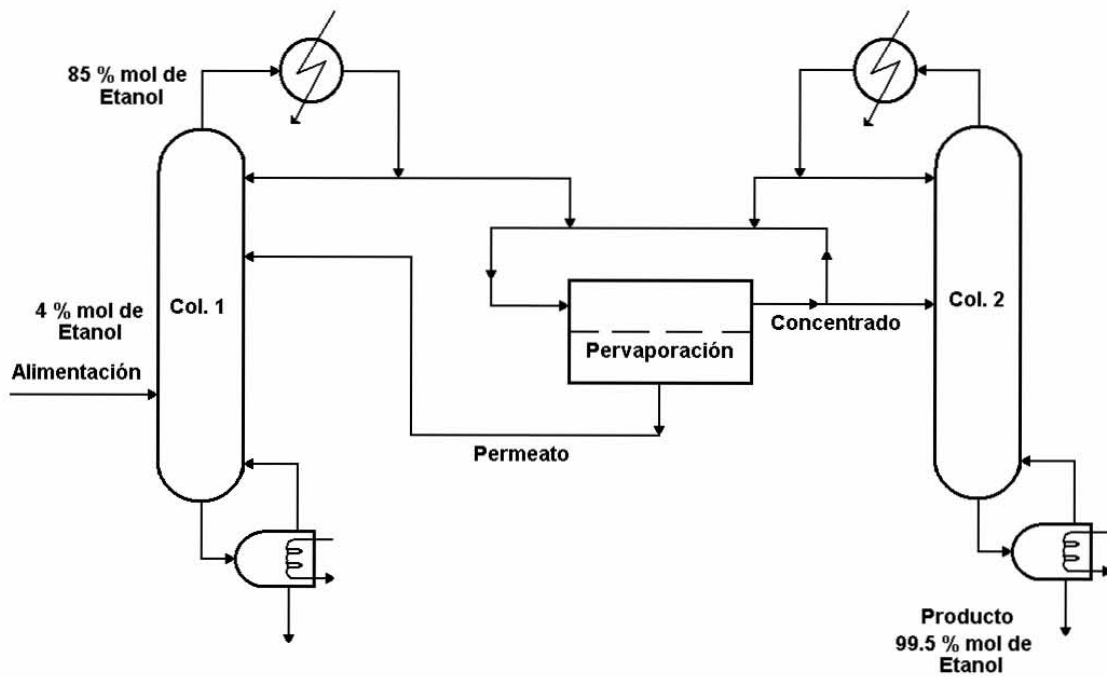


Figura 7-2. Diagrama de un proceso de destilación auxiliado con membranas [32].

Resulta interesante estudiar ciertos parámetros controlables en el proceso de pervaporación de las mezclas de etanol/agua a través de una membrana. La membrana UOP-TFC801 fue elegida porque está disponible comercialmente; y en el modo de operación de la ósmosis inversa, se ha encontrado que permite una alta velocidad de permeación mientras que proporciona una separación adecuada de las mezclas etanol/agua [30]. El aparato de la pervaporación se muestra en la figura 7-3. Según lo mostrado se utiliza una hoja plana de membrana de 7.6 centímetros de diámetro. El sistema funciona con una elevada relación alimentación/permeación y un depósito grande de la alimentación, dando condiciones constantes de la alimentación sobre varias horas de operación. La temperatura de la alimentación y la presión de permeación se pueden fijar según lo deseado. La mayoría de la corriente permeante se condensa y se recoge para la determinación y el análisis. Un rotámetro supervisa las pérdidas de purga. La alimentación y las composiciones de la corriente permeante se determinan por la titulación estándar.

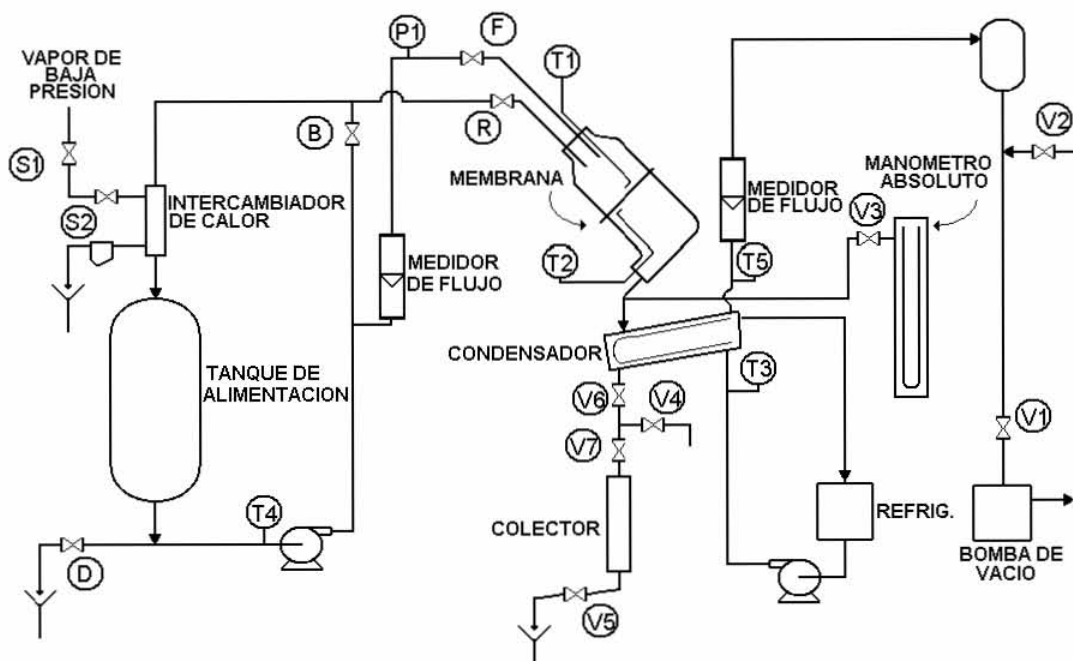


Figura 7-3 Diagrama de un aparato experimental de pervaporación.

En pruebas de flujo y selectividad se varían la temperatura de la alimentación, la composición y la presión de la corriente permeante. Los datos primero se toman en una composición de alimentación constante, cercana al punto azeotrópico, variando la temperatura de la alimentación y la presión de la corriente permeante. Los datos entonces son tomados a temperatura constante de la alimentación y presión de la corriente permeante, variando la composición de alimentación.

### Resultados Experimentales

La membrana UOP-TFC801 empleada para separar mezclas de etanol/agua con temperaturas de la alimentación que se extienden a partir del 37,5 a 47,5 °C, las presiones absolutas de la corriente permeante de 30 a 70 mmHg, y las composiciones de alimentación que se extienden a partir del 12,5 a 99,5 % mol de etanol (0,5 a 87,5 % mol de agua). Con estas condiciones los siguientes parámetros fueron correlacionados:

1. Flujo de la corriente permeante en función de la temperatura de la alimentación y de la presión de la corriente permeante en las composiciones de alimentación cercanas al punto azeotrópico.
2. Flujo del componente contra la composición de alimentación.
3. Composición de la corriente permeante en función de la composición de alimentación, a temperatura y presión constantes.

#### Velocidad de Permeación.

La velocidad de permeación es una función de la temperatura de la alimentación y de la presión de la corriente permeante. Las tendencias previstas del flujo creciente en ambos y temperatura creciente de la alimentación, disminuyen la presión de la corriente permeante. Un modelo que se ajusta a los datos del flujo con un término exponencial para la fuerza impulsora de la corriente permeante y un término lineal agregado por la corrección de la temperatura y de la presión. La ecuación para el modelo es:

$$J = 1.39E-4 \exp [(0.0104)(760 - P_2)] + A \quad (7.8)$$

donde:

$$A = \frac{T_1 - T_{ref}}{100} \left[ 1 + \frac{1}{120} (P_2 - P_{ref}) \right] \quad (7.9)$$

$J$  [kmol/m<sup>2</sup>-hr],  $P_2$  [mmHg],  $T_1$  [°C],  $T_{ref} = 42.5$  °C y  $P_{ref} = 30$  mmHg.

#### Selectividad

El factor de separación es una función lineal de la composición de alimentación. En las composiciones más bajas de agua en la alimentación el factor de separación es altamente sensible, por lo tanto, el comportamiento lineal observado del factor de la separación es más especulativo debajo de 10 por ciento de agua. Las alimentaciones azeotrópicas reportan un factor de la separación de cerca de 1,4, sobre 35 por ciento de agua la membrana permite el paso preferencial del etanol.

Una representación alternativa de la selectividad puede ser obtenida trazando la composición de la corriente permeante contra la composición de alimentación (los datos reales del laboratorio) junto con los datos de equilibrio del vapor-líquido. Es evidente que la curva del pervaporación sigue la forma general de la curva del equilibrio. Esta membrana alta en flujo produce un aumento modesto en el paso del agua con respecto al que predice la curva de equilibrio a través del rango completo de composición. Un modelo que considera los datos en un rango bajo de contenido en agua es el siguiente:

$$y_w = 0.791 x_w^{0.776} \quad (7.10)$$

Para las mezclas cercanas al punto azeotrópico, al variar las diversas temperaturas y presiones, el factor de la separación se encontró cerca de 1,2 a 1,6.

#### Simulación de una Destilación Auxiliada con Membranas

Esta sección describe una simulación reportada en la literatura [30] de diez millones de galones por año para deshidratación del etanol en una planta que utilizaría un proceso de destilación auxiliado con membrana, ver figura 7-4. Un programa de computadora escrito en FORTRAN para incorporar los modelos del flujo y de la selectividad desarrollados de experimentos con la membrana UOP-TFC801.

El programa de la simulación fue escrito para iterar cuatro variables independientes ( $X_{FDP}$ ,  $X_{D1}$ ,  $X_{D2}$ , y el cociente  $F_{DP}:P$ ) para encontrar los parámetros óptimos de la planta. Los resultados de la simulación se describen en los párrafos siguientes.

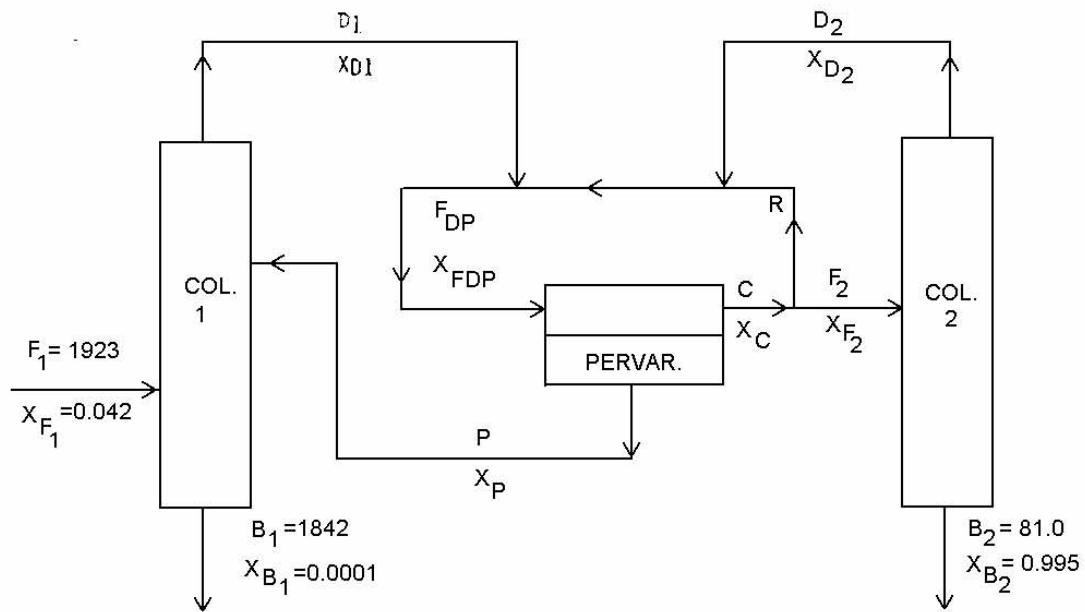


Figura 7-4 Proceso de destilación: dos columnas y un módulo de membrana.

#### Cálculos del Equilibrio en masa de la Planta

Se realizó la simulación de una planta que produciría diez millones de galones de etanol de 99,5 por ciento por año a partir de una corriente acuosa en la alimentación, con etanol de 4,2 por ciento (10 por ciento en masa). Todas las composiciones se expresan en fracción del etanol. La descripción del sistema de cálculos del equilibrio en masa es el siguiente:

Equilibrio total de la planta. Las variables  $X_{F1}$ ,  $X_{B2}$ , y  $B_2$  se especificaron para la calidad de la alimentación y la calidad ya mencionadas del producto. Para limitar pérdidas del producto la fracción del etanol en la corriente  $B_1$  se eligió como  $X_{B1}=0,0001$ . Con los cuatro valores,  $X_{F1}$ ,  $X_{B1}$ ,  $X_{B2}$ , y  $B_2$ , especificados, los valores totales de las producciones de un equilibrio en masa de la planta para la alimentación de la columna 1 y los fondos ( $F_1$ ,  $B_1$ ).

Sección del Pervaporador. Después, los cálculos fueron realizados alrededor de la sección del pervaporador. El modelo de la selectividad de la membrana y los equilibrios en masa en el pervaporador fueron utilizados para calcular el permeato



y para concentrar las fracciones ( $X_P$ ,  $X_C$ ). La energía para el cambio de la fase que ocurre en el pervaporador se debe extraer de alimentar y concentrar la corriente, y la reducción de la temperatura de la alimentación. Puesto que los datos experimentales del flujo tienen una gama de temperaturas relativamente estrecha, un límite superior para la temperatura de la alimentación fue elegido arbitrariamente y fue de 13 °C. La temperatura fue considerada usando una temperatura media en la corriente de la alimentación como temperatura de la alimentación de la simulación. Las tres restricciones siguientes limitaron la gama de operación para este diseño de planta.

1. Un balance energético demostró que para una temperatura a través de la unidad de la membrana a ser menos de 13 °C, la alimentación del pervaporador debe ser por lo menos 25:1 ( $F_{DP}:P$  25).
2. La fracción del domo de la alimentación,  $X_{FDP}$ , debe ser tal que el modelo de la selectividad de la membrana rinde una fracción empapada del domo más pequeña que la fracción de arriba del domo de la columna 1 ( $X_P$   $X_{D1}$ ).
3. La fracción del domo de la alimentación,  $X_{FDP}$ , también debe ser tal que la fracción del domo de la alimentación de la columna 2 (el cual es igual a la fracción del domo de la corriente del concentrado, es decir,  $X_{F2} = X_C$ ) es mayor que la fracción de arriba del domo de la columna 2 ( $X_{F2}$   $X_{D2}$ ).

Los rubros 2 y 3 son restricciones en el valor de  $X_{FDP}$  y juntos definen los límites superiores y más bajos del valor de  $X_{FDP}$ . Para un sistema particular de valores de  $X_{D1}$ , de  $X_{D2}$ , y del cociente  $F_{DP}:P$ , puede ser considerada una gama particular de valores de  $X_{FDP}$ .

Columna 2. La corriente de los fondos (producto) se especificó completamente ( $B_2$ ,  $X_{B2}$ ). Las restricciones fueron que la fracción de arriba del domo debe ser mayor que la del azeótropo y menor que el de la alimentación ( $0,894$   $X_{D2}$   $X_{F2}$ ). Entonces para una composición de arriba ( $X_{D2}$ ) y una composición de alimentación particular ( $X_{F2}$ ) según lo calculado de la sección del pervaporador, las producciones excesivas de la columna 2 del equilibrio en masa alimentan a los

caudales de arriba ( $F_2, D_2$ ).

Columna 1. La alimentación y las corrientes de los fondos se especificaron en el equilibrio en masa de la planta total ( $F_1, X_{F1}, B_1, X_{B1}$ ). Aquí la fracción de arriba del domo debe ser menor que el del azeótropo y mayor que el del permeato ( $X_P X_{D1} 0,894$ ). Entonces para una composición de arriba ( $X_{D1}$ ) y una composición particular ( $X_P$ ) según lo calculado de la sección del pervaporador, producciones excesivas de la columna 1 del equilibrio en masa y caudales de arriba de la corriente ( $P, D_1$ ).

Sección de Pervaporador (otra vez). Con el flujo de la corriente ( $p$ ) dado explícitamente por cálculos de la columna 1, la alimentación y el concentrado del pervaporador ( $F_{DP}, C$ ) se puede calcular por un equilibrio en masa sobre el pervaporador.

Reciclo. Un equilibrio alrededor del divisor de la corriente del concentrado reportó un valor para el flujo del reciclo ( $r$ ). Un equilibrio alrededor de las secciones que se mezclan de la corriente (con las entradas  $D_1, D_2, R$ , y salida  $F_{DP}$ ) debe rendir el valor previamente calculado de  $F_{DP}$  y el valor original de  $X_{FDP}$ .

Para realizar un sistema completo de equilibrios en masa de la planta, cuatro variables (además de las variables originalmente especificadas), y sus restricciones respectivas, se deben elegir. Por lo tanto cada uno de las variables elegidas enumeradas fue iterada entre límites razonables y un cómputo completo del equilibrio en masa de la planta fue realizado para cada sistema de variables elegidas.

Columnas.

La simulación de las columnas de la destilación fue hecha por cálculos simples de etapa por etapa como en el método de McCabe-Thiele. La ventaja a usar este método era que los datos del equilibrio del vapor-líquido se podrían modelar sobre la gama entera de la operación por medio de las secciones discretas del

excedente simple de la curva del equilibrio. Fueron supuestos la alimentación molal constante y la presión (atmosférica) constante. La calidad de la alimentación es líquido saturado. Un condensador total y un reboiler parcial fueron utilizados para cada columna. Para encontrar las especificaciones óptimas de la columna para las especificaciones dadas de la corriente de la entrada y de la salida, el cociente del reflujo fue variado cerca del mínimo a cerca de 1,5 veces el mínimo.

Sección de Pervaporación. La sección del pervaporación incluye los módulos de la membrana, un condensador, una unidad de refrigeración y una bomba de vacío. El modelo del flujo de la membrana fue utilizado para determinar el área necesaria de la membrana.

Intercambio de calor de las unidades. Una alimentación de la columna 1 y un cambiador de los fondos llevarían el calor necesario para calentar la alimentación. Otras corrientes que podían proporcionar calor sensible necesario casi enteramente por los condensadores de arriba de la columna.

El propósito de la simulación de la destilación auxiliada con membrana es examinar la viabilidad de producir el etanol anhidro con este método, es decir, si hay una posible ventaja de la destilación auxiliada con membrana sobre el método azeotrópico convencional de la destilación. Esta sección presenta los resultados de las simulaciones de la destilación usando los modelos desarrollados en este estudio para la membrana UOP-TFC801. Para la comparación, las simulaciones también se realizaron usando los datos obtenidos de la literatura para una membrana del acetato de la celulosa 2,5 que fueron consideradas por tener una selectividad más alta y una impregnación más baja.

#### Simulación con la membrana UOP-TFC801

Se obtuvo que el cociente más bajo de la alimentación del pervaporador al permeato ( $F_{DP:P} = 25$ ) y las variables independientes  $X_{FDP}$ ,  $X_{D2}$ , y  $X_{D1}$ .

Flujos de la Corriente. Para que las composiciones específicas y la alimentación

de arriba del pervaporador, el equilibrio en masa de la planta fue demostrado para variar la composición de la corriente de la alimentación del pervaporador,  $X_{FDP}$ . Para  $X_{FDP}$  cerca de su límite más bajo, los gastos indirectos de la columna 2 llegan a ser muy grandes mientras que el efluente del pervaporador (la corriente P) y las corrientes de arriba de la columna 1 está así en un mínimo. Para  $X_{FDP}$  cerca de su límite superior, el efecto opuesto se refleja en el equilibrio en masa de la planta.

Corrientes de la alimentación del Pervaporador. Con la suposición de la operación isotérmica en una temperatura de la alimentación, la simulación demostró que el equilibrio en masa de la planta con un flujo más alto de la alimentación del pervaporador ( $F_{DP}$ ) en una composición especificada ( $X_{FDP}$ ) determinó un flujo mayor en la columna 2, esto porque la corriente de arriba de la columna 2 es principalmente responsable de enriquecer la corriente del reciclaje de nuevo a su composición especificada,  $X_{FDP}$ .

Simulación usando una membrana más selectiva

La membrana UOP-TFC801 es un ejemplo de un flujo muy alto y de una membrana baja en selectividad, con flujos en la orden de  $0,25 \text{ Kmol}/(\text{m}^2\text{-hr})$  y un factor de la separación de 1,4. Para comenzar a explorar la compensación en la planta entre un flujo alto y una membrana baja selectividad contra un flujo más bajo pero una membrana con una selectividad elevada, las simulaciones fueron realizadas usando los datos sobre una mayor selectividad ( $A = 11$ ), una membrana de acetato de la celulosa 2,5 del flujo (flujo =  $0,016 \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{-hr})$ ) de la literatura. Por lo tanto, la variable previamente independiente,  $X_{FDP}$ , fue especificada como constante, dejando  $X_{D1}$ ,  $X_{D2}$ , y  $F_{DP}:P$  como las variables independientes.

## VIII. ANALISIS DE ALTERNATIVAS

Considerando los sistemas mostrados en las figuras 7-1, 7-2 y 7-3 es posible obtener Etanol con el 99.5 % de pureza, que de acuerdo a información personal obtenida por compradores, tiene un precio de venta al público de \$76.00/litro (precio de Diciembre del 2004). Sin embargo si se observa la figura 7-1, la obtención del etanol en estas condiciones requiere la utilización de membranas altamente selectivas, y en este trabajo no consideramos la compra de membranas. En la figura 7.2, el sistema implica la adquisición de una segunda columna de destilación lo cual no está considerado, y la figura 7-3 no considera la columna de destilación, por lo tanto, los tres sistemas no son considerados económicamente viables.

Para llevar a la realidad el esquema propuesto Torre de Destilación-Módulo de Membrana, es necesario realizar un análisis económico para estimar los costos de inversión y de producción y llevar a cabo evaluaciones económicas de las alternativas viables para obtener el etanol deseado.

### ALTERNATIVAS

*1.- Destilación Convencional.*

*2.- Agregando un tercer componente, llamado agente material de separación (AMS), para formar un azeótropo ternario de punto de ebullición mínimo (n-pentano o benceno).*

*3.- Sistema Híbrido Torre de Destilación - Modulo de Membrana.*

#### *1.- Destilación Convencional*

La destilación ha de realizarse en la Torre de Destilación de la Planta Piloto del edificio de Tecnología. Los equipos principales se muestran en la figura 8-1.

Las características de los equipos se presentan a continuación.

C-01 COLUMNA EMPACADA DE DESTILACION.- Tipo empacada de 0.2027 m de diámetro interno por 3.42 m de altura de empaque con tres distribuidores de líquido, construida en acero inoxidable tipo 304. Empacada con anillos Pall de 5/8 de pulgada de acero inoxidable tipo 304.

I-01 PRECALENTADOR DE ALIMENTACION.- Tipo intercambiador de doble tubo de 1x1/2" de tubo IPS cédula 40 de acero inoxidable tipo 304. Area de transferencia de calor 0.453 m<sup>2</sup>.

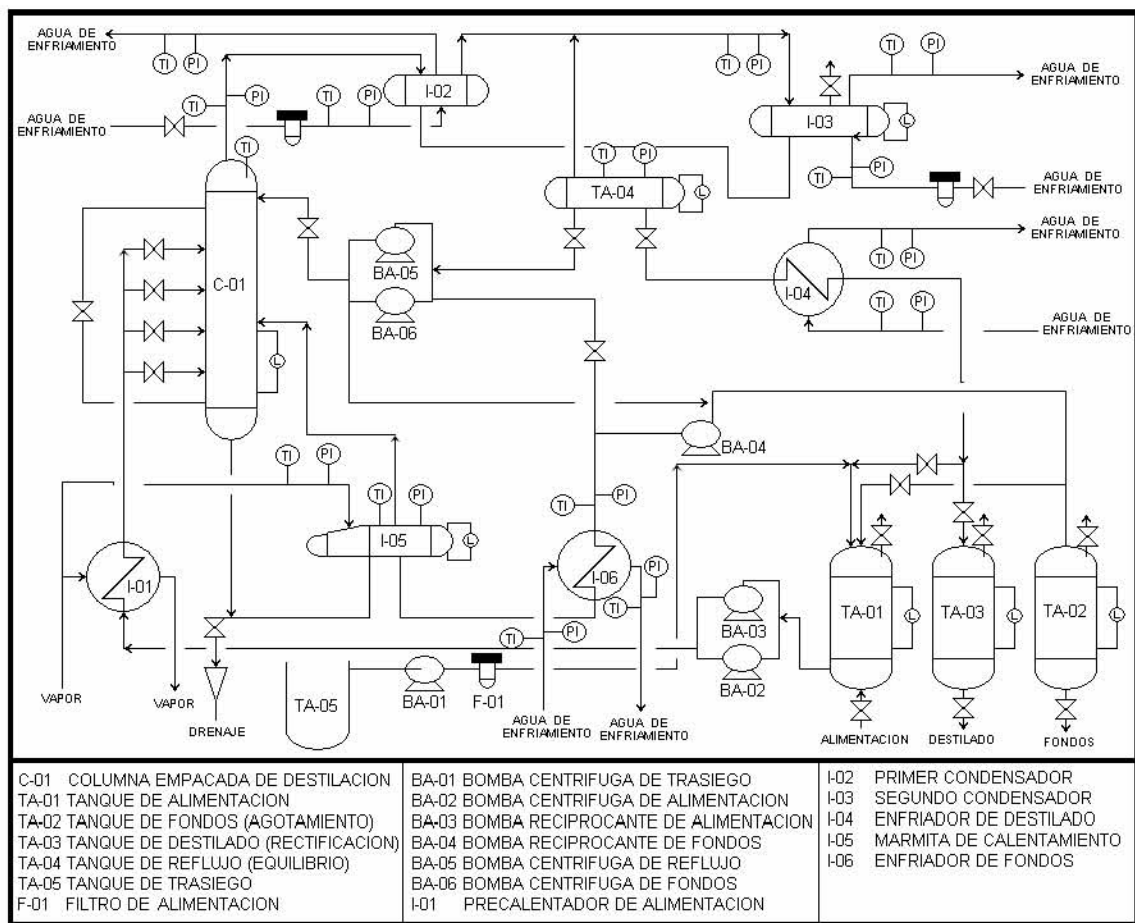


Figura 8-1. Torre de Destilación de la Planta Piloto.

I-02 PRIMER CONDENSADOR.- Tipo intercambiador de tubos y coraza 1-1, 26 tubos de  $\frac{3}{4}$  de pulgada calibre 16 BWG, en arreglo en cuadrado de 1 pulgada, construido con acero inoxidable tipo 304. Area de transferencia de calor  $1.56 \text{ m}^2$ .

I-03 SEGUNDO CONDENSADOR.- Tipo intercambiador de tubos y coraza 1-1, 16 tubos de  $\frac{3}{4}$  de pulgada calibre 16 BWG, en arreglo en cuadro de 1 pulgada, construido en acero inoxidable tipo 304. Area de transferencia de calor  $0.96 \text{ m}^2$ .

I-04 ENFRIADOR DE DESTILADO.- Tipo intercambiador de doble tubo de  $1 \times 1/2$  pulgadas de tubo IPS cédula 40, construido en acero inoxidable tipo 304. Area de transferencia de calor  $0.725 \text{ m}^2$ .

I-05 MARMITA DE CALENTAMIENTO (Rehervidor).- Tipo marmita (Kettle) de 16 tubos de  $3/4$ " calibre 16 BWG, 0.91 m (3 pies) de longitud en arreglo en cuadro de 1 pulgada, construido en acero inoxidable tipo 304. Area de transferencia de calor  $0.8744 \text{ m}^2$ .

I-06 ENFRIADOR DE FONDOS.- Tipo intercambiador de doble tubo de  $1 \times 1/2$  pulgadas de tubo IPS cédula 40, construido en acero inoxidable tipo 304. Area de transferencia de calor  $0.6342 \text{ m}^2$ .

TA-01 TANQUE DE ALIMENTACION.- Vertical, longitud tangente a tangente 1.524 m, diámetro interno de 0.914 m y tapas ASME Flanged & Dished, construido en placa de  $1/4$  de pulgada de espesor de acero inoxidable tipo 304.

TA-02 TANQUE DE FONDOS (AGOTAMIENTO).- Vertical, longitud tangente a tangente 1.524 m, diámetro interno de 0.914 m y tapas ASME Flanged & Dished, construido en placa de  $1/4$  de pulgada de espesor de acero inoxidable tipo 304.

TA-03 TANQUE DE DESTILADO (RECTIFICACION).- Vertical, longitud tangente a tangente 1.524 m, diámetro interno de 0.914 m y tapas ASME Flanged & Dished, construido en placa de  $1/4$  de pulgada de espesor de acero inoxidable tipo 304.

TA-04 TANQUE DE REFLUJO (EQUILIBRIO).- Horizontal, longitud tangente a tangente 0.718 m construido con tramo de tubo de 12 pulgadas cédula 40 de acero inoxidable tipo 304.

BA-01 BOMBA CENTRIFUGA DE TRASIEGO.- Bomba de turbina construida en teflón con motor marca Paramount de 1/4 HP.

BA-02 BOMBA CENTRIFUGA DE ALIMENTACION.- Bomba centrífuga marca Sentinel con motor de 1/2 HP.

BA-03 BOMBA RECIPROCANTE DE ALIMENTACION.- Bomba dosificadora de diafragma marca m ROY, con motor de 1/2 HP.

BA-04 BOMBA RECIPROCANTE DE FONDOS.- Bomba dosificadora de diafragma marca m ROY con motor de 1/2 HP.

BA-05 BOMBA CENTRIFUGA DE REFLUJO.- Bomba centrífuga marca Sentinel con motor de 1/2 HP.

BA-06 BOMBA CENTRIFUGA DE FONDOS.- Bomba centrífuga marca Sentinel con motor de 1/2 HP.

*2.- Agregando un tercer componente, llamado agente másico de separación (AMS), para formar un azeótropo ternario de punto de ebullición mínimo (benceno o n-pentano)*

La destilación azeotrópica se utiliza comúnmente para obtener el etanol (anhidro) puro. En la destilación azeotrópica un tercer componente se agrega para formar un azeótropo ternario con los componentes de la alimentación. En el caso de etanol/agua, el benceno es a menudo el tercer componente, o agente másico de separación usado, ver figura 8-2, el azeótropo ternario benceno (B)/etanol (E)/agua (w) se retira por la parte superior de la columna azeotrópica, y





alimentación, el azeótropo puede permanecer inmóvil en la parte superior y el n-pentano puro en el fondo. Asimismo, es posible producir el azeótropo en la tapa y etanol puro en el fondo. Éstas son las mejores separaciones que se pueden producir.

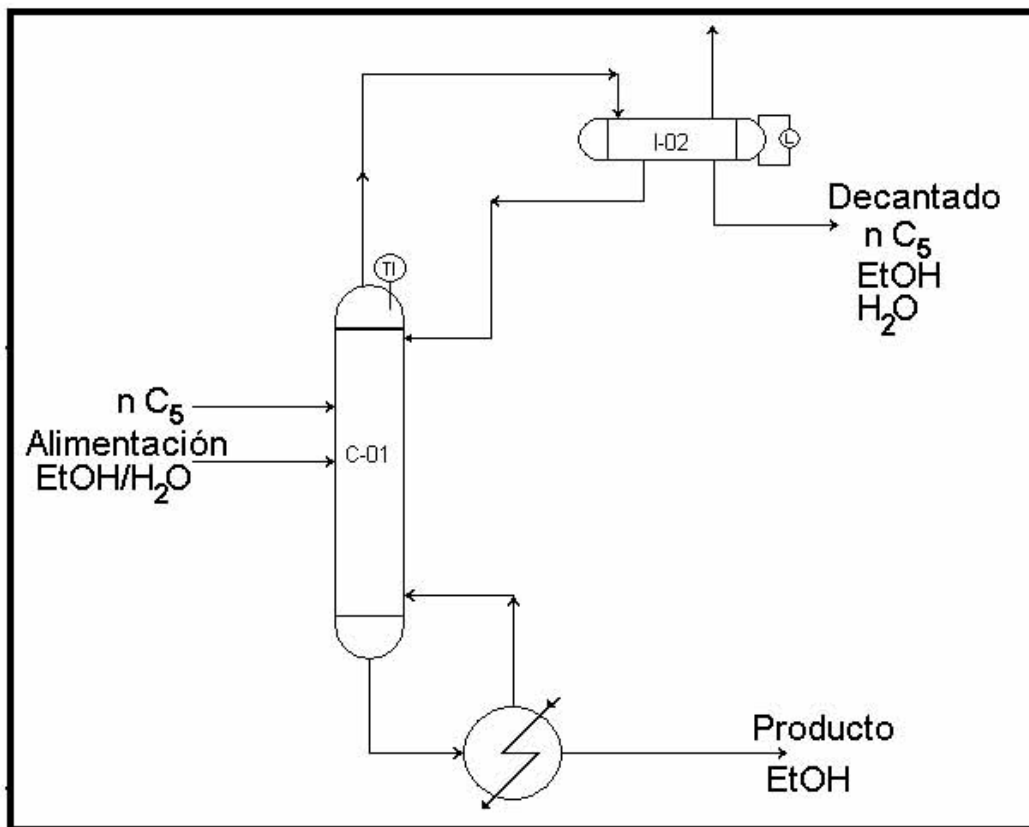


Figura 8-3. Diagrama del Proceso de Destilación azeotrópica usando n-pentano.

### 3.- Sistema Híbrido Torre de Destilación - Modulo de Membrana

Hay gran interés para explorar métodos alternativos para purificar el etanol y otros sistemas azeotrópicos. Las membranas ofrecen la posibilidad de efectuar separaciones de azeótropos sin la necesidad de agregar un tercer componente líquido. La membrana en sí misma actúa como el tercer componente, absorbiendo y difundiendo preferentemente una especie, en las condiciones azeotrópicas

La propuesta experimental que considera la torre de destilación de la planta piloto y las membranas obtenidas en la FES Zaragoza, se presenta en la figura 8-4. Se desea aprovechar el mínimo tamaño de poro de las membranas para

resaltar no su selectividad, sino las ventajas de ser utilizadas como un tamiz molecular, ver figura 8-5. Con objeto de darles una utilidad práctica a las membranas obtenidas y abaratar los costos.

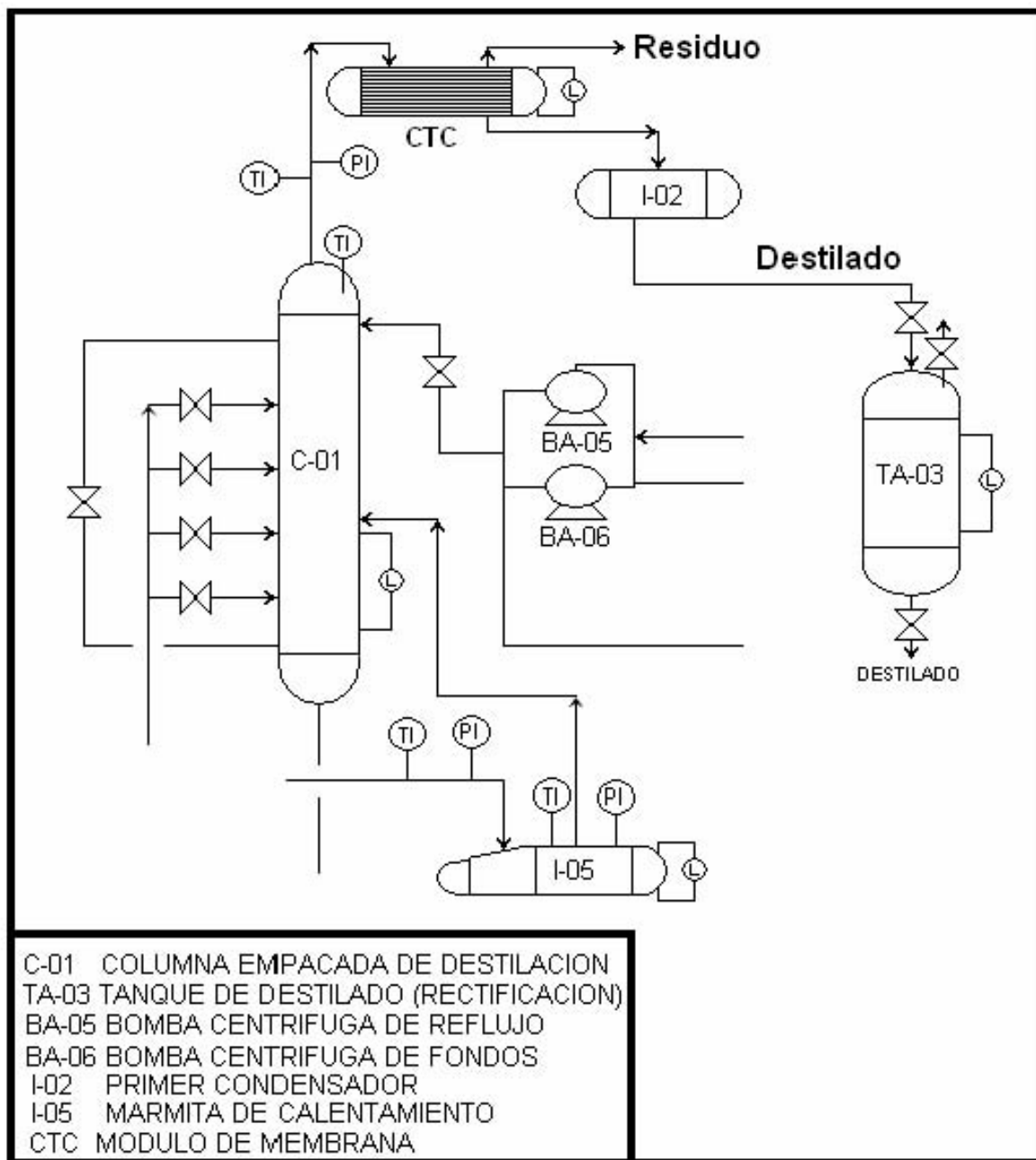


Figura 8-4. Diagrama del Proceso de Destilación propuesto auxiliado con membranas de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y/o  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

El modulo de membranas propuesto , ver figura 8-6, consiste en tubos de

alúmina impregnados por inmersión en soles de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y/o  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y posteriormente calcinados a 773 K, temperatura a la cual ambos sistemas tienen un diámetro de poro menor de 4 nm, ver, tablas 6.3 y 6.4.

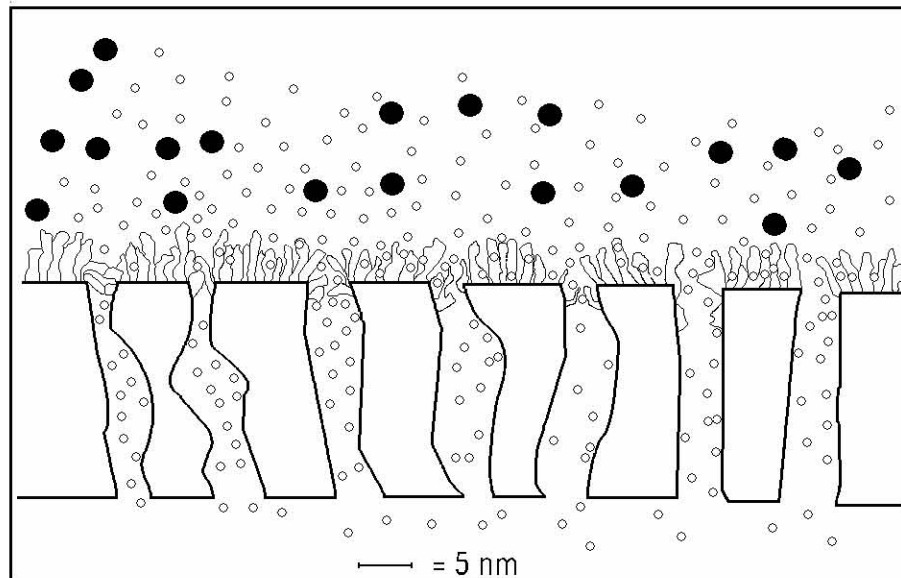


Figura 8-5. Diagrama de separación del sistema Etanol-H<sub>2</sub>O a través de la membrana.

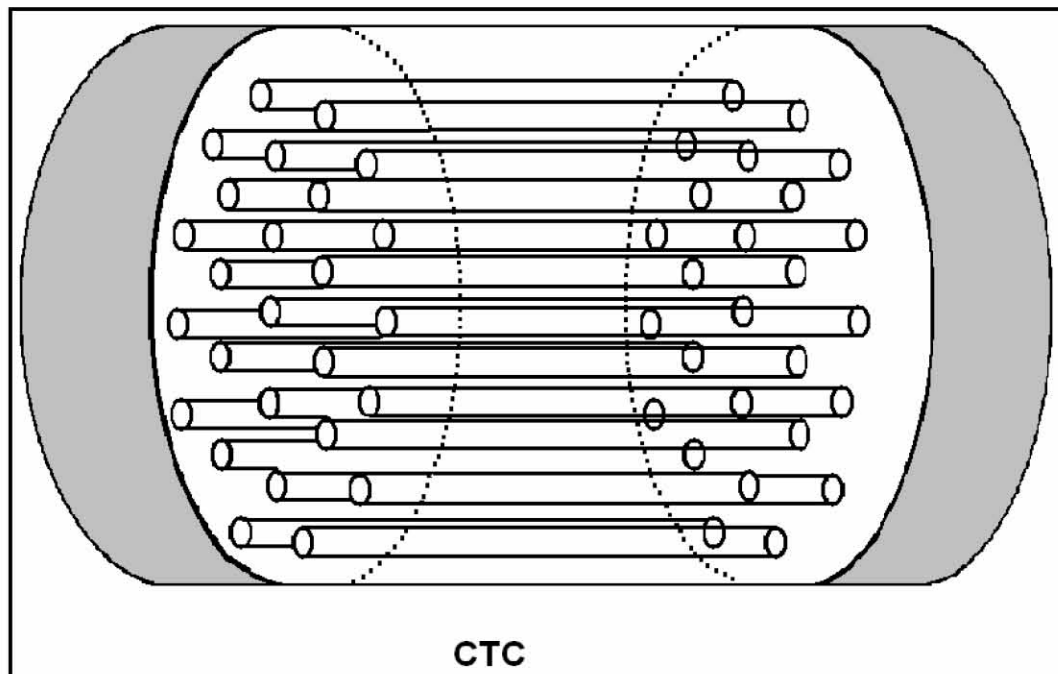


Figura 8-6. Módulo de Membrana propuesto, tipo intercambiador de calor.

## Observaciones

1.- Utilizando la Destilación Convencional, es decir, el sistema tal y como se encuentra actualmente, permite obtener 40 lts/hr de Etanol con el 94 % de pureza, que de acuerdo al proveedor SOLVMEX, S. A. [33], tiene un precio de venta al público de \$6.20/lit (precio de Noviembre 29 del 2004).

2.- Agregando un AMS

a) La destilación que considera al benceno como agente másico de separación, resulta imposible de realizar en la planta piloto ya que únicamente se cuenta con una columna de destilación y la adquisición de las tres adicionales, por el momento se considera poco probable.

b) Con respecto a la destilación que considera n-pentano, aún cuando es posible obtener el etanol anhidro, no se considera una opción viable ya que la generación del etanol implica una posterior separación del sistema etanol-agua-n-pentano, además de los posibles problemas ambientales que se ocasionarían en el supuesto de que presentase una fuga en la corriente del decantado.

En base a lo anterior, decidimos realizar un análisis de alternativas desde el punto de vista económico entre:

A).- Producir el etanol con 94 % de pureza, es decir, utilizando la torre de destilación en las condiciones actuales, con un precio de venta al público de \$6.20/lit .

B).- Producir el etanol con una pureza esperada del 99.5 %, utilizando la torre de destilación más el módulo de membrana propuesto, con un precio de venta al público de \$76.00/lit .

## Técnicas de evaluación de proyectos

La evaluación económica del proyecto consiste en comparar las ventajas y desventajas de aportar a dicho proyecto los recursos necesarios para llevarlo a efecto; desde el punto de vista económico, se debe efectuar un análisis de los

costos y los beneficios que se obtendrían al materializar el proyecto, con objeto de determinar si la relación entre los costos y beneficios aporta las ventajas requeridas por el inversionista.

Los indicadores que se presentan en este trabajo se pueden dividir en dos grupos:

1. Están considerados los indicadores que no toman en cuenta el valor del dinero a través del tiempo, tales como: el periodo de retorno de la inversión, el rendimiento sobre la inversión y el punto de equilibrio.
2. Indicadores que si toman en cuenta el valor del dinero a través del tiempo como son: el valor presente neto, la tasa interna de retorno y la razón de costos-beneficio.

1-a) Periodo de retorno de la inversión (periodo de recuperación). Se determina dividiendo el costo inicial entre los flujos anuales de efectivo, el resultado es el periodo de recuperación que esta expresado en años.

$$\text{Periodo de recuperación} = \frac{\text{Inversión total}}{\text{Utilidad neta} + \text{Amortización}} \quad (8.1)$$

1-b) Rendimiento sobre la inversión. Es igual al margen de utilidades por la razón de rotación, es decir, los rendimientos sobre la inversión, es igual a la relación entre las utilidades netas y la inversión total por 100.

Margen de utilidades. Es la relación entre las utilidades netas y las ventas, se emplea para medir la eficiencia relativa con la cual la empresa realiza su producción.

Razón de rotación. Es la relación entre las ventas y la inversión total, mide la eficiencia relativa de la utilización de equipo en la empresa.

1-c) Punto de equilibrio. Es el punto en el cual la empresa no tendrá ni pérdidas ni ganancias, es decir, el monto de ventas será igual al monto de costos y gastos.

$$S = Nu \cdot p \quad (8.2)$$

$$V = Nu \cdot v \quad (8.3)$$

$$Z = S - T \quad (8.4)$$

En el punto de equilibrio  $Z = 0$ , por lo tanto en el punto de equilibrio se obtiene:

$$Nu_{PE} = F / p - v \quad (8.5)$$

$$S_{PE} = Nu_{PE} p \quad (8.6)$$

$$Nc_{PE} = F / ( S_{100\%} - V_{100\%} ) = (Nu_{PE} / Nu_{100\%}) (100) \quad (8.7)$$

Donde:

S = Ventas totales

V = Costos variables totales

Z = Utilidades brutas

Nu = Numero de unidades producidas

p = Precio de venta al público

v = Costo directo unitario

F = Costos fijos totales

T = Costos totales (suma de fijos y variables)

$Nu_{PE}$  = Numero de unidades en el punto de equilibrio

$S_{PE}$  = Ventas en el punto de equilibrio

$Nc_{PE}$  = Capacidad utilizada de la planta en el punto de equilibrio

2-a) Valor presente neto (VPN). Para el calculo de este indicador el primer paso consiste en seleccionar la tasa de interés adecuada, pudiendo ser la tasa de interés social (costo de oportunidad) ó la privada (Tasa bancaria comercial). Una vez que se tiene la tasa de interés, se calcula el valor presente de los costos y

beneficios con el factor de actualización respectivo, el valor presente de los beneficios menos el valor presente de los costos constituye el VPN del proyecto.

$$VPN = \sum_{t=1}^n \frac{B_n - C_n}{(1 + i)^n} \quad (8.8)$$

Donde:  $B_n$  = Beneficio para cada año.

$C_n$  = Inversión de un proyecto.

$i$  = Tasa de interés.

$n$  = Número de años.

Este indicador, presenta valores negativos para proyectos cuyo rendimiento está por debajo del costo de oportunidad del capital, y positivos en caso contrario, por lo que deben aceptarse aquellos proyectos cuyo VPN sea mayor ó igual a 1.

2-b) Tasa Interna de Rentabilidad ó Tasa Interna de Retorno (TIR). El empleo de este indicador no requiere de escoger una tasa de intereses, consiste en actualizar los beneficios y los costos con una tasa de interés tal que el VPN del proyecto resulte igual a cero, es decir, la tasa de interés a la que el proyecto alcanza su punto de equilibrio en forma matemática se define:

$$TIR = i \quad \text{Cuando;} \quad VPN = \sum_{t=1}^n \frac{B_n - C_n}{(1 + i)^n} = 0 \quad (8.9)$$

La TIR equivale a la tasa de intereses que el proyecto podría pagar asumiendo que el total de los recursos asignados provienen de un préstamo que seguiría pagando con sus respectivos intereses conforme se fueran recibiendo los beneficios del proyecto. El criterio de aprobación de un proyecto por este indicador, es el de aceptar solo aquel cuya TIR sea mayor que la tasa de interés del préstamo.

2-c) Relación Beneficio-Costo. Para determinar este indicador se divide la



suma de los beneficios actualizados, entre la suma de los costos actualizados, los proyectos aceptables deben presentar una relación Beneficio-Costo superior a la unidad.

$$\frac{B}{C} = \frac{\sum_{t=1}^n \frac{B_n}{(1+i)^n}}{\sum_{t=1}^n \frac{C_n}{(1+i)^n}} \quad (8.10)$$

## Columnas de Destilación

Guía para elegir una columna de destilación [34, 35]

### Análisis de Beneficio-Costo

Hay costos y ahorros cuando se utiliza una columna de destilación. Para un análisis económico se debe considerar, en un mínimo:

- Capital
- Instalación
- La operación y el mantenimiento
- Materias primas
- Costos de la disposición

### Análisis

El siguiente ejemplo es un análisis de cómo utilizar reembolso al considerar la compra de una columna de destilación. Para los propósitos de este ejemplo, se hicieron las suposiciones siguientes:

- sólidos 20% en el solvente inútil
- Una unidad de destilación de 3 kWh
- Un flujo de producto de 5 galones de solvente/día

### Costos

Unidad de Destilación	\$6,000
Energía	\$0.061/kwh
Instalación	\$1,700
Precio de trabajo	\$20/hora
Disposición	\$200/tambor de solvente
(personal-hora por jornada)	\$350/tambor residuo de fondos
Trabajo para el mantenimiento	0,5 horas/semana
Solvente	\$4.50/galón

### Inversión de Capital Inicial

Unidad de Destilación	\$6,000
Instalación	\$1,700
Inversión de Capital Total	\$7,700
Ahorros Anuales; Ahorro por solvente	\$4,752
Disposición actual (24 tambores)	\$4,800
Disposición después de la instalación (3 tambores)	(1.050)
Ahorros Anuales Totales	\$8,502

### Costos Anuales

Operación	\$3,640
Utilidades	228
Costes Anuales Totales	(3,868)
Ahorros Anuales Netos	\$4,634
Período de reembolso (aproximadamente 2 años)	\$7,700 costos de capital
Ahorros anuales	\$4,634

### Costos de trabajo

Solvente Generado

(A) Galones por año: Galones/día x No. de días de trabajo/año =

(B) Tambores por año: Galones/año (A) dividido por 55 (galones/tambor) =

### Costos de Capital

- (C) Costo unitario de la Recuperación: =
- (D) Costo de Instalación (incluye los materiales y el trabajo): =
- (E) Costos de Capital Total:  $(C + D) =$

### Ahorros anuales en la disposición

- (F) Costo de la disposición Actual: tambor/año (B) X \$/tambor =
- (G) Costo de la disposición Futura: % de sólidos x tambor/año (B) x /sólidos en tambor =
- (H) Ahorros netos para la disposición:  $(F - G) =$

### Ahorros anuales en solventes

- (I) Galones/año (A) x % del líquido x \$/galón de solvente nuevo =

### Costos anuales de operación

- (J) Operación: horas/semana x flujo/hora x 52 semanas/año =
- (K) Mantenimiento: horas/semana x flujo/hora x 52 semanas/año =
- (L) Costes de Energía: Requerimientos de energía (kWh) x operación horas/año x \$/kwh =
- (M) Agua y alcantarillado si es necesario: =
- (N) Costos totales de operación:  $(J + K + L + M) =$

### Ahorros Anuales Netos

- (O) Ahorros de la disposición y del solvente menos gastos de explotación:  $(H + I) - M =$

### Período Proyectado de Reembolso

- (P) Costos de capital (E) divididos por los ahorros Netos Anuales (O):  $(E/O) =$

## ESTIMACION DE LA INVERSION FIJA

Para determinar el precio de los equipos se utilizó la información reportada en *Chemical Engineering* para los indicadores económicos y la Tabla 8-1 para los Índices de Costos de Marshall & Swift [36-40].

<b>AÑO</b>	<b>INDICE</b>
1926	100
1970	303.3
1975	444.3
1980	659.6
1982	752.2
1985	789.6
1990	915.4
1995	995.8
2000	1089.0
Julio 2004	1165.1
Septiembre 2004	1197.6

Tabla 8-1 Indices de Costos.

El costo actual de los equipos se obtiene a partir del costo reportado en la literatura [41, 42] y la expresión :

$$C_X = (I_X/I_Y)C_Y \quad (8.11)$$

Donde:

$C_X$  = Costo actual (Septiembre 2004)

$I_X$  = Indice de Marshall & Swift (Septiembre 2004)

$I_Y$  = Indice de Marshall & Swift (1982)

$C_Y$  = Costo de los equipos obtenido de las Figuras 10 – 17 (1982).

Ejemplos:

Torre de Destilación:

Diámetro = 0.2027 m (1 pg/0.0254 m) = 8 pg

Costo<sub>1982</sub> = \$ 4,200.00 (Dólares)

Costo<sub>2004</sub> = (1197.6/752.2)4,200 = \$ 6,687.00

Tanques Verticales (Alimentación, Fondos y Destilado)

$V = 3.1416/4 [0.914]^2(1.524) = 0.999 \text{ m}^3$  (1000 lt/ 1 m<sup>3</sup>)(1 Galón/3.785 lt)  
= 264.2 Galones

Costo<sub>1982</sub> = \$ 2,300.00

En la tabla 8.2, se reportan los precios en dólares de los principales equipos que integran el sistema de destilación.

<b>EQUIPO</b>	<b>PRECIO<sub>1982</sub> ( \$ )</b>
C-01	4,200.00
I-01	1,200.00
I-02	1,500.00
I-03	1,350.00
I-04	1,100.00
I-05	2,100.00
I-06	1,100.00
TA-01	2,300.00
TA-02	2,300.00
TA-03	2,300.00
TA-04	1,050.00
BA-01	600.00
BA-02	750.00
BA-03	750.00
BA-04	750.00
BA-05	700.00
BA-06	700.00
	<b>TOTAL = \$ 24,750.00</b>

Tabla 8.2 Precio de los equipos en 1982.

$$\text{Costo}_{2004} = (1197.6/752.2)24,750.00 = \$ 39,405.21$$

Si se considera un precio actual del Módulo de Membrana de \$ 10,000.00 [43]y el dólar a \$ 11.50 pesos, se tiene:

CTC : Tipo Intercambiador de tubos y coraza con tubos de alúmina como soporte, recubiertos de soles de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  preparados a partir de los correspondientes alcóxidos, y calcinados a 773 K.

Inversión Fija = \$ 453,159.91 (Torre de destilación tal y como esta actualmente)

Inversión Fija = \$ 568,159.91 (Torre de destilación más el módulo CTC).

Capacidad del sistema de Destilación: 76,800 lts/año considerando una producción de 40 lts/h, y una jornada diaria de 8 h, con 5 días laborables por semana.

#### CONSIDERACIONES ECONOMICAS

	TORRE ACTUAL (A)	TORRE + MODULO (B)
Inversión Fija	\$ 453,159.91	\$ 568,159.91
Capital de Trabajo	\$ 135,947.97	\$ 170,447.97
Inversión Total	\$ 589,107.88	\$ 738,607.88
Pureza (Etanol)	94 %	99.5 %
Precio (\$/lt)	6.20	76.00
Ventas anuales	\$ 476,160.00	\$ 5,836,800.00
Mano de Obra	\$ 90,000.00	\$ 90,000.00
(Beca a 5 alumnos por Servicio Social)		
Amortización	\$ 58,910.78	\$ 73,860.78
Costo de Manufactura y Venta	\$ 117,689.22	\$ 1,591,805.88
Utilidades Brutas	\$ 209,560.00	\$ 4,081,133.33

Utilidad Neta (10 % impuesto)    \$ 188,604.00                            \$ 3,673,020.00

### 1-a) Periodo de retorno de la inversión

$$(A) = 589,107.88 / (188,604.00 + 58,910.78) = 2.38 \text{ años}$$

$$(B) = 738,607.88 / (3,673,020.00 + 73,860.78) = 0.197 \text{ años}$$

### 1-b) Rendimiento sobre la inversión

$$(A) = (188,604.00 / 476,160.00) (476,604.00 / 589,107.88) (100) = 32 \%$$

$$(B) = (3,673,020.00 / 5,836,800.00) (5,836,800.00 / 738,607.88)(100) = 497.2 \%$$

### 1-c) Punto de equilibrio

(A)	(B)
S = \$ 476,160.00	\$ 5,836,800.00
V = \$ 153,600.00	\$ 153,600.00
F = \$ 303,821.57	\$ 333,721.50
T = \$ 457,421.57	\$ 487,321.57
N <sub>UPE</sub> = 72,338.46 lts	4,509.75 lts
S <sub>PE</sub> = \$ 448,498.45	\$ 342,741.07
N <sub>CPE</sub> = 94.19 %	5.872 %

### 2-a) Valor presente neto (VPN)

En Bancomer (8 de Diciembre de 2004) un ejecutivo de atención a clientes nos informa que actualmente no están prestando dinero para iniciar negocios, que únicamente prestan a negocios ya establecidos con un mínimo de dos años de funcionamiento y que la tasa de interés la fijan en función de los resultados financieros del negocio. Que existe una tarjeta de negocio con la cual prestan dinero con una tasa de interés superior en 10 puntos a la TIIE, que nos informa es

de aproximadamente 6 %, por lo tanto sería 16 %, lo cual nos parece muy bajo, pero es el valor que utilizamos como factor para actualizar los beneficios.

(A)

N	Costos	Beneficios	Factor = 16 %	VP
0	589,107.88	-----	1.0	
1		188,604.00	1.0/1.16 = 0.862	162,589.47
2			0.743	140,163.33
3			0.640	120,830.45
4			0.552	104,163.06
5			0.476	89,795.66
6			0.410	77,409.98
7			0.353	66,732.64
8			0.305	57,528.12
9			0.262	49,593.09
10			0.226	42,752.62

TOTAL = \$ 918,558.35

(B)

N	Costos	Beneficios	Factor = 16 %	VP
0	738,607.88	-----	1.0	
1		3,673,0204.00	1.0/1.16 = 0.862	3,166,393.00
2			0.743	2,729,648.88
3			0.640	2,353,120.26
4			0.552	2,028,550.17
5			0.476	1,748,746.86
6			0.410	1,507,539.63
7			0.353	1,299,602.62
8			0.305	1,120,344.56
9			0.262	965,813.26
10			0.226	832,596.50

TOTAL = \$ 17,752,355.74



(A)  $VPN = 918,558.35 - 589,107.88 = \$ 329,450.47$

(B)  $VPN = 17,752,355.47 - 738,607.88 = \$ 17,013,747.86$

**2-b) Tasa Interna de Rentabilidad ó Tasa Interna de Retorno ( TIR )**

(A)  $TIR = i$  Cuando;  $\sum_{t=1}^{10} \frac{188,604}{(1+i)^t} = 589,107.88$

(B)  $TIR = i$  Cuando;  $\sum_{t=1}^{10} \frac{3,673,020}{(1+i)^t} = 738,607.88$

(A)

n	Factor = 29.6 %	VP
0	1.0	
1	$1.0/1.296 = 0.771$	145,527.60
2	0.595	112,289.91
3	0.459	86,643.35
4	0.354	66,854.45
5	0.273	51,585.26
6	0.211	39,803.36
7	0.162	30,712.46
8	0.125	23,697.90
9	0.096	18,285.34
10	0.074	14,109.08

TOTAL = \$ 589,508.71

(B)

n	Factor = 500 %	VP
0	1.0	
1	$1.0/6 = 0.1666$	612,170.00
2	0.0277	102,028.33
3	$4.629 \times 10^{-3}$	17,004.72
4	$7.716 \times 10^{-4}$	2,834.12
5	$1.286 \times 10^{-4}$	472.35
6	$2.143 \times 10^{-5}$	78.72
7	$3.572 \times 10^{-6}$	13.12
8	$5.953 \times 10^{-7}$	2.18
9	$9.922 \times 10^{-8}$	0.36
10	$1.653 \times 10^{-8}$	0.06

TOTAL = \$ 734,603.96

### 2-c) Relación Beneficio-Costo

(A)  $B/C = 918,558.35 / 589,107.88 = 1.5592$

(B)  $B/C = 17,752,355.74 / 738,607.88 = 24.034$

## IX. CONCLUSIONES

Considerando los diversos materiales ha partir de los cuales es posible fabricar membranas para separar gases, es factible, de acuerdo a las posibles condiciones de operación, el efectuar la separación del sistema azeotrópico Etanol-Agua, empleando membranas inorgánicas y que estas tienen ventajas considerables sobre las membranas orgánicas.

Las propiedades texturales, específicamente el diámetro de poro, de los óxidos  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  sintetizados en el laboratorio de Ingeniería Química de la FES Zaragoza, permiten predecir que la propuesta de utilizar el módulo de membrana fabricada con estos materiales, permitiría la separación del Etanol, preferentemente actuando como un tamiz molecular, aún cuando no se descarta la posible participación de más de un mecanismo de separación adicional.

De acuerdo a los resultados que reportan los indicadores económicos al considerar los costos, beneficios y las premisas establecidas, la utilización de un módulo de membrana para incrementar la pureza del Etanol, aportaría ventajas considerables desde un punto de vista económico.

## X. BIBLIOGRAFIA

- [1] [http://html.rincondelvago.com/quimica-industrial\\_2.html](http://html.rincondelvago.com/quimica-industrial_2.html).
- [2] Keith J. Laidler, John H. Meiser, Fisicoquímica, Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V., 1ª Edición en Español, 1997, 235-236.
- [3] Iran Levine, Fisicoquímica, Volumen 1, Ed. Mc Graw Hill, Quinta Edición, 2004, 437-438.
- [4] Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney, Manual del Ingeniero Químico, Sexta Edición, Tomo IV, Mc Graw-Hill, 1992, 13-61.
- [5] Samuel H. Maron, Carl F. Prutton, Fundamentos de Fisicoquímica, Ed. Limusa, S. A., 1977, 286-291.
- [6] Lee H. Horsley, Azeotropic Data-III, Advances in Chemistry Series 116, American Chemical Society, Washington, D. C., 1973, pags. 15, 27, 134, 460.
- [7] P. W. Atkins, Addison-Wesley, Fisicoquímica, Ed. Iberoamericana, 1987, 207-212.
- [8] Robert L. Pecsok, L. Donald Shields, Modern methods of chemical analysis, Wiley International Edition 33-34.
- [9] Multiperiod design of azeotropic separation systems. I. An agent based Solution, K. H. Tyner, A. W. Westerberg, Computers and Chemical Engineering, 25 (2001) 1267-1284.
- [10] Multiperiod design of azeotropic separation systems. II. Approximate models, K. H. Tyner, A. W. Westerberg, Computers and Chemical Engineering, 25 (2001) 1569-1583.
- [11] <http://www.universia.com.ar/contenidos/investigacion/unl/tecnologia/ingenieria/636.htm>.
- [12] Liquid + Liquid equilibria of (water + ethanol + cyclohexane) at the temperatures 298.15 K and 323.15 K, Moriyoshi Y., UosKI y., Takahashi K. and Yamakawa T., J. Chem. Thermodynamics, 1991, 23, 37-42.
- [13] Aplicaciones industriales de las membranas inorgánicas, Juan Méndez Vivar, ContactoS 14, 1996, 14-19.
- [14] Las Técnicas de Separación por Medio de Membranas, CEFRAPIT: "Centro Francés de Prensa Industrial y Técnica", Rev. Soc. Quím. Vol. 34 No. 4 (1990), 174- 179.
- [15] Progress in Inorganic Membranes, K. Keizer, H. Verweij, Chemtech, January 1996, 37-41.
- [16] Porous Membranes in Gas Separation Technology, U. Eickmann and U. Werner, Membrane and Membrane Processes, Proceedings of the Europe-Japan Congress on Membrane and Membrane Processes, Stresa Italy, 1984, 327-334.
- [17] Inorganic Membranes, H.P. Hsieh, New Membrane Materials and Proceses for Separation, Aiche Symposium Series, No. 261, Vol. 84, 1988, 1-17.
- [18] Preparation and characterization of Si-Al polymeric systems suitable for gas separation, R. Mendoza-Serna, J. Méndez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara and E. Loyo-Arnaud. Publicado en: PROCEEDINGS (CD) The paper has been accepted after international peer review. ISBN: 0 7340 2201 8. "6th WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING". Realizado en Melbourne, Australia, 23 - 27 September 2001, pags. 1-7.
- [19] Kameyama, T., M. Doriya, K. Fukuda and Y. Gotera, Separation Science

Technology, 14, 953, (1979)

[20] Barrer, R.M. Aiche Symposium Series, 1, American Institute of Chemical Engineering, 112 (1965).

[21] Kameyama, T., K. Fukuda, M. Fujishige, H. Yokokawa and M. Doriya, Hydrogen Energy Prog., 2, 569, (1981).

[22] Suzuki, N. and S. Tsuruta, U.S. Patent 4,599,157 to Kabushiki Kaisha Toshiba (1986).

[23] Separation of Alcohol/Water Gaseous Mixtures by an Improved Ceramic Membrana, Masashi Asaeda, Luang Dinh Du and Mahito Fuji, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 19 No. 1, 1986, 84-85.

[24] Separation of alcohol/water gaseous mixtures by thin ceramic membrane, Masashi Asaeda and Luong Dinh Du, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 19 No. 1, (1986) 72-77.

[25] Preparation and characterizarion of porous  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  prepared by the sol-gel process, R. Mendoza-Serna, J. Méndez-Vivar, E. Loyo-Arnaud, J.A. Moreno-Rodríguez, P. Bosch, V.H. Lara. Journal of Porous Materials, 10, 31-39, (2003).

[26] Sintering of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  obtained by the sol-gel Process, R. Mendoza-Serna, J. Méndez-Vivar, E. Loyo-Arnaud, S.S. Martínez-Fuentes, R. Muñoz-Durán, Key Engineering Materials, Volume 264-268, 355-358, (2004).

[27] Porous  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  obtained from polymeric systems prepared by the sol-gel method, R. Mendoza-Serna, J. Méndez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, Microporous and Mesoporous Materials, (Enviado: Octubre, 2004).

[28] Practical Models for Isothermal Diffusion and Flow of Gases in Porous Solids, Chester Feng and Warren E. Stewart, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No. 2, 1973, 143-147.

[29] Separation of Azeotropic Mixtures via Enhanced Distillation, Johann Stichlmair, James R. Fair and Jose L. Bravo, Chemical Engineering Progress, January 1989, 63-69.

[30] An Engineering Analysis of Membrane-Aided Distillation, Mikel E. Goldblatt and Charles H. Gooding, Aiche Symposium Series, No. 248, Vol. 82, 1986, 51-69.

[31] Method and apparatus for dehydratating mixtures of organic liquids and water, Tusel, G. and A.H. Ballweg, U.S. Patent Applications No. 4,404,409, September 20, 1983.

[32] Membrane-Aided Distillation of Azeotropic Solutions, Gooding, C.H. and F.J. Bahouth, Chemical Engineering Communications, 35:267-279, (1985).

[33] SOLVMEX, S.A. Calle San Juan No. 12, Fraccionamiento Industrial La presa, Estado de México, C.P. 54180, Tel: 57-18-13-30, Fax: 57-18-46-31. e-mail: [info@solv-mex.com.mx](mailto:info@solv-mex.com.mx).

[34] <http://www.ecy.wa.gov/pubs/94031.pdf>

[35] Installed cost of distillation column, J.S. Miller and W.A. Kapella, Chemical Engineering, April 11, 1977, 129-133.

[36] Economic Indicators, Chemical Engineering, October 1977.

[37] Economic Indicators, Chemical Engineering, January 1982.

[38] Economic Indicators, Chemical Engineering, October 1990.

[39] Economic Indicators, Chemical Engineering, May 2004.

- [40] Economic Indicators, Chemical Engineering, July 2004.
- [41] Current costs of process equipment, Richard S. Hall, Jay Matley and Kenneth J. McNaughton, Chemical Engineering, April 5, 1982, 80-116.
- [42] Cost estimating for major process equipment, Arkadie Pikulik and Hector E. Diaz, Chemical Engineering, October 10, 1977, 106-122.
- [43] Economics of Gas Separation Membranes, Robert W. Spillman, W.R. Grace, Chemical Engineering Progress, January 1989, 41-62.