



# **Universidad Nacional del Litoral**

## **Facultad de Ingeniería Química**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de: Doctor en Ingeniería Química

# **Optimización de procesos híbridos: Destilación/Membranas**

Instituto de Desarrollo y Diseño (INGAR), dependiente de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

**Danilo Alexander Figueroa Paredes**

Director: Dr. Héctor José María Espinosa

Co-Director: Dr. Aldo Rodomiro Vecchiatti

Jurados: Dr. Nicolás José Scenna  
Dra. Patricia Mónica Hoch  
Dr. Carlos Alberto Martín

Santa Fe, Argentina – Marzo 2018



*A mi familia*



# Agradecimientos

Por este medio, deseo agradecer a todas aquellas personas que me han acompañado y brindado su apoyo, consejo y ánimo a lo largo de este proceso, y sin las cuales no hubiera sido posible lograr este objetivo.

A mi director y codirector, Dres. José Espinosa y Aldo Vecchietti, por su dedicación, paciencia, confianza y correcta dirección. De manera muy especial, reitero mi profundo agradecimiento a Pepe por su infaltable y permanente guía incluso durante los momentos más delicados de su salud.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la ayuda económica para poder realizar mi Doctorado.

A Daniela, Rafael y Antonio por su valioso trabajo cooperativo, y a los demás miembros de INGAR, por su compañerismo, y sobre todo por la calidez brindada.

A toda mi familia, en especial a mi esposa Ludmila, mis padres y hermanos por su apoyo incondicional en los buenos y los malos momentos durante todos estos años.

A todos, ¡Muchas Gracias!



## Resumen

La pervaporación es un proceso de separación basado en membranas con importantes aplicaciones en la deshidratación de compuestos orgánicos, en particular los que forman azeótropos con agua (tales como el etanol y el isopropanol). Desafortunadamente, el uso de membranas como una unidad de proceso independiente ha resultado satisfactorio solamente para un número muy reducido de casos de interés industrial. La principal razón que desalienta la adopción esta tecnología a escala industrial se debe al relativamente elevado costo de inversión del módulo de membrana.

Sin embargo, el acople de una unidad de pervaporación con procesos convencionales de separación ha permitido en muchos casos que el proceso híbrido resultante sea económicamente viable. Tal es el caso del proceso híbrido destilación-pervaporación, el cual se beneficia de las ventajas especiales de cada proceso: el bajo costo de la destilación en las regiones donde la diferencia de volatilidades relativas entre los componentes de la mezcla a separar es grande, y la independencia de la pervaporación del equilibrio líquido-vapor. Más aún, la característica más notoria de la pervaporación es su demanda relativamente pequeña de energía comparada con la correspondiente a la de la destilación, haciendo que el proceso híbrido destilación-pervaporación presente ventajas desde el punto de vista energético respecto del proceso convencional de destilación.

En esta tesis se estudia la factibilidad técnica-económica del proceso híbrido destilación-pervaporación aplicado a cuatro diferentes casos de separación de interés industrial:

En primer lugar se estudia la incorporación de membranas de pervaporación en la producción de biocombustibles; específicamente, en las etapas de fermentación y deshidratación de etanol. Mientras que una unidad membrana hidrofóbica permite la remoción continua de alcohol del fermentador, un tren de separación conformado por una unidad de membrana hidrofílica y una columna de destilación es utilizado para llevar a cabo la deshidratación del bioetanol. El segundo caso de aplicación analiza distintas configuraciones del proceso híbrido para la separación de la mezcla azeotrópica metanol-acetato de metilo, de interés en la producción de alcohol

polivinílico. En este estudio se incluyen resultados experimentales de flujo y selectividad para una membrana aún no reportada en la literatura. Los últimos dos casos de estudio consideran la recuperación de los solventes isopropanol y acetona de su mezcla con agua, los cuales provienen de corrientes de desecho de industrias que hacen un uso intensivo de solventes como la industria farmacéutica. En ambos casos se compara la recuperación del solvente mediante un proceso híbrido destilación-pervaporación con una alternativa que considera la preconcentración del solvente y su posterior incineración.

A fin de realizar una adecuada comparación entre las distintas alternativas de proceso consideradas en cada caso de aplicación se propone que el desempeño de cada alternativa sea valorado considerando el costo total correspondiente al diseño óptimo del proceso global de separación. Los diseños óptimos o cuasi-óptimos correspondientes a cada alternativa se obtienen mediante una metodología de optimización basada en el modelado conceptual de las operaciones unitarias involucradas. Para los casos de recuperación de solventes, además de evaluar la economía del proceso, se considera también la repercusión de las alternativas tecnológicas sobre el medio ambiente mediante un análisis del ciclo de vida del proceso global.

Finalmente, se arribó a la conclusión de que tanto la optimización de procesos con la ayuda de modelos conceptuales y el análisis de ciclo de vida son herramientas claves en la selección de las mejores alternativas de proceso en todos los casos de aplicación considerados.

---



# Índice General

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>VII</b>
Índice de figuras .....	XIII
Índice de tablas.....	XIX
<b>Capítulo 1 Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1    Introducción.....	1
1.2    Pervaporación .....	3
1.2.1 Tipos de membranas y aplicaciones de la pervaporación .....	3
1.2.2 Mecanismo de transporte .....	5
1.2.3 Indicadores de desempeño de separación de las membranas de pervaporación .....	8
1.3    Destilación.....	8
1.4    Procesos híbridos destilación-pervaporación .....	10
1.5    Modelado conceptual .....	13
1.6    Objetivos de la tesis .....	14
1.7    Estructura de la tesis.....	15
1.8    Referencias.....	18
<b>Capítulo 2 Selección preliminar de membranas de pervaporación hidrofóbicas utilizando modelos conceptuales: Una aplicación a la producción de Bioetanol</b> .....	<b>23</b>
2.1    Introducción.....	23
2.2    Método de selección .....	26
2.3    Planteamiento el problema.....	30
2.4    Cálculo del índice de desempeño de separación a partir de un sólo dato experimental .....	31
2.5    Modelos conceptuales.....	32
2.5.1 Membranas hidrofóbicas.....	34
2.5.2 Membrana hidrofílica .....	35
2.5.3 Sistema vacío-refrigeración .....	39

2.5.4	Columna de destilación .....	43
2.6	Secuencia de cálculo y comparación del desempeño de separación a partir de cifras económicas.....	45
2.7	Validación y consideraciones de complejidad del modelo en el marco de la de síntesis del proceso .....	50
2.8	Conclusiones .....	57
2.9	Nomenclatura .....	58
2.10	Referencias.....	60
<b>Capítulo 3 Selección preliminar de membranas de pervaporación para la separación de mezclas metanol-acetato de metilo: un enfoque basado en el modelado conceptual de procesos híbridos destilación-pervaporación.....</b>		
3.1	Introducción .....	65
3.2	Caracterización de la membrana Pervap 2256 .....	69
3.2.1	Materiales.....	69
3.2.2	Equipos .....	70
3.2.3	Experimentos .....	70
3.2.4	Técnica analítica .....	72
3.2.5	Modelo de flujo y composición.....	72
3.3	Metodología para selección preliminar de las membranas.....	73
3.3.1	Descripción de las distintas configuraciones factibles del proceso híbrido.....	73
3.3.2	Modelo conceptual para la destilación .....	76
3.3.3	Modelo conceptual para la pervaporación .....	77
3.3.4	Modelo conceptual para el sistema de condensación al vacío.....	78
3.3.5	Procedimiento de cálculo y optimización .....	79
3.3.6	Planteamiento del problema.....	81
3.4	Resultados y Discusión.....	82
3.4.1	Desempeño de separación de la membrana Pervap 2256 .....	82
3.4.2	Comparación del desempeño de separación mediante el índice PSI .....	85
3.4.3	Comparación del desempeño de separación mediante cifras económicas.....	89
3.4.4	Análisis de sensibilidad .....	96
3.4.5	Diseño y optimización considerando un modelo detallado del sistema de condensación al vacío.....	98
3.5	Conclusiones .....	101
3.6	Nomenclatura .....	102
3.7	Referencias.....	103

---

<b>Capítulo 4 Optimización basada en modelos conceptuales y evaluación ambiental de tecnologías de tratamiento de solventes residuales:</b>	
<b>Destilación-incineración versus destilación-pervaporación.....</b>	<b>107</b>
4.1    Introducción.....	107
4.2    Planteamiento del problema y descripción del proceso .....	109
4.3    Modelo conceptual para el rectificador “batch” .....	111
4.4    Modelo conceptual para la pervaporación .....	116
4.5    Optimización de la Alternativa 1: Destilación-incineración .....	117
4.6    Optimización de la Alternativa 2: Destilación-Pervaporación .....	121
4.7    Estimación del impacto ambiental mediante LCA.....	127
4.7.1    Datos de entrada para la Alternativa 1: Destilación/Incineración.....	128
4.7.2    Datos de entrada para la Alternativa 2: Destilación/Pervaporación.....	128
4.7.3    Resultados del LCA.....	129
4.8    Conclusiones.....	132
4.9    Nomenclatura.....	132
4.10    Referencias .....	133
<b>Capítulo 5 Diseño basado en modelos conceptuales y evaluación ambiental de tecnologías de tratamiento de solventes residuales: Aplicación a la separación de la mezcla Acetona-Agua.....</b>	<b>137</b>
5.1    Introducción.....	137
5.2    Planteamiento del problema y descripción del proceso .....	139
5.3    Modelos conceptuales.....	143
5.3.1    Modelo conceptual para la destilación “batch” .....	143
5.3.2    Modelo conceptual para la pervaporación.....	144
5.3.3    Modelo conceptual para la producción de vacío .....	146
5.4    Consideraciones en el análisis económico y ambiental .....	148
5.4.1    Económico.....	148
5.4.2    Ambiental.....	148
5.5    Resultados .....	152
5.5.1    Pervaporación .....	152
5.5.2    Destilación .....	157
5.6    Análisis económico.....	162
5.7    Análisis ambiental mediante LCA.....	164
5.7.1    Datos de entrada para la Alternativa 1: Destilación Incineración.....	164
5.7.2    Datos de entrada para la Alternativa 2: Destilación-Pervaporación.....	165
5.7.3    Resultados del LCA.....	166
5.8    Conclusiones.....	170

---

---

5.9	Nomenclatura .....	172
5.10	Referencias.....	172
<b>Capítulo 6 Conclusiones y recomendaciones sobre trabajos futuros .....</b>		<b>177</b>
6.1	Conclusiones .....	177
6.1.1	Selección preliminar de membranas de pervaporación utilizando modelos conceptuales: Una aplicación a la producción de Bioetanol.....	177
6.1.2	Selección preliminar de membranas de pervaporación para la separación de mezclas metanol-acetato de metilo: un enfoque basado en el modelado conceptual de procesos híbridos destilación-pervaporación .....	178
6.1.3	Optimización basada en modelos conceptuales y evaluación ambiental de tecnologías de tratamiento de solventes residuales: Destilación-incineración versus destilación-pervaporación.....	179
6.1.4	Diseño basado en modelos conceptuales y evaluación ambiental de tecnologías de tratamiento de solventes residuales: Aplicación a la separación de la mezcla Acetona-Agua.....	180
6.1.5	Aportes metodológicos.....	180
6.2	Recomendaciones sobre trabajos futuros .....	181
6.3	Referencias.....	182
<b>Anexo A Estimación de costos .....</b>		<b>183</b>
<b>Anexo B Cálculo rápido de propiedades termodinámicas del refrigerante .....</b>		<b>193</b>
<b>Anexo C Validación de resultados.....</b>		<b>197</b>
<b>Bibliografía .....</b>		<b>199</b>

---

# Índice de figuras

	Pág.
1.1. Representación esquemática del proceso de pervaporación flujo transversal (Chovau, 2013).....	5
1.2. Representación esquemática de una columna de destilación del tipo de platos (Seader y col., 1997).....	10
1.3. Comparación del desempeño de la pervaporación (a 333 K y 20 mbar) con la destilación (a 1 atm). Sistema binario etanol-agua. (Wesslein y col., 1990).....	11
1.4. Configuraciones de procesos híbridos destilación-pervaporación para la deshidratación de compuestos orgánicos (Fahmy, 2002).....	12
2.1. (a) Diagrama de flujo correspondiente al proceso híbrido. La composición del destilado es la variable de optimización. Los números arábigos representan la secuencia de los cálculos de diseño a seguir con el fin de resolver el diagrama de flujo entero sin iteración. (b) Sistema de vacío-refrigeración con integración de calor correspondiente a la unidad hidrofóbica.....	28
2.2. Variación a lo largo de la membrana de (a) temperatura de retenido, (b) flujo de permeado y (c) fracción molar del agua en el lado del retenido. Flujo de alimentación: 3.73 kmol/h, fracción molar de alimentación: 0.86, temperatura máxima de operación: 80°C, presión del permeado: 1.52 kPa. Unidad compuesta de 5 módulos dispuestos en serie de 15 m <sup>2</sup> cada uno. (Sosa y Espinosa, 2011). .....	33
2.3. Mínima área de membrana vs fracción molar de etanol en el destilado para distintos valores de presión de permeado. ( $x_R = 0.986$ , $T = 90^\circ\text{C}$ ). .....	38
2.4. Curvas de potencia de condensación acumulada en el condensador para distintos caudales máxicos de aire infiltrado. Cada curva corresponde al diseño óptimo. Los datos de entrada son tomados de la Tabla 2.4. ....	41
2.5. “Trade-off” entre los costos de vacío y refrigeración. Los datos de entrada corresponden a los presentados en la Tabla 2.4. ....	41

2.6. Recuperación de etanol en el permeado condensado vs temperatura de enfriamiento. Los datos de entrada corresponden a los presentados en la Tabla 2.4.....	42
2.7. Mínimo reflujo para las separaciones correspondientes a las alternativas Pervatech PDMS, Vito PTMSP y Pervap 4060. $x_D = 0.8$ (mol/mol). Se muestran además los puntos "Pinch" que controlan la separación $x_p^1$ , $x_p^2$ y $x_t$ correspondientes a las alternativas Vito PTMSP, Pervatech PDMS y Pervap 4060, respectivamente.....	45
2.8. Costo total (CT) de cada unidad de pervaporación hidrofóbica calculada como el costo de la unidad de membrana (Cum) más el costo del sistema vacío-refrigeración (Cvr). .....	47
2.9. Costo total del tren de separación versus presión de permeado $P_p$ . Todas las optimizaciones fueron realizadas para una composición de destilado $x_D$ de 0.85.....	48
2.10. Costo anual para cada unidad que comprende el tren de separación correspondiente a la alternativa Vito PTMS. ( $x_D = 0.85$ ). .....	49
2.11. Costos del tren de purificación en función de la composición del destilado $x_D$ y a $P_p = 2\text{kPa}$ . .....	49
2.12. Mínima área de membrana ( $\text{m}^2$ ) en función de la relación del caudal de alimentación $L_F/L_F^\infty$ (%) para las alternativas: (a) Vito PTMSP (experimentos a corto plazo), (b) Pervatech PDMS y (c) Pervap 4060. El punto señalado corresponde al valor de mínima área de membrana igual a 1.25 veces el valor asintótico horizontal.....	52
2.13. Requerimiento de mínima área de membrana para las tres membranas consideradas. Los resultados se obtuvieron a partir de los modelos conceptuales considerando ya sea uno o múltiples datos experimentales.....	54
2.14. Potencia de condensación para las membranas bajo análisis. Los resultados se obtuvieron a partir de los modelos conceptuales considerando ya sea uno o múltiples datos experimentales.....	54
3.1. Unidad de laboratorio CELFA P-28.....	70
3.2. Configuraciones de proceso híbrido dependiendo de la ubicación de la corriente de alimentación principal (a) I, (b) I *, (c) II, (d) II *, (e) III y (f) III *.....	75
3.3. Composición de permeado en función de la composición de retenido para la membrana Pervap 2256.....	83

3.4. Efecto sobre el flujo de metanol de (a) la temperatura (318.15, 333.15, y 348.15 K a 5 mbar) y (b) de la presión de permeado (5 y 100 mbar a 333.15K) para la membrana Pervap 2256.....	84
3.5. Factor de separación versus fracción molar de metanol en el retenido .....	86
3.6. Flujo total versus composición del retenido a (a) 318.15 y (b) 348.15 K.....	87
3.7. Índice de separación por pervaporación (PSI) versus composición de retenido a (a) 318.15 y (b) 348.15 K.....	88
3.8. Índice de separación por pervaporación (PSI) versus composición de retenido. La línea vertical punteada resalta los resultados obtenidos correspondientes al valor de la composición azeotrópica.....	89
3.9. Costo total versus composición de alimentación para distintas configuraciones del proceso híbrido correspondientes a las membranas (a) Pervap 2255-30 y (b) Pervap 2256. ( $T_{op} = 348.15$ K). El costo total en cada punto corresponde al diseño óptimo.....	93
3.10. Costo total versus composición de alimentación para temperaturas de operación de la unidad de pervaporación de (a) 318.15 y (b) 348.15 K. El costo total en cada punto corresponde a la configuración óptima del proceso híbrido. ....	95
3.11. Costo total versus composición de alimentación. La temperatura de operación en la unidad de pervaporación es de 348.15 K para las membranas Pervap y de 363.15 K para las membranas PolyAn y PolyAl TypM1. El coste total en cada punto corresponde a la configuración óptima del proceso híbrido.....	96
3.12. Análisis de sensibilidad del costo total de separación variando (a) el costo de inversión de la unidad de pervaporación y (b) el costo de compra del módulo de la membrana. ( $x_0 = 0.4$ mol/mol).....	97
4.1. Secuencia de operación correspondiente a las alternativas de tratamiento consideradas: (a) destilación-incineración y (b) destilación-pervaporación....	109
4.2. Secuenciamiento correspondiente al proceso híbrido. ....	111
4.3. Envoltura para el balance de masa utilizada en el modelo conceptual del rectificador “batch”.....	112
4.4. Desempeño instantáneo de la columna estimado a partir del modelo conceptual. Se incluye, además, el perfil del líquido simulado en Aspen Hysys (2014). Obsérvese como el plano formado por los puntos “Pinch” reproduce apropiadamente el comportamiento del perfil interno en las cercanías a la composición en el rehervidor.....	113

---

4.5. Resultados de (a) la recuperación fraccional en el destilado, (b) la composición instantánea en el destilado, (c) la composición instantánea en el rehervidor, (d) la temperatura y (e) la relación de reflujo instantáneo en función del avance de rectificación. ....	115
4.6. Caudal de vapor para diferentes recuperaciones por paso de alcohol en el primer corte. En todos los casos $t_D = 20$ h. ....	118
4.7. Diagrama y vs. x para la mezcla IPA-agua a 101.3 kPa. PI representa el punto de inflexión de la curva de equilibrio. ....	121
4.8. Resultados de (a) la recuperación fraccional en el destilado, (b) la composición instantánea en el destilado, (c) la composición instantánea en el rehervidor, (d) la temperatura y (e) la relación de reflujo instantáneo en función del tiempo de operación en el rectificador. $V = 5.359$ kmol/h, $x_D = 0.65$ y $\sigma_{IPA}^{Corte 1} = 0.92$ . ....	123
4.9. Evolución de (a) la fracción molar de IPA en el tanque de producto y de (b) la temperatura a lo largo del lado del retenido en el módulo de membrana correspondientes al diseño óptimo. Alternativa destilación-pervaporación. La máxima temperatura de operación se estableció en 90°C. ....	125
4.10. Impacto ambiental (ReCiPe 2008) generado en diferentes categorías a nivel intermedio ("midpoint") para cada una de las alternativas consideradas y sus respectivas variantes. ....	130
4.11. Impacto ambiental (ReCiPe 2008) generado en diferentes categorías a nivel final ("endpoint") para cada una de las alternativas consideradas y sus respectivas variantes. ....	130
5.1. Secuencia de operación correspondiente a las alternativas de tratamiento consideradas: (a) destilación-incineración y (b) destilación-pervaporación. ...	140
5.2. Secuenciamiento correspondiente a la alternativa destilación-pervaporación. ....	141
5.3. $t - t_M$ (h) versus $a_{min}^*$ ( $m^2$ ) para el caso base. El tiempo establecido de $t_M$ es de 6 h. Membrana cerámica HybSi. En $t = t_M$ , $a_{min}^*$ es igual 29.7 $m^2$ . ....	145
5.4. Diagrama de flujo de la Alternativa 1 considerando dos escenarios de incineración: (a) en un WSI y (b) en un horno de una planta de cemento. ....	149
5.5. Diagrama de flujo de la Alternativa 2 considerando dos sistemas de generación de vacío: (a) un sistema de vacío-refrigeración y (b) un sistema de eyectores. ....	151
5.6. Evolución en el tiempo de (a) la fracción molar de acetona en el tanque de producto, (b) el contenido del tanque de producto y (c) la temperatura	



estimada del retenido al final del módulo. Membrana cerámica HybSi (Pervatech). La máxima temperatura de operación es 393.15 K. ....	154
5.7. Temperatura en función de la fracción instantánea de permeado condensado al inicio (0 h), intermedio (3 h) y final (6 h) de la operación con sus respectivos puntos de congelamiento. Membrana cerámica HybSi (Pervatech). En aras de una mejor apreciación se muestran los resultados en el intervalo [70 100%]. ....	155
5.8. Consumo instantáneo de servicios generales en función del tiempo de operación correspondiente a (a) el sistema vacío-refrigeración y (b) el sistema de eyectores. Membrana HybSi (Pervatech). ....	156
5.9. Resultados de (a) la recuperación fraccional en el destilado, (b) la composición instantánea en el destilado, (c) la composición instantánea en el rehervidor, (d) la temperatura y (e) la relación de reflujo instantáneo en función del avance de rectificación. Alternativa 2-C-VR. ....	158
5.10. Diagrama $y$ vs. $x$ correspondiente a la mezcla acetona-agua a 101.3 kPa. $x_{PI}$ representa la composición de la mezcla en el punto de inflexión de la curva de equilibrio. ....	160
5.11. Evolución en el tiempo de la relación de reflujo obtenida a partir de simulación en Aspen Batch Distillation (2014). ....	161
5.12. Impacto ambiental de las alternativas consideradas representado por el respectivo factor de caracterización de las categorías a nivel intermedio ("midpoint"): (a) cambio climático (kt CO <sub>2</sub> eq.), (b) acidificación terrestre (t SO <sub>2</sub> eq.), (c) agotamiento de combustibles fósiles (t petróleo eq.) y (d) ecotoxicidad del agua dulce (t 1,4-DB eq.). ....	167
5.13. Impacto ambiental (ReCiPe 2008) generado en diferentes categorías a nivel intermedio ("midpoint") para cada una de las alternativas consideradas y sus respectivas variantes. Se muestran solamente las leyendas correspondientes a las categorías de impacto cuyos valores son los más elevados. ....	168
5.14. Impacto ambiental (ReCiPe 2008) generado en diferentes categorías a nivel final ("endpoint") para cada una de las alternativas consideradas y sus respectivas variantes. ....	168

---



# Índice de tablas

	Pág.
1.1. Índice de separación por pervaporación (PSI). Los subíndices $p$ y $f$ se emplean para diferenciar el lado del permeado y la alimentación, respectivamente.....	8
2.1. Índice de separación por pervaporación (PSI) para las tres membranas. Concentración de etanol en la alimentación 6% p/p. Temperatura de operación 30°C.....	32
2.2. Mínima área de membrana y potencia de condensación para cada una de las tres membranas estudiadas. Concentración de etanol en la alimentación: 6% p/p, temperatura de operación 30°C. $P^-$ representa la corriente de permeado proveniente de la unidad de membrana hidrofóbica....	35
2.3. Parámetros correspondientes al modelo de transferencia de masa de la membrana MOL 1140, una membrana PVA/PAN desarrollada por GFT, Alemania, en 1995 (Vier, 1995).....	36
2.4. Mínima área de membrana y potencia de condensación requeridos por la membrana MOL 1140 (GTF, Alemania). También se muestran los resultados del balance de masa global. ( $T = 90^\circ\text{C}$ , $P_p = 2.026 \text{ kPa}$ ). Los valores de variables de diseño y optimización se muestran en <b>negrita</b> .....	38
2.5. Diseño óptimo del sistema vacío-refrigeración tomando como datos de entrada los presentados en la Tabla 2.4. Los valores correspondientes a las variables de optimización se muestran en <b>negrillas</b> . ....	42
2.6. Diseños de la columna de destilación correspondientes a cada alternativa. $x_D = 0.8$ . Los datos correspondientes al permeado recirculado desde la membrana MOL1140 se presentan en la Tabla 2.4.....	44
2.7. Resultados globales del diagrama de flujo óptimo para cada alternativa.....	50
2.8. Mínima área de membrana, potencia de condensación y composición y caudal de permeado para las tres membranas estudiadas a una relación de caudal de alimentación $L_F / L_F^\infty$ de 0.05. Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de desviación relativa respecto de los valores	

obtenidos a partir de un solo punto experimental. En todos los casos la composición del retenido $x_R^-$ desciende desde un 6% (caudal infinito) a aproximadamente un 4.4%(-27.7%).....	54
2.9. Resultados globales para el diagrama de flujo óptimo obtenido del modelo unidimensional de la unidad de membrana hidrofóbica. Los valores comprendidos entre paréntesis indican el porcentaje de desviación relativa con respecto a los valores obtenidos a partir de un solo punto experimental. ....	55
2.10. Resultados globales para el diagrama de flujo óptimo obtenido del refinamiento del modelo de la unidad de membrana hidrofílica. Proceso con integración energética. ....	56
3.1. Condiciones de los ensayos de pervaporación .....	71
3.2. Parámetros ajustados del modelo de composición del permeado en función de la composición del retenido (ecuación (3.2)) con sus respectivos intervalos de confianza del 95%.....	82
3.3. Parámetros ajustados del modelo de flujo de permeado de metanol (ecuación (3.3)) con sus respectivos intervalos de confianza del 95%. ....	84
3.4. Balance de masa correspondiente la configuración III para cada una de las membranas consideradas. ( $F_0 = 500$ kmol/h, $x_0 = 0.5$ mol/mol, $T_{op} = 348.15$ K). ....	90
3.5. Tamaño de equipos y sus requerimientos energéticos correspondientes a la configuración III para todas las membranas estudiadas. Los valores corresponden a los balances de masa óptimos presentados en la Tabla 3.4...	91
3.6. Costo de inversión, operativo y total ( $10^6$ U\$/año) correspondientes a los diseños óptimos presentados en la Tabla 3.4 y Tabla 3.5.....	92
3.7. Tamaño de los equipos y sus requerimientos energéticos correspondientes a la configuración III utilizando la membrana Pervap 2256. Se incluyen los resultados obtenidos de un modelado más detallado del sistema de condensación al vacío. ( $x_0 = 0.85$ mol/mol en metanol, $T_{op} = 348.15$ K). ....	99
3.8. Costo de inversión, operativo y total ( $10^6$ U\$/año) correspondientes a los diseños óptimos presentados en la Tabla 3.7. ....	100
4.1. Valor calorífico inferior (kcal/kg) de la mezcla concentrada (83% p/p en IPA).....	110
4.2. Balance de masa global en estado pseudo-estacionario correspondiente a una recuperación por paso de alcohol del 84% al final del primer corte. ....	116

---

4.3. Variables de diseño y operación del rectificador “batch” para diferentes recuperaciones por paso de alcohol. Alternativa destilación-incineración.....	119
4.4. Costos de inversión y operación anualizados ( $10^3$ U\$\$/año) para diferentes recuperaciones por paso de alcohol en el primer corte. Alternativa destilación-incineración. ....	119
4.5. Parámetros usados en el cálculo del costo de transporte (Mele y col., 2011).....	120
4.6. Balance de masa en estado pseudo-estacionario correspondiente al diseño óptimo. Alternativa destilación-incineración. ....	120
4.7. Balance de masa en estado pseudo-estacionario para el diseño óptimo correspondiente a la tarea de destilación. Alternativa destilación-pervaporación. ....	124
4.8. Balance de masa en estado pseudo-estacionario para el diseño óptimo correspondiente a la tarea de purificación en la unidad de membrana. Alternativa destilación-pervaporación. ....	124
4.9. Variables de diseño y operación para los diseños correspondientes a diferentes valores de la composición de destilado en el primer corte. Alternativa destilación-pervaporación. ....	126
4.10. Costos operativos y de inversión anualizados ( $10^3$ U\$\$/año) para diferentes valores de la composición de destilado en el primer corte. Alternativa destilación-pervaporación. ....	126
4.11. Datos de entrada para el LCA. Alternativa destilación-incineración. ....	128
4.12. Datos de entrada para el LCA. Alternativa destilación-pervaporación. ....	129
5.1. Valor calorífico inferior (kcal/kg) de la mezcla concentrada (~95% p/p en acetona). ....	141
5.2. Comparación del desempeño de separación de las membranas consideradas para una alimentación de 10% p/p en agua.....	142
5.3. Escenarios considerados para cada alternativa. ....	142
5.4. Balance de masa y energía correspondientes a la tarea de membrana (Membrana cerámica HybSi). El área y las cantidades molares de la alimentación y del permeado son calculadas a partir de la relación 22.3/87.3. ....	152
5.5. Balance de masa y energía correspondientes a la tarea de membrana (Membrana polimérica). El área y las cantidades molares de la alimentación y del permeado son calculadas a partir de la relación 22.4/10.3. ....	153

---

5.6. Balance de masa global para la tarea de destilación en estado pseudo-estacionario correspondiente a una recuperación por paso de acetona del 95% en el primer corte.....	161
5.7. Variables de diseño y operación del rectificador “batch” para las diferentes alternativas estudiadas. Los resultados presentados se obtuvieron tanto a partir del modelo conceptual (MC) como por simulación rigurosa en Aspen Batch Distillation. ....	162
5.8. Costo anual de inversión y operación ( $10^3$ U\$/año) correspondientes a la alternativa destilación-incineración y sus respectivos escenarios. ....	163
5.9. Costo anual de inversión y operación ( $10^3$ U\$/año) correspondientes a la alternativa destilación-pervaporación con la membrana cerámica HybSi y sus respectivos escenarios. ....	164
5.10. Datos de entrada para el LCA de las alternativas destilación-incineración.....	165
5.11. Datos de entrada para el LCA de la alternativa destilación-pervaporación con el sistema vacío-refrigeración. Membrana cerámica.....	165
5.12. Datos de entrada para el LCA de la alternativa destilación-pervaporación con el sistema de eyectores. Membrana cerámica.....	166

---

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Introducción

La destilación es una de las operaciones unitarias de mayor relevancia en las industrias química y farmacéutica. La destilación continua es utilizada, por ejemplo, para la purificación de etanol en la producción de biocombustibles. La destilación discontinua o “batch”, por otro lado, se utiliza frecuentemente en la purificación de productos o en la recuperación de solventes o reactantes valiosos de corrientes de desecho.

Si se compara la operación discontinua con la continua, la operación “batch” se destaca tanto por una mayor flexibilidad como por un mayor número de grados de libertad. Gracias a su flexibilidad se hace posible el procesamiento de alimentaciones con composición variable y la obtención de productos de variadas composiciones. Más aún, torna viable la separación de diferentes “mezclas” utilizando la misma columna. La operación “batch” también compite con ventajas en lo que se refiere a simpleza de operación y bajos costos de inversión.

Sin embargo, la principal desventaja de la destilación es la gran cantidad de energía que se requiere para efectuar una separación establecida, siendo esta desventaja mucho más marcada para la destilación “batch” respecto de la destilación continua debido al mayor consumo energético requerido para una lograr la separación (Skogestad y col., 1997; Doherty y Malone, 2001; Mujtaba, 2004).

Por otro lado, recientes tecnologías basadas en membranas tales como la pervaporación y la permeación de vapor ofrecen potenciales soluciones para diversas separaciones de interés en la industria química: la deshidratación de solventes orgánicos y la separación de mezclas orgánicas constituyen aplicaciones típicas. El principal atractivo de la pervaporación y la permeación de vapor se atribuye a una demanda relativamente pequeña de energía en comparación con la involucrada en los procesos convencionales de separación (Jonquière y col., 2002). Más aún, el

consumo energético de la separación por permeación de vapor es menor al de la pervaporación cuando se dispone corrientes de alimentación que se encuentren en fase vapor (Fahmy y col., 2001).

Desafortunadamente, la adopción a escala industrial de las mencionadas tecnologías de membranas como unidades de proceso independientes ha resultado poco satisfactoria desde el punto de vista económico. La principal razón por la cual estas tecnologías son económicamente inviables se debe a los relativamente altos costos de inversión de las unidades de membrana. Esta desventaja se ve acentuada de mayor manera para la permeación de vapor dado que su flujo de permeado por unidad de área de membrana es mucho más bajo que el correspondiente a la pervaporación dando lugar a diseños con elevados requerimientos de área de membrana y altos costos de inversión (Will y Lichtenthaler, 1992a; 1992b; Gorri y col., 2006).

No obstante, la adopción de las mencionadas tecnologías de membranas ha mostrado una mejor viabilidad económica cuando se integran con procesos convencionales de separación en los denominados “procesos híbridos de separación” (Lipnizki y col., 1999). Los procesos híbridos, además de resultar viables desde de punto de vista de la productividad y economicidad, mejoran la sustentabilidad ambiental de los procesos considerando su alta eficiencia energética.

En particular, el proceso híbrido destilación-pervaporación ha resultado ser una alternativa muy promisoría en la separación de mezclas azeotrópicas (Pressly y Ng, 1998; Fahmy y col., 2001; Smitha y col., 2004). El proceso híbrido se beneficia de las ventajas especiales de cada proceso de separación: el bajo costo de la destilación en las regiones donde la diferencia de volatilidades relativas es grande, y la independencia de la pervaporación con el equilibrio líquido-vapor de la mezcla a separar.

La adopción cada vez más frecuente de estas tecnologías híbridas en procesos productivos en los cuales su implementación permite prever mejoras en el desempeño de las plantas torna interesante el modelado y optimización de este tipo de procesos a fin de minimizar tanto los costos operativos como los de inversión. Resulta entonces de interés la integración óptima de estas dos operaciones unitarias. A modo de introducción se revisan a continuación las características fundamentales de las operaciones unitarias anteriormente mencionadas.

---



---

## 1.2 Pervaporación

La pervaporación es un proceso de membranas utilizado para la separación de mezclas líquidas. La mezcla de alimentación entra en contacto con un lado de la membrana (el lado de retenido) mientras que el permeado se elimina como vapor desde el otro lado (el lado del permeado). De hecho, su nombre deriva de la contracción de los términos permeación y evaporación (Mulder, 1996; Baker, 2004). El cambio de fase es una característica que diferencia a la pervaporación de los demás procesos de separación que utilizan membranas, entre los cuales se destacan la permeación de vapor, la nanofiltración, la ósmosis inversa y la electrodiálisis (Melin y Rautenbach, 2007). De esta manera, la pervaporación representa una operación compleja en la que se presentan transferencias tanto de masa como de energía.

El primer estudio sistemático sobre pervaporación fue realizado por Binning y col. (1961) en American Oil en la década de 1950. Los autores mencionados explicaron el proceso de transferencia de masa a través de películas delgadas de plástico a partir del mecanismo de solución/difusión e hicieron hincapié en el potencial comercial de esta tecnología para la separación de azeótropos y diversas mezclas orgánicas. El proceso no se comercializó sino hasta 1982 cuando GFT (Gesellschaft für TrennTechnik GmbH, Alemania) instaló la primera planta comercial de pervaporación para la deshidratación de alcohol (Tusel y Brüscke, 1985). Actualmente, GFT ha instalado más de 100 plantas.

Dado que la separación por pervaporación es independiente del equilibrio líquido-vapor, esta tecnología ha sido ampliamente utilizada en la deshidratación de solventes, bioetanol, alcoholes orgánicos, cetonas y ésteres; y en la separación de mezclas orgánicas. En la siguiente sección se sintetizan algunos de los materiales de membrana más utilizados y sus respectivas aplicaciones.

### 1.2.1 Tipos de membranas y aplicaciones de la pervaporación

Industrialmente, las membranas más utilizadas en los procesos de pervaporación son generalmente de tipo compuesto. Estas membranas se caracterizan por poseer una capa densa no porosa, llamada comúnmente “capa activa”, que es la que está en contacto con la alimentación o retenido. Por otro lado, las membranas presentan también una capa porosa que le sirve de soporte y proporciona la resistencia mecánica necesaria, llamada “capa soporte” (Baker, 2004).

A su vez, las membranas generalmente se clasifican en poliméricas (orgánicas) o cerámicas (inorgánicas). Las membranas poliméricas ocupan actualmente el 90-95% del mercado debido principalmente a que se pueden fabricar de una gran variedad de

---

materiales a bajo costo. La principal diferencia entre las membranas cerámicas y poliméricas, además del material por el cual están compuestas, radica en la forma que se presentan en los módulos de pervaporación. Generalmente, las membranas cerámicas tienen geometría cilíndrica y se caracterizan por ser mucho más costosas que las membranas poliméricas de geometría plana. Para compensar esta última desventaja, las membranas cerámicas presentan generalmente mayores flujos de permeado (Sommer y Melin, 2004). Por otra parte, las principales desventajas de las membranas poliméricas radican en su menor tiempo de vida útil y en su tendencia a hincharse en contacto con el líquido, fenómeno conocido como “swelling” (Daviou, 2005; Jonquières y col., 2002). Estos inconvenientes se pueden superar mediante el injerto, la mezcla, la reticulación o la adición de componentes inorgánicos (zeolitas, óxidos metálicos, sílice) en la solución polimérica.

La pervaporación se clasifica comúnmente en tres categorías dependiendo de la naturaleza del/los componente/s que se quieren remover de la mezcla: hidrofílica, hidrofóbica y organofílica (Polyakov y col., 2004; Shao y Huang, 2007).

La aplicación más estudiada hasta la actualidad ha sido la pervaporación hidrofílica para la deshidratación de solventes orgánicos y para la extracción de agua de diferentes mezclas (Feng y Huang, 1996; Semenova y col., 1996). Actualmente, las membranas más utilizadas industrialmente son las basadas en alcohol polivinílico (PVA) (Rautenbach y Hömerich, 1998; Van Baelen y col., 2005). Adicionalmente, se ha reportado el desempeño de membranas poliméricas basadas en polielectrolitos (Scharnagl y col., 1996; Ghazali y col., 1997), y la caracterización de membranas relativamente nuevas, como las membranas cerámicas de sílice amorfa (Verkerk y col., 2001; Casado y col., 2005), de óxidos mixtos (Asaeda y col., 2002; Yang y Asaeda, 2003) y de membranas zeolíticas del tipo NaA (Morigami y col., 2001; Okamoto y col., 2001), las cuales presentan altos valores de selectividad y flujo de permeado.

Por otra parte, la pervaporación hidrofóbica es considerada una técnica fácil y económica para la recuperación de solventes de soluciones acuosas, la remoción de alcoholes de bebidas alcohólicas y la recuperación de componentes aromáticos en la industria alimenticia (Vane, 2005; Chovau y col., 2010; Figoli y col., 2006; Srinivasan y col., 2007; Takács y col., 2007). El material más utilizado actualmente es el polydimetilsiloxano (PDMS), que ha sido estudiado extensamente para el caso de la recuperación de alcoholes (Vane, 2005). El PDMS es un polímero elastómero compuesto por un esqueleto de óxido de silicio y grupos metilo agregados por sustitución. Presenta un alto grado de hidrofobicidad y una gran resistencia química ante un amplio grupo de solventes (Vandezande y col., 2008). Otros materiales

aplicados en la fabricación de membranas hidrofóbicas incluyen el poly-1-trimetilsilil-1-propileno (PTMSP), polyoctilmetilsiloxano (POMS) y el copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS), junto con componentes inorgánicos como el silicato-1 y las zeolitas ZSM-5, y combinaciones de los dos (Vane, 2005; García y col., 2009; Claes y col., 2010; Dobrak y col., 2010; Chovau y col., 2011).

Finalmente, la aplicación menos desarrollada es la separación de mezclas de componentes orgánicos. Entre las aplicaciones más populares del proceso de pervaporación organofílica se encuentran la separación de compuestos orgánicos presentes en solución, mezclas de isómeros o compuestos con puntos de ebullición similares y mezclas azeotrópicas (Huang, 1991; Fleming y Slater, 1992; Yoshikawa y col., 2000; Smitha y col., 2004). Generalmente, cuando la alimentación a tratar es una mezcla polar/no-polar (como las mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos) también se pueden utilizar las membranas del tipo hidrofílico (Daviou, 2005). Las membranas de poliuretano (PU) presentan buenos resultados en este último campo de aplicación tanto para mezclas binarias como multicomponentes (Cunha y col., 1999).

### 1.2.2 Mecanismo de transporte

En la pervaporación, el mecanismo de transporte se basa en las diferencias de solubilidades y velocidades de difusión de los componentes de la mezcla líquida en el material que compone la membrana (Baker, 2004). En la Figura 1.1 se muestra una representación esquemática del proceso de pervaporación con flujo transversal.

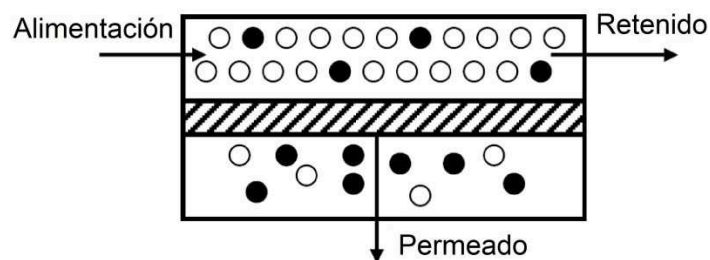


Figura 1.1 Representación esquemática del proceso de pervaporación flujo transversal (Chovau, 2013).

La diferencia en el potencial químico de los componentes en ambos lados de la membrana constituye la fuerza impulsora de la separación (Melin y Rautenbach, 2007). Los mecanismos más comunes para la generación de dicha fuerza impulsora consisten en mantener una diferencia de presiones entre ambos lados de la membrana o mediante la purga con un gas de arrastre del lado del permeado (Mulder, 1996). La manera más habitual y efectiva para generar la fuerza impulsora se

consigue aplicando bajas presiones en el lado del permeado, mientras que un aumento de presión en el lado del retenido se establece principalmente con el objeto de evitar vaporizaciones parciales del retenido.

El modelo más aceptado para el mecanismo de transferencia de materia en la pervaporación es el modelo de solución/difusión, el cual se caracteriza por las siguientes tres etapas fundamentales: (i) la adsorción de los componentes de la alimentación en la membrana, (ii) la difusión de los compuestos adsorbidos a través de la membrana, y (iii) la desorción de los mismos en el lado del permeado.

Un estudio detallado de este modelo fue realizado por Wijmans y Baker (1995), en el cual se demuestra que, cuando los efectos de acoplamiento y el hinchamiento o “swelling” de la membrana son despreciables, este modelo representa una muy buena descripción del transporte de masa por pervaporación. A continuación, se desarrollan las principales características del modelo de solución/difusión.

#### *Modelo de Solución/Difusión*

Las hipótesis presentadas por el modelo de solución/difusión son:

- Difusión unidimensional de las especies a través de la capa densa de la membrana.
- Velocidad de permeación independiente del tiempo, sin acumulación de materia en el interior de la membrana, y sin variaciones en la estructura de la misma.
- Igualdad de potencial químico en las interfaces de la membrana.
- Aplicación restringida del modelo a membranas homogéneas o a la capa densa de membranas compuestas o asimétricas, donde el transporte es de carácter difusivo y no convectivo.
- El transporte en la membrana es la etapa determinante del transporte de materia.

El transporte de masa durante la pervaporación se debe a un gradiente de potencial químico que se traduce en una fuerza impulsora. Así, el modelo de Solución-Difusión afirma que flujo del componente a través de una membrana es proporcional a la fuerza impulsora, tal como lo describe la ecuación (1.1) (Baker, 2004).

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1.1)$$

Aquí  $L_i$  es un coeficiente de proporcionalidad, no necesariamente constante, que relaciona el gradiente del potencial químico  $d\mu_i/dx$  con el flujo. Suponiendo que a

ambos lados de la membrana se establece un equilibrio de fases, e introduciendo el coeficiente de difusión  $Dif_i$ , se obtiene la ley de Fick (1855):

$$J_i = Dif_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1.2)$$

donde  $dc_i/dx$  es el gradiente de concentración a través de la membrana. Integrando esta última ecuación para el espesor de membrana  $l$ , la ecuación (1.2) se convierte en:

$$J_i = Dif_i \frac{(c_{i,f}^M - c_{i,p}^M)}{l} \quad (1.3)$$

donde el superíndice  $M$  se refiere a la concentración en el interior de la membrana y  $f$  y  $p$  denotan el lado del retenido y del permeado, respectivamente. La concentración en el interior de la membrana se puede relacionar con la concentración fuera de la membrana por medio del coeficiente de adsorción  $K_i$  del líquido (superíndice  $L$ ) y el vapor (superíndice  $V$ ), para el lado del retenido y permeado, respectivamente. La ecuación (1.3) se convierte entonces en:

$$J_i = Dif_i \frac{(K_i^L c_{i,f}^L - K_i^V p_{i,p}^V)}{l} \quad (1.4)$$

donde  $p_{i,p}$  representa la presión de vapor del componente  $i$ . Considerando que un vapor hipotético está en equilibrio con el retenido líquido, la ecuación (1.4) se reordena dando lugar a la expresión (1.5):

$$J_i = Dif_i K_i^V \frac{(p_{i,f}^L - p_{i,p}^V)}{l} = \frac{Pm_i}{l} (p_{i,f} - p_{i,p}) \quad (1.5)$$

donde  $Pm_i$  se conoce como la permeabilidad intrínseca de la membrana, que relaciona el flujo con la fuerza impulsora real, es decir, la diferencia de presión de vapor del componente  $i$  a ambos lados de la membrana. El término  $Pm_i/l$  también es llamado permeabilidad. Por último, las presiones parciales de la alimentación y el permeado pueden ser expresados por las ecuaciones (1.6) y (1.7):

$$p_{i,f} = p_{sat,i} \gamma_i x_{i,f} \quad (1.6)$$

$$p_{i,p} = x_{i,p} p_{tot,p} \quad (1.7)$$

Donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ ,  $p_{sat,i}$  la presión de saturación a la temperatura de interés,  $\gamma_i$  el coeficiente de actividad para la composición y temperatura dadas y  $p_{tot,p}$  la presión total del permeado. Cuando  $p_{tot,p}$  es lo suficientemente baja, los términos relativos al permeado presentes en el segundo

miembro de las ecuaciones (1.3) a (1.5) se pueden despreciar respecto a los términos relativos al retenido.

Más allá del modelo utilizado para la descripción del proceso de pervaporación, el uso de indicadores de desempeño de la operación es crucial en la etapa de diseño del proceso. A continuación, se presentan indicadores típicos de desempeño que frecuentemente son utilizados en la selección preliminar de membranas.

### 1.2.3 Indicadores de desempeño de separación de las membranas de pervaporación

La primera indicación sobre el desempeño de una membrana en la separación de una mezcla líquida se obtiene de la caracterización del flujo de permeado, el cual se obtiene de forma experimental. Debido a la forma en que se obtienen los resultados experimentales es usual que tanto el flujo total de permeado  $J$  como el de cada componente  $i$  de la mezcla  $J_i$  se expresen en las unidades  $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ . Por otro lado, la composición a ambos lados de la membrana se relaciona habitualmente mediante el factor de separación o enriquecimiento (Baker y col., 2010). La Tabla 1.1 presenta la forma más conveniente de representar el factor de separación para mezclas binarias  $\alpha_{i,j}$  (Kujawski y col., 1996; Chovau y col., 2011), y la forma recomendada del factor de enriquecimiento  $\beta_i$  (Chovau y col., 2011) para mezclas multicomponentes. Con el fin de reflejar el compromiso entre estas dos variables, Huang y Yeom (1990) definieron el índice de separación por pervaporación (PSI por sus siglas en inglés) en términos del flujo total y del factor de separación. En la Tabla 1.1 se muestran además las diferentes definiciones de PSI válidos ya sea para una mezcla binaria o multicomponente.

Tabla 1.1. Índice de separación por pervaporación (PSI). Los subíndices  $p$  y  $f$  se emplean para diferenciar el lado del permeado y la alimentación, respectivamente.

Tipo de Mezcla	PSI ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ )	Factor de separación o enriquecimiento
Binaria	$PSI_{i,j} = J * (\alpha_{i,j} - 1)$	$\alpha_{i,j} = \frac{\left(\frac{y_i}{y_j}\right)_p}{\left(\frac{x_i}{x_j}\right)_f}$
Multicomponente	$PSI_i = J * \beta_i$	$\beta_i = y_{i,p}/x_{i,f}$

## 1.3 Destilación

La destilación es una de las técnicas de separación más populares y se caracteriza por su elevado requerimiento energético. La importancia de la destilación se documenta, por ejemplo, en el hecho que alrededor de 40000 columnas de

destilación están en funcionamiento sólo en los E.E.U.U, y la operación de estas columnas consume el 7% de la demanda total de energía de dicho país (Stichlmair y Fair, 1998).

La destilación es ampliamente conocida y estudiada en la Ingeniería de Procesos, encontrándose los fundamentos teóricos de esta operación muy bien documentados. A continuación, se resumen los conceptos básicos más relevantes de la destilación, los cuales pueden consultarse en diversas fuentes, por ejemplo en el Manual del Ingeniero Químico (Seader y col., 1997).

En la destilación, una mezcla de alimentación de dos o más componentes  $F$  se separa en dos o más productos, incluyendo, y comúnmente limitado a un destilado  $D$  y un fondo  $B$  cuyas composiciones difieren de la de la alimentación. Generalmente, la alimentación es una mezcla líquido-vapor, el producto de fondo es un líquido, y el destilado puede ser un líquido, un vapor o una mezcla de ambos.

El principio de separación en la destilación consta básicamente de tres consideraciones: (i) la formación de una segunda fase de manera que estén presentes tanto una fase líquida como una fase vapor y puedan entrar en contacto entre sí en cada etapa interna de la columna, (ii) que los componentes de la mezcla tengan volatilidades diferentes de modo que se fraccionen en diferentes proporciones entre las dos fases, y (iii) las dos fases puedan ser separadas por gravedad u otros medios mecánicos.

Entre los equipos más utilizados se encuentran las columnas de platos y las de relleno, los cuales sirven para aumentar el área de superficie de contacto entre las dos fases. En la Figura 1.2 se muestra una representación esquemática de una columna de destilación de platos con sus principales accesorios externos. El material de alimentación se introduce en una o más etapas de la columna y, debido a la diferencia de densidad entre las dos fases, el líquido corre hacia abajo mientras que el vapor asciende por la columna. Si la alimentación se introduce en un punto situado a lo largo de la carcasa de la columna, ésta última se divide en una sección superior denominada sección de rectificación y otra inferior, que se conoce como sección de agotamiento. El líquido que llega al fondo de la columna se vaporiza parcialmente en un rehervidor o "reboiler" y el resto se retira como producto de fondo. El vapor que llega a la parte superior de la columna se condensa en el condensador superior, y parte de ese líquido es retornado a la columna como reflujo, para proporcionar el derrame de líquido.

---

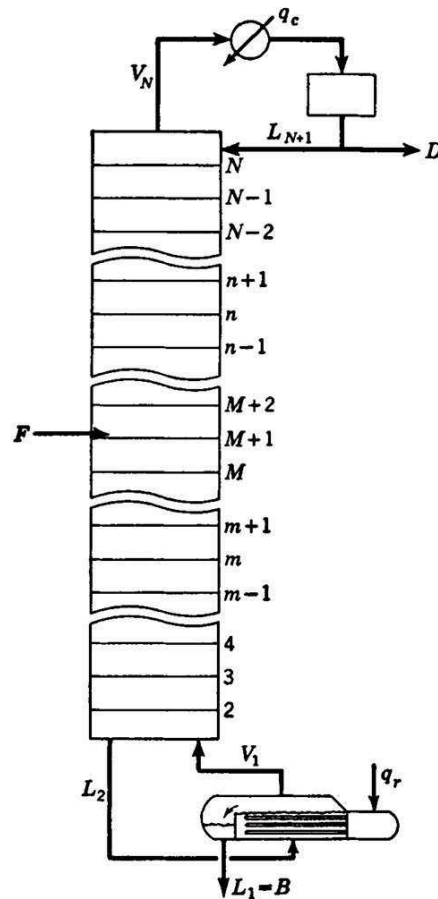


Figura 1.2 Representación esquemática de una columna de destilación del tipo de platos (Seader y col., 1997).

La energía requerida para la generación de una corriente en fase vapor se suministra en forma de calor en el rehervidor, el cual está ubicado en el fondo de la columna (donde la temperatura es máxima), mientras que en el condensador ubicado en la parte superior de la columna, el calor es retirado para la formación de una fase líquida (donde la temperatura es mínima). De esta manera, generalmente la destilación se caracteriza por una gran demanda de energía y una baja eficiencia termodinámica en general. El desempeño global de la separación depende principalmente de las volatilidades relativas de los componentes, del número de etapas de equilibrio y de la relación de reflujo definida como el cociente entre el caudal molar de líquido que se retorna a la columna y el caudal molar del destilado que se retira como producto.

## 1.4 Procesos híbridos destilación-pervaporación

El acople de una unidad de membrana a una columna de destilación en el llamado "proceso híbrido de separación" ha ganado mucha atención en los últimos años. Este acople se beneficia de las ventajas especiales de cada proceso: el bajo costo de la destilación en las regiones donde la diferencia de volatilidades relativas es grande, y



la independencia de la pervaporación con el equilibrio líquido-vapor de la mezcla a separar.

Para comparar gráficamente el desempeño de la pervaporación y la destilación, en la Figura 1.3 se muestra, en un típico diagrama  $y$  versus  $x$ , la separación por pervaporación de una mezcla binaria etanol-agua y la curva equilibrio líquido-vapor a 1 atm. La separación por pervaporación se lleva a cabo en una membrana de alcohol polivinílico (PVA) a una temperatura de 333 K y un vacío de 20 mbar (Wesslein y col., 1990). Como se puede observar, el proceso de pervaporación es más eficiente que el proceso de destilación para altos valores de composición de etanol incluyendo el azeótropo mientras que para valores de composición medio-bajos de etanol la destilación es el proceso con mejor desempeño.

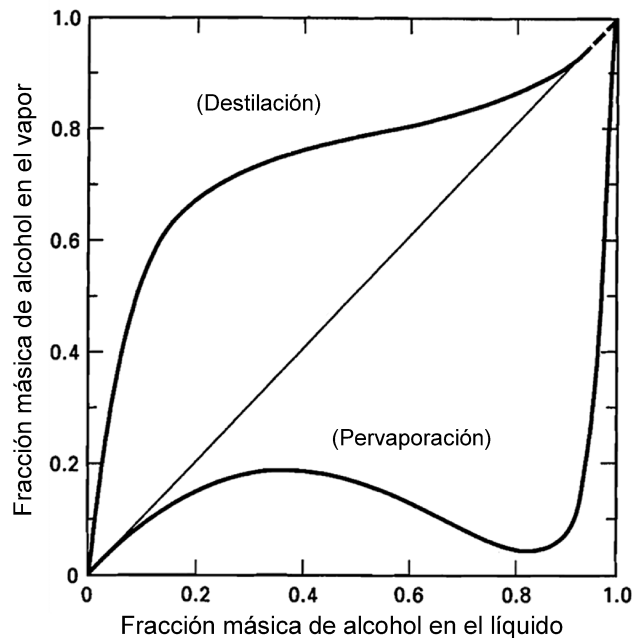


Figura 1.3 Comparación del desempeño de la pervaporación (a 333 K y 20 mbar) con la destilación (a 1 atm). Sistema binario etanol-agua. (Wesslein y col., 1990).

Así, es conveniente que el proceso de membrana se utilice en las regiones donde las volatilidades relativas son similares y para el rompimiento de azeótropos. En muchos de estos casos se ha comprobado que la pervaporación es un proceso de separación más económico que la destilación azeotrópica heterogénea y la destilación extractiva (Sommer y Melin, 2004).

En general, la destilación y la pervaporación son operadas de manera tal que el producto de una de ellas sea la alimentación de la otra. Las primeras aplicaciones de un proceso híbrido basado en esta tecnología de membranas fueron las deshidrataciones de isopropanol y etanol (Binning y James, 1958). Sin embargo, esta configuración comenzó a ser estudiada en profundidad recién en la década de 1980,

especialmente con la destilación como el primer paso de separación. Lipnizki y col. (1999) presentan una extensa revisión de las aplicaciones de los procesos híbridos en la deshidratación de mezclas orgánicas, la remoción de compuestos orgánicos y la separación de mezclas orgánico/orgánico.

En la Figura 1.4 se muestran diferentes configuraciones del proceso híbrido para la deshidratación de compuestos orgánicos (Fahmy, 2002). En (a), la alimentación al sector de membranas tiene una composición inferior a la azeotrópica. En este caso, la membrana se utiliza para romper el azeótropo y realizar la deshidratación final. Esta configuración es frecuentemente utilizada, por ejemplo, en la deshidratación de etanol o acetona. En (b), la membrana solamente se utiliza para romper el azeótropo. La deshidratación final se realiza mediante una segunda columna de destilación. Un ejemplo de este proceso es la deshidratación de isopropanol o acetonitrilo. La tercera configuración (Fig. 1.4(c)) se utiliza cuando la composición de la alimentación original está en el lado orgánico de la mezcla azeotrópica; la columna separa la alimentación en un producto de fondo orgánico con alto punto de ebullición y un destilado con composición cercana a la azeotrópica. El destilado puede ser condensado para realizar la deshidratación por medio de pervaporación, o bien utilizar la tecnología de membrana conocida como permeación de vapor (que se diferencia de la pervaporación en que la alimentación es un vapor).

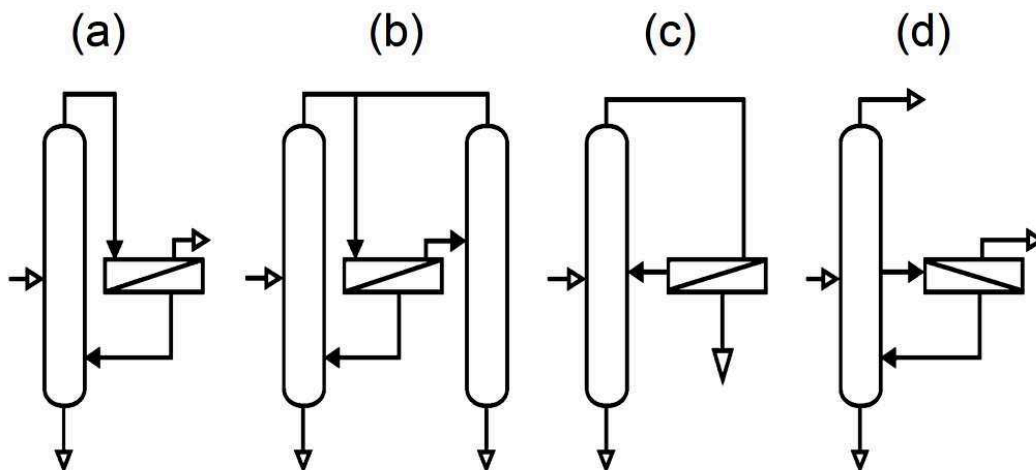


Figura 1.4 Configuraciones de procesos híbridos destilación-pervaporación para la deshidratación de compuestos orgánicos (Fahmy, 2002).

La configuración (d) se utiliza para la separación de mezclas de tres componentes como la del sistema metanol-isopropanol-agua (Kuppinger y col., 2000), que presenta un azeótropo de temperatura mínima entre el agua y el isopropanol. La forma típica de separar esta mezcla por destilación es mediante el uso de un cuarto componente y al menos tres columnas de destilación. En el proceso híbrido alternativo se extrae una

corriente lateral de la columna que alimenta a la unidad de membrana de pervaporación, de donde el agua se separa continuamente. En la parte superior de la columna se obtiene una corriente rica en metanol mientras que isopropanol casi puro se obtiene como producto de fondo.

## 1.5 Modelado conceptual

En la actualidad se proponen dos métodos de diseño para los procesos de separación: simulación rigurosa y optimización. En la práctica industrial la simulación rigurosa es el método más común de diseño de procesos químicos. En este caso, se parte de un diseño inicial, el cual es obtenido frecuentemente a través del uso de reglas heurísticas, que se mantiene fijo. Tanto la factibilidad como el costo del proceso propuesto se determinan a partir de estudios de simulación variando paramétricamente las variables de decisión.

Otra alternativa de diseño hace uso intensivo de algoritmos de optimización MINLP, que ha demostrado ser muy poderoso en la resolución de una gran variedad de problemas. Sin embargo, estos algoritmos modelan frecuentemente las operaciones a través de modelos simplificados o “shortcuts” que no en todos los casos capturan las complejidades del proceso real.

Actualmente existe otro enfoque del problema, que utiliza una nueva generación de “shortcuts” a la que llamamos “modelos conceptuales”. Estos modelos poseen una mayor complejidad que sus predecesores y permiten la reducción del esfuerzo en las etapas de síntesis, reduciendo el número de alternativas posibles, y de diseño inicial del proceso, al proveer valores iniciales para variables tales como la demanda de energía (en destilación) o el área de membrana (en pervaporación) (Skiborowski y col., 2013). Los modelos conceptuales mencionados se basan en la teoría de “Pinch” para el caso de la destilación y de la máxima fuerza impulsora para las membranas de pervaporación (Bausa y Marquardt, 2000).

El desarrollo o implementación de una metodología de optimización basada en el enfoque de diseño conceptual posibilita un mejor acercamiento al comportamiento real de los procesos a estudiar. Este beneficio se alcanza debido a la estimación de costos operacionales y de inversión más ajustados. No obstante, es inevitable un aumento en la complejidad del modelado debido a la consideración de modelos con un grado de complejidad adecuada para capturar los “trade-offs” del proceso. Por tanto, la tarea de modelado debe conservar, tanto como sea posible, la simplicidad de los modelos para permitir la reducción del esfuerzo en las etapas de síntesis y optimización.

---

La aplicación de una metodología de optimización basada en el modelado conceptual de procesos híbridos destilación-pervaporación servirá tanto para evaluar el uso de la metodología como una herramienta potencial en la ingeniería de procesos como para analizar el potencial de la tecnología híbrida en procesos de interés. Finalmente, los resultados obtenidos a nivel de diseño conceptual podrán refinarse con herramientas de simulación rigurosa de procesos o algoritmos de optimización que incluyan modelos rigurosos de las operaciones involucradas (Hoch y Espinosa, 2008).

## **1.6 Objetivos de la tesis**

El objetivo general que persigue esta tesis es el de contribuir en la búsqueda de soluciones tecnológicas factibles que involucren procesos híbridos, en particular destilación-pervaporación, para revelar el potencial real de las membranas de pervaporación como alternativas sustentables a los procesos convencionales de separación.

En particular, se estudiará la factibilidad de utilizar membranas de pervaporación en la forma de procesos híbridos en cuatro casos de aplicación de relevancia industrial: producción de biocombustibles, producción de alcohol polivinílico y disposición o recuperación de solventes residuales (isopropanol y acetona). En cada uno de los casos de aplicación se evaluará el desempeño de separación de distintas membranas de pervaporación y/o de diversas configuraciones del proceso híbrido.

A fin de realizar una adecuada comparación entre las distintas alternativas de proceso consideradas en cada caso de aplicación se propone evaluar el desempeño de cada alternativa mediante una metodología de optimización basada en el modelado conceptual en la cual se plantea:

- Obtener diseños técnicamente factibles de cada alternativa de proceso mediante modelado conceptual de cada operación unitaria.
  - Estimar el costo total de separación de cada diseño conceptual factible con la ayuda de modelos de costos de inversión y operación de las unidades operativas correspondientes.
  - Optimizar el diseño correspondiente a cada alternativa de proceso, en forma rigurosa o paramétrica, a fin de minimizar el costo total de separación del proceso respectivo.
  - Realizar una evaluación del impacto ambiental de las alternativas de proceso óptimas o cuasi-óptimas mediante un análisis del ciclo de vida (opcional).
-

---

Finalmente, los diseños óptimos o cuasi-óptimos correspondientes a cada alternativa de proceso, obtenidos bajo la metodología descrita, podrán ser clasificados de acuerdo a su desempeño global desde el punto de vista económico. Adicionalmente, los resultados del análisis del ciclo de vida del proceso permitirán seleccionar la mejor alternativa de proceso desde el punto de vista ambiental.

## 1.7 Estructura de la tesis

A continuación, se presenta una breve descripción de cada uno de los capítulos que componen la Tesis Doctoral. Asimismo, se listan los resultados parciales obtenidos del trabajo de investigación que han sido divulgados a través de publicaciones científicas y participación en eventos.

En el *Capítulo 2* se estudia la incorporación de la pervaporación en la producción de bioetanol en la forma de procesos híbridos en las etapas de fermentación y deshidratación. Acopladas a la unidad de fermentación, se evalúa el desempeño de separación de tres membranas hidrofóbicas (Pervap 4060, Pervatech PDMS y Vito PTMSP) para la recuperación en forma continua del alcohol. Una primera comparación del desempeño de estas membranas se realiza mediante un análisis con el índice PSI. No obstante, la propuesta principal del trabajo consiste en evaluar el desempeño basándose en el diseño conceptual de un proceso híbrido global que incluya un tren de separación conformado por de una unidad de membrana hidrofílica y una columna de destilación para conseguir la deshidratación final del biocombustible. La idea detrás del enfoque es que el desempeño de separación de una determinada membrana debe medirse teniendo en cuenta el proceso híbrido global dado que la membrana hidrofóbica realiza sólo una parte de la separación deseada. Además de permitir la clasificación de las membranas de pervaporación, el resultado de este enfoque proporciona información valiosa sobre la naturaleza del proceso, así como las restricciones que el proceso híbrido podría enfrentar.

Distintos resultados vinculados a este capítulo han sido publicados en revistas científicas o presentados en diferentes eventos, como se detalla a continuación:

- Sosa, M. A., Figueroa Paredes, D. A., Basílico, J. C., Van der Bruggen, B., & Espinosa, J. (2015). Screening of pervaporation membranes with the aid of conceptual models: An application to bioethanol production. *Separation and Purification Technology*, 146, 326–341.
  - Figueroa Paredes, D. A., Sosa, M. A., & Espinosa, J. (2015). Selección preliminar de membranas de pervaporación utilizando modelos conceptuales: Una aplicación
-

a la producción de Bioetanol. En *VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ2015)*. Buenos Aires.

En el *Capítulo 3* se evalúa el desempeño de cuatro membranas de pervaporación para la separación de la mezcla azeotrópica metanol-acetato de metilo. La recuperación de los componentes individuales de esta mezcla resulta de interés en la producción de alcohol polivinílico. Parte de este capítulo se dedica a la caracterización del flujo y selectividad de una membrana aun no reportada con detalle en la literatura para la separación de esta mezcla, la membrana comercial Pervap 2256.

Con el fin de alcanzar la separación de la mezcla en un amplio intervalo de composiciones, se estudia la factibilidad técnico-económica de diferentes configuraciones del proceso híbrido destilación-pervaporación. En cada punto de composición y para cada una de las membranas consideradas se realiza un procedimiento de optimización con el objetivo de obtener la configuración y diseño de proceso más económico. De esta manera, el desempeño de separación de cada membrana puede ser medido a partir del costo total de separación correspondiente al diseño óptimo de cada proceso híbrido. Adicionalmente, se realiza un análisis de sensibilidad para analizar el efecto que tiene la variación en el costo de compra entre las distintas membranas sobre el coste total de la separación.

Al final de este capítulo, focalizándonos en la membrana Pervap 2256, se estudia un caso de diseño con un modelo más detallado del sistema de condensación que incluye la presión de permeado como variable de optimización.

Distintos resultados vinculados a este capítulo han sido publicados en revistas científicas, como se reporta a continuación:

- Figueroa Paredes, D.A., Laoretani, D.S., Zelin, J., Vargas, R., Vecchietti, A.R., & Espinosa, J. (2017). Screening of pervaporation membranes for the separation of methanol-methyl acetate mixtures: an approach based on the conceptual design of the pervaporation-distillation hybrid process. *Separation and Purification Technology*, 189, 296–309.

En los *Capítulos 4* y *5* se presenta el diseño de tecnologías de tratamiento de solventes residuales, las cuales se postulan como alternativas a la disposición convencional por incineración de corrientes de desecho de solventes mezclados con agua, los cuales provienen de industrias que hacen un uso intensivo de solventes, como lo es la industria farmacéutica.

---

La primera alternativa tecnológica consiste de una etapa de destilación en donde se concentra el solvente residual con el propósito de ser utilizado como combustible alternativo en el horno de una planta de cemento. Por otro lado, la segunda alternativa considera la adición de una etapa de pervaporación con una membrana hidrofílica para conseguir la deshidratación final del solvente. El solvente deshidratado con un alto grado pureza, puede reutilizarse en los procesos propios de la industria farmacéutica, reduciendo de este modo la compra de solvente fresco.

Las alternativas tecnológicas mencionadas se comparan desde dos puntos de vista; el económico y el ambiental. Con este propósito, el diseño conceptual de cada tecnología permite no solamente llevar a cabo una estimación de costos para la evaluación económica del proceso, sino también proporciona valiosa información requerida para la evaluación del impacto ambiental de cada proceso mediante un análisis de ciclo de vida.

En el *Capítulo 4*, se hace énfasis en el tratamiento de una mezcla alcohol isopropílico-agua. Basado en el modelo conceptual de cada operación unitaria en un modo de operación discontinuo se obtienen, mediante un procedimiento paramétrico de optimización, los valores cuasi-óptimos de las variables recuperación por paso y composición de corte del destilado.

Distintos resultados vinculados a este capítulo han sido publicados en revistas científicas o presentados en diferentes eventos, como se reporta a continuación:

- Meyer, R., Figueroa Paredes, D. A., Fuentes, M., Amelio, A., Morero, B., Luis, P., Van der Bruggen, B., & Espinosa, J. (2016). Conceptual model-based optimization and environmental evaluation of waste solvent technologies: Distillation/incineration versus distillation/pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 158, 238-249.
- Figueroa Paredes, D. A., Vecchiotti, A., & Espinosa, J. (2016). Análisis económico/ambiental de tecnologías de tratamiento y recuperación de solventes. En *5o Simposio Argentino de Informática Industrial (45 JAIIO - SII 2016)*. Buenos Aires.

En el *Capítulo 5* se considera como caso de aplicación la separación de la mezcla acetona-agua. Si bien el equilibrio líquido-vapor de esta mezcla no presenta un azeótropo, la deshidratación del solvente por destilación demanda una gran cantidad de energía debido a la presencia de un "Pinch" tangencial. Además de considerar las variables de diseño analizadas en el *Capítulo 4*, la alternativa del proceso híbrido

---

destilación-pervaporación considerada en este capítulo contempla el análisis de cuatro escenarios que involucran dos materiales de membrana diferentes y dos sistemas distintos para la generación de vacío.

Distintos resultados vinculados a este capítulo han sido enviados para su publicación en una revista científica, como se reporta a continuación:

- Amelio, A; Figueroa Paredes, D.A.; Degreve, J.; Luis, P.; Van der Bruggen, B.; & Espinosa, J. (2018). Conceptual Model-Based Design and Environmental Evaluation of Waste Solvent Technologies: Application to the separation of the mixture acetone-water. *Separation Science and Technology*.

Finalmente, en el *Capítulo 6* se resumen las conclusiones generales obtenidas durante el desarrollo de esta tesis y se proponen recomendaciones para líneas de investigación y trabajo futuras.

## 1.8 Referencias

- Asaeda, M., Sakou, Y., Yang, J., & Shimasaki, K. (2002). Stability and performance of porous silica-zirconia composite membranes for pervaporation of aqueous organic solutions. *Journal of Membrane Science*, 209(1), 163–175.
- Baker, R. W. (2004). Pervaporation. In *Membrane Technology and Applications* (Second, pp. 355–392). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Baker, R. W., Wijmans, J. G., & Huang, Y. (2010). Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. *Journal of Membrane Science*, 348(1–2), 346–352.
- Bausa, J., & Marquardt, W. (2000). Shortcut Design Methods for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6), 1658–1672.
- Binning, R. C., & James, F. E. (1958). Now Separate by Membrane Permeation. *Petroleum Refiner*, 37, 214-215.
- Binning, R., Lee, R., Jennings, J., & Martin, E. (1961). Separation of Liquid Mixtures by Permeation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 53(1), 45–50.
- Casado, C., Urtiaga, A., Gorri, D., & Ortiz, I. (2005). Pervaporative dehydration of organic mixtures using a commercial silica membrane. *Separation and Purification Technology*, 42(1), 39–45.
- Chovau, S., Dobrak, A., Figoli, A., Galiano, F., S. Simone, Drioli, E., ... Van der Bruggen, B. (2010). Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 159(1–3), 37–46.
-



- Chovau, S., Gaykawad, S., Straathof, A. J. J., & Van der Bruggen, B. (2011). Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. *Bioresource Technology*, *102*(2), 1669–1674.
- Chovau, S. (2013). *Integration of pervaporation into the production process of lignocellulosic bio-ethanol: Potential and pitfalls*. Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.
- Claes, S., Vandezande, P., Mullens, S., Leysen, R., De Sitter, K., Andersson, A., ... Van Bael, M. K. (2010). High flux composite PTMSP-silica nanohybrid membranes for the pervaporation of ethanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science*, *351*(1–2), 160–167.
- Cunha, V. S., Nobrega, R., & Habert, A. C. (1999). Fractionation of benzene/n-hexane mixtures by pervaporation using polyurethane membranes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *16*(3), 297–308.
- Daviou, M. C. (2005). *Modelado y Diseño Óptimo del Sector de Membranas de Pervaporación en Procesos Híbridos con Destilación*. Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Dobrak, A., Figoli, A., Chovau, S., Galiano, F., Simone, S., Vankelecom, I. F. J., ... Van der Bruggen, B. (2010). Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, *346*(1), 254–264.
- Doherty, M. F., & Malone, M. F. (2001). *Conceptual Design of Distillation Systems*. New York: McGraw-Hill Science/Engineering/Math.
- Fahmy, A. (2002). *Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds*. Universität Hannover, Germany.
- Fahmy, A., Mewes, D., & Ebert, K. (2001). Design methodology for the optimization of membrane separation properties for hybrid vapor permeation-distillation processes. *Separation Science and Technology*, *36*(15), 3287–3304.
- Feng, X., & Huang, R. Y. M. (1996). Preparation and performance of asymmetric polyetherimide membranes for isopropanol dehydration by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, *109*(2), 165–172.
- Fick, A. (1855). Ficks first law of diffusion. *Annalen Der Physik*, *170*, 59.
- Figoli, A., Donato, L., Carnevale, R., Tundis, R., Statti, G. A., Menichini, F., & Drioli, E. (2006). Bergamot essential oil extraction by pervaporation. *Desalination*, *193*(1–3), 160–165.
- Fleming, H. L., & Slater, C. S. (1992). Pervaporation: theory. In W. S. W. Ho & K. K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook* (p. 105). New York: Van Nostrand Reinhold.
- García, M., Sanz, M. T., & Beltrán, S. (2009). Separation by pervaporation of ethanol from aqueous solutions and effect of other components present in fermentation broths. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *84*(12), 1873–1882.
- Ghazali, M., Nawawi, M., & Huang, R. Y. M. (1997). Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes. *Journal of Membrane Science*, *124*(1), 53–62.
- Gorri, D., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2006). Comparative study of the separation of methanol–methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane. *Journal of Membrane Science*, *280*(1–2), 582–593.
-

- Hoch, P. M., & Espinosa, J. (2008). Conceptual design and simulation tools applied to the evolutionary optimization of a bioethanol purification plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(19), 7381-7389.
- Huang, R. Y. M. (Ed.). (1991). *Pervaporation Membrane Separation Processes* (Vol. 1). Elsevier Science Ltd.
- Huang, R. Y. M., & Yeom, C. K. (1991). Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. III. Permeation of acetic acid-water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 58(1), 33-47.
- Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., & Chrétien, B. (2002). Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *Journal of Membrane Science*, 206(1-2), 87-117.
- Kujawski, W., Waczyński, M., & Lasota, M. (1996). Pervaporation Properties of Dense Polyamide-6 Membranes in Separation of Water-Ethanol Mixtures. *Separation Science and Technology*, 31(7), 953-963.
- Lipnizki, F., Field, R. W., & Ten, P.-K. (1999). Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. *Journal of Membrane Science*, 153(2), 183-210.
- Melin, T., & Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren: Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag.
- Morigami, Y., Kondo, M., Abe, J., Kita, H., & Okamoto, K. (2001). The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Separation and Purification Technology*, 25(1-3), 251-260.
- Mujtaba, I. M. (2004). *Batch Distillation: Design and Operation*. London: Imperial College Press, Series on Chemical Engineering, Vol. 3.
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology* (2nd ed.). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Okamoto, K., Kita, H., & Horii, K. (2001). Zeolite NaA Membrane: Preparation, Single-Gas Permeation, and Pervaporation and Vapor Permeation of Water/Organic Liquid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(1), 163-175.
- Polyakov, A., Starannikova, L., & Yampolskii, Y. (2004). Amorphous Teflons AF as organophilic pervaporation materials Separation of mixtures of chloromethanes. *Journal of Membrane Science*, 238(1-2), 21-32.
- Pressly, T. G., & Ng, K. M. (1998). A break-even analysis of distillation-membrane hybrids. *AIChE Journal*, 44(1), 93-105.
- Rautenbach, R., & Hommerich, U. (1998). Experimental study of dynamic mass-transfer effects in pervaporation. *AIChE Journal*, 44(5), 1210-1215.
- Scharnagl, N., Peinemann, K.-V., Wenzlaff, A., Schwarz, H.-H., & Behling, R.-D. (1996). Dehydration of organic compounds with SYMPLEX composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 113(1), 1-5.
-

- 
- Seader, J. D., Siirola, J. J., & Barnicki, S. D. (1997). Distillation. En *Perry's chemical engineer's handbook* (7th ed.), R. H. Perry, D. W. Green, & J. O. Maloney (Eds.),. New York: McGraw-Hill.
- Semenova, S. I., Ohya, H., & Soontarapa, K. (1997). Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review. *Desalination*, 110(3), 251–286.
- Shao, P., & Huang, R. Y. M. (2007). Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 287(2), 162–179.
- Skiborowski, M., Harwardt, A., & Marquardt, W. (2013). Conceptual Design of Distillation-Based Hybrid Separation Processes. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 4(1), 45–68.
- Skogestad, S., Wittgens, B., Litto, R., & Sørensen, E. (1997). Multivessel batch distillation. *AIChE Journal*, 43(4), 971–978.
- Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., & Ramakrishna, M. (2004). Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 1–21.
- Sommer, S., & Melin, T. (2004). Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-Propanol and Other Organics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5248–5259.
- Srinivasan, K., Palanivelu, K., & Navaneetha Gopalakrishnan, A. (2007). Recovery of 1-butanol from a model pharmaceutical aqueous waste by pervaporation. *Chemical Engineering Science*, 62(11), 2905–2914.
- Stichlmair, J. G., & Fair, J. R. (1998). *Distillation: principles and practice*. New York: Wiley-VCH.
- Takács, L., Vatai, G., & Korány, K. (2007). Production of alcohol free wine by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 118–125.
- Tusel, G. F., & Brüscke, H. E. A. (1985). Use of pervaporation systems in the chemical industry. *Desalination*, 53(1-3), 327-338.
- Van Baelen, D., Van der Bruggen, B., Van den Dungen, K., Degreve, J., & Vandecasteele, C. (2005). Pervaporation of water-alcohol mixtures and acetic acid-water mixtures. *Chemical Engineering Science*, 60(6), 1583–1590.
- Vandezande, P., Gevers, L. E. M., & Vankelecom, I. F. J. (2008). Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level. *Chem. Soc. Rev.*, 37(2), 365–405.
- Vane, L. M. (2005). A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(6), 603–629.
- Verkerk, A. W., Van Male, P., Vorstman, M. A. G., & Keurentjes, J. T. . (2001). Properties of high flux ceramic pervaporation membranes for dehydration of alcohol/water mixtures. *Separation and Purification Technology*, 22–23(1–2), 689–695.
- Wesslein, M., Heintz, A., & Lichtenthaler, R. N. (1990). Pervaporation of liquid mixtures through poly(vinyl alcohol) (pva) membranes. I. study of water containing binary systems with complete and partial miscibility. *Journal of Membrane Science*, 51(1-2), 169-179.
-

- Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107(1-2), 1-21.
- Will, B., & Lichtenthaler, R. N. (1992a). Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membranes. I. Binary alcohol-water systems. *Journal of Membrane Science*, 68(1-2), 119-125.
- Will, B., & Lichtenthaler, R. N. (1992b). Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membranes. II. The binary systems ammonia-water, methylamine-water, 1-propanol-methanol and the ternary system 1-propanol-methanol-water. *Journal of Membrane Science*, 68(1-2), 127-131.
- Yang, J., & Asaeda, M. (2003). Permeation mechanism of water through microporous SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> membranes for separation of aqueous solutions of organic solvents by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 32(1-3), 29-36.
- Yoshikawa, M., Yoshioka, T., Fujime, J., & Murakami, A. (2000). Pervaporation separation of MeOH/MTBE through agarose membranes. *Journal of Membrane Science*, 178(1-2), 75-78.
-

## Capítulo 2

# Selección preliminar de membranas de pervaporación hidrofóbicas utilizando modelos conceptuales: Una aplicación a la producción de Bioetanol

### 2.1 Introducción

Uno de los aspectos claves en la fermentación de bioetanol es la inhibición que experimentan los microorganismos fermentativos por el producto en sí mismo. La consecuencia directa es la obtención de un caldo de fermentación final con una concentración relativamente baja de alcohol (Nomura y col., 2002). Diversos autores han señalado que este problema podría ser superado acoplado una tecnología de remoción de solventes como la pervaporación (O'Brien y col., 2000; Vane, 2008; Le y col., 2011; Chovau y col., 2011; Sosa y col., 2013). Más aún, el desempeño de la unidad de fermentación podría mejorarse debido a un incremento en la concentración de células de levadura viables por medio de la remoción de agua vía pervaporación y por el uso de soluciones de sustrato más concentradas (Vane, 2005). Entre los beneficios adicionales que resultarían de la integración de la fermentación con la pervaporación se encuentran el cambio del modo de operación del proceso de discontinuo a continuo y la eliminación de la columna "beer" utilizada en el proceso convencional (O'Brien y col., 2000; Chovau y col., 2011).

En la producción de biocombustibles, la pervaporación puede ser aplicada tanto a la recuperación de alcoholes del caldo de fermentación como a la deshidratación de los alcoholes para satisfacer las especificaciones de deshidratación del combustible (Vane, 2005; Gaykawad y col., 2013). Huang y col. (2008) realizaron una amplia revisión de las tecnologías de separación en biorefinerías. Los autores mencionados incluyeron el proceso híbrido de separación fermentación-pervaporación hidrofóbica

seguido por la deshidratación de etanol vía destilación-pervaporación hidrofílica entre las tecnologías que muestran un potencial importante y prometedor para la investigación, desarrollo y aplicación.

Sukitpaneenit y Chung (2012) presentan un estudio exhaustivo de varios materiales de membranas que van desde membranas poliméricas, inorgánicas y de matriz mixta o híbridas disponibles en la literatura para la recuperación de etanol. Una síntesis del estudio se muestra en la Figura 9 del trabajo mencionado. De acuerdo con los autores referidos, la mayoría de las membranas poliméricas reportadas en estudios previos poseen una selectividad relativamente baja con una amplia gama de flujos de permeación. Las membranas de Silicalite-1 o membranas hidrofóbicas de zeolita exhiben altos valores de flujos y selectividades mientras que el desempeño de las membranas de matriz mixta o híbridas (en su mayoría son membranas de Silicalite-1/PDMS) alcanza valores intermedios a los dos materiales. Los autores también reportaron resultados en términos de flujo y factor de separación de membranas de PVDF/nanosilice de fibra hueca de doble capa desarrolladas por su grupo de investigación. El mejor desempeño obtenido corresponde a un factor de separación de 29 y un flujo de permeado de 1.1 kg/(m<sup>2</sup> h) para una solución con 5 % p/p de etanol y una temperatura de operación de 50°C.

En este contexto, la selección de membranas hidrofóbicas basada en información limitada es crítica dado que la tarea de selección es frecuentemente costosa en tiempo y recursos. El producto entre el flujo y selectividad (índice PSI) se presenta como la forma más simple para evaluar el desempeño de separación de una determinada membrana hidrofóbica. Sin embargo, si el objetivo es comprender el desempeño a largo plazo en un sistema integrado fermentador-membrana hidrofóbica, el análisis debiera ser mejorado mediante la incorporación de información sobre la estabilidad de la membrana y la influencia de los subproductos de la fermentación sobre la separación de etanol del agua mediante ensayos experimentales a largo plazo en un módulo de pervaporación acoplado a un bioreactor de laboratorio operado de manera continua (O'Brien y col., 2000). Esta es una tarea que debiera ser reservada sólo para membranas que presenten los índices de desempeño más prometedores.

Diversos autores han investigado la influencia de los subproductos de la fermentación sobre el flujo y selectividad de diferentes membranas hidrofóbicas. Chovau y col. (2011) encontraron, por ejemplo, que los ácidos débiles disminuyen el carácter hidrofóbico de la membrana Pervap 4060 de Sulzer Chemtech (Suiza), resultando en un incremento del flujo de agua de hasta un 48% y una reducción en la concentración de etanol en el permeado de hasta el 20% con respecto de los valores obtenidos para

---

una mezcla compuesta solamente por etanol (5% p/p) y agua. Los autores también encontraron que incluso cuando se adiciona componentes impermeables como glicerol y 2,3-butanodiol a una mezcla agua/etanol, éstos influyen en el desempeño de las membranas Pervap 4060 y Pervatech PDMS (Pervatech BV, Holanda-PDMS se refiere al material de la membrana; es decir, polydimethyl siloxane) hasta un cierto punto dado que se verificó una restauración de las propiedades de las membranas cuando posteriormente éstas fueron sometidas a experimentos con mezclas binarias etanol-agua. Después de una exposición a corto plazo a estos componentes la membrana se comportó como si la exposición nunca hubiese ocurrido. Stutzenstein (2013), halló para el caso de una membrana no comercial PTMSP (poli [1-(trimetylsilyl) -1-propyne]; Vito, Bélgica) que después de cambiar desde una mezcla conteniendo glicerol, ácido succínico, alcohol isoamílico y alcohol amílico activo a una solución agua-etanol, el flujo y el factor de separación fueron restablecidos completamente. Expuesta a la mezcla multicomponente, la membrana PTMSP sufrió reducciones de hasta un 42% y 41.3% en el flujo global y de etanol, respectivamente. Los resultados de un estudio sobre la influencia de subproductos de la fermentación de biomasa ligno-celulósica sobre el desempeño de la membrana Pervatech PDMS pueden encontrarse en Gaykawad y col. (2013). Los autores mencionados mostraron reducciones irreversibles de flujo, entre el 17 al 20% comparados con el caso base (3% p/p de etanol en agua) para tres diferentes caldos de fermentación. Ellos también probaron el comportamiento del desempeño de la membrana en presencia de compuestos furánicos y fenólicos. Encontraron, por ejemplo, que el furfural permea a través de la membrana PDMS incrementando el flujo y la selectividad respecto del caso base.

La estabilidad a largo plazo es un aspecto problemático para las membranas PTMSP y el tema ha merecido la atención de muchos grupos de investigación (Fadeev y col., 2003; Starannikova y col., 2004; Morlière y col., 2006; López-Dehesa y col., 2007). Fadeev y col. (2003) investigaron el desempeño de la membrana PTMSP para la separación de un caldo de fermentación complejo. El flujo y la selectividad disminuyeron constantemente, alcanzando valores estables correspondiendo al 10% y al 50% de sus valores iniciales, respectivamente. López-Dehesa y col. (2007), encontraron una operación estable de la membrana después de un rápido decrecimiento de flujo en el inicio.

La tarea de selección, entendida como la clasificación de membranas entre un número dado de membranas disponibles, se realiza generalmente mediante la ejecución de ensayos experimentales de pervaporación en una configuración de

---

laboratorio a partir de soluciones patrón con composiciones típicas del caldo de fermentación.

En el presente capítulo, se evalúa el desempeño de separación una determinada membrana hidrofóbica a partir del diseño conceptual del proceso híbrido formado por la unidad de membrana hidrofóbica y el tren de separación aguas abajo conformado por una columna de destilación acoplada a una membrana hidrofílica (Sosa y col., 2013). En el modelado conceptual, la membrana hidrofóbica es caracterizada a través del requerimiento de área mínima que puede ser estimado a partir de un ensayo de pervaporación con una mezcla patrón de etanol-agua cuya composición coincida con la reinante en el fermentador. La estimación del mínimo número de etapas y de la relación de reflujo de la columna de destilación se realiza, por otra parte, recurriendo a métodos simplificados o “shortcuts” (McCabe y Thiele, 1925; Koehler y col., 1991; Bausa y col., 1998). Finalmente, la estimación del requerimiento de mínima área de la membrana hidrofílica, la cual es utilizada para “romper” el azeótropo etanol-agua, requiere de la integración de un modelo de transferencia de masa isotérmico unidimensional de dicha unidad (Skiborowski y col., 2013) hasta alcanzar la pureza deseada del biocombustible en la corriente de retenido. La idea que yace detrás de este enfoque radica en la suposición que el desempeño de separación de una determinada membrana debe ser valorado teniendo en cuenta el proceso híbrido en su totalidad dado que la membrana hidrofóbica en sí misma sólo realiza una parte de la separación deseada (Parvez y col., 2012). El proceso híbrido se evalúa entonces sobre la base de una estimación de costos realizada a partir de las áreas mínimas de membrana de las dos unidades de pervaporación conjuntamente con el mínimo número de etapas y el mínimo reflujo de la columna de destilación entre otras variables estructurales y de operación.

Además de permitir la clasificación de las membranas de pervaporación, el resultado de este enfoque proporciona información valiosa sobre tanto la naturaleza del proceso como las restricciones que el proceso híbrido podría enfrentar. Mediante este método, las membranas pueden ser evaluadas en función de su desempeño en el proceso global; sólo el subconjunto de membranas que presenten las mejores cifras económicas puede ser considerado para un análisis más profundo.

## **2.2 Método de selección**

El cálculo del índice PSI para una membrana hidrofóbica requiere la obtención de datos experimentales, al menos para una alimentación con una concentración de etanol similar a la esperada en la corriente proveniente de la unidad de fermentación

---



“hot wine” acoplada a la membrana hidrofóbica. En este estudio, se consideró que la concentración de etanol alcanzada en el fermentador de tanque agitado es del 6% p/p, para la cual corresponde una productividad volumétrica de alcohol de hasta 6.8 kg/(m<sup>3</sup> h) (O'Brien y Craig, 1996). Las principales ventajas de este procedimiento de selección son su simplicidad inherente y la retroalimentación que brinda a los desarrolladores de la membrana ya que el desempeño de la membrana en todos los casos debe ser estudiado en términos de las condiciones de operación y las características de la membrana.

Centrar la atención únicamente en el desempeño de separación de la membrana hidrofóbica en un sólo punto sin tener en cuenta su influencia en el proceso global podría conducir a una elección subóptima dado que, como se mencionó anteriormente, la membrana en sí misma realiza sólo una parte de la separación deseada. Por lo tanto, debe considerarse no sólo la unidad de membrana hidrofóbica sino también el tren de separación aguas abajo (Parvez y col., 2012). Idealmente, para cada opción de membrana deberían estimarse los costos de inversión y operación del proceso global. A tal fin, es posible recurrir a estimaciones aproximadas del dimensionamiento de equipos y su correspondiente costeo (Sosa y col., 2013). El desempeño de una determinada membrana hidrofóbica puede medirse entonces a partir de cifras económicas tal como su contribución al costo total por litro de bioetanol.

El diseño conceptual del proceso híbrido mostrado en la Figura 2.1a se utiliza como herramienta de selección para las membranas hidrofóbicas. La etapa final de deshidratación se lleva a cabo mediante una unidad de pervaporación usando una membrana hidrofílica para conseguir una alta pureza de bioetanol en la corriente final de retenido. La corriente de permeado  $P^+$ , que contiene una baja cantidad de alcohol, primero se condensa y luego se recircula a la columna de destilación para su posterior procesamiento. De manera similar, la corriente de permeado  $P^-$  que sale de la unidad hidrofóbica debe ser condensada. Por razones de simplicidad, en la Figura 2.1b se muestra únicamente el sistema de vacío-refrigeración correspondiente a la unidad hidrofóbica.

Con el fin de calcular los costos de inversión y operación para cada alternativa, se estiman el mínimo requerimiento de área de cada unidad de membrana en la Figura 2.1a y la mínima demanda de energía de la unidad de destilación a partir de métodos simplificados. Mientras que los datos de flujo y selectividad correspondiente a un sólo ensayo de una membrana hidrofóbica es el único requisito para estimar el área mínima de membrana requerida para alcanzar una dada separación (Sosa y col., 2013), el cálculo de área de la membrana hidrofílica requiere de por lo menos un

modelo semi-empírico de transferencia de masa como se explicará más adelante en la sección 2.5.2 (Skiborowski y col., 2013; Bausa y Marquardt, 2000). El análisis de “Pinch” es la herramienta elegida para realizar los cálculos de mínima demanda energética de la columna de destilación (Bausa y col., 1998; Stichlmair y Fair, 1998; Doherty y Malone, 2001).

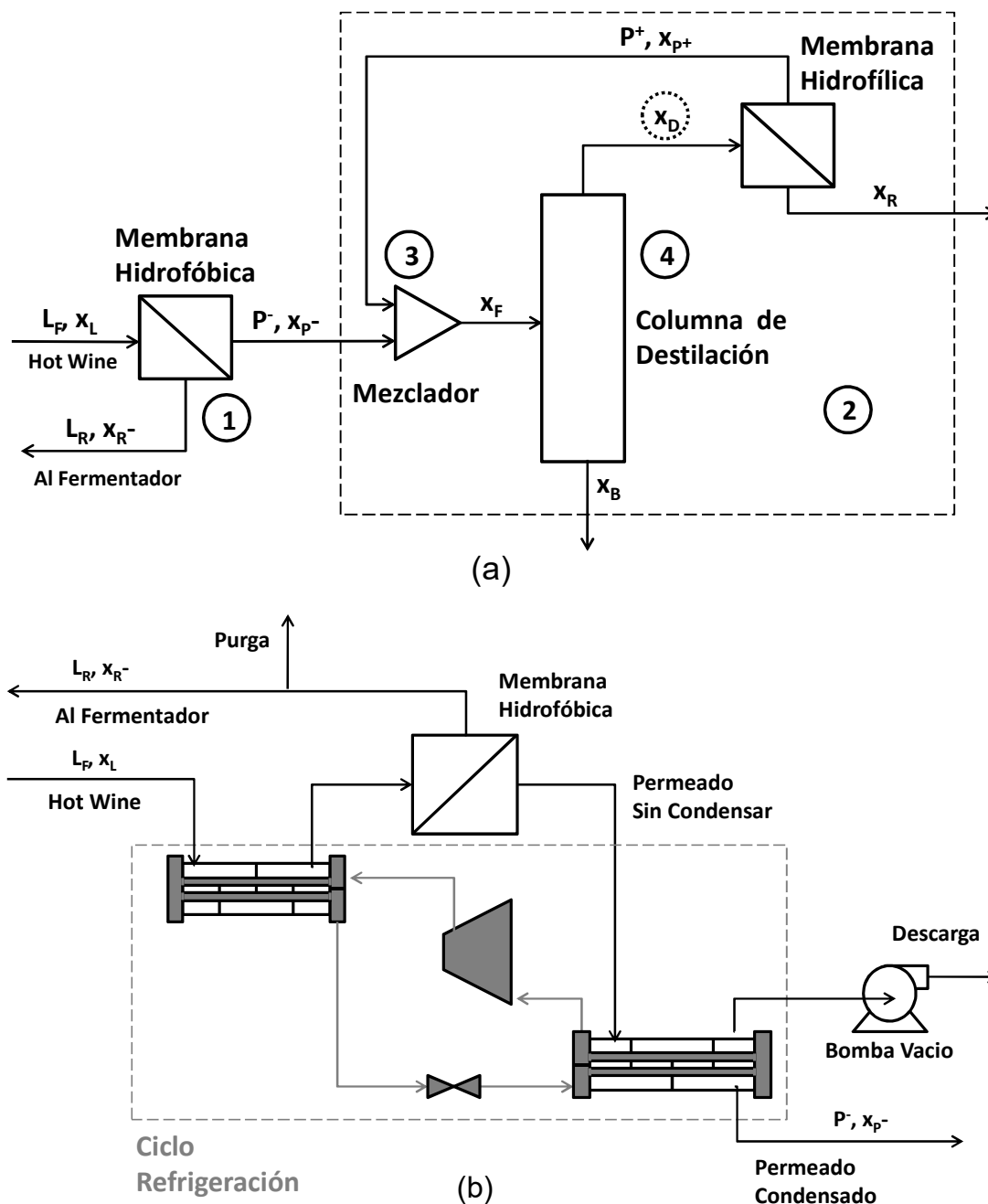


Figura 2.1 (a) Diagrama de flujo correspondiente al proceso híbrido. La composición del destilado es la variable de optimización. Los números arábigos representan la secuencia de los cálculos de diseño a seguir con el fin de resolver el diagrama de flujo entero sin iteración. (b) Sistema de vacío-refrigeración con integración de calor correspondiente a la unidad hidrofóbica.

El cálculo del número de etapas de una columna de destilación para una determinada separación es una tarea exigente; sin embargo, esta labor es sencilla si se asume que la corriente "hot wine" está compuesta por una mezcla binaria etanol-agua. En tal caso, el número de etapas necesarias para una determinada separación y la relación de reflujo pueden estimarse recurriendo al bien conocido diagrama de McCabe y Thiele (1925). Este supuesto tiene un beneficio adicional ya que para un valor especificado de la fracción molar de destilado, todo el diagrama de flujo puede ser resuelto sin iteraciones siguiendo la secuencia de pasos que se muestra en la Figura 2.1a; es decir, diseñando cada unidad como un proceso independiente mediante métodos simplificados. La búsqueda del diagrama de flujo óptimo se efectúa fácilmente variando paramétricamente la composición del destilado, que a su vez es la principal variable de optimización. De otra manera, la determinación de la mejor alternativa requeriría de la solución de un programa de optimización rigurosa mixto entero no lineal (MINLP) de todo el diagrama de flujo (Marquardt y col., 2008). Sosa y Espinosa (2011) mostraron, para el caso de deshidratación de alcohol isopropílico, que la búsqueda de un diseño cuasi-óptimo con la ayuda de modelos conceptuales para cada unidad de operación tiene una ventaja respecto de los modelos rigurosos de optimización. Mientras que el uso de ya sea una columna de destilación o una columna agotadora surge naturalmente del diseño de la unidad de destilación dentro del enfoque de modelado conceptual, estas alternativas de configuración de proceso son muy difíciles de prever cuando se implementa un enfoque de optimización rigurosa. Está claro a partir del estudio mencionado que la solución de ese tipo de problemas requeriría ya sea de un MINLP (Caballero y col., 2009; Skiborowski y col., 2011) o de un enfoque de programación disyuntiva (Caballero y col., 2005) con el fin de capturar todas las posibles configuraciones de proceso.

Finalmente, el sistema vacío-refrigeración debe ser modelado con el fin de incluir el "trade-off" existente entre el costo de inversión de área de membrana hidrofílica y el costo de condensación del permeado al tener en cuenta la presión en el permeado como una variable de optimización. Se consideró un sistema conformado por una bomba de vacío y un ciclo de refrigeración para condensar la corriente de permeado proveniente de la unidad de membrana hidrofílica. Por otro lado, el desempeño de cada membrana hidrofóbica se evalúa mediante la estimación del costo de inversión de los módulos calculado en función de la correspondiente mínima área. Las cifras económicas de las membranas hidrofóbicas incluyen también los costos del sistema vacío-refrigeración. Sin embargo, para la realización de los cálculos se adoptó el nivel de vacío correspondiente a la presión del permeado considerada en las tareas experimentales.

---

A nuestro entender, somos los primeros en considerar el diseño conceptual de un proceso compuesto por dos unidades de pervaporación y una columna de destilación ubicada en medio con un nivel de detalle que permite la selección preliminar de membranas hidrofóbicas. El método no se basa solamente en modelos conceptuales de cada unidad del proceso híbrido sino también en datos experimentales obtenidos para composiciones específicas del caldo de fermentación. Un objetivo adicional del presente trabajo consiste en la mejora de la representación del proceso al incorporar los modelos correspondientes a las unidades de vacío-refrigeración acopladas a cada unidad de membrana en la metodología de diseño conceptual. El artículo de Skiborowski y col. (2013) sintetiza otras contribuciones relevantes realizadas en este campo.

## 2.3 Planteamiento el problema

Dos materiales de membrana hidrofóbicos han sido estudiados a fondo con el propósito de recuperar compuestos orgánicos de su mezcla con agua mediante pervaporación: poly (dimethyl siloxane) y poly [1- (trimethylsilyl) -1-propine]: PDMS (Chovau y col., 2011; Dobrak y col., 2010) y PTMSP (Fadeev y col., 2003; González-Velasco y col., 2002; Claes y col., 2010), respectivamente. Vane (2005) llevó a cabo un análisis exhaustivo sobre los materiales de membrana para la recuperación de alcohol por pervaporación.

El principal objetivo de este trabajo es el de incorporar el enfoque del diseño conceptual en la tarea de selección de membranas de pervaporación hidrofóbicas para la recuperación de alcohol del caldo de fermentación. Se consideran tres membranas hidrofóbicas: Pervap 4060 (Sulzer Chemtech, Suiza), Pervatech PDMS (Pervatech BV, Holanda) y la membrana no comercial PTMSP (Vito, Bélgica). Estas membranas fueron escogidas en vista de su conocido desempeño en la aplicación específica de producción de bioetanol, sin embargo, cabe anotar que mientras las membranas Sulzer y de Pervatech se encuentran disponibles fácilmente aún para elevadas cantidades de área, la membrana PTMS permanece aún en la etapa de desarrollo y hasta este momento no es aplicable a procesos de gran escala. Si bien se seleccionó la membrana MOL 1140 para la etapa de deshidratación, también podrían considerarse otras opciones de membrana hidrofílica (Urtiaga y col., 2006; Zuo y col., 2012).

El desempeño de separación de cada membrana hidrofóbica se evalúa entonces en términos del índice de separación por pervaporación (PSI) y de cifras económicas (U\$/litro) del proceso híbrido de purificación compuesto por dos etapas de

pervaporación y una columna de destilación intermedia como se muestra en la Figura 2.1a. Los resultados corresponden a una alimentación del proceso compuesta solamente por una mezcla binaria etanol-agua (6% p/p de etanol) y una capacidad de producción de la planta de 24 millones de litros de bioetanol por año con una pureza igual o mayor al 99.5% p/p.

## 2.4 Cálculo del índice de desempeño de separación a partir de un sólo dato experimental

La evaluación de la factibilidad técnica y económica de un proceso de membrana requiere de la determinación de los valores de dos propiedades relevantes de la membrana: selectividad y eficiencia. Mientras la selectividad se relaciona a la capacidad de una membrana para separar dos componentes de una mezcla, la eficiencia es definida como el flujo de permeado a ser alcanzado bajo ciertas condiciones de operación (Melin y Rautenbach, 2007).

Un aspecto importante por entender es que la selectividad es una propiedad clave dado que una baja selectividad normalmente conduce a un proceso de múltiples etapas, que en la mayoría de los casos no es competitivo con los procesos de separación convencionales. Una baja eficiencia, por otro lado, puede ser compensada con un incremento en el área de membrana (Melin y Rautenbach, 2007).

Una forma típica de combinar ambas propiedades en un solo índice de desempeño es mediante la multiplicación del flujo de permeado a través de la membrana ( $\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$ ) por el factor de separación  $\alpha$  definido en la Tabla 1.1 en términos de la fracción molar o másica de las corrientes de permeado y alimentación. Para mezclas multicomponentes, el factor de enriquecimiento  $\beta$  es más apropiado dado que permite investigar la influencia de otros componentes (es decir, componentes en trazas) en el enriquecimiento del componente clave (etanol en este caso) en el permeado en comparación a su composición en la corriente de retenido. El índice de desempeño de separación da una descripción apropiada del “trade-off” observado en la mayoría de las membranas poliméricas; es decir, un incremento de flujo es generalmente acompañado con una disminución en el factor de separación (Peters y col., 2006).

En la Tabla 2.1 se muestran los valores de flujo y composición de permeado, del factor de separación y del índice PSI para las tres membranas hidrofóbicas estudiadas. Los detalles acerca del procedimiento experimental realizado se pueden encontrar en Chovau y col. (2011).

---

Tabla 2.1 Índice de separación por pervaporación (PSI) para las tres membranas. Concentración de etanol en la alimentación 6% p/p. Temperatura de operación 30°C.

	Pervap 4060 <sup>a</sup>	Pervatech PDMS <sup>a</sup>	Vito PTMSP <sup>b</sup>
Flujo (g/(m <sup>2</sup> h))	557	926	2667
Etanol en el permeado (% p/p)	36.5	24.3	29.4
Factor de Separación	9.00	5.03	5.52
PSI (g/(m <sup>2</sup> h))	4459	3731	14733

<sup>a</sup> Sosa (2014), <sup>b</sup> Stutzenstein (2013)

Los índices de desempeño correspondientes a las membranas Pervap 4060 y Pervatech PDMS son similares entre sí. El incremento del flujo de la membrana Pervatech PDMS con respecto al de la membrana Pervap 4060 está relacionado con una disminución en el factor de separación. El mayor índice de desempeño le corresponde a la membrana PTMSP debido principalmente a su alto flujo combinado con un factor de selectividad de valor intermedio con respecto a los correspondientes a las otras dos membranas consideradas. Los valores para esta membrana (Stutzenstein, 2013) se obtuvieron a partir de un ensayo de 40 h de duración, tiempo necesario para la estabilización la membrana de acuerdo a estudios anteriores (López-Dehesa y col., 2007).

## 2.5 Modelos conceptuales

Previo a la estimación del desempeño de las tres membranas hidrofóbicas consideradas en este estudio, es primordial examinar algunos de los avances alcanzados en el campo del modelado conceptual de membranas de pervaporación.

En una típica disposición de un proceso de pervaporación multietapa con módulos de placas y marcos, es usual que se ubiquen intercambiadores de calor ya sea después de una sección de área de membrana constante o de una caída de temperatura constante de la corriente líquida. La disminución de la temperatura, que da lugar a una disminución de la fuerza impulsora para el proceso de permeación, se debe al cambio de estado de los componentes permeados que toman el calor para su vaporización de la corriente líquida de retenido. Más aún, la fuerza impulsora se ve disminuida también por el decrecimiento de la composición del componente que permea preferencialmente a lo largo del módulo de membrana (Melin y Rautenbach, 2007).

Los conceptos anteriormente mencionados pueden apreciarse visualmente en la Figura 2.2 (Sosa and Espinosa, 2011) mediante el análisis de la variación a lo largo de la membrana de la temperatura del retenido, del flujo de permeado y de la composición en el retenido del componente que permea preferencialmente.

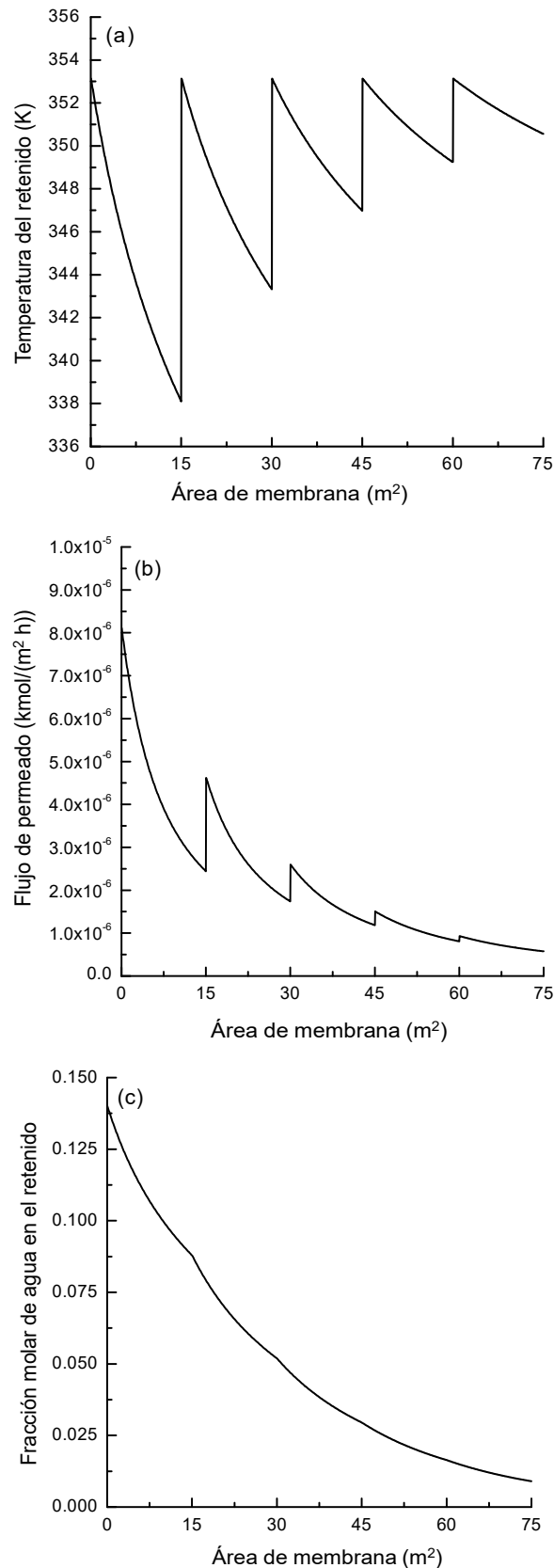


Figura 2.2 Variación a lo largo de la membrana de **(a)** temperatura de retenido, **(b)** flujo de permeado y **(c)** fracción molar del agua en el lado del retenido. Flujo de alimentación: 3.73 kmol/h, fracción molar de alimentación: 0.86, temperatura máxima de operación: 80°C, presión del permeado: 1.52 kPa. Unidad compuesta de 5 módulos dispuestos en serie de 15 m<sup>2</sup> cada uno. (Sosa y Espinosa, 2011).

En la Figura 2.2 se presentan los resultados de un caso de análisis presentado por Sosa y Espinosa (2011) en el cual se utiliza una disposición compuesta por cinco módulos de 15 m<sup>2</sup> cada uno para llevar a cabo la deshidratación de alcohol isopropílico hasta alcanzar una pureza de 99.7 %p/p. A lo largo de cada módulo, la disminución de la temperatura y la fracción molar de agua son responsables de la disminución del flujo total de permeado. Esta tendencia se ve parcialmente atenuada por el recalentamiento de la corriente de retenido cada vez que sale de un módulo de membrana. Es una práctica común recalentar el retenido hasta una temperatura cercana a la máxima temperatura de operación del material de la membrana.

Del análisis anterior surgen dos opciones para mantener la fuerza impulsora en su máximo valor: (i) operando la unidad a una temperatura cercana a la máxima temperatura de trabajo del material de la membrana, (ii) impidiendo la disminución de la composición del componente que se permea preferencialmente a lo largo de la membrana. Esto sólo es posible de lograr bajo condiciones límites de operación, las cuales dan lugar al concepto de mínima área de membrana.

### **2.5.1 Membranas hidrofóbicas**

De acuerdo con los valores presentados en la Tabla 2.1, se pueden alcanzar altas concentraciones de etanol en la corriente de permeado al acoplar la unidad de fermentación con la unidad de pervaporación. Dado que una disminución tanto de la temperatura como de la composición en el retenido conducirían a una disminución de la fuerza impulsora en la separación, la condición límite de operación que considera un caudal infinito de la corriente de recirculación (retenido) entre la unidad de pervaporación y la unidad de fermentación mantendrá la fuerza impulsora en su máximo valor factible dando a lugar a una operación con un mínimo requerimiento de área de membrana. En otras palabras, para la condición límite de caudal infinito de la corriente de recirculación, la temperatura y la composición del retenido permanecen invariables a lo largo de toda la unidad de membrana.

En este caso se debe elegir una temperatura de operación tal que no perjudique las células de levadura en la de unidad de fermentación. Esta restricción puede eliminarse, sin embargo, mediante la implementación de disposiciones más complejas como el uso de la microfiltración para la separación de las células antes de que la corriente "hot wine" ingrese a la unidad de pervaporación. Teniendo en cuenta los conceptos mencionados anteriormente, el área mínima de membrana se puede calcular a partir de la relación dada entre el caudal de etanol (kg/h) correspondiente a una planta que procesa 24 millones de litros al año de biocombustible y el flujo de



etanol a través de la membrana ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ ). Este valor constituye un límite inferior para el área real de la membrana (ver Figura 5 en Bausa y Marquardt, (2000)).

Según Melin y Rautenbach (2007) existen barreras que restringen el uso de la pervaporación hidrofóbica a un pequeño número de ejemplos exitosos. Estas barreras están formadas por los bajos flujos de permeado normalmente alcanzados en las membranas hidrofóbicas, que conllevan elevados requerimientos de área de membrana, y el alto costo incurrido en la condensación de la corriente de permeado que frecuentemente se logra con la ayuda de un ciclo de refrigeración. Los altos valores de área de membrana y potencia de condensación para cada membrana hidrofóbica mostrados en la Tabla 2.2 apoyan esta afirmación.

Tabla 2.2 Mínima área de membrana y potencia de condensación para cada una de las tres membranas estudiadas. Concentración de etanol en la alimentación: 6% p/p, temperatura de operación  $30^\circ\text{C}$ .  $P^-$  representa la corriente de permeado proveniente de la unidad de membrana hidrofóbica.

	Pervap 4060	Pervatech PDMS	Vito PTMSP
Flujo ( $\text{g}/(\text{m}^2 \text{ h})$ )	557	926	2667
Etanol en el permeado (% p/p)	36.5	24.3	29.4
$P_{EtOH}^-$ (kg/h) (balance de masa global)	2370	2370	2370
$P_{Agua}^-$ (kg/h)	4120	7380	5690
$P_{Global}^-$ (kg/h)	6490	9750	8060
Mínima área de membrana ( $\text{m}^2$ )	11650	10530	3020
Potencia de condensación (kW)	3700	6090	4850

### 2.5.2 Membrana hidrofílica

De manera similar al caso de deshidratación de isopropanol mostrado en la Figura 2.2, la concentración de agua en la corriente de retenido decrecerá a lo largo del módulo de membrana hasta alcanzar una corriente final de retenido con una elevada pureza en etanol ( $x_R$  en la Figura 2.1a). Según lo señalado por Bausa y Marquardt (2000) sería posible operar en la condición de máxima fuerza impulsora manteniendo la temperatura de operación en su valor máximo posible mediante la implementación de un número infinito de intercambiadores de calor. En esta condición de operación límite la temperatura del retenido permanece invariable a lo largo de toda la membrana hidrofílica, no así con la composición de la corriente de retenido, que debe alcanzar la pureza requerida del biocombustible.

A partir de esta condición de operación límite, la mínima área de membrana puede calcularse a partir de la integración de un modelo isotérmico del módulo que requiere de un modelo de flujo local semi-empírico que represente la transferencia de masa a través de la membrana (Skiborowski y col., 2013). En este estudio, se adopta el

modelo desarrollado por Vier (1995) para la membrana MOL 1140 (ecuaciones (2.2) - (2.5) y los parámetros dados en la Tabla 2.3).

$$d(Lx_i) = -J_{i,Tmax}^{mol} dA \quad (2.1)$$

$$J_1^{mol} = \frac{m_1^0}{M_1} \exp\left(N_1 x_2 + \frac{E_{a,1}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) (\gamma_1 x_1 - a_{1,p}) \quad (2.2)$$

$$J_2^{mol} = \frac{m_2^0}{M_2} \exp\left(N_2 x_2 + \frac{E_{a,2}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) (c_2 (a_{2,p} - a_{2,p}^2))^{\alpha_2} (\gamma_2 x_2 - a_{2,p}) \quad (2.3)$$

$$a_{i,p} = \frac{y_i P_p}{P_i^0} \quad (2.4)$$

$$y_i = \frac{J_i^{mol}}{\sum_j J_j^{mol}} \quad (2.5)$$

La ecuación (2.1) representa el balance de masa alrededor de un elemento de área diferencial de la unidad de membrana. Los subíndices 1 y 2 se refieren a los componentes etanol y agua, respectivamente. Mientras que las presiones de vapor de los componentes puros se calculan a partir de la ecuación de Antoine, la ecuación de Wilson se utiliza para calcular los coeficientes de actividad. Los parámetros de estas ecuaciones se extrajeron de la base de datos de Aspen Hysys (2014).

Tabla 2.3 Parámetros correspondientes al modelo de transferencia de masa de la membrana MOL 1140, una membrana PVA/PAN desarrollada por GFT, Alemania, en 1995 (Vier, 1995)

Parámetro	Etanol (1)	Agua (2)
$c_i$	--	0.0011
$\alpha_i$	--	0.0686
$N_i$	3.8393	0.0876
$E_i/R$ (K)	6064	5888
$T_0$ (K)	363.15	363.15
$m_i^0$ (kg/(m <sup>2</sup> h))	0.0429	5.253
$M_i$ (kg/kmol)	46	18

Las principales suposiciones del modelo son: (i) caída despreciable de la presión a lo largo de ambos lados de la membrana, (ii) flujo pistón a lo largo de la membrana de lado del retenido, (iii) flujo transversal a lo largo de la membrana de lado del permeado. En el caso de requerir un diseño más detallado de la unidad de membrana se deben tener en cuenta condiciones no isotérmicas y no estacionarias en los fenómenos de transporte de materia (Gómez y col., 2007).

Cabe señalar que una vez que la temperatura de operación se fija en un valor cercano a la máxima temperatura de operación del material de la membrana (es decir,

90°C), los flujos de permeado de cada componente son función de las fracciones molares de retenido. Por lo tanto, el flujo y la selectividad varían a lo largo del módulo de membrana. A partir de valores determinados de caudal y composición del destilado, la integración de la ecuación (2.1) se resuelve simultáneamente con las ecuaciones (2.2) - (2.5), hasta que la composición de la corriente de retenido alcance una pureza superior al 99.5% p/p en etanol. El área calculada (variable independiente en la ecuación (2.1)) representa entonces la mínima área de membrana requerida para alcanzar la separación especificada. Los caudales de retenido y permeado, y la composición de permeado también son resultados obtenidos del modelo.

Como se mencionó anteriormente, para calcular la mínima área de membrana tanto el caudal como la fracción molar del destilado deben ser conocidos o especificados. Sin embargo, a partir del balance de masa alrededor de la envoltura I de la Figura 2.1a, sólo se conocen el caudal requerido de retenido (24 millones de litros al año) y su respectiva fracción másica (99.5% p/p) ya que corresponden a las especificaciones globales de la planta. Para resolver este problema, Bausa y Marquardt (2000) propusieron integrar el modelo de la unidad para un valor específico de la fracción molar de destilado de la siguiente forma:

*Paso 1.* Integre la ecuación (2.1) junto con las ecuaciones (2.2) - (2.5) para un valor del caudal de alimentación normalizado (es decir, 1 kmol/h) con una fracción molar  $x_D$  (variable de optimización) hasta alcanzar la composición de retenido  $x_R$  especificada a nivel de diseño.

*Paso 2.* Calcule los valores de mínima área de membrana  $A_{min}$ , caudales de alimentación  $D$  y de permeado  $P^+$  a partir de los valores normalizados de área  $a_{min}$  y caudal de retenido  $r$  obtenidos en el *Paso 1* y del caudal de retenido  $R$  especificado a nivel de diseño.

$$A_{min} = \frac{R}{r} a_{min} \quad (2.6)$$

$$P^+ = \frac{R}{r} (1 - r) \quad (2.7)$$

$$D = \frac{R}{r} \quad (2.8)$$

La integración del modelo, incluyendo las ecuaciones (2.6) - (2.8) fue implementada en dos ambientes de programación: Borland Delphi (1997) y gPROMS (1998) obteniéndose resultados con el mismo grado de exactitud. En la Tabla 2.4 se muestran los datos de entrada y los resultados obtenidos para un ejemplo determinado. Los datos de entrada son el caudal de retenido (0.0147 kmol/s), la fracción molar del destilado (0.8), la temperatura máxima de operación (90°C), la

fracción molar de retenido (0.986) y la presión de permeado (2.026 kPa). El valor efectivo del área de membrana se calculó de forma aproximada mediante la multiplicación del valor de mínima área de membrana por un factor de valor 1.25. Los caudales de destilado y de permeado también son resultados obtenidos del modelo de la unidad de membrana. Téngase en cuenta que el factor utilizado para estimar el área efectiva fue obtenido mediante la comparación de diferentes casos de diseño con una típica caída de temperatura por módulo de 10 K (Bausa and Marquardt, 2000). Sosa y Espinosa (2011) emplearon con éxito este mismo factor para el caso de la deshidratación de isopropanol.

Tabla 2.4 Mínima área de membrana y potencia de condensación requeridos por la membrana MOL 1140 (GTF, Alemania). También se muestran los resultados del balance de masa global. ( $T = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $P_p = 2.026$  kPa). Los valores de variables de diseño y optimización se muestran en negrita.

MOL 1140	
$D$ (kmol/s)	0.0183
$x_D$ (mol/mol)	<b>0.8</b>
$R$ (kmol/s)	<b>0.0147</b>
$x_R$ (mol/mol)	<b>0.986</b>
$P^+$ (kmol/s)	0.0036
$x_{P^+}$ (mol/mol)	0.0577
$A_{min}$ (m <sup>2</sup> )	662
Entalpía de condensación (kJ/kmol)	47280
Potencia de condensación (kW)	173

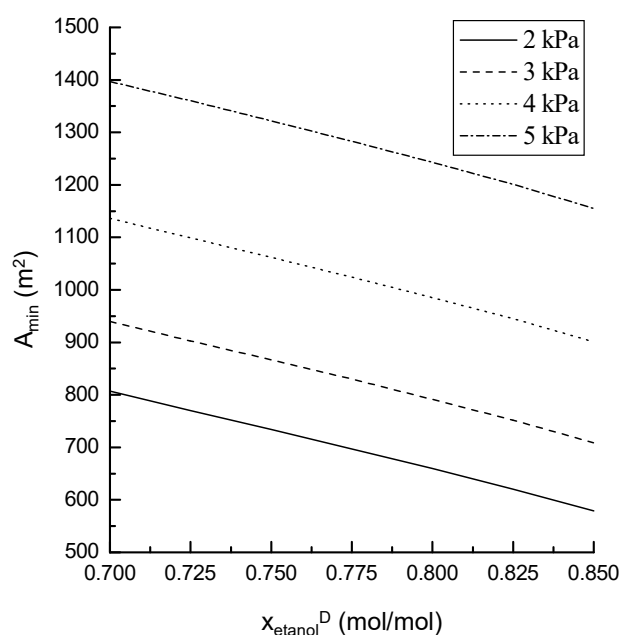


Figura 2.3 Mínima área de membrana vs fracción molar de etanol en el destilado para distintos valores de presión de permeado. ( $x_R = 0.986$ ,  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ).

En la Figura 2.3 se muestra el efecto de la fracción molar de destilado sobre el requerimiento de mínima área de membrana para diferentes valores de la presión de permeado. En todos los casos, los resultados se obtuvieron a partir de la integración del modelo conceptual hasta alcanzar la especificación de pureza requerida en la corriente de retenido (es decir, 99.5% p/p en etanol).

### 2.5.3 Sistema vacío-refrigeración

El sistema vacío-refrigeración está conformado por una bomba de vacío y un ciclo de refrigeración en el cual se utiliza propano como fluido refrigerante. El consumo de potencia de la bomba de vacío fue correlacionado en función de la velocidad de bombeo (Oerlikon Leybold vacuum online catalog). El ciclo de refrigeración se compone de dos intercambiadores de calor, un compresor y una válvula de estrangulamiento (Jensen y Skogestad, 2007). Al centrar nuestra atención sobre la corriente de permeado a ser recirculada a la unidad de destilación, los principales datos de entrada que se requieren para modelar el proceso son la presión, la temperatura, el caudal y la composición de la corriente de permeado proveniente de la unidad de membrana hidrofílica y el valor de área de membrana. La bomba de vacío ubicada después del condensador de permeado (evaporador de refrigerante) remueve pequeñas cantidades de etanol y agua no condensados y el aire infiltrado al sistema bajo vacío. Las principales variables de optimización del subsistema vacío-refrigeración son la temperatura de enfriamiento de la corriente de permeado y las presiones de operación de alta y de baja del ciclo de refrigeración. De acuerdo con lo señalado por Fahmy (2002), es importante estimar adecuadamente el caudal de la corriente de aire infiltrado en el equipamiento bajo vacío para realizar un diseño apropiado tanto del condensador como de la bomba de vacío.

La obtención de un diseño cuasi-óptimo del subsistema se puede lograr mediante simulación rigurosa recurriendo a simuladores de procesos como Aspen Plus (2014). Sin embargo, se decidió modelar este subsistema en el entorno de programación de MATLAB (MathWorks, 1993) para obtener un diseño óptimo minimizando el costo anual de inversión y operación del proceso. La función objetivo consideró, además, el costo relacionado con la pérdida del etanol no condensado. De esta manera, se evita la ejecución de un procedimiento de prueba y error, el cual es demandante en tiempo y no garantiza encontrar la solución óptima. La rutina de MATLAB "fmincon" (MathWorks, 1993), la cual es un algoritmo de optimización no lineal con restricciones, fue utilizada para encontrar la solución óptima.

---

La principal restricción en el modelado de cada intercambiador de calor es la mínima temperatura de aproximación ( $\Delta T_{min}$ ). A fin de evitar la formación de hielo en el condensador del permeado se acotó el valor límite de la temperatura de enfriamiento de acuerdo con el respectivo punto de congelamiento de la corriente de permeado. Adicionalmente, se agregó una restricción de igualdad para vincular el caudal de infiltración de aire con el volumen del equipamiento bajo vacío (Gómez, 1991).

Con el fin de mejorar tanto la precisión como la velocidad en el procedimiento de optimización se recurrió a un método de cálculo rápido de las propiedades termodinámicas del refrigerante. Entre los diversos métodos existentes para acelerar el cálculo de las propiedades termodinámicas del refrigerante se seleccionó un método de regresión implícita y cálculo explícito. La ventaja de este método radica en la velocidad y la estabilidad en la realización de los cálculos junto con un buen grado de precisión en la reversibilidad de las estimaciones (Ding y col., 2007). Este enfoque en el cálculo de propiedades termodinámicas fue incluido en el modelo del ciclo de refrigeración por compresión de vapor. En el Anexo B se muestra como ejemplo el sistema de ecuaciones explícitas para el cálculo de la temperatura de saturación del propano en función de la presión y viceversa. En el ejemplo mencionado, los promedios de las desviaciones relativas porcentuales entre los datos obtenidos del software basado en ecuaciones de estado MINIREFPROP (NIST REFPROP 9.1, 2012) y los resultados calculados con el método adoptado son de 0.0001 y 0.0011, respectivamente.

Cabe destacar que cuanto mayor sea la cantidad de aire infiltrado en la corriente de permeado que ingresa al condensador, mayor será también la cantidad de etanol y agua no condensados que salen del condensador. A su vez, un mayor caudal de gases no condensados incrementa el tamaño y costo de la bomba de vacío. Adicionalmente, la cantidad de aire infiltrado altera la forma de la curva de potencia de condensación acumulada en el condensador al vacío. Volúmenes de aire más grandes dan como resultado condensadores más grandes y de diferencias de temperatura media logarítmica más bajas. En la Figura 2.4 se muestran las curvas de potencia de condensación acumulada correspondientes a tres valores del caudal másico de aire infiltrado. Todas las curvas empiezan en el punto (0 kW, 363.15K). Cada curva correspondiente al diseño óptimo se obtuvo considerando diferentes correlaciones para estimar el caudal másico de infiltración aire en función del volumen del equipamiento bajo vacío y de la calidad de los sellos de las unidades y conductos (Melin y Rautenbach, 2007; Gómez, 1991; Couper y col., 2010). Todos los cálculos se realizaron despreciando la caída de presión a lo largo del condensador, la cual es una suposición válida a nivel de diseño conceptual.

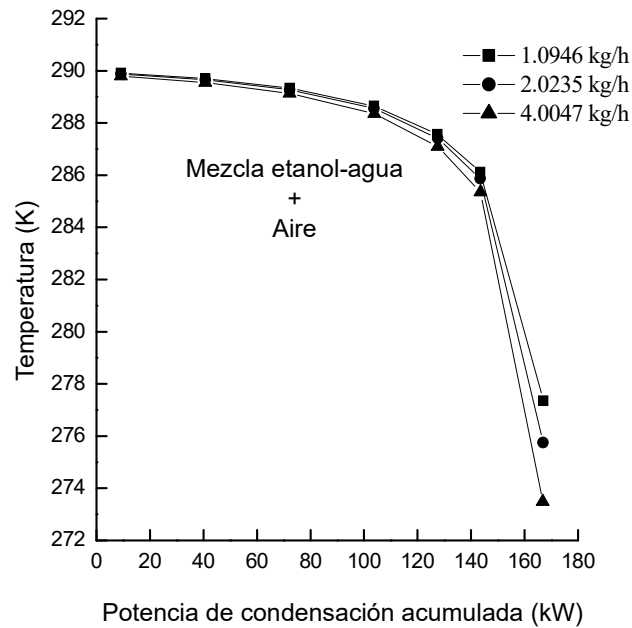


Figura 2.4 Curvas de potencia de condensación acumulada en el condensador para distintos caudales máxicos de aire infiltrado. Cada curva corresponde al diseño óptimo. Los datos de entrada son tomados de la Tabla 2.4.

En las Figuras 2.5 y 2.6 se muestra el costo total anual y la recuperación de etanol en el permeado condensado versus la temperatura de enfriamiento, respectivamente. Los resultados que se muestran en las figuras mencionadas fueron obtenidos mediante la ejecución del modelo de optimización para diferentes valores de la temperatura de enfriamiento. Los datos ingresados al modelo corresponden a los presentados en la Tabla 2.4.

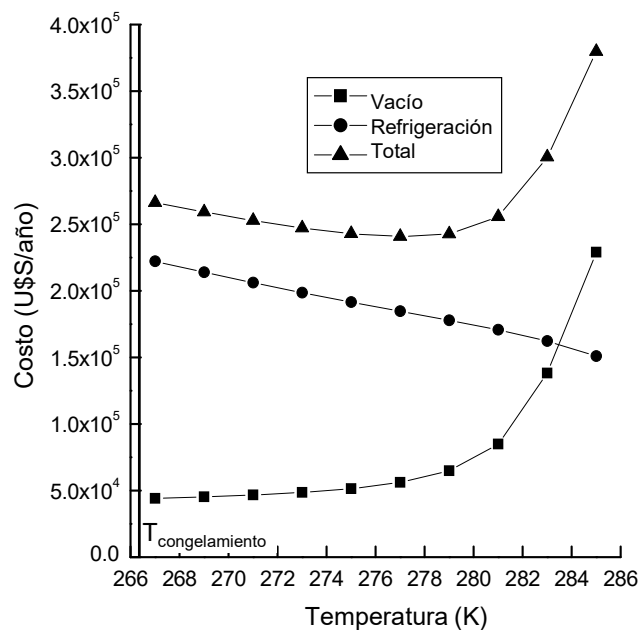


Figura 2.5 "Trade-off" entre los costos de vacío y refrigeración. Los datos de entrada corresponden a los presentados en la Tabla 2.4.

La Figura 2.5 muestra el típico “trade-off” entre los costos de refrigeración y vacío. La temperatura de enfriamiento óptima  $T_{cooling}$  es de 277.4 K. Para este valor de temperatura, la recuperación de etanol en la corriente de permeado condensado es de aproximadamente un 95% como se observa en la Figura 2.6.

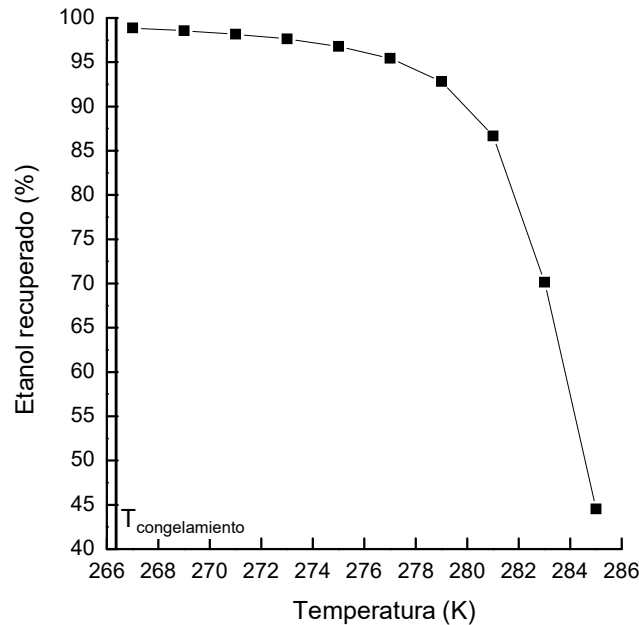


Figura 2.6 Recuperación de etanol en el permeado condensado vs temperatura de enfriamiento. Los datos de entrada corresponden a los presentados en la Tabla 2.4.

Al dejar libre a  $T_{cooling}$  como una variable de optimización se obtuvo el mismo óptimo que el obtenido mediante la variación paramétrica presentado en la Figura 2.5. En la Tabla 2.5 se muestran con mayor detalle los resultados obtenidos del diseño conceptual del sistema vacío-refrigeración tomando como datos de entrada los presentados en la Tabla 2.4.

Tabla 2.5 Diseño óptimo del sistema vacío-refrigeración tomando como datos de entrada los presentados en la Tabla 2.4. Los valores correspondientes a las variables de optimización se muestran en negrillas.

$T_{cooling}$ (K)	<b>277.4</b>
$P_{high}$ (kPa)	<b>1907</b>
$P_{low}$ (kPa)	<b>463</b>
Área del condensador al vacío (m <sup>2</sup> )	13.9
Área del condensador de propano (m <sup>2</sup> )	17
Potencia en compresor (kW)	54.6
Potencia bomba de vacío (kW)	3.8
Caudal másico de propano (kg/h)	2440
Caudal volumétrico de propano (m <sup>3</sup> /h)	138



El mismo modelo del sistema vacío-refrigeración anteriormente descrito se adoptó para el caso de la condensación del permeado proveniente de la unidad de membrana hidrofóbica. Dados los altos valores de potencia de condensación reportados en la Tabla 2.2 fue necesario asumir una configuración de módulos en paralelo de las unidades de membrana para permitir el uso de bombas para la generación de vacío. Esta suposición, la cual es válida a nivel de diseño conceptual, posibilita la estimación de los costos de condensación de las corrientes de permeado provenientes de las unidades de membrana hidrofóbicas. Como se verá más adelante en la sección 2.6, los costos de condensación comprenden alrededor del 38 al 65% del costo total del proceso constituido por una unidad de membrana y el sistema vacío-refrigeración.

#### **2.5.4 Columna de destilación**

El diseño de las columnas de destilación correspondientes a las tres alternativas estudiadas se realizó en primera instancia recurriendo al bien conocido método McCabe y Thiele (Stichlmair y Fair, 1998; Doherty y Malone, 2001) y posteriormente mediante un simulador de procesos para llevar a cabo un modelado más riguroso. El modelado conceptual de cada columna se realizó mediante el software Distil (1999). La solución obtenida a nivel conceptual se transfirió al simulador de procesos Aspen Hysys (2014). Una vez alcanzada la convergencia en las simulaciones se calculó el diámetro de la columna con la ayuda de la herramienta "Tray sizing" la cual está incorporada en el software Aspen Hysys (2014).

La alimentación a cada columna de destilación se obtiene de la mezcla de la corriente de permeado proveniente de la correspondiente unidad membrana hidrofóbica con aquella proveniente de la unidad de membrana hidrofílica MOL1140. Nótese que, para un diseño más detallado, la corriente de permeado deber ser ingresada a la columna en la etapa cuya composición sea la más cercana. Sin embargo, los resultados obtenidos a nivel de diseño conceptual no son muy diferentes debido a que el flujo de permeado proveniente de la unidad hidrofílica es muy bajo en comparación con el alimentado a la columna. Los resultados obtenidos para cada alternativa se muestran en la Tabla 2.6.

Las relaciones de mínimo reflujo obtenidas para las tres alternativas son muy similares entre sí, incluso cuando la composición de la alimentación varía del 24.3 al 36.5 % p/p. Este comportamiento se puede explicar debido a la forma la curva de equilibrio líquido-vapor, la cual presenta un punto de inflexión. La mínima demanda de

---

energía para mezclas con una curva de equilibrio de forma tipo S, cómo en este caso, es controlada por puntos “Pinch” tangenciales.

Tabla 2.6 Diseños de la columna de destilación correspondientes a cada alternativa.  $x_D = 0.8$ . Los datos correspondientes al permeado recirculado desde la membrana MOL1140 se presentan en la Tabla 2.4.

	PERVAP 4060	Pervatech PDMS	Vito PTMSP
Potencia de calentamiento en el rehervidor (kW)	1520	1640	1600
Potencia de enfriamiento en el condensador (kW)	1460	1550	1510
Diámetro de columna (m)	0.914	0.894	0.914
Altura de columna (m)	18.90	15.24	15.24
Numero de etapas	31	25	25
Etapas de alimentación	24	17	18
$R_{min}$	0.84	1.04	0.93
$R_{op}$	1.08	1.20	1.15

En aras de un mejor entendimiento, los conceptos explicados anteriormente se describen de forma gráfica en la Figura 2.7. Mientras que la mínima demanda de energía de la columna correspondiente a la alternativa Pervatech es controlada por un “Pinch” en la alimentación  $x_p^1$ , las separaciones cuya composición de alimentación se encuentren en el intervalo ( $x_N = 35.3$ ,  $x_t = 78.6\%$  p/p) serán controlados por puntos “Pinch” tangenciales  $x_t$ . La separación correspondiente a la alternativa Pervap 4060 coincide con este último caso expuesto. En la Figura 2.7,  $x_N$  se obtiene de la intersección entre la línea de operación de la sección de rectificación a mínimo reflujo y la curva de equilibrio liquido-vapor y representa el mínimo valor de composición en la alimentación para el cual el “Pinch” tangencial  $x_t$  controla la separación. La relación de mínimo reflujo de la columna para la alternativa PTMSP se encuentra entre aquellas correspondientes a las otras dos alternativas siendo un “Pinch” del tipo alimentación el que controla la separación. El “feed Pinch” correspondiente a la alternativa PTMSP sigue la misma tendencia que la relación de reflujo. Finalmente, como la línea de operación correspondiente al diseño de la columna de la alternativa Pervatech 4060 se aproxima a la curva de equilibrio en la cercanía del “Pinch” tangencial  $x_t$ , esta separación exige el mayor número de etapas para lograr la separación deseada.

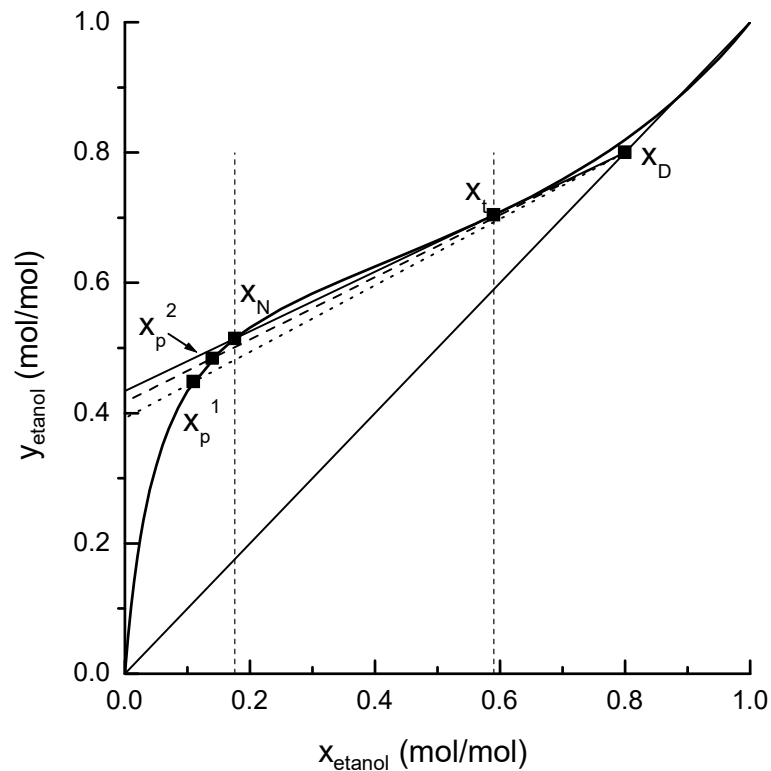


Figura 2.7 Mínimo reflujo para las separaciones correspondientes a las alternativas Pervatech PDMS, Vito PTMSP y Pervap 4060.  $x_D = 0.8$  (mol/mol). Se muestran además los puntos “Pinch” que controlan la separación  $x_p^1$ ,  $x_p^2$  y  $x_t$  correspondientes a las alternativas Vito PTMSP, Pervatech PDMS y Pervap 4060, respectivamente.

## 2.6 Secuencia de cálculo y comparación del desempeño de separación a partir de cifras económicas

Tomando en cuenta que el balance de masa global se puede calcular a partir de los valores establecidos de la fracción molar de retenido (99.5% p/p etanol) y de la fracción molar de etanol en el fondo de la columna de destilación (0.02% p/p), un análisis de grados de libertad del proceso muestra que uno permanece sin especificar. En este caso se elige a la composición de alimentación a la unidad de membrana hidrofílica, la cual a su vez es la composición de destilado de la columna principal  $x_D$ , como una variable optimización. Asimismo, se considera la presión del permeado  $P_p$  como una variable adicional de optimización dado que también se incluye el sistema vacío-refrigeración en el modelo del tren de separación aguas abajo de la membrana hidrofóbica. La obtención del diagrama de procesos óptimo para cada membrana hidrofóbica considerada se llevó a cabo mediante la variación paramétrica de ambas variables de optimización dentro de un determinado intervalo.

En este caso, el espacio de búsqueda establecido para las variables de optimización es [0.75, 0.85 mol/mol de etanol] para la composición del destilado y [2, 5 kPa] para la presión del permeado, respectivamente. Para cada valor del par  $(x_D, P_p)$ , se realiza en primer lugar el diseño conceptual del proceso global. Posteriormente, se estiman los respectivos costos de inversión y operación a partir de modelos de costo como los propuestos por Seider y col. (2004) para los costos de inversión y por Ulrich y Vasudevan (2006) para los costos de operación. Los costos relacionados con la instalación del módulo de la membrana se estimaron asumiendo un factor de costo por área de membrana de 1816 U\$/m<sup>2</sup> y una vida útil de la membrana de 3 años con un costo de reemplazo de 144 U\$/m<sup>2</sup>.

Tal como se muestra en la Sección 2.5.1, los requerimientos de área para cada membrana hidrofóbica se pueden estimar fácilmente a partir del balance de masa global y los correspondientes datos de flujo y selectividad de la membrana. Adicionalmente, las estimaciones de los costos de condensación del permeado deben también ser suministradas en este caso al menos para el valor de presión adoptado en las tareas experimentales (*Paso 0*). La búsqueda de un diagrama de flujo rentable correspondiente al tren de purificación aguas abajo requiere, por otro lado, de encontrar diseños cuasi-óptimos para cada valor del par  $(x_D, P_p)$ . Esto puede llevarse a cabo sin necesidad de realizar iteraciones, incluso cuando en el diagrama de flujo existe una corriente de recirculación, resolviendo cada operación unitaria como un proceso independiente. Para tal fin, se debe seguir la siguiente secuencia de cálculo: (i) unidad de membrana hidrofóbica, (ii) sistema vacío-refrigeración, (iii) operación de mezclado, y (iv) columna principal.

#### *Paso 0: Unidad de membrana hidrofóbica*

En la Figura 2.8 se muestran los costos totales correspondientes a cada unidad de pervaporación hidrofóbica. Haciendo énfasis en el costo del módulo de membrana (Cum), la alternativa Vito PTMSP posee aproximadamente un costo 2.5 veces más bajo que los correspondientes a las alternativas Pervatech PDMS y Pervap 4060. Esta diferencia en costos se debe principalmente a los bajos requerimientos de área de membrana de la alternativa PTMSP. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta el costo del sistema vacío-refrigeración (Cvr), la relación entre el costo total (CT) de la alternativa Vito PTMSP y el correspondiente a las otras dos alternativas es mucho menor que la relación considerando solamente los costos del módulo de membrana.

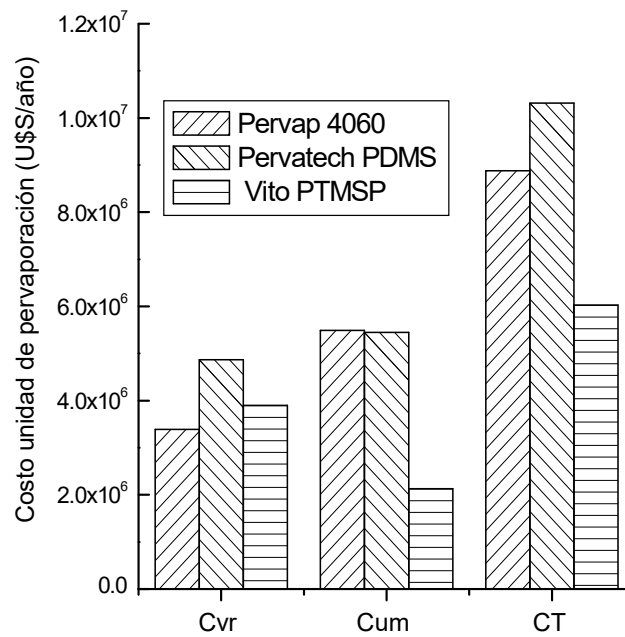


Figura 2.8 Costo total (CT) de cada unidad de pervaporación hidrofóbica calculada como el costo de la unidad de membrana (Cum) más el costo del sistema vacío-refrigeración (Cvr).

Siguiendo la misma tendencia de la potencia de condensación observada en la Tabla 2.2, las alternativas Pervap 4060 y Pervatech PDMS tienen el menor y mayor costo del sistema vacío-refrigeración, respectivamente. En resumidas cuentas, el costo de la alternativa Vito PTMSP es alrededor de 1.7 y 1.5 veces más bajo que el costo de las alternativas Pervatech PDMS y Pervap 4060, respectivamente. La contribución de cada unidad de membrana al costo del biocombustible es de 0.25, 0.37 y 0.43 U\$/l para las alternativas Vito PTMSP, Pervap 4060 y Pervatech PDMS.

*Pasos i, ii, iii y iv: Proceso de purificación*

Al centrar la atención sobre el proceso de separación aguas debajo de la unidad de membrana hidrofóbica, se obtuvo un resultado interesante al mantener la fracción molar de destilado en un valor constante. Como caso de ejemplo, en la Figura 2.9 se muestran los resultados obtenidos del costo del tren de separación para una fracción molar de destilado de 0.85 y para diferentes valores niveles de vacío en la unidad de membrana hidrofílica.

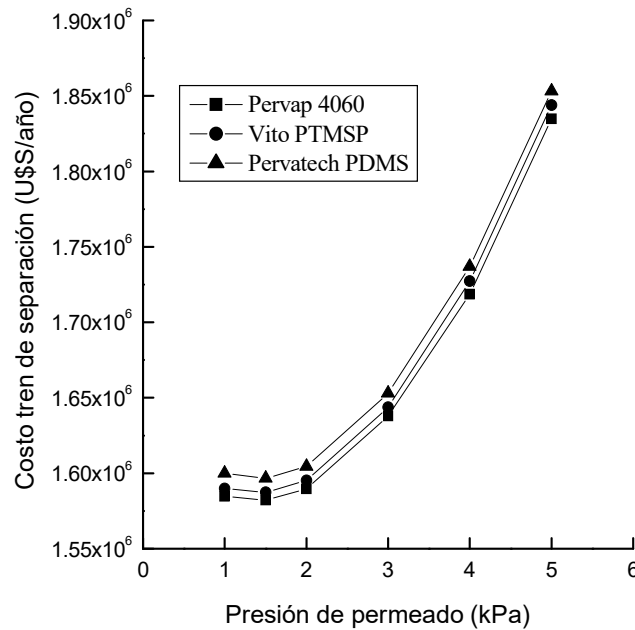


Figura 2.9 Costo total del tren de separación versus presión de permeado  $P_p$ . Todas las optimizaciones fueron realizadas para una composición de destilado  $x_D$  de 0.85.

La misma tendencia observada en la Figura 2.9 se obtuvo también para todas las composiciones de destilado consideradas siendo el valor óptimo de la presión del permeado 1.5 kPa. Este comportamiento se puede explicar dado que mientras el valor óptimo para la presión del permeado es controlado por el “trade-off” entre los costos de la unidad de membrana hidrofílica y el sistema vacío-refrigeración, los costos correspondientes a la unidad de destilación se mantienen constantes debido a la existencia de un “Pinch” tangencial que controla la separación. Dado que la membrana MOL 1140 se caracteriza por su bajo flujo y alta selectividad, los costos de inversión de la unidad de membrana dominan los costos de la unidad de pervaporación incluyendo el sistema de condensación y por lo tanto la presión de permeado óptima corresponde al valor más bajo factible. En este caso se adoptó un valor de 2 kPa para la presión de permeado como valor cuasi-óptimo dado que fue el valor más bajo para el cual se obtuvieron datos experimentales para la membrana MOL 1140 (Vier, 1995). Los resultados que se muestran en la Figura 2.10 para la alternativa PTMSP respaldan las afirmaciones anteriores. Hay que señalar, sin embargo, que estas conclusiones no pueden ser extendidas para los casos de membranas hidrofílicas de alto flujo y baja selectividad o para sistemas en los cuales el diseño de columna no es controlado por un “Pinch” tangencial.

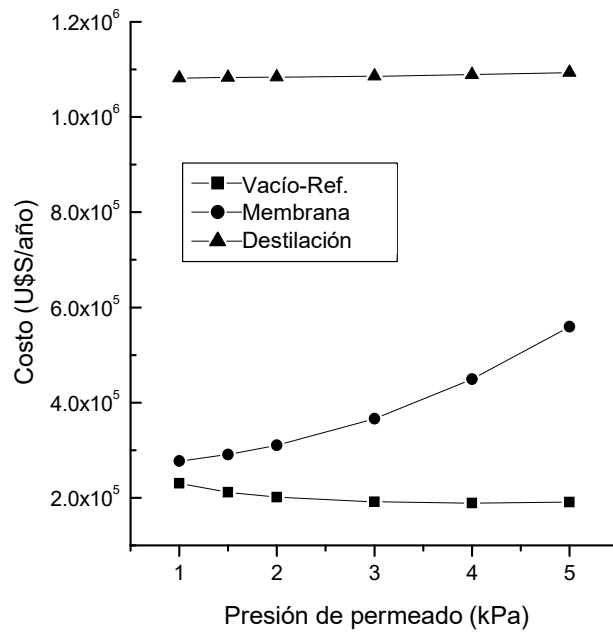


Figura 2.10 Costo anual para cada unidad que comprende el tren de separación correspondiente a la alternativa Vito PTMS. ( $x_D = 0.85$ ).

En la Figura 2.11 se muestran los resultados obtenidos al variar paramétricamente la composición del destilado para las tres alternativas consideradas. Mientras que la fracción molar de destilado óptima para las alternativas Pervatech PDMS y Vito PTMSP está alrededor de 0.81, el valor óptimo para la alternativa Pervap PDMS se encuentra alrededor de 0.79.

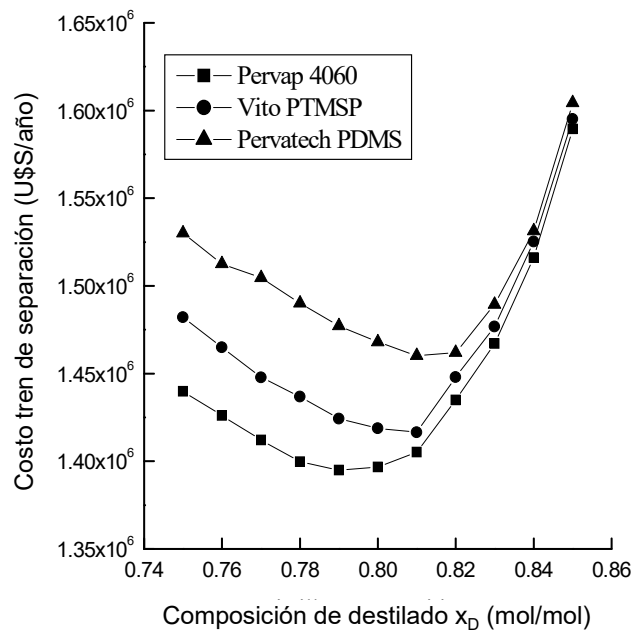


Figura 2.11 Costos del tren de purificación en función de la composición del destilado  $x_D$  y a  $P_p = 2\text{kPa}$ .

En síntesis, la contribución correspondiente del proceso de purificación al costo del biocombustible es de 0.058, 0.059 y 0.061 U\$/l para las alternativas Pervap PDMS, Vito PTMSP y Pervatech PDMS, respectivamente. En la Tabla 2.7 se presentan las cifras económicas de cada alternativa incluyendo los costos obtenidos en el *Paso 0*.

Tabla 2.7 Resultados globales del diagrama de flujo óptimo para cada alternativa.

	Costo de operación e inversión ( $10^6$ U\$/año)		
	Pervap 4060	Pervatech PDMS	Vito PTMSP
Proceso de purificación	1.40	1.46	1.42
Unidad de membrana	8.88	10.31	6.03
Total	10.27	11.73	7.45
Costo por litro (U\$/l)	0.428	0.491	0.310

## 2.7 Validación y consideraciones de complejidad del modelo en el marco de la de síntesis del proceso

Como se mencionó en la sección 2.5.1, el requerimiento de mínima área para cada una de las membranas hidrofóbicas se puede estimar recurriendo a la condición de operación límite de caudal infinito de la corriente de recirculación (retenido) entre la unidad de pervaporación y la unidad de fermentación. Este valor representa una cota inferior del área real de membrana (Bausa y Marquardt, 2000) y puede ser calculado a partir de la relación entre el caudal de etanol correspondiente a la capacidad de procesamiento de la planta de 24 millones de litros por año de bioetanol (kg/h) y el flujo de etanol en el permeado ( $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ ) obtenido experimentalmente para la composición de alimentación correspondiente a la de un fermentador de tanque agitado.

De acuerdo con Bausa y Marquardt (2000), existe también un valor mínimo de caudal de alimentación que representa la condición de operación límite de mínima fuerza impulsora. En este caso el requerimiento de área de membrana tiende a infinito. Por tanto, el caudal de la corriente de alimentación a la unidad de membrana es un grado de libertad el cual puede ser usado para aproximar la condición de operación límite de mínima área de membrana con un valor finito del caudal de la corriente de alimentación.

Para comprobar la validez del modelo conceptual se utilizaron modelos empíricos sencillos para describir los flujos locales de agua y etanol correspondientes a cada una de las membranas consideradas. Los modelos se elaboraron teniendo en cuenta datos de flujo y selectividad obtenidos a diferentes valores de composición de



alimentación (Stutzenstein, 2013; Sosa y Espinosa, 2011). Cabe señalar que los datos correspondientes a la membrana PTMSP se obtuvieron de experimentos realizados a corto plazo (Stutzenstein, 2013). De forma similar al caso de la membrana hidrofílica, se puede estimar el área mínima de la membrana hidrofóbica mediante la integración de un modelo isotérmico unidimensional de la unidad de pervaporación.

En la Figura 2.12 se muestran los resultados obtenidos para cada membrana. Cada punto de la curva  $A_{min}$  versus  $L_F/L_F^\infty$  se obtuvo de la integración de la ecuación (2.1) conjuntamente con las ecuaciones correspondientes al modelo empírico para los flujos locales y las ecuaciones (2.6) - (2.8). La integración se realizó hasta alcanzar un valor determinado de la composición de la corriente de retenido que retorna a la unidad de fermentación  $x_{R^-}$ . Para valores conocidos de la composición de la corriente de alimentación  $x_L$  (6% p/p de etanol) y del caudal de etanol en la corriente de permeado  $P^-x_{P^-}$ , el modelo calcula para distintos valores del caudal de alimentación a la unidad de membrana  $L_F$ , los correspondientes valores del caudal de la corriente de recirculación  $L_R$  y del área mínima de membrana  $A_{min}$ . Téngase en cuenta que la relación  $L_F/L_F^\infty$  (eje x en la Figura 2.12) se calculó considerando un valor de  $L_F^\infty$  de 36 kmol/s. Las curvas observadas en la Figura 2.12 se asemejan mucho a las obtenidas por Bausa y Marquardt (2000) (Fig. 5) para el caso de diseño en el cual el permeado es el producto deseado.

Del análisis de la Figura 2.12 se desprenden las siguientes conclusiones válidas para las tres membranas consideradas: (i) la mínima relación del caudal de alimentación (asíntota vertical) para la cual se alcanza la condición de operación límite de mínima fuerza impulsora es de 1.7% aproximadamente, (ii) el área mínima de las membranas se incrementa rápidamente en la región prescriptiva; esto es, en la región definida aproximadamente por el intervalo [1.7, 3.0%] (iii) la ventana de operación es relativamente estrecha, (iv) cuanto menor sea el área de membrana requerida en la condición de operación límite de caudal infinito (asíntota horizontal), mayor será la relación de caudal de alimentación para obtener un diseño cuyo requerimiento de mínima área sea 1.25 veces el correspondiente al valor asíntótico, (v) el valor asíntótico de mínima área de membrana es un buen indicador del desempeño de cada membrana.

---

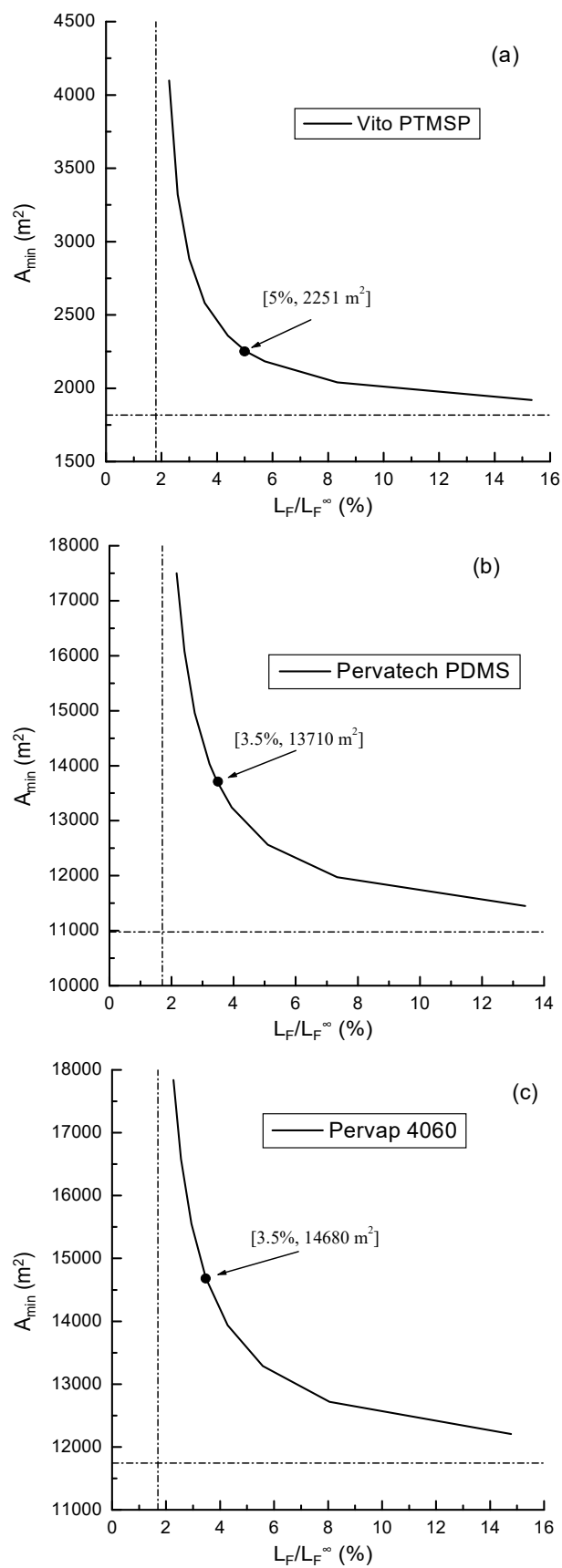


Figura 2.12 Mínima área de membrana ( $\text{m}^2$ ) en función de la relación del caudal de alimentación  $L_F/L_F^\infty$  (%) para las alternativas: **(a)** Vito PTMSP (experimentos a corto plazo), **(b)** Pervatech PDMS y **(c)** Pervap 4060. El punto señalado corresponde al valor de mínima área de membrana igual a 1.25 veces el valor asintótico horizontal.

En la Figura 2.12, se destaca para cada alternativa el resultado obtenido para el caso de diseño representativo cuyo valor de mínima área es igual a 1.25 veces el valor asintótico horizontal. En todos los casos, la ventana de operación es relativamente estrecha para evitar las condiciones de operación límite de infinita área de membrana (bajos valores de caudal de alimentación) y de infinito costo de bombeo (altos valores de caudal de alimentación). Dado que las curvas de la Figura 2.12 presentan un comportamiento asintótico para el área mínima, resulta claro que el requerimiento de mínima área calculado a partir de la condición de operación límite de caudal infinito de la corriente de alimentación a la membrana puede ser utilizado para estimar el desempeño de la membrana a muy bajo costo; esto es, a partir de datos de flujo y selectividad correspondientes a la composición del fermentador.

Sin embargo, con el fin de evaluar adecuadamente el desempeño de las membranas para valores finitos de caudal de alimentación se propone comparar los diseños correspondientes a cada alternativa en un valor de la relación  $L_F/L_F^\infty$  igual a 0.05. Con este propósito se debe estimar el desempeño real de la membrana Vito PTMSP a largo plazo para un valor de la relación  $L_F/L_F^\infty$  de 0.05. Todas las curvas presentadas en la Figura 2.12 están limitadas por una misma asíntota para el caudal de alimentación y por su propia asíntota para la cota inferior del área de membrana. Por tanto, el comportamiento de la membrana PTMSP a largo plazo debe hallarse entre aquellos correspondientes a las membranas PDMS y el desempeño ideal de la misma membrana obtenido de experimentos a corto plazo (Figura 2.12a). De hecho, el valor asintótico de mínima área obtenido para esta membrana a partir de experimentos a largo plazo es  $3020 \text{ m}^2$  (Tabla 2.2), valor mayor que el requerimiento de área de  $1817 \text{ m}^2$  predicho a partir de datos experimentales obtenidos a corto plazo. Esto significa que el diseño correspondiente a un requerimiento de mínima área de 1.25 veces el valor asintótico de área dado en la Tabla 2.2 (es decir,  $3780 \text{ m}^2$ ) será obtenido para una relación del caudal de alimentación en el intervalo [3.5, 5%]. De manera conservativa se asumió un valor de 0.05 para la relación  $L_F/L_F^\infty$ . Por lo tanto, el comportamiento real de la membrana PTMSP se caracteriza por el punto (5%,  $3780 \text{ m}^2$ ).

En la Tabla 2.8 se muestran los resultados obtenidos a partir del modelo conceptual unidimensional para un valor finito de la relación del caudal de alimentación de 0.05. Cabe destacar que mientras la mínima área correspondiente a la membrana Vito PTMSP incrementa su valor de  $3020$  (valor asintótico) a  $3780 \text{ m}^2$  (+25%), el incremento del área para las membranas Pervap 4060 y Pervatech PDMS respecto de su valor asintótico es del 15 y 14.5%, respectivamente.

---

Tabla 2.8 Mínima área de membrana, potencia de condensación y composición y caudal de permeado para las tres membranas estudiadas a una relación de caudal de alimentación  $L_F/L_F^\infty$  de 0.05. Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de desviación relativa respecto de los valores obtenidos a partir de un solo punto experimental. En todos los casos la composición del retenido  $x_{R^-}$  desciende desde un 6% (caudal infinito) a aproximadamente un 4.4% (-27.7%).

	Pervap 4060	Pervatech PDMS	Vito PTMSP
$A_{min}$ (m <sup>2</sup> )	13400 (+15%)	12050 (+14.5%)	3780 (+25%)
Potencia de condensación (kW)	4140 (+12%)	6850 (+12.5%)	5750 (+18.6%)
$P^-$ (kg/h)	7280 (+12.1%)	10970 (+12.6%)	9560 (+18.6%)
$x_{P^-}$ (% p/p)	32.6 (-10.7%)	21.6 (-11.1%)	24.8 (-15.6%)

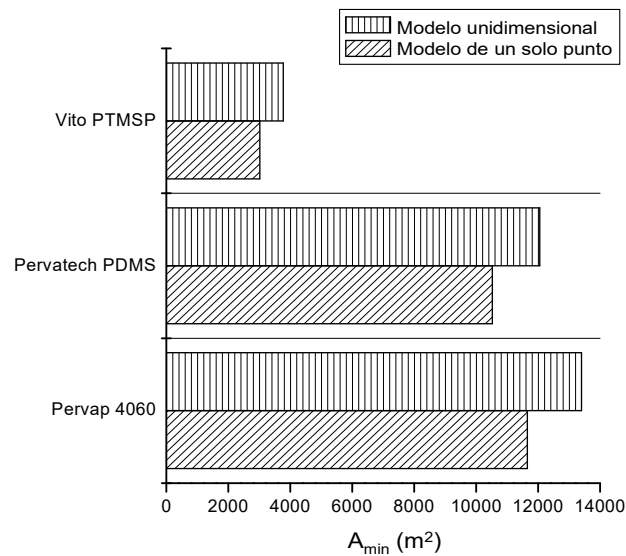


Figura 2.13 Requerimiento de mínima área de membrana para las tres membranas consideradas. Los resultados se obtuvieron a partir de los modelos conceptuales considerando ya sea uno o múltiples datos experimentales.

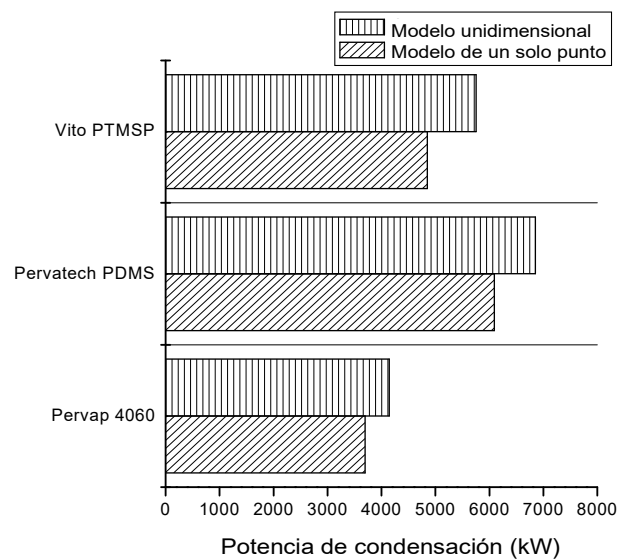


Figura 2.14 Potencia de condensación para las membranas bajo análisis. Los resultados se obtuvieron a partir de los modelos conceptuales considerando ya sea uno o múltiples datos experimentales.

En las Figuras 2.13 y 2.14 se muestran los resultados obtenidos para los requerimientos de área mínima y potencia de condensación a partir de los modelos basados en los dos enfoques propuestos: modelo unidimensional y cálculo a partir de un solo punto experimental.

En la Tabla 2.9 se presentan las cifras económicas obtenidas al considerar un modelo unidimensional para la unidad de membrana hidrofóbica. En este caso, la contribución del proceso híbrido al costo total del bioetanol para la alternativa PTMSP es de 0.37 U\$/l, la cual representa una mejora del 29.7 y del 48.1% respecto de las cifras correspondientes a las alternativas Pervap 4060 y Pervatech PDMS, respectivamente. Por tanto, las conclusiones a las que se arribó anteriormente acerca del desempeño de las membranas permanecen inalteradas.

Tabla 2.9 Resultados globales para el diagrama de flujo óptimo obtenido del modelo unidimensional de la unidad de membrana hidrofóbica. Los valores comprendidos entre paréntesis indican el porcentaje de desviación relativa con respecto a los valores obtenidos a partir de un solo punto experimental.

	Costos de inversión y operación ( $10^6$ U\$/año)		
	Pervap 4060	Pervatech PDMS	Vito PTMSP
Proceso de Purificación	1.403 (+0.5%)	1.478 (+1.2%)	1.457 (+4.1%)
Unidad de membrana	10.116 (+13.9%)	11.674 (+13.2%)	7.248 (+20.2%)
Total	11.519	13.152	8.885
Costo por litro (U\$/l)	0.480 (+12.1%)	0.548 (+11.6%)	0.370 (+19.4%)
Energía requerida para la recuperación etanol (MJ/kg)	22.1	32.9	28.6

Respecto del consumo energético, en la Tabla 2.9 también se presenta para cada alternativa la energía requerida para la recuperación del etanol (índice ENRE) en unidades de MJ por kg de etanol. Estos valores deben compararse con el calor combustión del etanol; es decir, 30 MJ/kg (Vane, 2005). La energía requerida para la recuperación del etanol por pervaporación para la membrana Pervatech PDMS excede la energía de combustión del etanol recuperado, mientras que la demanda de energía para la membrana Vito PTMSP se encuentra levemente por debajo de los 30 MJ/kg. Por consiguiente, es imperativo que se consideren mecanismos de integración calórica para conseguir una mejora de la eficiencia de energética del proceso.

En la Tabla 2.10 se presentan los resultados obtenidos mediante la integración calórica entre la corriente alimentada a la unidad membrana (corriente fría) y la corriente de refrigerante (corriente caliente) en el condensador del sistema de refrigeración (ver Figura 2.1b). Esta integración energética es técnicamente factible dado que la temperatura del refrigerante es de 55°C aproximadamente y la

alimentación a la unidad de pervaporación debe mantenerse a 30°C. En términos del índice ENRE se encontró una alta coincidencia entre los resultados obtenidos y los valores reportados por Vane (2005). Asimismo, estos valores pueden utilizarse para realizar comparaciones en términos de demanda energética con otras alternativas de separación. Valores del índice ENRE de 8.7 y 20 MJ/kg pueden ser calculados a partir de resultados de simulaciones para la alternativa destilación/pervaporación hidrofílica y destilación/destilación extractiva, respectivamente (Hoch y Espinosa, 2008). Como era de esperarse, el mejoramiento de la eficiencia energética del proceso da lugar a mejoras en los costos tanto operativos como de inversión.

Tabla 2.10 Resultados globales para el diagrama de flujo óptimo obtenido del refinamiento del modelo de la unidad de membrana hidrofílica. Proceso con integración energética.

	Costos de inversión y operación (10 <sup>6</sup> U\$/año)		
	Pervap 4060	Pervatech PDMS	Vito PTMSP
Proceso de Purificación	1.403	1.478	1.457
Unidad de membrana	9.125	10.064	5.871
Total	10.528	11.542	7.328
Costo por litro (U\$/l)	0.439	0.481	0.305
Energía requerida para la recuperación del etanol (MJ/kg)	9.8	12.8	11.5

Según lo manifestado por Vane (2008), la integración de la unidad de pervaporación con el sistema de fermentación provocaría un aumento de eficiencia en la productividad del fermentador y una reducción de la cantidad de agua a ser procesada en el sistema. Por tanto, es de esperar que se presenten algunos ahorros en los costos de inversión y operación del proceso híbrido con respecto al de los procesos convencionales. A fin de obtener una estimación de los costos globales, se desarrolló un modelo factorial de costos tanto para procesos convencionales como híbridos recurriendo a datos obtenidos por Kwiatkowsky y col. (2006) y Hoch y Espinosa (2008) a fin de estimar los costos de operación e inversión de las operaciones unitarias distintas de la destilación y la pervaporación.

Asumiendo una productividad volumétrica en la unidad del fermentador del proceso híbrido de 6.8 kg/(m<sup>3</sup> h) (O'Brien y Craig, 1996), el costo total de procesamiento estimado es de 0.665, 0.718, 0.834 y 0.887 U\$/l para el proceso convencional y las alternativas Vito PTMSP, Pervap 4060 y Pervatech PDMS, respectivamente. Un costo total de procesamiento del proceso híbrido comparable al del proceso convencional se podría alcanzar con una membrana cuyo flujo sea flujo mayor a 2 kg/(m<sup>2</sup> h) y una selectividad mayor a 10.

Según lo sugerido por Baeyens y col. (2015), sería posible obtener una mejora de la factibilidad económica del proceso si la membrana hidrofóbica procesara solamente una parte del caldo de fermentación con el objetivo de disminuir los requerimientos de área de la unidad de pervaporación. Para el caso de la alternativa Vito PTMSP, el sistema híbrido debiera remover continuamente como permeado alrededor del 45% del caudal de toda la unidad de fermentación. Hay que señalar, sin embargo, que las cifras económicas obtenidas en este capítulo deben usarse solamente como valores de referencia dado que la productividad volumétrica óptima del fermentador será obtenida en la etapa siguiente de selección; esto es, la evaluación del desempeño experimental a largo plazo de la unidad de fermentación acoplada a la unidad de fermentación operando en circuito cerrado.

En síntesis, el enfoque conceptual adoptado es conveniente para la selección preliminar de membranas hidrofóbicas. Sin embargo, se necesitará de un modelo más sofisticado para el siguiente paso de la selección; es decir, la evaluación del desempeño a partir de pruebas experimentales a largo plazo del proceso continuo conformado por una unidad de pervaporación acoplada a la unidad de fermentación. En tal caso, el modelo conceptual debe incorporar la influencia de una nueva variable de optimización: el caudal de la corriente de alimentación a la unidad de membrana. Considerando todas las etapas de la síntesis de un proceso determinado, los modelos de cada operación unitaria deben ser refinados partiendo de modelos conceptuales simples pero bien fundamentados científicamente y terminando con modelos complejos basados en balances detallados de materia y energía, modelos rigurosos de las propiedades físicas, y modelos de transferencia de masa ya sean limitados cinéticamente o controlados por el equilibrio.

## 2.8 Conclusiones

En este capítulo se analizaron dos formas de evaluar el desempeño de membranas hidrofóbicas.

El índice de separación por pervaporación (PSI) definido como el producto entre el flujo y el factor de selectividad predijo un notable desempeño para la membrana PTMSP (Vito) en comparación con el correspondiente a las alternativas Pervap 4060 y Pervatech PDMS. Según los resultados presentados en la Tabla 2.1 a 30°C, se encuentra que el índice PSI de la membrana Vito es tres veces superior a los obtenidos con las membranas Pervap 4060 y Pervatech PDMS. Sin embargo, se presentó una situación relativamente diferente al considerar la aplicación del modelado conceptual a la selección de las membranas. Como se muestra en el

---

cuerpo principal de este capítulo, la contribución del proceso híbrido que incluye integración de calor al costo global de bioetanol alcanza un valor de 0.305 U\$/litro para la membrana PTMSP. Dicha alternativa representa una mejora del 43.9% y 57.7% con respecto de las alternativas Pervap 4060 y Pervatech PDMS, respectivamente. La comparación del desempeño de la membrana PTMSP usando cifras económicas con el determinado por el índice PSI revela una mejora substancialmente menor con respecto al de las otras dos alternativas.

A partir del análisis del proceso híbrido se concluye que los beneficios económicos de la utilización de la membrana PTMSP surgen principalmente debido a los menores costos de inversión y operación de la unidad de pervaporación en sí misma. Esto puede explicarse de la siguiente manera: el costo del proceso de purificación aguas abajo está controlado por un “Pinch” tangencial en la unidad de destilación; y, por consiguiente, el costo del proceso de purificación no varía significativamente entre las diferentes alternativas consideradas. De este modo, se evidencia que en la evaluación preliminar del desempeño de cada membrana hidrofóbica el uso de la mínima área de membrana y la potencia de condensación es mucho más pertinente que el mero uso de datos de flujo y selectividad. Por otra parte, el enfoque propuesto capta adecuadamente los principales “trade-offs” presentes en el proceso híbrido, proporcionando información relevante al tomador de decisiones. En este sentido, del presente estudio se avizora la relevancia de diseñar un proceso integrado energéticamente.

Finalmente, se concluye que el modelo conceptual considerado es conveniente para la selección preliminar de membranas hidrofóbicas. Por otro lado, un modelo más sofisticado será necesario para el siguiente paso de la selección; es decir, la evaluación del desempeño a partir de pruebas experimentales a largo plazo del proceso continuo conformado por una unidad de pervaporación acoplada a la unidad de fermentación operando en lazo cerrado. De los resultados obtenidos se concluye que las tres membranas hidrofóbicas analizadas merecen un análisis más detallado. Aspectos tales como la influencia de los subproductos de la fermentación y la estabilidad a largo plazo de las propiedades de la membrana sobre el rendimiento de la separación serán entonces dilucidados durante el proceso de optimización.

## 2.9 Nomenclatura

$A, A_{min}, a_{min}$  Área de membrana ( $m^2$ ),  $min$  = mínimo

$a_{i,p}$  Coeficiente de actividad del componente  $i$  en el permeado

$B$  Caudal del fondo de la columna (kmol/s)

---



---

CT	Costo total (U\$\$/año)
Cum	Costo de la unidad de membrana (U\$\$/año)
Cvr	Costo del sistema vacío-refrigeración (U\$\$/año)
$D$	Caudal de destilado (kmol/s)
$E_{a,i}$	Energía aparente de activación del componente $i$ (J/mol)
$\Delta T_{min}$	Mínima temperatura de aproximación (K)
$J_i^{mol}$	Flujo molar del componente $i$ a través de la membrana (kmol/(m <sup>2</sup> s))
$L_F$	Caudal de alimentación proveniente del fermentador (kmol/s)
$L_F^\infty$	Caudal infinito de alimentación proveniente del fermentador = 36 kmol/s
$L_R$	Caudal de retenido proveniente de la membrana hidrofóbica (kmol/s)
$M_i$	Peso molecular del componente $i$
$m_i^0$	Parámetro para el componente $i$ correspondientes al modelo de transferencia de masa de la membrana MOL 1140 (Vier, 1995)
$N_i$	Parámetro para el componente $i$ correspondientes al modelo de transferencia de masa de la membrana MOL 1140 (Vier, 1995)
$P_i^0$	Presión de vapor del componente $i$ (kPa)
$P_P$	Presión del permeado (kPa)
$P^+$	Caudal de permeado proveniente de la membrana hidrofílica (kmol/s)
$P^-$	Caudal de permeado proveniente de la membrana hidrofóbica (kmol/s)
$P_{high}$	Presión de operación de alta en el ciclo de refrigeración (kPa)
$P_{low}$	Presión de operación de baja en el ciclo de refrigeración (kPa)
PSI	Índice de separación por pervaporación
$R$	Constante universal de los gases (J/(mol K))
$R, r$	Caudal de retenido proveniente de la membrana hidrofílica (kmol/s)
$R_{min}$	Relación de mínimo reflujo de la columna de destilación
$R_{op}$	Relación de reflujo de operación de la columna de destilación
$T$	Temperatura (K)
$T_{max}$	Temperatura máxima de operación de la unidad de membrana hidrofílica (K)
$T_{cooling}$	Temperatura de enfriamiento de la corriente de permeado (K)
$T_{congelamiento}$	Temperatura de congelamiento de la corriente de permeado (K)
$x_B$	Fracción molar o másica de etanol en $B$
$x_D$	Fracción molar o másica de etanol en $D$
$x_F$	Fracción molar o másica de etanol en la corriente de alimentación a la columna de destilación
$x_L$	Fracción molar o másica de etanol en $L_F$

---

---

$x_N$	Mínima composición para la cual el “Pinch tangencial” $x_t$ controla la separación
$x_p$	“Feed Pinch”
$x_{P^+}$	Fracción molar o másica de etanol en $P^+$
$x_{P^-}$	Fracción molar o másica de etanol en $P^-$
$x_R$	Fracción molar o másica de etanol en $R$
$x_{R^-}$	Fracción molar o másica de etanol en $L_R$
$x_t$	“Pinch tangencial”
$x_i, y_i$	Fracción molar local del componente $i$ en el permeado y retenido
$x_{etanol}, y_{etanol}$	Fracción molar de etanol del líquido y vapor en el diagrama y vs. $x$

### Símbolos griegos

$\alpha$	Factor de separación
$\alpha_i$	Parámetro para el componente $i$ correspondientes al modelo de transferencia de masa de la membrana MOL 1140 (Vier, 1995)
$\beta$	Factor de enriquecimiento
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad del componente $i$

## 2.10 Referencias

- Aspen Plus, Aspen Hysys & Aspen Batch Distillation User Manual Version 8 (2014).
- Baeyens, J., Kang, Q., Appels, L., Dewil, R., Lv, Y., & Tan, T. (2015). Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Progress in Energy and Combustion Science*, 47, 60-88.
- Bausa, J., & Marquardt, W. (2000). Shortcut Design Methods for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6), 1658–1672.
- Bausa, J., Watzdorf, R. v., & Marquardt, W. (1998). Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: I. Simple columns. *AIChE Journal*, 44(10), 2181–2198.
- Borland Delphi 3. (1997). Borland International, Inc., Scotts Valley, CA.
- Caballero, J. A., Grossmann, I. E., Keyvani, M., & Lenz, E. S. (2009). Design of hybrid distillation-vapor membrane separation systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9151-9162.
- Caballero, J. A., Milán-Yañez, D., & Grossmann, I. E. (2005). Rigorous design of distillation columns: Integration of disjunctive programming and process simulators. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6760-6775.
-

- Chovau, S., Gaykawad, S., Straathof, A. J. J., & Van der Bruggen, B. (2011). Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. *Bioresource Technology*, *102*(2), 1669–1674.
- Claes, S., Vandezande, P., Mullens, S., Leysen, R., De Sitter, K., Andersson, A., ... Van Bael, M. K. (2010). High flux composite PTMSP-silica nanohybrid membranes for the pervaporation of ethanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science*, *351*(1–2), 160–167.
- Couper, J. R., Penney, W. R., Fair, J. R., & Walas, S. M. (2010). *Chemical Process Equipment*. (J. R. C. R. P. R. F. M. Walas, Ed.) (Second). Oxford: Elsevier.
- Ding, G. (2007). Recent developments in simulation techniques for vapour-compression refrigeration systems. *International Journal of Refrigeration*, *30*(7), 1119–1133.
- Ding, G. L., Wu, Z., Wang, K., & Fukaya, M. (2007). Extension of the applicable range of the implicit curve-fitting method for refrigerant thermodynamic properties to critical pressure. *International Journal of Refrigeration*, *30*(3), 418–432.
- Distil User Manual. (1999). Hyprotech Ltd., Calgary, Canada.
- Dobrak, A., Figoli, A., Chovau, S., Galiano, F., Simone, S., Vankelecom, I. F. J., ... Van der Bruggen, B. (2010). Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, *346*(1), 254–264.
- Doherty, M. F., & Malone, M. F. (2001). *Conceptual Design of Distillation Systems*. New York: McGraw-Hill Science/Engineering/Math.
- Fadeev, A. G., Kelley, S. S., McMillan, J. D., Selinskaya, Y. A., Khotimsky, V. S., & Volkov, V. V. (2003). Effect of yeast fermentation by-products on poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] pervaporative performance. *Journal of Membrane Science*, *214*(2), 229–238.
- Fahmy, A. (2002). *Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds*. Universität Hannover, Germany.
- Gaykawad, S. S., Zha, Y., Punt, P. J., van Groenestijn, J. W., van der Wielen, L. A. M., & Straathof, A. J. J. (2013). Pervaporation of ethanol from lignocellulosic fermentation broth. *Bioresource Technology*, *129*, 469–476.
- Gomez, J. V. (1991). Calculate air leakage values for vacuum systems. *Chemical Engineering*, *98*(6), 149.
- Gómez, P., Aldaco, R., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2007). Modeling of pervaporation processes controlled by concentration polarization. *Computers and Chemical Engineering*, *31*(10), 1326–1335.
- González-Velasco, J. R., González-Marcos, J. A., & López-Dehesa, C. (2002). Pervaporation of ethanol-water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) membranes. *Desalination*, *149*(1-3), 61–65.
- gPROMS User Manual. (1998). Process Systems Enterprise Ltd.
- Hoch, P. M., & Espinosa, J. (2008). Conceptual design and simulation tools applied to the evolutionary optimization of a bioethanol purification plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *47*(19), 7381–7389.
-

- Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U. W., & Ramarao, B. V. (2008). A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, 62(1), 1–21.
- Jensen, J. B., & Skogestad, S. (2007). Optimal operation of simple refrigeration cycles. *Computers & Chemical Engineering*, 31(12), 712–721.
- Koehler, J., Aguirre, P., & Blass, E. (1991). Minimum reflux calculations for nonideal mixtures using the reversible distillation model. *Chemical Engineering Science*, 46(12), 3007–3021.
- Kujawski, W., Waczyński, M., & Lasota, M. (1996). Pervaporation Properties of Dense Polyamide-6 Membranes in Separation of Water-Ethanol Mixtures. *Separation Science and Technology*, 31(7), 953–963.
- Kwiatkowski, J. R., McAloon, A. J., Taylor, F., & Johnston, D. B. (2006). Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. *Industrial Crops and Products*, 23(3), 288–296.
- Le, N. L., Wang, Y., & Chung, T.-S. (2011). Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 379(1–2), 174–183.
- López-Dehesa, C., González-Marcos, J. A., & González-Velasco, J. R. (2007). Pervaporation of 50 wt % ethanol-water mixtures with poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes at high temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5), 2843–2848.
- Marquardt, W., Kossack, S., & Kraemer, K. (2008). A Framework for the Systematic Design of Hybrid Separation Processes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3), 333–342.
- MathWorks. (1993). MATLAB User's Guide. Natick, MA: The MathWorks Inc.
- McCabe, W. L., & Thiele, E. W. (1925). Graphical Design of Fractionating Columns. *Industrial & Engineering Chemistry*, 17(6), 605–611.
- Melin, T., & Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren: Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag.
- Morlière, N., Vallières, C., Perrin, L., & Roizard, D. (2006). Impact of thermal ageing on sorption and diffusion properties of PTMSP. *Journal of Membrane Science*, 270(1–2), 123–131.
- NIST REFPROP 9.1. (2012). National Institute of Standard and Technology, USA.
- Nomura, M., Bin, T., & Nakao, S. (2002). Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane. *Separation and Purification Technology*, 27(1), 59–66.
- O'Brien, D. J., & Craig, J. C. (1996). Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 44(6), 699–704.
- O'Brien, D. J., Roth, L. H., & McAloon, A. J. (2000). Ethanol production by continuous fermentation-pervaporation: a preliminary economic analysis. *Journal of Membrane Science*, 166(1), 105–111.
- Oerlikon Leybold Vacuum Online Catalog. (s. f.). Recuperado a partir de <https://www.leyboldproducts.com/products/>
-

- Parvez, A. M., Luis, P., Ooms, T., Vreysen, S., Vandezande, P., Degève, J., & Van der Bruggen, B. (2012). Separation of ethyl acetate-isooctane mixtures by pervaporation and pervaporation-based hybrid methods. *Chemical Engineering Journal*, 210, 252–262.
- Peters, T. A., Poeth, C. H. S., Benes, N. E., Buijs, H. C. W. M., Vercauteren, F. F., & Keurentjes, J. T. F. (2006). Ceramic-supported thin PVA pervaporation membranes combining high flux and high selectivity; contradicting the flux-selectivity paradigm. *Journal of Membrane Science*, 276(1-2), 42-50.
- Seider, W. D., Seader, J. D., & Lewin, D. R. (2004). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (2nd intern). New York: John Wiley & Sons.
- Skiborowski, M., Harwardt, A., & Marquardt, W. (2013). Conceptual Design of Distillation-Based Hybrid Separation Processes. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 4(1), 45–68.
- Skiborowski, M., Kraemer, K., & Marquardt, W. (2011). A general process design methodology for membrane- assisted hybrid processes—deterministic mixed-integer process optimization. En *EPIC 2011—The 3rd European Process Intensification Conference* (Vol. 157, pp. 37-45).
- Sosa, M. A. (2014). *Síntesis Óptima de Procesos Híbridos con Énfasis en la Recuperación de Solventes y la Producción de Bioetanol para Combustibles*. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- Sosa, M. A., & Espinosa, J. (2011). Feasibility analysis of isopropanol recovery by hybrid distillation/ pervaporation process with the aid of conceptual models. *Separation and Purification Technology*, 78(2), 237–244.
- Sosa, M. A., Chovau, S., Van der Bruggen, B., & Espinosa, J. (2013). Ethanol Production from Corn Contaminated with Fumonisin: A Preliminary Economic Analysis Including Novel Processing Alternatives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(22), 7504–7513.
- Starannikova, L., Khodzhaeva, V., & Yampolskii, Y. (2004). Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability. *Journal of Membrane Science*, 244(1–2), 183–191.
- Stichlmair, J. G., & Fair, J. R. (1998). *Distillation: principles and practice*. New York: Wiley-VCH.
- Stutzenstein, P. (2013). *The use of PTMSP membranes for upgrading bioethanol by pervaporation*. University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna, Austria.
- Sukitpaneenit, P., & Chung, T. S. (2012). PVDF/nanosilica dual-layer hollow fibers with enhanced selectivity and flux as novel membranes for ethanol recovery. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(2), 978–993.
- Ulrich, G. D., & Vasudevan, P. T. (2006). How to estimate utility costs. *Chemical Engineering*, 113(4), 66-69.
- Urutiaga, A., Gorri, E., & Ortiz, I. (2006). Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents. *Separation and Purification Technology*, 49(3), 245–252.
-

- Vane, L. M. (2005). A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(6), 603–629.
- Vane, L. M. (2008). Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(6), 553–588.
- Vier, J. (1995). *Pervaporation azeotroper waessriger und rein organischer Stoffgemische: Verfahrensentwicklung und-integration*. Institut fuer Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, Shaker Verlag, Aachen, Germany.
- Zuo, J., Wang, Y., Sun, S. P., & Chung, T. S. (2012). Molecular design of thin film composite (TFC) hollow fiber membranes for isopropanol dehydration via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 405-406, 123-133.
-

## Capítulo 3

# Selección preliminar de membranas de pervaporación para la separación de mezclas metanol-acetato de metilo: un enfoque basado en el modelado conceptual de procesos híbridos destilación-pervaporación

### 3.1 Introducción

La mezcla metanol-acetato de metilo, la cual presenta un azeótropo, es un subproducto generado en la producción de alcohol polivinílico (PVA). Existe un interés especial en la separación de esta mezcla debido a que el metanol es una materia prima en la producción misma de PVA (Steinigeweg y Gmehling, 2004) y a que el acetato de metilo por su parte puede convertirse en otros productos de mayor valor agregado (Fuchigami, 1990; Jiménez y col., 2002; Steinigeweg y Gmehling, 2004; Luyben, 2011). A escala industrial, la separación de esta mezcla azeotrópica requiere el uso de métodos avanzados de destilación, tales como la destilación extractiva con agua (Langston y col., 2005; Genduso y col., 2016) o el acoplamiento de dos columnas de destilación operando a presiones diferentes (Zhang y col., 2016).

No existe una bibliografía muy extensa acerca del comportamiento de separación de la mezcla metanol-acetato de metilo mediante membranas de pervaporación. A continuación se mencionan algunos de los trabajos reportados en la literatura para la separación por pervaporación de la mezcla considerada. Inicialmente, Sain y col. (1998) analizaron el comportamiento de una membrana de cuprofano a temperaturas de 30 y 45°C. En su trabajo, ellos también evaluaron el efecto de la presión del permeado sobre el flujo y la selectividad de la membrana. Con ese fin, la presión del permeado se varió en el intervalo comprendido entre los 5 y 100 mbar. Steinigeweg y

Gmehling (2004) estudiaron las membranas comerciales Pervap 2255-40, 2255-50 y 2255-60 a 45°C y una presión de permeado menor a 7 mbar. Gorri y col. (2006) evaluaron el comportamiento de la membrana Pervap 2255-30 entre 40 y 60°C para una presión de permeado <4 mbar. Adicionalmente, Gorri y col. (2006) realizaron un análisis comparativo entre las membranas hasta ese momento reportadas y señalaron que la membrana Pervap 2255-30 se caracteriza por poseer el índice de desempeño PSI más alto. Brinkmann y col. (2008) mostraron los resultados de la comparación preliminar en términos de flujo y selectividad entre las membranas Pervap 2255-30 y 2256 a 50°C y una presión de permeado de 10 mbar. La membrana Pervap 2256 se caracterizó por presentar un flujo más alto y una selectividad más baja que la membrana Pervap 2255-30. En un informe técnico presentado en la Universidad Carl Von Ossietzky, Gmehling (2008) presento los resultados obtenidos a partir de un estudio realizado con la membrana PolyAn en un intervalo de temperatura de 50 a 90°C y una presión de permeado de 1 mbar. Más recientemente, Genduso y col. (2016) estudiaron el comportamiento de la membrana PolyAl TypM1 variando la temperatura entre 30 y 44°C a una presión de permeado menor a 10 mbar. La membrana PolyAl TypM1 presento un alto flujo con un factor de separación bajo a medio.

Para la mezcla metanol-acetato de metilo, una temperatura alrededor de 54°C es la correspondiente al azeótropo de bajo punto de ebullición a 1.01 bar. Por ende, una operación de la unidad de membrana a temperaturas mayores al valor mencionado requiere que se mantengan presiones de operación superiores a la atmosférica en el lado del retenido para evitar una vaporización parcial de la mezcla. Por otro lado, la temperatura máxima de trabajo admisible en la unidad de pervaporación depende de cada membrana, por ejemplo las membranas Pervap pueden operar hasta los 80°C (SULZER Chemtech GmbH), en tanto que las membranas PolyAn y PolyAl TypM1 soportan temperaturas de trabajo de 90 y 100°C, respectivamente (Gmehling, 2008; Matuschewski y Schedler, 2008). Excepto para la membrana PolyAn (Gmehling, 2008), todos los estudios mencionados (Sain y col., 1998, Steinigeweg y Gmehling, 2004; Gorri y col., 2006; Brinkmann y col., 2008, Genduso y col., 2016) realizaron pruebas experimentales a temperaturas muy por debajo de los valores máximos de trabajo admisibles para cada membrana. Dado que la temperatura es una variable muy importante en el desempeño de la pervaporación, es de esperarse que los diseños considerados a bajos valores de temperaturas de operación conlleven elevados requerimientos de área de membrana. Por lo tanto, con el fin de evitar la obtención de diseños económicamente inviables, sería interesante incluir el efecto de



la temperatura sobre el desempeño de la membrana, especialmente a valores cercanos al máximo permisible.

Otro aspecto importante por considerar en el desempeño de las membranas, además de la temperatura, es la presión de permeado. A excepción de Sain y col. (1998), todos los autores mencionados mostraron resultados experimentales obtenidos a presiones de permeado por debajo de los 10 mbar. Como consecuencia, a este nivel de vacío se requieren temperaturas de condensación por debajo de los  $-33^{\circ}\text{C}$  para lograr la condensación el permeado. Dado que tanto el metanol como el acetato de metilo poseen puntos de congelamiento por debajo de los  $-93^{\circ}\text{C}$ , no existe una fuerte restricción sobre la mínima temperatura de condensación. Más aun, en el diseño de una unidad de pervaporación, es habitual la presencia un “trade-off” entre el costo operativo del sistema de condensación al vacío y el costo de inversión del módulo de membrana. Al considerar la presión del permeado como una variable de optimización, el “trade-off” mencionado se captura adecuadamente dando lugar a la obtención de diseños óptimos (Fahmy y col., 2001).

Con el objeto de llevar a cabo una adecuada separación de la mezcla considerada, todos los autores mencionados recomendaron acoplar la unidad de pervaporación a columnas de destilación conformando un proceso híbrido de separación. Particularmente, Genduso y col. (2016) propusieron una alternativa de readaptación a un proceso convencional de destilación extractiva acoplando una unidad de pervaporación. La alternativa de readaptación considera dos columnas de destilación y una unidad de pervaporación dedicada especialmente a romper el azeótropo. Ambas alternativas de separación se compararon en términos del consumo de energía. Los resultados obtenidos demuestran que el proceso híbrido constituye una forma adecuada para reducir la demanda de energía global del proceso incluso cuando el mismo es asistido con membranas de un bajo factor de separación.

Cómo se mencionó en el capítulo anterior, el índice de separación por pervaporación (PSI) no es la mejor opción para juzgar el desempeño de una unidad de pervaporación acoplada a una unidad de destilación en un proceso híbrido. En su lugar, una estimación preliminar de costos y la optimización del proceso con la ayuda de modelos conceptuales o simplificados es una forma más apropiada para capturar los “trade-offs” característicos de este proceso híbrido.

En el contexto del diseño basado en la optimización, Marquardt y col. (2008) propusieron un enfoque de tres etapas para el diseño óptimo de procesos híbridos: (i) generación de diagramas de flujo de procesos alternativos, (ii) evaluación de las alternativas de proceso con la ayuda de modelos simplificados o “shortcuts”, (iii) optimización rigurosa de las alternativas de proceso más prometedoras para obtener

---

el mejor diagrama de flujo. En esta línea, Caballero y col. (2009) aplicaron exitosamente las últimas dos etapas del enfoque mencionado en la optimización de un sistema híbrido de separación compuesto por una columna de destilación y una unidad de permeación de vapor. Considerando modelos controlados por la cinética tanto para la destilación como la pervaporación, Koch y col. (2013) optimizaron una superestructura del proceso híbrido utilizando algoritmos evolucionarios con el objeto de determinar de forma simultánea la configuración óptima del proceso, el diseño de los equipos y las condiciones de operación. Con el propósito de acortar la brecha entre los cálculos realizados con modelos simplificados y el diseño ingenieril detallado, Skiborowski y col. (2014) propusieron un enfoque robusto y eficiente para el diseño óptimo de procesos de destilación asistidos con membranas. Los autores mencionados consideraron, entre otros aspectos, la operación de la unidad de pervaporación a presiones de permeado relativamente altas con el objetivo de reducir los costos operativos involucrados en la condensación del permeado. Además de sintetizar algunas contribuciones relevantes alcanzadas en este campo, Skiborowski y col. (2014) validaron los resultados obtenidos previamente a partir de diseños basados en modelos conceptuales de cada una de las operaciones involucradas en el proceso híbrido tales como los presentados por Bausa y Marquardt (2000).

El objetivo que se persigue en el presente capítulo consiste en la selección preliminar de membranas de pervaporación que puedan ser utilizadas en procesos híbridos de separación destilación-pervaporación. Con este propósito, la metodología aquí considerada pretende evaluar el desempeño de cada membrana de pervaporación recurriendo a estimaciones del costo total de separación del proceso híbrido. Cuando se dispone de información limitada acerca del desempeño de los procesos involucrados, lo cual ocurre frecuentemente en el caso de membranas de pervaporación, el enfoque basado en el diseño conceptual posee la complejidad adecuada para realizar una evaluación económica preliminar del proceso global al tiempo de demandar un esfuerzo razonable tanto desde el punto de vista experimental como de modelado.

La tarea de diseño se realiza recurriendo a modelos conceptuales o simplificados para cada una de operaciones unitarias involucradas, los cuales se caracterizan por sus habilidades para capturar la esencia de cada proceso a un bajo costo computacional. Los modelos adoptados se basan en el modelo simplificado presentado por Bausa y Marquardt (2000) para las estimaciones del área de membrana y el enfoque de McCabe-Thiele para el diseño de las columnas de destilación. Teniendo en cuenta adicionalmente un modelo de costos, el enfoque aquí propuesto resulta adecuado para obtener el diseño óptimo del proceso híbrido

destilación-pervaporación considerando varias configuraciones de proceso y membranas de pervaporación. Por tanto, se puede realizar una comparación adecuada entre distintas membranas de acuerdo con las cifras económicas correspondientes a los diseños óptimos. Asimismo, se considera un modelo más detallado del sistema de condensación al vacío para capturar el “trade-off” del proceso existente entre el módulo de membrana y el sistema de refrigeración, el cual es escasamente tenido en cuenta en el diseño de procesos híbridos destilación-pervaporación.

Particularmente en este capítulo, se analiza el comportamiento de la membrana comercial Pervap 2256 para la separación de la mezcla metanol-acetato de metilo. Debido a la escasa información reportada en la literatura en relación con esta membrana, especialmente para la separación de la mezcla considerada, la caracterización de su desempeño requiere de la ejecución de ensayos experimentales. Los experimentos llevados a cabo con esta membrana se realizaron considerando diferentes valores de temperatura y presiones de permeado con el objetivo de analizar su efecto sobre el flujo y la selectividad, en especial para composiciones de la alimentación cercanas al azeótropo.

Posteriormente, se procede a realizar una comparación del desempeño de separación entre cuatro membranas de pervaporación (Pervap 2256, Pervap 2255-30, PolyAl TypM1 y PolyAn). El desempeño de estas membranas se evalúa recurriendo a la optimización de su respectivo proceso híbrido destilación-pervaporación. El diseño de cada proceso híbrido se logra con la ayuda de modelos conceptuales de las operaciones unitarias involucradas. Con el fin de hacer una comparación adecuada del desempeño de separación, el coste total de separación para cada membrana se toma en las condiciones óptimas del proceso híbrido correspondiente. Finalmente, focalizándonos en la membrana Pervap 2256, se estudia un caso de diseño con un modelo más detallado del sistema de condensación al vacío incluyendo a la presión de permeado como variable de optimización.

## **3.2 Caracterización de la membrana Pervap 2256**

En esta sección se presenta el procedimiento experimental y los modelos utilizados para describir el comportamiento de la membrana Pervap 2256.

### **3.2.1 Materiales**

En la preparación de las mezclas requeridas en los ensayos experimentales se utilizaron los siguientes suministros químicos: metanol (MeOH, Cicarelli) de grado

---

analítico (99,8%) y acetato de metilo para síntesis (MeOAc, Merck). La membrana comercial PERVAP™ 2256 suministrada por SULZER Chemtech GmbH fue utilizada en los experimentos realizados a distintas temperaturas. Para esta membrana la temperatura máxima de trabajo correspondiente es de 353 K. Las principales aplicaciones de esta membrana son las separaciones de metanol y etanol de mezclas orgánicas.

### 3.2.2 Equipos

En la ejecución de los ensayos de pervaporación se utilizó la unidad de laboratorio CELFA P-28, la cual está provista de un tanque de alimentación de 0.5 L (Figura 3.1). Esta unidad de laboratorio permite el uso de discos de membrana de 75 mm de diámetro con un área efectiva de membrana de 28 cm<sup>2</sup>. Una bomba de engranajes impulsa la corriente de recirculación permitiendo alcanzar velocidades en la celda de pervaporación entre los 0.1 y 6 m/s. Mediante el ajuste de una válvula reguladora se pueden mantener presiones de 0 a 8 bar en el lado del retenido. La temperatura del contenido del tanque de alimentación se regula con la ayuda de un baño termostatzado. Para permitir la recolección continua de muestras de permeado, se acoplan en paralelo dos trampas enfriadas con nitrógeno líquido. Una bomba de vacío de anillo líquido se utiliza para mantener el nivel de vacío requerido en el lado del permeado.

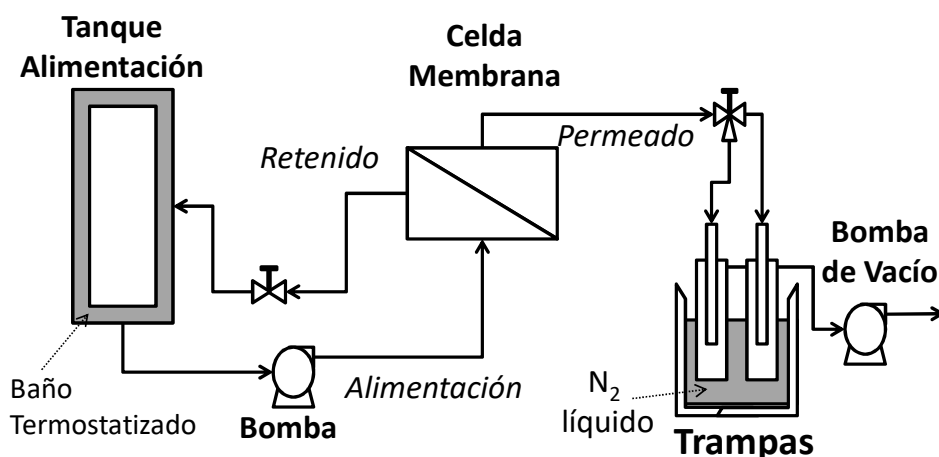


Figura 3.1 Unidad de laboratorio CELFA P-28.

### 3.2.3 Experimentos

Todos los experimentos fueron realizados operando la Unidad de Laboratorio en forma discontinua y partiendo de una alimentación de composición equimolar con un volumen de 0.45 L. Previo a la ejecución de cada ensayo experimental, una nueva

pieza de membrana se mantuvo en contacto durante la noche con la solución de alimentación a temperatura ambiente ( $\sim 297$  K). En total, se llevaron a cabo cuatro ensayos experimentales correspondiendo a tres valores de temperaturas y dos niveles de vacío diferentes tal como se muestra en la Tabla 3.1. En todos los ensayos, el caudal de recirculación se mantuvo constante alrededor de los 0.8 L/min. Dada la geometría de la celda de la membrana, el valor estimado del número de Reynolds correspondiente al lado del retenido se encontró aproximadamente en el intervalo entre 9000 (318.15 K) y 12000 (348.15 K). Estos valores del número de Reynolds son lo suficientemente elevados como para despreciar los efectos de polarización por temperatura y por concentración que podrían tener lugar en el lado del retenido. Inicialmente, las muestras de permeado se recolectaron cada 15 min. No obstante, después de transcurrida la primera hora de experimentación, el tiempo de muestreo se incrementó progresivamente hasta alcanzar los 60 min debido a un comportamiento decreciente del caudal del permeado en el tiempo. Por cada muestra de permeado se recolectó, a su vez, una muestra de retenido. Las muestras recolectadas se pesaron y se almacenaron para su posterior cuantificación mediante un análisis por cromatografía de gases. Las primeras muestras de cada ensayo no fueron tenidas en cuenta en los resultados.

Tabla 3.1 Condiciones de los ensayos de pervaporación

Temperatura (K $\pm$ 1)	Presión (bar $\pm$ 0.2)	Vacío (mbar $\pm$ 1.5)
318.15	1.5	5
333.15	2.0	5, 100
348.15	2.5	5

En la caracterización del comportamiento de la membrana Pervap 2256 realizada en este trabajo no se tuvieron en cuenta ni réplicas ni pruebas a largo plazo en los experimentos. El procedimiento experimental aquí considerado es lo suficientemente apropiado para realizar una selección preliminar de las membranas de pervaporación a partir de modelos semi-empíricos (ver sección 3.2.5) que describan el comportamiento de la membrana en una amplia gama de composiciones. Una tarea experimental más exhaustiva debe reservarse y aplicarse solamente en la etapa final del diseño del proceso híbrido. No obstante, con el fin de validar nuestros resultados experimentales, se compararon los datos de flujo y selectividad obtenidos en nuestro laboratorio con los resultados obtenidos por Brinkmann y col. (2008) en condiciones de operación ligeramente distintas. Para realizar una adecuada comparación entre estos resultados se simuló los valores de flujo y selectividad con ayuda del modelo semi-empírico descrito en la Sección 3.2.5 bajo las condiciones descritas en

Brinkmann y col. (2008). Los resultados correspondientes a esta comparación pueden observarse en las Figuras C.1 y C.2 del Anexo C y corroboran la buena correlación obtenida entre los datos simulados y los puntos experimentales reportados por Brinkmann y col. (2008).

El flujo de permeado  $J_i$  de cada componente es calculado a partir de la ecuación (3.1).

$$J_i = \left( \frac{n_p}{A * \Delta t} \right) * y_i \quad (3.1)$$

donde  $n_p$  es el peso del permeado,  $\Delta t$  es el periodo de tiempo de la recolección,  $A$  es el área efectiva de membrana, y  $y_i$  es la composición del componente  $i$  en el permeado.

### 3.2.4 Técnica analítica

El análisis de composición de las muestras de permeado y retenido se realizó en el laboratorio de INCAPE - CONICET. La cuantificación se determinó mediante un método externo utilizando como solución estándar una mezcla propanol-butanol (3.6% p/v en propanol). Las concentraciones de metanol y acetato de metilo fueron obtenidas por cromatografía de gases “ex situ” utilizando un cromatógrafo SRI, equipado con detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar HP Innowax de 30 m con un revestimiento de 0.25 mm.

### 3.2.5 Modelo de flujo y composición

Como ya se ha mencionado, el objetivo de este capítulo es la selección preliminar diferentes membranas de pervaporación basándose en el diseño conceptual del proceso híbrido destilación-pervaporación. Con este fin, se deben adoptar expresiones ya sean empíricas o semi-empíricas para estimar el desempeño de la pervaporación siempre y cuando éstas conserven un grado aceptable de precisión.

Para describir el comportamiento de la composición de permeado en función de la composición de retenido, se adopta un modelo empírico para mezclas binarias expresado en la ecuación (3.2). Este modelo, de adecuada complejidad, fue utilizado por Steinigeweg y Gmehling (2004) para describir el comportamiento correspondiente a las membranas Pervap 2255-40, -50 y -60.

$$y_{MeOH} = x_{MeOH} / (a + b * x_{MeOH} + c * x_{MeOH}^2) \quad (3.2)$$

En la ecuación (3.2), la composición de metanol en el lado del retenido y el permeado están representados por  $x_{MeOH}$  y  $y_{MeOH}$ , respectivamente.

En relación con el modelado del flujo de permeado, Gorri y col. (2006) utilizaron una expresión semi-empírica con una ecuación del tipo Arrhenius para tener en cuenta el efecto de la temperatura. Koch y Gorák (2014), por su parte, recurrieron a una expresión de ley de potencias para considerar el efecto de la composición de la alimentación sobre el flujo de permeado. En este capítulo, basándonos en las expresiones mencionadas, los efectos de la composición de retenido, la temperatura y la presión de vacío sobre el flujo de permeado se tienen en cuenta a través de la siguiente expresión semi-empírica:

$$J_{MeOH} = C * x_{MeOH}^{n1} * p^{n2} * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3)$$

En la ecuación (3.3), la presión de permeado  $p$  y la composición de metanol en el retenido  $x_{MeOH}$  se elevan a los exponentes  $n1$  y  $n2$ , respectivamente. En la parte exponencial de la ecuación (3.3),  $T$  es la temperatura,  $R$  es la constante universal de los gases y  $E_a$  es la energía de activación aparente. Los factores  $E_a$ ,  $C$  y los exponentes  $n1$  y  $n2$  son parámetros del modelo y sus respectivos valores se obtienen mediante un método de mínimos cuadrados implementado en el ambiente de programación del software MATLAB (MathWorks, 1993). Los intervalos de confianza correspondientes a cada parámetro de los modelos representados por las ecuaciones (3.2) y (3.3) se obtienen mediante la ejecución del método “bootstrapping” (Efron y Tibshirani, 1998; Luna y Martínez, 2014) implementado en el mismo ambiente de programación mencionado.

El índice de separación por pervaporación (PSI) puede entonces calcularse haciendo uso de los modelos anteriormente descritos y de las ecuaciones presentadas en la Tabla 1.1 (Gendus y col., 2016b).

### 3.3 Metodología para selección preliminar de las membranas

En esta sección se detalla la metodología utilizada para evaluar el desempeño de separación para las diferentes membranas consideradas.

#### 3.3.1 Descripción de las distintas configuraciones factibles del proceso híbrido

A presión atmosférica, la mezcla metanol-acetato de metilo presenta un azeótropo de temperatura mínima con una composición de 0.336 mol/mol en metanol. Para lograr la separación de esta mezcla mediante destilación se requiere el uso de métodos

---

avanzados de destilación tales como la destilación extractiva con agua o el acoplamiento de dos columnas de destilación operando a presiones diferentes. Por otro lado, existen diversas membranas de pervaporación con la capacidad de romper el azeótropo de esta mezcla. No obstante, debido a razones económicas, la pervaporación no puede ser implementada como una unidad de proceso independiente. Por lo tanto, resulta de gran interés el estudio de la destilación y la pervaporación acopladas en un proceso híbrido para los casos en los cuales se considere alcanzar la completa separación de esta mezcla. Adicionalmente, con el fin de obtener el diseño más económico del proceso híbrido correspondiente a cada membrana de pervaporación se deben considerar las distintas configuraciones de proceso factibles que dependen del valor de composición de la mezcla a separar.

El proceso híbrido destilación-pervaporación que se considera en este capítulo está conformado por hasta dos columnas de destilación y una unidad de pervaporación. Básicamente, la corriente de alimentación principal con caudal  $F_0$  y composición  $x_0$  se separa en dos corrientes de producto, una de ellas rica en metanol y la otra rica en acetato de metilo. En la Figura 3.2, se ilustran esquemáticamente las configuraciones del proceso híbrido consideradas. Por razones de brevedad, sólo se presenta la descripción de la configuración II (Figura 3.2c). En esta configuración, las corrientes de destilado  $D_1$  y  $D_2$  cuyas composiciones se encuentran a ambos lados del azeótropo;  $x_{D1}$  y  $x_{D2}$ , respectivamente, se mezclan con la corriente de alimentación principal resultando en una sola corriente  $F$ , de composición  $x_F$ , la cual es alimentada a la unidad de pervaporación. De la unidad de pervaporación se obtiene una corriente de retenido  $R$  rica en acetato de metilo de composición  $x_R$  y una corriente de permeado  $P$  rica en metanol de composición  $x_p$ . La corriente de retenido se alimenta a la columna de destilación  $C_1$  con el fin de obtener una corriente de fondo casi pura en acetato de metilo ( $B_1, x_{B1}$ ). Por otra parte, la corriente de permeado se envía a la columna  $C_2$  para obtener un producto de fondo casi puro en metanol ( $B_2, x_{B2}$ ).

Dependiendo del valor de la composición de la corriente de alimentación principal, el proceso híbrido podría estar dispuesto en distintas configuraciones que se diferencian fundamentalmente por la ubicación de la corriente de alimentación. La configuración I (Figura 3.2a) resulta factible para valores de composición de metanol inferiores a la del azeótropo, mientras que la configuración III (Figura 3.2e) es adecuada para composiciones de metanol superiores a la azeotrópica. Es de hacer notar que la configuración II (Figura 3.2c) es factible para todo el intervalo de composiciones. Además de las configuraciones principales I, II y III, deben también tenerse en cuenta



las posibles variantes I\*, II\* y III\*, que se caracterizan por una corriente de retenido de alta pureza en acetato de metilo.

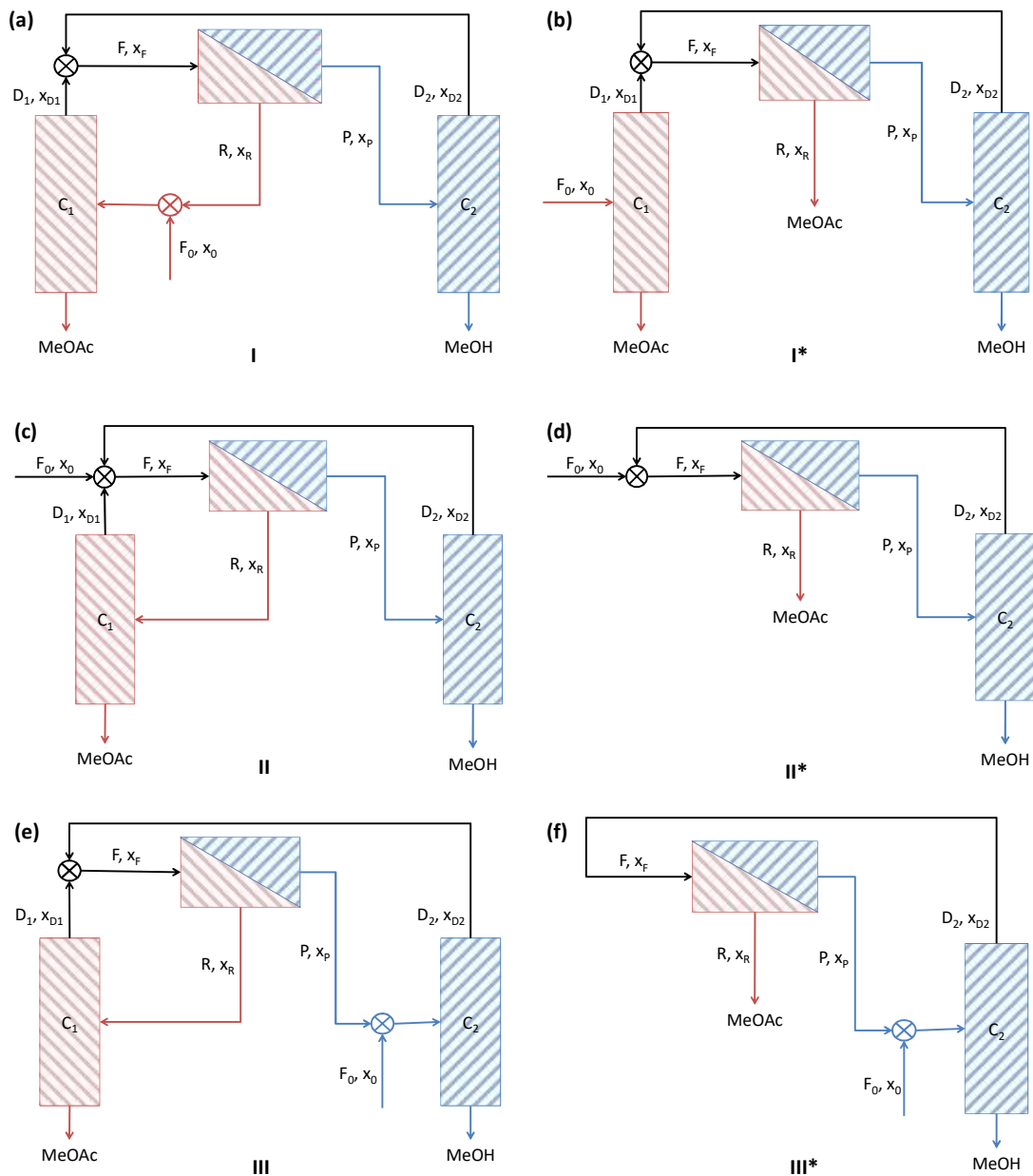


Figura 3.2 Configuraciones de proceso híbrido dependiendo de la ubicación de la corriente de alimentación principal (a) I, (b) I\*, (c) II, (d) II\*, (e) III y (f) III\*.

El diseño del proceso a un nivel conceptual permite obtener una descripción apropiada del proceso al tiempo de demandar un esfuerzo razonable en la realización de la tarea respectiva. La metodología aquí considerada pretende evaluar el desempeño de cada membrana de pervaporación recurriendo a estimaciones del coste total de separación del proceso híbrido.

Con el objeto de estimar los costos totales de separación del proceso se calculan en primer lugar los tamaños y las necesidades energéticas de las unidades de destilación y pervaporación con la ayuda de modelos conceptuales. Posteriormente,

se calculan los costos de inversión y de operación correspondientes a cada operación unitaria involucrada mediante un modelo de costos.

En aras de la simplicidad se tuvieron en cuenta las siguientes suposiciones: (i) una única corriente es alimentada a cada columna de destilación, (ii) el acondicionamiento de la corriente de permeado condensado hasta su respectivo punto de burbuja no se tiene en cuenta en el cálculo de los requerimientos energéticos de la unidad de pervaporación.

El análisis básico de los grados de libertad del proceso híbrido muestra que después de especificar el caudal y la composición de la corriente de alimentación principal conjuntamente con las composiciones de las corrientes de fondo de ambas columnas de destilación resulta en un total de tres grados de libertad. En este caso, las composiciones correspondientes a las corrientes de retenido y de destilado son seleccionadas como grados de libertad. Estas variables son consideradas también como variables de optimización en la búsqueda del diseño óptimo del proceso híbrido.

### 3.3.2 Modelo conceptual para la destilación

Respecto a las propiedades termodinámicas de la mezcla, las no idealidades del equilibrio líquido-vapor se tienen en cuenta mediante la ecuación UNIQUAC. En la fase gaseosa se asume un comportamiento ideal. Tanto los parámetros de interacción binaria como las propiedades relativas de Van der Waals para los componentes de la mezcla se tomaron del trabajo presentado por Pöpken y col. (2000). Las propiedades de los componentes puros se calculan a partir de las ecuaciones DIPPR y sus respectivos parámetros, los cuales se tomaron de la base de datos Aspen Hysys (2014). En este caso, las propiedades termodinámicas se calculan considerando que las columnas de destilación operan a presión atmosférica y que la caída de presión a lo largo de la misma es despreciable.

Como se verá más adelante en la Sección 3.3.5, en cada paso del procedimiento de optimización se dispondrá de los balances de masa globales para ambas columnas de destilación. Por lo tanto, se podrán calcular las relaciones de reflujo mínimo correspondientes a cada columna recurriendo a la teoría de "pinch" (Doherty y Malone, 2001). La relación de reflujo de operación de cada columna se calcula entonces multiplicando a la mínima relación de reflujo por un factor de 1.2. Pueden entonces calcularse los requerimientos de energía del rehervidor y del condensador de ambas columnas conjuntamente con el tamaño de sus respectivos intercambiadores de calor. El número de etapas teóricas de equilibrio y la localización de la corriente de alimentación correspondiente a cada columna se calculan a través

del enfoque basado en el bien conocido método de McCabe y Thiele (1925). El número de platos se estima asumiendo una eficiencia por plato teórico del 65%, mientras que el diámetro de la columna se calcula a partir de los valores del caudal de vapor y de la velocidad de inundación (Fair, 1961).

### 3.3.3 Modelo conceptual para la pervaporación

En el modelado procesos de pervaporación, Bausa y Marquardt (2000) propusieron un método simplificado en el cual se pueden utilizar modelos complejos de transferencia de masa para describir adecuadamente el comportamiento de separación a través de la membrana de pervaporación. Asumiendo un modelo unidimensional del módulo, se debe integrar un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para estimar tanto el requerimiento de área de membrana como los balances de masa y energía correspondientes.

Considerando el caso en el cual el retenido es el producto de interés, el requerimiento de mínima área de membrana puede obtenerse recurriendo a la condición límite de operación de temperatura constante a lo largo del módulo de pervaporación. El área real de la membrana se calcula entonces multiplicando el área mínima por un factor de 1.25. Este modelo requiere de un número infinito de intercambiadores de calor para mantener la temperatura del retenido en el valor correspondiente al de la corriente de alimentación (Bausa y Marquardt, 2000).

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de la corriente de retenido  $x_R$  es seleccionada como una variable de optimización. En este caso, dados tanto el caudal como la composición de la corriente de alimentación, se calcula el requerimiento de mínima de área de membrana  $A_{min}$  necesario para alcanzar el valor de composición deseado en la corriente de retenido. El caudal de permeado  $P$ , el caudal de retenido  $R$  y la potencia de calentamiento de la corriente de retenido  $Q_R$  se obtienen también de la resolución del modelo.

Fahmy y col. (2001) propusieron una forma integral de las ecuaciones correspondientes al modelo presentado por Bausa y Marquardt (2000), la cual es válida para mezclas binarias. Suponiendo un valor específico de la composición de la corriente de retenido y con la ayuda de la ecuación (3.4) es posible resolver el balance de masa alrededor del módulo de membrana. Es de hacer notar en este caso que el balance de masa alrededor de la unidad se resuelve sin necesidad de iterar en el área mínima de la membrana tal como se requiere cuando es adoptado el enfoque propuesto en Bausa y Marquardt (2000). Una vez calculado el balance global de masa, es posible estimar el requerimiento de mínima área de membrana es a partir de

---

la ecuación (3.5). Asimismo, la energía requerida para vaporizar la corriente de permeado se calcula recurriendo a la ecuación (3.6).

$$R = F * \exp\left(-\int_{x_R}^{x_F} \frac{dx'}{y' - x'}\right) \quad (3.4)$$

$$A_{min} = F * \int_{x_R}^{x_F} \exp\left(-\int_{x'}^{x_F} \frac{dx''}{y'' - x''}\right) \frac{1}{J(y' - x')} dx' \quad (3.5)$$

$$Q_R = -P * h^{vap} \quad (3.6)$$

En la ecuación (3.4), la composición local de permeado  $y$  es función de la composición local de retenido  $x$ . En la ecuación (3.5), el flujo local del permeado  $J$  depende de la composición local y de la temperatura del retenido, y de la presión del permeado. En la ecuación (3.6),  $h^{vap}$  representa la entalpía de vaporización de la mezcla, la cual depende de la composición y de la temperatura del permeado.

### 3.3.4 Modelo conceptual para el sistema de condensación al vacío

Usualmente, el modelado del sistema de condensación al vacío no es tenido en cuenta en la etapa de diseño conceptual del proceso híbrido destilación-pervaporación. En su lugar se consideran algunas suposiciones: (i) el requerimiento de energía para la condensación de permeado es el mismo requerido para el calentamiento de la corriente de retenido, (ii) la potencia de las bombas tanto de recirculación como de vacío es despreciable, (iii) el costo de inversión de la unidad de pervaporación incluyendo el sistema de condensación al vacío se estima asumiendo un único factor de costo por área de membrana (U\$/m<sup>2</sup>), (iv) el costo de refrigeración se estima recurriendo a correlaciones de servicios generales.

La principal ventaja de considerar un diseño más detallado del sistema de condensación al vacío es la obtención de estimaciones de costo más precisas. Adicionalmente, el “trade-off” existente entre el costo de inversión del módulo de membrana y el costo de operación del sistema de condensación al vacío se captura fácilmente variando el valor de la presión del permeado en un procedimiento de optimización.

El sistema de condensación al vacío considerado en este trabajo está constituido por un condensador y una bomba de vacío. El condensador al vacío está acoplado a un ciclo de refrigeración por compresión de vapor que utiliza propano como fluido refrigerante. En la Sección 2.5.3 se puede encontrar una descripción más detallada de este sistema. A fin de realizar una descripción apropiada del cambio de fase de la mezcla a lo largo del condensador se adopta modelo multi-nodal.

En cualquier equipamiento sometido a vacío es inevitable que se produzca una infiltración de aire hacia el interior del mismo. Por tanto, el diseño del condensador al vacío requiere de un procedimiento iterativo para resolver las ecuaciones de balances de masa y energía conjuntamente con las ecuaciones de dimensionamiento (Fahmy y col., 2001). Teniendo en cuenta el efecto que provoca la infiltración de aire sobre el equilibrio de fases, la temperatura de condensación al final del condensador de vacío  $T_{cond}^{final}$  se calcula asumiendo una fracción recuperación del 99.8% de los componentes condensables. En este caso, el permeado que no se logra condensar no es tenido en cuenta en el balance de masa global del proceso híbrido. Para el diseño del sistema de refrigeración se asume que la temperatura del refrigerante en el condensador de vacío está 15 K por debajo de la temperatura de condensación del permeado ( $T_{cond}^{final}$ ). Por otro lado, en el condensador del refrigerante se adopta una diferencia de 10 K entre la temperatura del refrigerante y la temperatura del medio de enfriamiento. Un ciclo de refrigeración de compresión de múltiples etapas (dos compresores) resulta ser más adecuado para los casos en que la temperatura de condensación requerida sea muy baja. A partir de la resolución del modelo del sistema de condensación al vacío, además de estimar la dimensión de los equipos, se obtienen los requerimientos de energía correspondientes al compresor, la bomba de vacío y la bomba de recirculación. Cabe señalar que en este caso el balance de masa del proceso híbrido no puede desacoplarse de las ecuaciones de dimensionamiento de la unidad de membrana y del condensador de vacío, haciendo inevitable el uso de un procedimiento iterativo para su resolución.

### 3.3.5 Procedimiento de cálculo y optimización

Debido a la presencia de corrientes de recirculación en el proceso híbrido, el balance de masa global del proceso debe resolverse de manera iterativa. Como se mencionó anteriormente, para la mayoría de las configuraciones mostradas en la Figura 3.2, el diseño del proceso híbrido requiere de la especificación de tres grados de libertad. Sin embargo, para configuraciones que sólo tienen una columna de destilación deben especificarse sólo dos grados de libertad. Como se menciona en la sección 3.3.1, las composiciones de las corrientes del retenido y de los destilados son seleccionadas simultáneamente como grados de libertad y como variables de optimización.

Una vez establecidos los valores para las variables  $x_R$ ,  $x_{D1}$  y  $x_{D2}$  se procede a resolver el balance de masa global. En la resolución de este balance se tomaron como variables de corte tanto el caudal como la composición de la corriente alimentada a la unidad de pervaporación. Excepto para el caso en el que se modela

el sistema de condensación al vacío, todos los modelos conceptuales adoptados en este capítulo permiten desacoplar los cálculos del balance de masa de las ecuaciones de dimensionamiento de los equipos y de las estimaciones de la demanda de energía del proceso. Una vez resuelto el balance de masa global se procede a estimar los tamaños de los equipos y los correspondientes requerimientos energéticos, necesarios éstos para el cálculo del costo total de separación.

Los costos de inversión de cada unidad de operación son calculados a partir de las correlaciones proporcionadas en el Anexo A. El costo de inversión de la unidad de membrana se estima utilizando factores de costo global por unidad de área de membrana. En el caso de considerar un diseño detallado del sistema de condensación al vacío, el costo de inversión se calcula teniendo en cuenta el costo de compra de cada uno de los equipos involucrados. En cuanto a los costos de operación, los requerimientos energéticos correspondientes a cada unidad son expresados en términos de su respectivo consumo de servicios generales (agua de enfriamiento, vapor, energía eléctrica). En la unidad de pervaporación también se tiene en cuenta el costo de reposición periódica de la membrana. Cuando se considera el diseño del sistema de condensación al vacío, el costo de operación relacionado con la condensación del permeado se descompone en sus respectivos consumos de servicios. En el Anexo A se encuentra una descripción más detallada sobre la forma de estimación de los costos operativos.

Considerando como función objetivo a la minimización del costo total de separación, la optimización del diseño del proceso híbrido para cada membrana se consigue variando el valor de la composición de las corrientes de retenido y de destilado. En el problema de optimización la composición de retenido está acotada por la composición de la alimentación a la unidad de pervaporación  $x_F$  y la composición de fondo en la columna de destilación  $C_1$ , mientras que las composiciones de destilado  $x_{D1}$  y  $x_{D2}$  están restringidas por la composición azeotrópica y la composición de alimentación de la respectiva columna. Si se considera el diseño detallado del sistema de condensación al vacío la presión del permeado es considerada como una variable de optimización.

Todos los modelos conceptuales se implementaron en el entorno de programación MATLAB (MathWorks, 1993). El resolvidor NOMAD (Le Digabel, 2011) incorporado en la herramienta OPTI (Currie y Wilson, 2012) se utiliza para llevar a cabo la tarea de optimización. Es de hacer notar que el resolvidor NOMAD fue diseñado especialmente para resolver programas de optimización global no lineales y no diferenciables (optimización de caja negra).

### 3.3.6 Planteamiento del problema

Para la separación de la mezcla metanol-acetato de metilo, se analiza el desempeño de separación de cuatro membranas selectivas al metanol (Pervap 2255-30, Pervap 2256, Polyan y PolyAl TypM1). La información sobre el flujo y la selectividad correspondiente a las membranas Pervap 2255-30, Polyan y PolyAl TypM1 se obtiene de los trabajos presentados por Gorri y col. (2006), Gmehling (2008) y Genduso y col. (2016), respectivamente.

Un primer análisis se realiza comparando los índices PSI correspondientes a cada membrana a diferentes valores composiciones de retenido comprendidos en el intervalo 0.2 – 0.5 mol/mol en metanol, en el cual está incluido el azeótropo. Adicionalmente, esta comparación es extendida considerando diferentes valores temperaturas, especialmente para valores cercanos a la temperatura máxima de trabajo admisible, en el intervalo entre 318.15 y 363.15 K.

Dado que el análisis mediante el índice PSI falla en la captura de los “trade-offs” característicos que presentan los procesos híbridos destilación-pervaporación, en su lugar se propone realizar una estimación económica preliminar con el objeto de evaluar y comparar adecuadamente el desempeño de separación correspondiente a cada membrana. Para la corriente de alimentación principal se eligió un valor de caudal de 500 kmol/h con el fin de obtener diseños de una mediana a gran escala en la industria química. En todos los casos a considerar, la mezcla de metanol-acetato de metilo se separa en dos corrientes de producto diferentes con composiciones de 0.056 y 0.99 mol/mol en metanol, respectivamente. La elección de estos valores de composición permite realizar una adecuada comparación con los resultados obtenidos por Genduso y col. (2016). Con el fin de analizar la factibilidad económica de cada configuración del proceso híbrido, el costo total de separación se calcula para distintos valores de composición de la corriente de alimentación principal en el intervalo 0.1 – 0.9 mol/mol en metanol. Adicionalmente, los cálculos se realizan considerando diferentes valores de la temperatura de operación de la unidad de pervaporación entre 318.15 y 363.15 K.

Debido a la carencia de información reportada acerca del costo de inversión de unidades de membrana (Bausa y Marquardt, 2000), se supone que el costo de compra del módulo por área de membrana es el mismo para todas las membranas estudiadas en este capítulo. Sin embargo, con el propósito de considerar posibles variaciones en el coste de inversión entre las distintas membranas, se propone realizar un análisis de sensibilidad variando los factores de costo relacionados tanto

con el costo de compra del módulo de membrana como con el costo de inversión de la toda la unidad de pervaporación.

Finalmente, se estudia un último caso de diseño considerando un modelado detallado del sistema de condensación al vacío. En este caso, para la membrana Pervap 2256 se incluye a la presión de permeado como una variable de optimización en el intervalo 10 - 100 mbar.

## 3.4 Resultados y Discusión

### 3.4.1 Desempeño de separación de la membrana Pervap 2256

En la Tabla 3.2 se presentan los valores de los parámetros ajustados correspondientes al modelo representado por la ecuación (3.2) para las membranas Pervap 2256, PolyAl TypM1 y PolyAn. Para el caso de la membrana Pervap 2256, los datos utilizados en el ajuste del modelo corresponden a los resultados obtenidos a partir de experimentos realizados en el marco de esta tesis en tanto que para las membranas PolyAn y PolyAl TypM1 los datos considerados se obtuvieron de los trabajos reportados por Gmehling (2008) y Genduso y col. (2016), respectivamente.

Tabla 3.2 Parámetros ajustados del modelo de composición del permeado en función de la composición del retenido (ecuación (3.2)) con sus respectivos intervalos de confianza del 95%.

Membrana	$a$	$b$	$c$	$R^2$
Pervap 2256	0.1392 (0.1000 0.1780)	1.317 (1.066 1.590)	-0.1809 (-0.6186 0.2195)	0.9415
PolyAl TypM1	0.1700 (0.1495 0.1952)	1.396 (1.193 1.539)	-0.3848 (-0.5648 -0.0609)	0.9895
PolyAn	0.1011 (0.0856 0.1115)	1.624 (1.565 1.694)	-0.7289 (-0.7929 -0.6732)	0.9965

En la Figura 3.3 se muestran tanto los resultados experimentales como los valores calculados de la composición de permeado en función de la composición de retenido correspondientes a la membrana Pervap 2256. En todo el intervalo analizado se observa que la composición de metanol en el permeado es siempre mayor que la correspondiente al lado del retenido, lo cual es característico de una membrana selectiva al metanol. En la Figura 3.3 también se muestra la curva del equilibrio líquido-vapor (ELV) de la mezcla metanol-acetato de metilo a 1 atm. Del análisis de la Figura 3.3 se concluye que esta membrana es capaz de romper el azeótropo de la mezcla metanol-acetato de metilo.



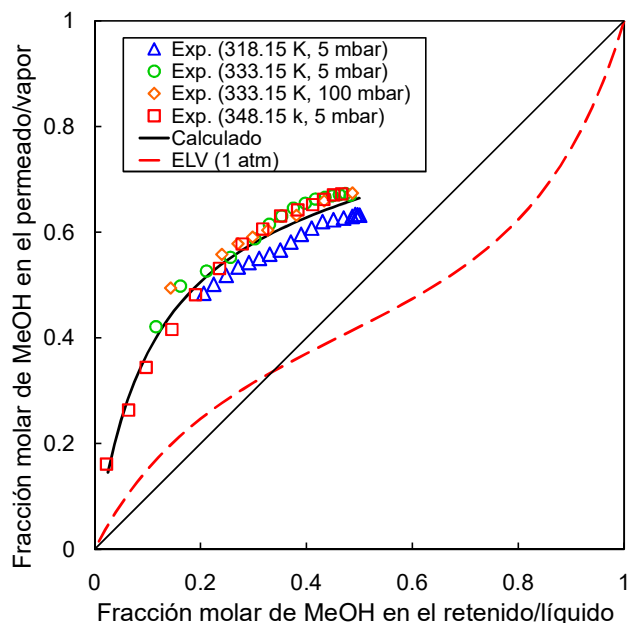


Figura 3.3 Composición de permeado en función de la composición de retenido para la membrana Pervap 2256.

Los resultados experimentales expuestos en la Figura 3.3 se obtuvieron a diferentes valores de temperatura y presiones de permeado. Debido a la inexactitud de los instrumentos, el máximo error relativo en la medición de la composición es alrededor del 2% mientras que para la determinación del flujo de permeado, el cual se calcula con la ecuación (3.1), el error relativo correspondiente es menor al 5%. Es de hacer notar que los parámetros presentados en la Tabla 3.2 para la membrana Pervap 2256 se ajustaron despreciando el efecto tanto de la temperatura como de la presión del permeado sobre la composición del mismo. El valor del coeficiente de determinación  $R^2$  presentado en la Tabla 3.2 para esta membrana (0.9415) es lo suficientemente elevado para validar de forma aceptable la suposición considerada. De forma similar, los parámetros ajustados correspondientes las membranas PolyAn y PolyAl TypM1 se obtuvieron despreciando el efecto de la temperatura sobre el perfil de composición del permeado. Para estas membranas, en el ajuste del modelo se consiguieron igualmente valores elevados del coeficiente de determinación ( $R^2 > 0.98$ , Tabla 3.2). Para los casos con las membranas Pervap 2256 y PolyAl TypM1, el bajo valor obtenido del parámetro  $c$  (Tabla 3.2) indica que el uso de un término de segundo orden en el denominador de la ecuación (3.2) no es relevante en el modelo.

Los datos experimentales del flujo de metanol versus la composición de retenido son correlacionados con el modelo correspondiente a la ecuación (3.3). En la Tabla 3.3 se muestran respectivamente los parámetros ajustados del modelo para las membranas Pervap 2256, PolyAl TypM1 y PolyAn. En todos los casos, el valor obtenido del coeficiente de determinación  $R^2$  en la regresión es superior a 0.98.

Tabla 3.3 Parámetros ajustados del modelo de flujo de permeado de metanol (ecuación (3.3)) con sus respectivos intervalos de confianza del 95%.

Membrana	$C$ (kmol/(m <sup>2</sup> h))	$E_a$ (kJ/mol)	$n_1$	$n_2$	$R^2$
Pervap 2256	1.496e03 (1.098e03 2.085e03)	23.90 (23.09 24.65)	1.1709 (1.1245 1.2130)	-0.1461 (-0.1586 -0.1238)	0.9966
PolyAl TypM1	0.9648e05 (0.0678e05 9.430e05)	33.10 (26.27 38.96)	1.363 (1.229 1.508)	-	0.9832
PolyAn	307.0 (138.3 539.9)	20.64 (18.42 22.29)	0.9951 (0.9168 1.0557)	-	0.9912

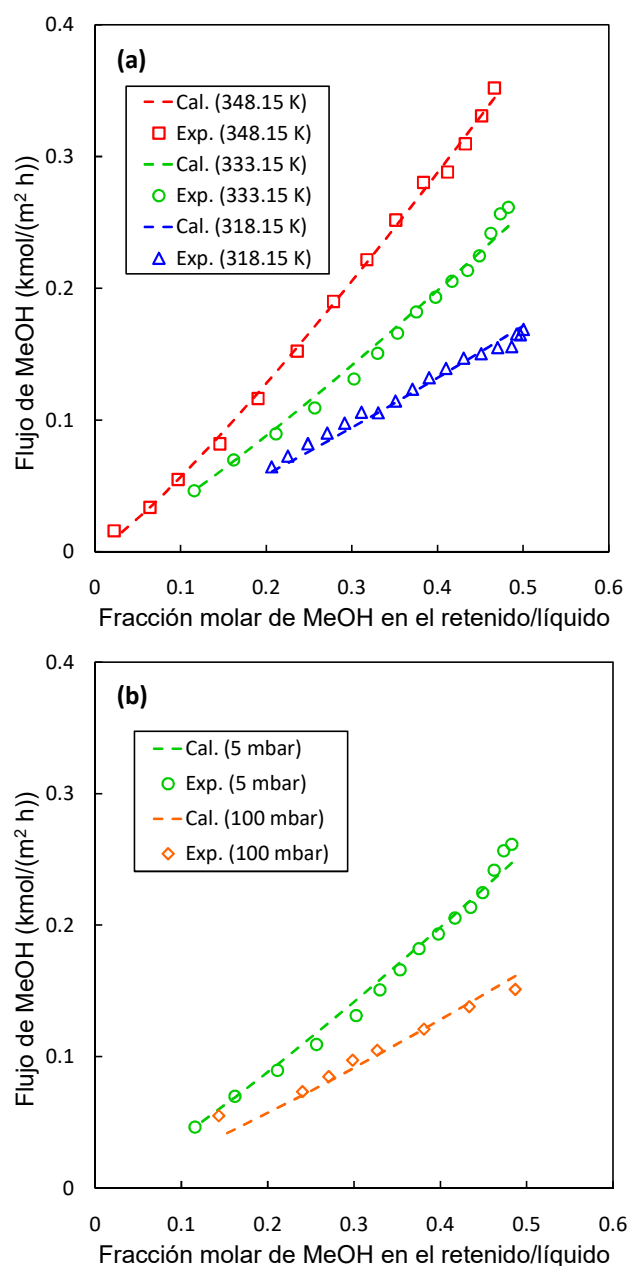


Figura 3.4 Efecto sobre el flujo de metanol de (a) la temperatura (318.15, 333.15, y 348.15 K a 5mbar) y (b) de la presión de permeado (5 y 100 mbar a 333.15K) para la membrana Pervap 2256.

En la Figura 3.4a se muestran los datos experimentales y calculados del flujo molar de metanol correspondientes a la membrana Pervap 2256 a temperaturas de 318.15, 333.15 y 348.15 K y una presión de permeado de 5 mbar. De esta figura se observa que el perfil de flujo de metanol a 348.15 K está por encima de los otros dos perfiles correspondientes a las temperaturas más bajas consideradas. Por otro lado, en la Figura 3.4b se muestran los perfiles de flujo de metanol obtenidos a dos presiones de permeado diferentes (5 y 100 mbar) y a una temperatura de 333.15 K. A partir del análisis de la Figura 3.4b se concluye que la presión del permeado tiene un efecto opuesto al correspondiente a la temperatura sobre el flujo de permeado; es decir, los flujos más altos se alcanzan en el valor más bajo de la presión de vacío.

Para los propósitos de este capítulo, los modelos representados por las ecuaciones (3.2) y (3.3) describen adecuadamente, en todos los casos, tanto los datos experimentales como los de la literatura. Obsérvese, sin embargo, que el modelo de flujo de permeado debe aplicarse cuidadosamente para presiones de permeado fuera del intervalo analizado, ya que el modelo empírico no incluye un factor del tipo de fuerza impulsora para esta variable.

### **3.4.2 Comparación del desempeño de separación mediante el índice PSI**

Los cálculos necesarios para la estimación de los índices PSI correspondientes a las membranas Pervap 2256, PolyAl TypM1 y PolyAn se realizaron teniendo en cuenta los modelos de flujo y selectividad anteriormente descritos y cuyos parámetros se reportan en las Tablas 3.3 y 3.2, respectivamente. En el caso de la membrana Pervap 2255-30 se utilizaron los modelos y los parámetros reportados por Gorri y col. (2006). En la Figura 3.5 se muestran los valores estimados del factor de separación en función de la composición de retenido para todas las membranas en el intervalo 0.2 - 0.5 mol/mol en metanol. En esta figura se observa que la membrana Pervap 2255-30 presenta los mayores valores del factor de separación en tanto que la membrana PolyAl TypM1 muestra los valores más bajos. El factor de separación correspondiente a las otras dos membranas restantes, cuyos valores son similares entre sí, están más próximos a los correspondientes a la membrana PolyAl TypM1. Para todas las membranas consideradas, el factor de separación presenta un comportamiento decreciente con la composición de metanol en el retenido.

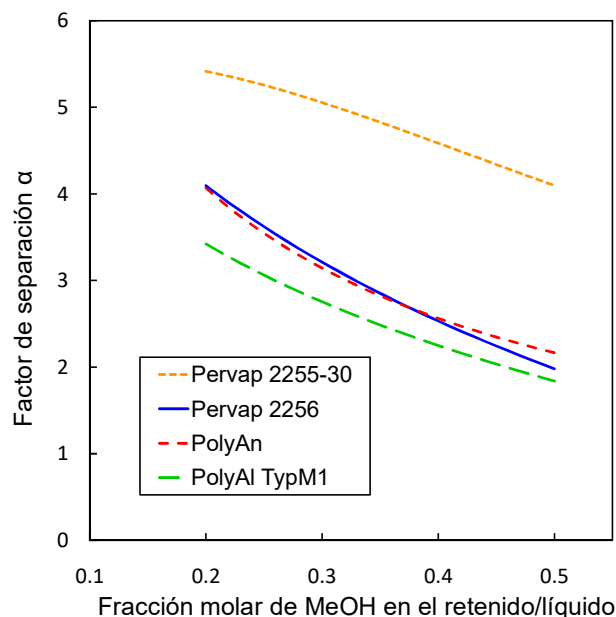


Figura 3.5 Factor de separación versus fracción molar de metanol en el retenido

En la Figura 3.6a se muestran los valores calculados del flujo total en función de la composición del retenido para cada una de las membranas consideradas a una temperatura de 318.15 K. A partir del análisis de esta figura se puede observar que en todos los casos el flujo total es proporcional a la composición de metanol en el retenido. Para las membranas Pervap 2256 y PolyAl TypM1 los flujos totales son mucho más altos que los reportados para las membranas PolyAn y Pervap 2255-30. Para tener en cuenta el efecto de la temperatura sobre el flujo total de permeado, las estimaciones de flujo también se realizaron a una temperatura de 348.15 K (Figura 3.6b). A partir de un análisis enfatizado entre la Figura 3.6a y b se observa en todos los casos un comportamiento creciente del flujo total de permeado con la temperatura. Cuando la temperatura se incrementa en 30 K el flujo total correspondiente a la membrana PolyAl TypM1 aumenta aproximadamente tres veces en tanto que para las membranas restantes el flujo se incrementa al doble. Es importante resaltar que los cálculos realizados a 348.15 K para la membrana PolyAl TypM1 se extrapolaron a partir de los datos obtenidos entre 303.15 y 317.15 K (Genduso y col., 2016) utilizando los modelos presentados en la Sección 3.2.5. Para esta membrana, se requieren experimentos adicionales para corroborar el comportamiento predicho en la Figura 3.6b. De manera similar, las estimaciones correspondientes a la membrana Pervap 2255-30 fueron obtenidas mediante extrapolación; sin embargo, en este caso los valores de flujo se calcularon utilizando el modelo presentado por Gorri y col. (2006) con experimentos realizados a temperaturas iguales e inferiores a los 333.15 K.

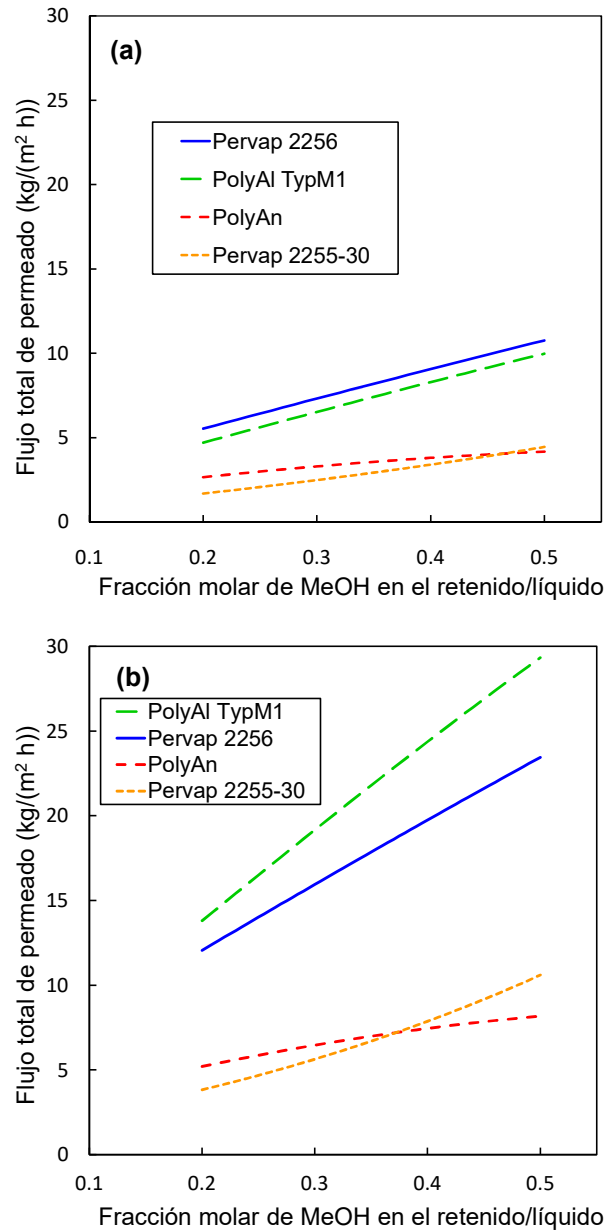


Figura 3.6 Flujo total versus composición del retenido a **(a)** 318.15 y **(b)** 348.15 K.

En la Figura 3.7a y b se muestran los valores del índice PSI calculados a 318.15 y 348.15 K, respectivamente. Los índices PSI correspondientes a las membranas Pervap 2256, PolyAl TypM1 y PolyAn a 318.15 K presentan un comportamiento decreciente con la fracción molar de metanol en el retenido. Entre estas tres membranas, los valores más altos del índice PSI le corresponden a la membrana Pervap 2256 mientras que la membrana PolyAn presenta los más bajos. El índice PSI estimado correspondiente a la membrana Pervap 2255-30 presenta en cambio un comportamiento creciente con la composición de metanol en el retenido. El desempeño de esta membrana supera el desempeño correspondiente a cualquiera de las otras tres membranas para valores de la fracción molar de metanol por encima de 0.45.

A partir de la comparación entre la Figura 3.7a y b se observa que los valores del índice PSI aumentan proporcionalmente con la temperatura para todas las membranas consideradas. Particularmente, el incremento observado para la membrana PolyAl TypM1 es mucho mayor que aquellos correspondientes a las otras tres membranas restantes.

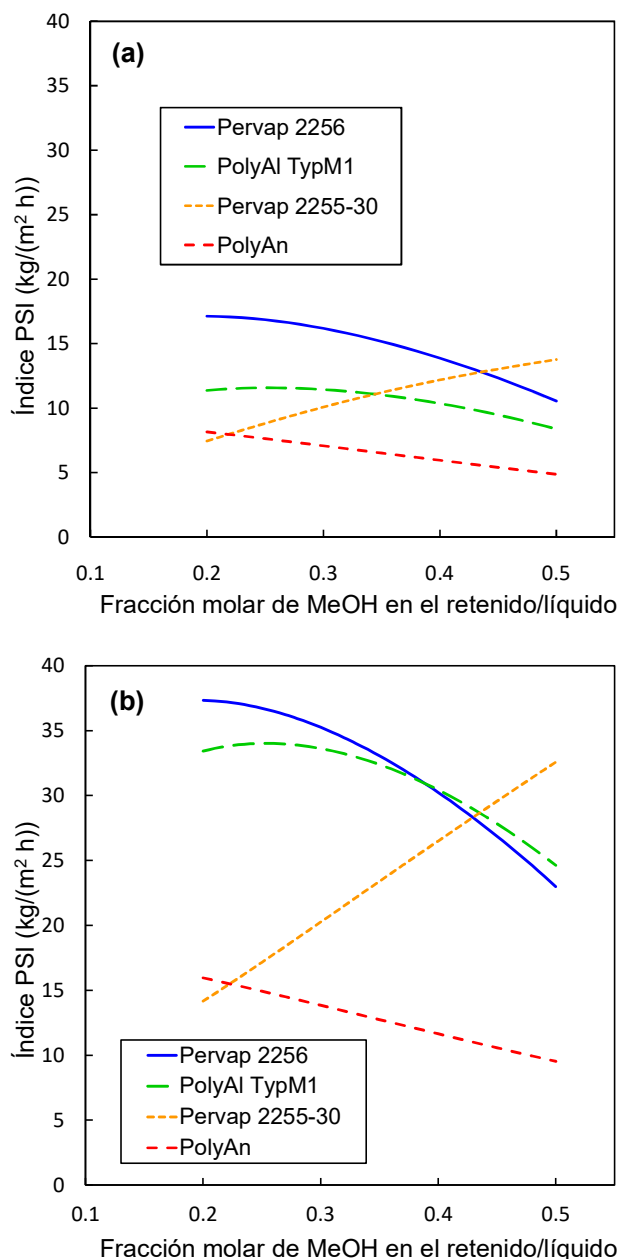


Figura 3.7 Índice de separación por pervaporación (PSI) versus composición de retenido a **(a)** 318.15 y **(b)** 348.15 K.

Como se mencionó anteriormente, la temperatura máxima de trabajo admisible correspondiente a las membranas Pervap es de 358.15 K en tanto que para las membranas PolyAn y PolyAl TypM1 se han realizado pruebas experimentales a temperaturas operación de hasta 363.15 y 373.15 K, respectivamente.

Debido a los elevados valores del índice PSI esperados a altas temperaturas es aconsejable que la unidad de pervaporación opere cerca de la temperatura máxima de trabajo admisible con el objeto de obtener diseños con los requerimientos de área de membrana más bajos posibles. De acuerdo con esta recomendación, en la Figura 3.8 se muestran los valores del índice PSI calculados a 363.15 K correspondientes a las membranas PolyAn y PolyAl TypM1, en tanto que para las membranas Pervap los resultados mostrados corresponden a 348.15 K. De la figura mencionada se observa que los valores del índice PSI correspondientes a la membrana PolyAl TypM1 están muy por encima a los correspondientes de las otras tres membranas consideradas.

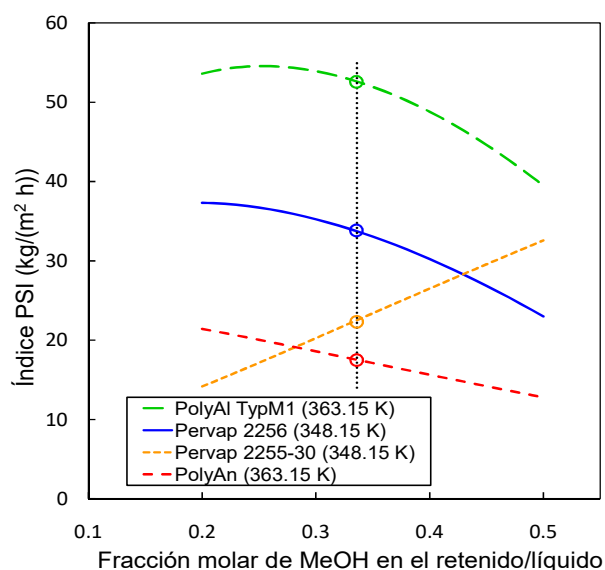


Figura 3.8 Índice de separación por pervaporación (PSI) versus composición de retenido. La línea vertical punteada resalta los resultados obtenidos correspondientes al valor de la composición azeotrópica.

### 3.4.3 Comparación del desempeño de separación mediante cifras económicas

Como se menciona en la Sección 3.3.6, el análisis mediante índice PSI no permite analizar los “trade-offs” característicos de los procesos híbridos destilación-pervaporación. Por lo tanto, en esta sección se realizan estimaciones preliminares de costos con el objeto de evaluar apropiadamente el desempeño de cada una de las membranas de pervaporación consideradas. Adicionalmente, con el propósito de realizar una comparación adecuada entre el desempeño de separación correspondiente a cada membrana se tienen en cuenta diferentes configuraciones de proceso. Para todos los casos de diseño considerados en este capítulo, una corriente de alimentación principal con un caudal de 500 kmol/h se separa en dos corrientes diferentes de producto con composiciones de 0.056 y 0.99 mol/mol en metanol, respectivamente.

En aras de un mejor entendimiento se analiza detalladamente en primer lugar la separación de una mezcla de metanol-acetato de metilo de composición 0.5 mol/mol. En este caso, se adopta una temperatura de operación de 348.15 K en la unidad de pervaporación. En la Tabla 3.4 se presentan los balances de masa correspondientes al diseño óptimo de la configuración III del proceso híbrido para cada una de las membranas consideradas. En esta tabla se muestran en negrita los valores correspondientes a las variables de optimización.

Tabla 3.4 Balance de masa correspondiente la configuración III para cada una de las membranas consideradas. ( $F_0 = 500$  kmol/h,  $x_0 = 0.5$  mol/mol,  $T_{op} = 348.15$  K).

	Membrana			
	PolyAl TypM1	PolyAn	Pervap 2255-30	Pervap 2256
$F$ (kmol/h)	927	858	876	811
$x_F$ (mol/mol)	0.343	0.338	0.337	0.346
$R$ (kmol/h)	468	494	609	415
$x_R$ (mol/mol)	<b>0.173</b>	<b>0.181</b>	<b>0.207</b>	<b>0.152</b>
$P$ (kmol/h)	458	364	268	396
$y_P$ (mol/mol)	0.517	0.553	0.634	0.550
$F_1$ (kmol/h)	468	494	609	415
$x_{F1}$ (mol/mol)	0.173	0.181	0.207	0.152
$D_1$ (kmol/h)	206	232	346	153
$x_{D1}$ (mol/mol)	<b>0.322</b>	<b>0.322</b>	<b>0.321</b>	<b>0.316</b>
$F_2$ (kmol/h)	958	864	768	896
$x_{F2}$ (mol/mol)	0.508	0.522	0.547	0.522
$D_2$ (kmol/h)	721	626	530	658
$x_{D2}$ (mol/mol)	<b>0.350</b>	<b>0.345</b>	<b>0.348</b>	<b>0.353</b>

Entre los diseños correspondientes a cada membrana, el valor óptimo de la composición retenido  $x_R$  varía entre 0.152 y 0.207 mol/mol en metanol. Respecto de las composiciones de destilado  $x_{D1}$  y  $x_{D2}$ , los valores óptimos se encuentran en los intervalos más reducidos de [0.316, 0.322] y [0.345, 0.353 mol/mol], respectivamente. A partir de la comparación de los valores óptimos correspondientes a las variables mencionadas se desprende que la solución óptima para la composición de retenido es muy diferente para cada membrana.



En la Tabla 3.5 se presentan los tamaños de los equipos y los requerimientos energéticos correspondientes al diseño óptimo de la configuración III para cada una de las membranas consideradas.

Tabla 3.5 Tamaño de equipos y sus requerimientos energéticos correspondientes a la configuración III para todas las membranas estudiadas. Los valores corresponden a los balances de masa óptimos presentados en la Tabla 3.4

	Membrana			
	PolyAl TypM1	PolyAn	Pervap 2255-30	Pervap 2256
$A_{min}, A$ (m <sup>2</sup> )	1410, 1760	3080, 3850	2510, 3140	1430, 1790
$Q_R$ (kW)	4070	3250	2420	3530
Número de platos teórico y real de $C_1$	18, 28	18, 28	18, 28	16, 25
Diámetro de $C_1$ (m)	2.34	2.44	2.80	2.09
$Q_{C1}$ (kW)	6030	6590	8760	4760
$A_{C1}$ (m <sup>2</sup> )	546	596	793	431
$Q_{B1}$ (kW)	5750	6280	8350	4550
$A_{B1}$ (m <sup>2</sup> )	86	94	125	68
Número de platos teórico y real de $C_2$	22, 34	27, 42	24, 37	20, 31
Diámetro de $C_2$ (m)	2.96	2.80	2.56	2.80
$Q_{C2}$ (kW)	13660	12270	10260	12220
$A_{C2}$ (m <sup>2</sup> )	1237	1110	928	1106
$Q_{B2}$ (kW)	14810	13310	11120	13240
$A_{B2}$ (m <sup>2</sup> )	253	227	190	226

El diseño correspondiente a la membrana PolyAn presenta el requerimiento más alto de área de membrana, alrededor de 3850 m<sup>2</sup>, mientras que los diseños correspondientes a las membranas Pervap 2256 y PolyAl TypM1 muestran los requerimientos más bajos de área de membrana los cuales son aproximadamente la mitad del área correspondiente a la membrana PolyAn. Aunque los requerimientos de área correspondientes a las membranas PolyAl TypM1 y Pervap 2256 son muy similares entre sí, las demandas de energía requeridas para el calentamiento de retenido son muy diferentes. Para el caso de la membrana Pervap 2256, la potencia requerida en el calentamiento del retenido es un 13% menor que la correspondiente a

la membrana PolyAl TypM1, en tanto que el diseño con la menor demanda de potencia le corresponde a la membrana Pervap 2255-30.

Con respecto a la tarea de destilación, el diseño óptimo correspondiente a la membrana Pervap 2256 presenta el número más bajo de platos en ambas columnas de destilación dado que sus respectivas composiciones de destilado son las más distantes del azeótropo. Más aún, el diseño correspondiente a esta membrana muestra la demanda energética global más baja. Por otro lado, el diseño con la membrana PolyAl TypM1 presenta la mayor demanda energética global, siendo ésta un 15% superior que la correspondiente al diseño con la membrana Pervap 2256.

En la Tabla 3.6 se presentan tanto los costos operativos como de inversión de cada operación unitaria, así como las cifras del costo total de separación del proceso correspondientes cada una de las membranas consideradas.

Tabla 3.6 Costo de inversión, operativo y total ( $10^6$  U\$/año) correspondientes a los diseños óptimos presentados en la Tabla 3.4 y Tabla 3.5.

	Membrana			
	PolyAl TypM1	PolyAn	Pervap 2255-30	Pervap 2256
Costo de inversión de la unidad de pervaporación	2.10	4.60	3.75	2.14
Costo de inversión de las columnas de destilación	1.56	1.64	1.60	1.35
Costo operativo de la unidad de pervaporación	3.66	6.23	5.35	3.49
Costo operativo de las columnas de destilación	5.23	4.98	4.97	4.52
Gastos Generales	2.11	3.54	3.05	2.02
Costo total de separación	13.4	17.1	15.1	12.1

A partir de la comparación entre las cifras económicas se observa que los valores del costo total de separación de los diseños correspondientes a las membranas PolyAl TypM1, Pervap 2255-30 y PolyAn son un 11, 25 y 41% superiores al diseño correspondiente con la membrana Pervap 2256, respectivamente. Aunque el costo de inversión de la unidad de pervaporación con la membrana PolyAl TypM1 es menor que el correspondiente al de la membrana Pervap 2256, los mayores costos operativos correspondientes a la membrana PolyAn TypM1 la convierten en una alternativa menos favorable y por tanto queda relegada a un segundo lugar después de la alternativa con la membrana Pervap 2256.

Ampliando el análisis realizado anteriormente para valores de composiciones de la corriente de alimentación entre 0.1 y 0.9 mol/mol en metanol se consideran ahora las

cuestiones de factibilidad tanto técnica como económica para todas las configuraciones de proceso presentadas en la Sección 3.3.1. En la Figura 3.9a y b se muestra el costo total de separación en función de la composición de la corriente de alimentación principal correspondiente a los diseños con las membranas Pervap 2255-30 y 2256, respectivamente.

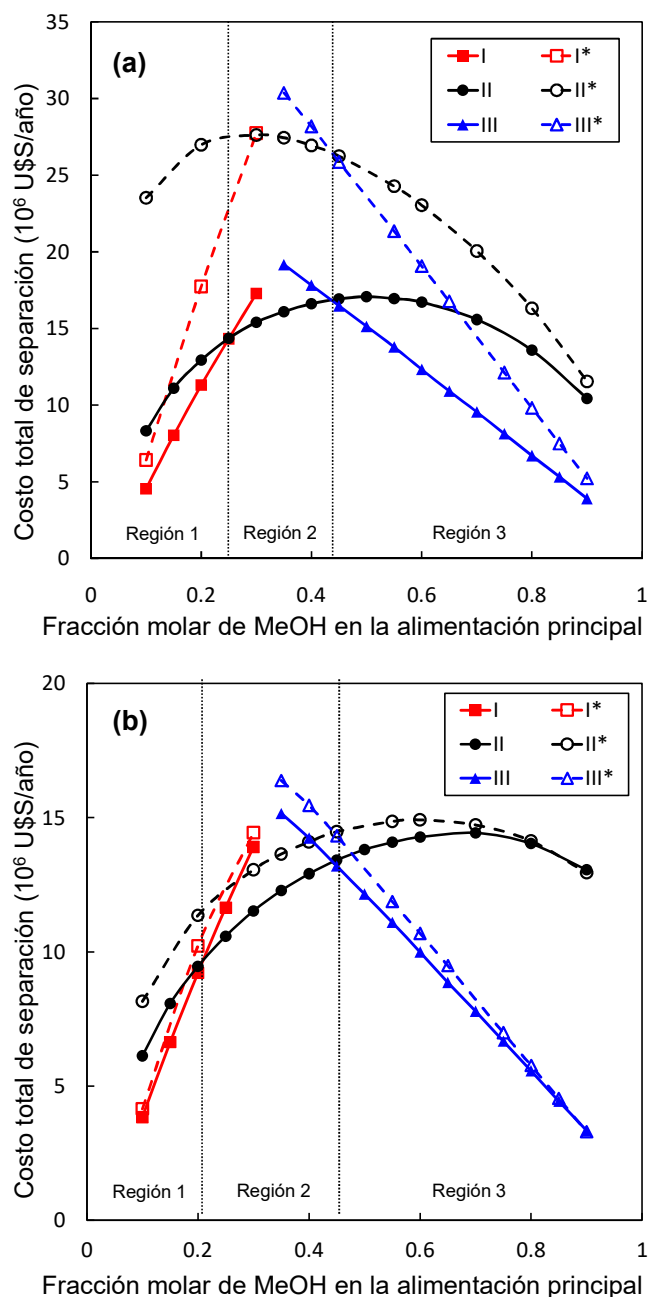


Figura 3.9 Costo total versus composición de alimentación para distintas configuraciones del proceso híbrido correspondientes a las membranas **(a)** Pervap 2255-30 y **(b)** Pervap 2256. ( $T_{op} = 348.15$  K). El costo total en cada punto corresponde al diseño óptimo.

En el caso de diseño con la membrana Pervap 2255-30 (Figura 3.9a), los costos totales de separación correspondientes a las configuraciones I\*, II\*, III\* son mucho

mayores que los correspondientes al de las configuraciones I, II y III, respectivamente. Mientras que los valores óptimos de la composición de retenido correspondientes a todas las configuraciones con esta membrana están relativamente alejadas de la especificación del producto rico en acetato de metilo (0.056 mol/mol en metanol), las composiciones de retenido óptimas para las configuraciones con la membrana Pervap 2256 se encuentran por el contrario mucho más cercanas a la especificación de producto mencionada. Como consecuencia, la diferencia entre el coste total correspondiente a cada par de configuraciones I-I\*, II-II\* y III-III\* es mucho menor para los diseños correspondientes a la membrana Pervap 2256 (Figura 3.9b).

La configuración óptima del proceso depende en gran medida del valor de composición de la corriente de alimentación principal (Figura 3.9a y b). Para los casos considerados con ambas membranas Pervap, la configuración I presenta el costo global más bajo a valores de composición de la alimentación pertenecientes a la Región 1. En esta región, los costos de inversión y de operación correspondientes a la columna de destilación C1 gobiernan el costo total de separación. En el caso en que la composición de alimentación se encuentre en la Región 2, la configuración II es la más adecuada. En este caso, el proceso de pervaporación tiene una mayor contribución sobre el costo total de separación. Finalmente, la configuración III es la preferida en los casos en que la composición de alimentación pertenezca al amplio intervalo determinado por la Región 3.

Considerando todas las membranas estudiadas, las Figura 3.10a y b muestran el costo total de separación en función de la composición de alimentación correspondientes a dos valores de temperatura de operación en la unidad de pervaporación; es decir, 318.15 y 348.15 K, respectivamente. Cada punto mostrado en las Figura 3.10a y b corresponde a la configuración óptima del proceso de la respectiva membrana.

En ambas figuras mencionadas, las curvas de costo total correspondientes a cada membrana se encuentran claramente separadas entre sí. La mayor diferencia de costo presente entre estas curvas se da a valores de composición de la alimentación comprendidas en el intervalo de [0.35, 0.45 mol/mol] en metanol. En este intervalo las membranas pueden clasificarse fácilmente respecto de su respectivo costo total de separación. De acuerdo con este criterio, el diseño correspondiente a la membrana Pervap 2256 es el que presenta un menor costo seguido por los diseños correspondientes a las membranas PolyAl TypM1, Pervap 2255-30 y PolyAn.

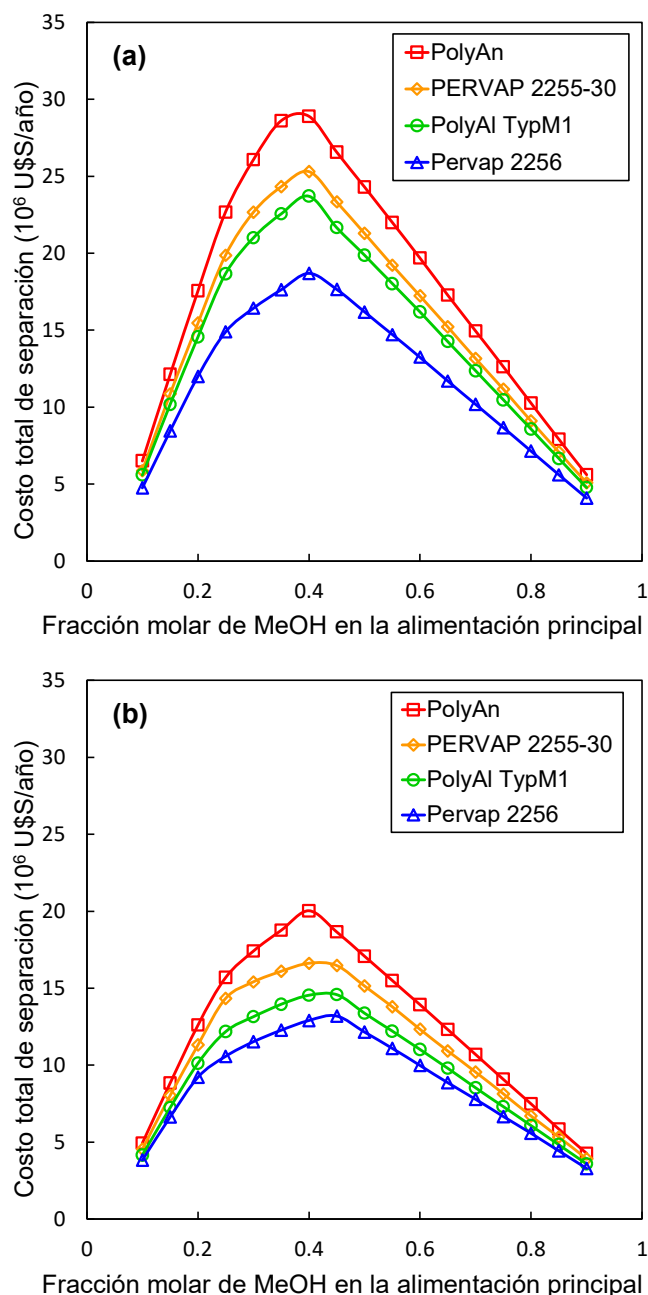


Figura 3.10 Costo total versus composición de alimentación para temperaturas de operación de la unidad de pervaporación de **(a)** 318.15 y **(b)** 348.15 K. El costo total en cada punto corresponde a la configuración óptima del proceso híbrido.

De la comparación entre las Figura 3.10a y b se observa que los valores más bajos del costo total de separación correspondientes a todas las membranas se consiguen a un valor de temperatura de 348.15 K. Para todos los casos mostrados en la Figura 3.10b, la disminución en el costo de inversión de la unidad de pervaporación desencadenada por el aumento de la temperatura de operación es mucho mayor que el incremento del costo operativo implicado en el calentamiento de la corriente de retenido.

Como se mencionó anteriormente, las membranas PolyAl TypM1 y PolyAn pueden trabajar a valores de temperatura por encima de los 348.15 K. Por esta razón, los diseños correspondientes a estas dos membranas se evalúan a 363.15 K y se comparan con los diseños correspondientes a las membranas Pervap operando a una temperatura de 348.15 K. Los resultados obtenidos bajo las condiciones mencionadas se presentan la Figura 3.11.

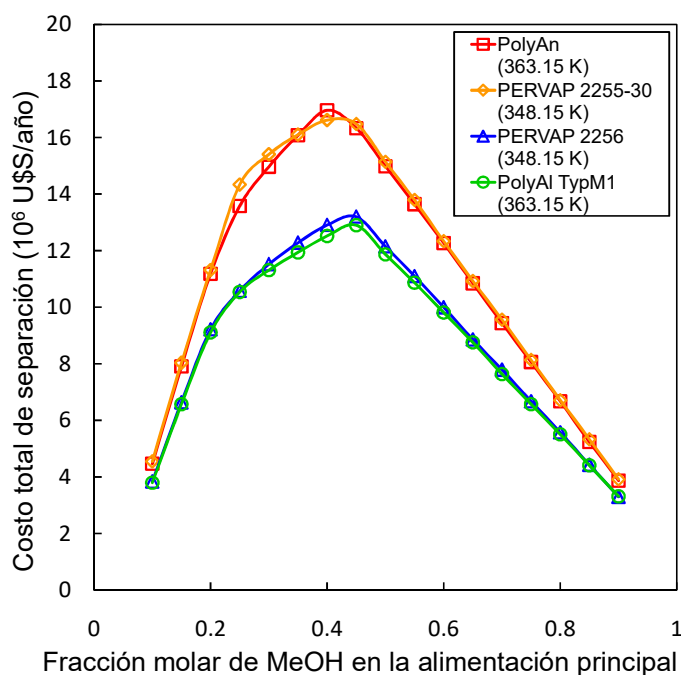


Figura 3.11 Costo total versus composición de alimentación. La temperatura de operación en la unidad de pervaporación es de 348.15 K para las membranas Pervap y de 363.15 K para las membranas PolyAn y PolyAl TypM1. El coste total en cada punto corresponde a la configuración óptima del proceso híbrido.

De la Figura 3.11 se observa que los diseños correspondientes a las membranas PolyAl TypM1 y Pervap 2256 son los menos costosos. Los costos totales estimados para las membranas Pervap 2255-30 y PolyAn son hasta un 30% superiores a aquellos correspondientes a las membranas PolyAl TypM1 y Pervap 2256.

#### 3.4.4 Análisis de sensibilidad

En la Figura 3.12a y b se muestran los resultados obtenidos a partir un análisis de sensibilidad realizado considerando una composición de la corriente de alimentación principal de 0.4 mol/mol en metanol. Para cada una de las membranas consideradas se recalcularon los valores del costo total de separación correspondientes a la configuración II del proceso óptimo variando los factores de costo relacionados con el costo de inversión de la unidad de pervaporación (Figura 3.12a) y el costo de compra del módulo de membrana (Figura 3.12b).

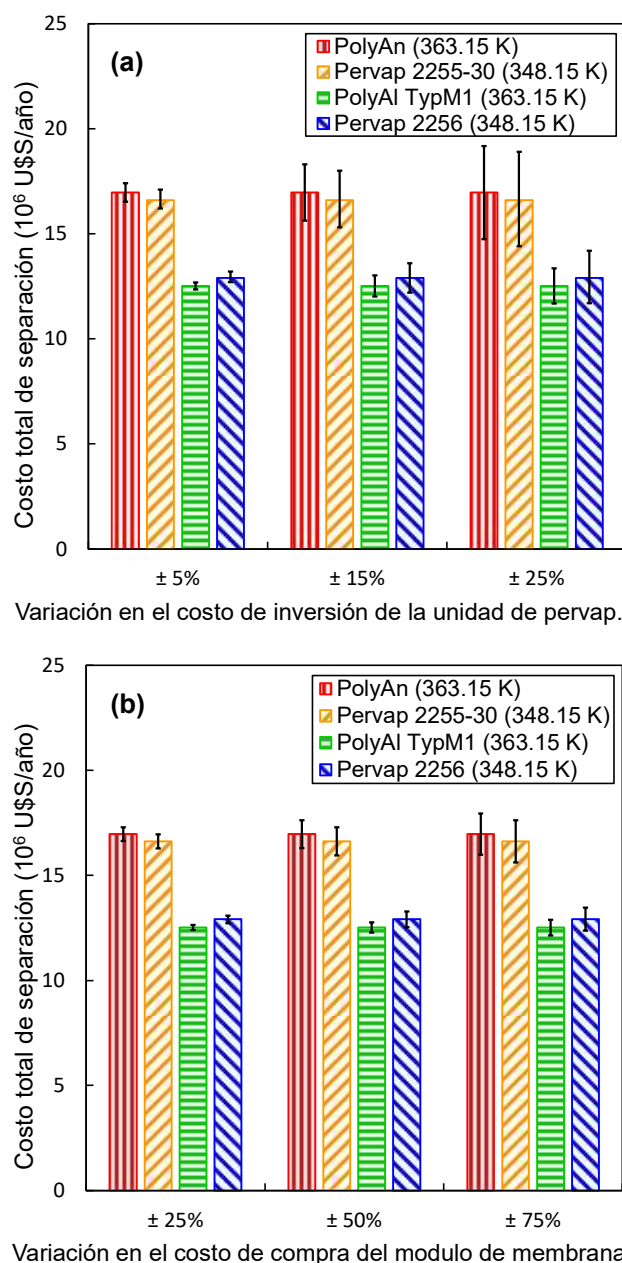


Figura 3.12 Análisis de sensibilidad del costo total de separación variando **(a)** el costo de inversión de la unidad de pervaporación y **(b)** el costo de compra del módulo de la membrana. ( $x_0 = 0.4$  mol/mol).

En general, los costos totales de separación correspondientes a los diseños con las membranas PolyAn y Pervap 2255-30 son más sensibles a los cambios en las variables de sensibilidad que aquellos correspondientes a las membranas PolyAl TypM1 y Pervap 2256. Las áreas de membrana requeridas para los diseños con las membranas PolyAl TypM1 y Pervap 2256 son mucho más bajas que los requerimientos de área correspondientes a las membranas PolyAn y Pervap 2255-30. Por esta razón, el costo total de separación correspondiente a los diseños con las

membranas PolyAl TypM1 y Pervap 2256 es menos sensible al costo de inversión de la unidad de pervaporación.

Los resultados señalaron que incluso al considerar una variación del  $\pm 25\%$  en el factor que estima el costo de inversión de la unidad de pervaporación, las membranas Pervap 2256 y PolyAl TypM1 continúan siendo las mejores candidatas. De manera similar, en la Figura 3.12b se observa que las membranas Pervap 2256 y PolyAl TypM1 son las alternativas más prometedoras en el intervalo de variación del costo de compra del módulo de membrana de  $[\pm 25, \pm 75\%]$ .

A partir de la anterior comparación se concluye que el sistema de condensación al vacío contribuye con una alta incertidumbre a la estimación del costo total de separación cuando éste es calculado a partir de un único factor de costo por área de membrana para toda la unidad de pervaporación. Por lo tanto, un modelado más detallado del sistema de condensación al vacío es primordial cuando se desean obtener estimaciones más precisas del costo total de separación. Además, la presión del permeado puede considerarse como variable de optimización con el objeto de capturar el “trade-off” presente entre el costo de operación del sistema de condensación al vacío y el costo de inversión del módulo de membrana.

### **3.4.5 Diseño y optimización considerando un modelo detallado del sistema de condensación al vacío**

En la Tabla 3.7 se presentan los valores óptimos de las composiciones de retenido y destilado, los tamaños de los equipos y sus requerimientos energéticos correspondientes a la configuración III del proceso híbrido para el caso de separación de una mezcla de composición 0.85 mol/mol en metanol. En este caso, en el diseño del proceso se tiene en cuenta un modelado más detallado del sistema de condensación al vacío. La unidad de pervaporación es diseñada considerando la operación de la membrana Pervap 2256 a una temperatura de 348.15 K y dos presiones de permeado diferentes de 10 y 100 mbar. En la Tabla 3.7 se muestran en **negrita** los valores correspondientes a las variables de optimización.

En esta tabla se observa que el requerimiento de área de membrana a una presión de permeado de 100 mbar es un 50% mayor que el correspondiente a 10 mbar. Como consecuencia, el costo de inversión del módulo de membrana es mayor a 100 mbar. Por otra parte, la demanda energética total de ambas columnas de destilación es ligeramente inferior a una presión de permeado de 100 mbar en comparación con la correspondiente a 10 mbar.



Tabla 3.7 Tamaño de los equipos y sus requerimientos energéticos correspondientes a la configuración III utilizando la membrana Pervap 2256. Se incluyen los resultados obtenidos de un modelado más detallado del sistema de condensación al vacío. ( $x_0 = 0.85$  mol/mol en metanol,  $T_{op} = 348.15$  K).

	Presión de permeado $p$ (mbar)	
	10	100
$x_R, y_P$ (mol/mol)	<b>0.142</b> , 0.543	<b>0.123</b> , 0.537
$x_{D1}$ (mol/mol)	<b>0.300</b>	<b>0.296</b>
$x_{D2}$ (mol/mol)	<b>0.346</b>	<b>0.346</b>
$A_{min}, A$ (m <sup>2</sup> )	412, 515	617, 771
$Q_R$ (kW)	981	1020
$A_R$ (m <sup>2</sup> )	30	30
Número de platos teórico y real de $C_1$	14, 22	13, 20
Diámetro de $C_1$ (m)	1.06	0.95
$Q_{C1}$ (kW)	-1210	-954
$A_{C1}$ (m <sup>2</sup> )	110	86
$Q_{B1}$ (kW)	1160	913
$A_{B1}$ (m <sup>2</sup> )	18	14
Número de platos teórico y real de $C_2$	22, 34	22, 34
Diámetro de $C_2$ (m)	1.79	1.80
$Q_{C2}$ (kW)	-4780	-4840
$A_{C2}$ (m <sup>2</sup> )	432	438
$Q_{B2}$ (kW)	5180	5250
$A_{B2}$ (m <sup>2</sup> )	89	90
$T_{cond}^{final}$ (K)	237	272
$W_P$ (kW)	2.2	2.2
$W_{VP}$ (kW)	14	2
$Q_P$ (kW)	1400	1320
$A_{VC}$ (m <sup>2</sup> )	626	602
$W_{Comp}$ 1,2 (kW)	310, 526	460
$A_{RC}$ (m <sup>2</sup> )	409	327

Con respecto al sistema de condensación al vacío, la temperatura requerida para condensar la corriente de permeado a una presión de permeado de 10 mbar es de aproximadamente 237 K en tanto que la temperatura necesaria de condensación es de 272 K para una presión de permeado de 100 mbar. Esta última condición de operación “suave” da lugar a un diseño más económico del sistema de refrigeración. De hecho, el sistema de refrigeración correspondiente a 100 mbar requiere aproximadamente un 45% menos de energía en comparación con el diseño correspondiente a 10 mbar. Más aún, dado que a 100 mbar el sistema de refrigeración no requiere de una configuración multi-etapa el costo de inversión es también inferior para esta presión de operación. En la Tabla 3.8 se presentan los costos tanto de inversión como de operación y el costo total de separación correspondientes a los diseños presentados en la Tabla 3.7.

Tabla 3.8 Costo de inversión, operativo y total ( $10^6$  U\$/año) correspondientes a los diseños óptimos presentados en la Tabla 3.7.

	Presión de permeado $p$ (mbar)	
	10	100
Costo de inversión del módulo de membrana	0.13	0.17
Costo de inversión del sistema de condensación al vacío	0.55	0.38
Costo de inversión de las columnas de destilación	0.77	0.75
Costos operativos del módulo de la membrana	0.24	0.26
Costos operativos del sistema de condensación al vacío	1.01	0.57
Costos operativos de las columnas de destilación	1.61	1.56
Gastos generales	0.87	0.79
Costo total de separación	5.18	4.48

En resumen, al tener en cuenta tanto los costos de inversión como de operación el costo total de separación (Tabla 3.8) correspondiente a una presión de permeado de 100 mbar es un 14% más bajo que aquel correspondiente a 10 mbar. Al considerar la presión del permeado como variable de optimización en el intervalo de [10, 100 mbar], el valor óptimo de esta variable se aproximó al valor de su cota superior, la cual es a su vez la presión máxima de permeado considerada en los experimentos realizados con la membrana Pervap 2256.

Las condiciones de las corrientes de alimentación y de producto consideradas en este caso de diseño son muy similares a aquellas descritas en el diseño de readaptación

presentado por Genduso y col. (2016). Los valores tanto del requerimiento de área de membrana como del consumo de energía son más bajos cuando se adopta el diseño basado en la optimización propuesto en este capítulo. El enfoque aquí considerado supera las limitaciones inherentes a los diseños óptimos que se encuentran a partir de la adaptación de los procesos existentes.

### 3.5 Conclusiones

En este capítulo se evaluó exitosamente el desempeño de cuatro membranas selectivas al metanol (Pervap 2255-30, Pervap 2256, PolyAn y PolyAl TypM1) en la separación de la mezcla de metanol-acetato de metilo.

Para la caracterización del flujo y selectividad de la membrana comercial Pervap 2256 se llevaron a cabo experimentos de pervaporación a distintos valores de temperatura y presión de permeado. Los resultados obtenidos mostraron que esta membrana es capaz de romper el azeótropo de la mezcla metanol-acetato de metilo. En particular, para una composición de la alimentación cercana al azeótropo se obtuvo un flujo total máximo de aproximadamente  $18 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$  con un factor de separación de 3 a una temperatura de 348.15 K y una presión de permeado de 5 mbar.

Es de hacer notar que a excepción de la membrana PolyAl TypM1, la cual presenta un desempeño muy superior al de las membranas Pervap 2255-30, Pervap 2256 y PolyAn en toda la gama de composiciones de retenido estudiadas (Figura 3.8), el análisis con el índice PSI no es un método apropiado para obtener una clara clasificación de las membranas respecto de su desempeño.

Por lo tanto, el desempeño de cada membrana se evaluó sobre la base del diseño conceptual de diferentes configuraciones del proceso híbrido destilación-pervaporación. Teniendo en cuenta la minimización del costo total de separación, la optimización del diseño correspondiente a cada membrana se consiguió considerando como variables de optimización a las composiciones de las corrientes de retenido y de destilado. Siguiendo esta metodología, las membranas fueron clasificadas satisfactoriamente de acuerdo con su respectivo costo total de separación. Las membranas mejor clasificadas, con costos similares, fueron las membranas PolyAl TypM1 y Pervap 2256. La presente metodología demostró ser más consistente y adecuada para la evaluación del desempeño que su estimación a partir del índice PSI.

Adicionalmente, se efectuó un análisis de sensibilidad para considerar la variación en el costo de compra de las distintas membranas. Los resultados mostraron que la clasificación de las membranas sigue siendo válida aún para variaciones del  $\pm 75\%$

en el coste de compra de la membrana. Además, se concluyó que la contribución del sistema de condensación al vacío implica una alta incertidumbre en la estimación del costo total de separación cuando este se calcula a partir de un único factor de costo por área de membrana de toda la unidad de pervaporación. Entonces, un modelado más detallado del sistema de condensación al vacío es primordial cuando se deseen estimaciones más precisas del costo total de separación.

A partir del diseño detallado del sistema de condensación al vacío se observó que la inclusión de la presión del permeado como una variable de optimización permitió capturar apropiadamente los “trade-offs” existentes entre el costo de inversión del módulo de membrana y los costos tanto de inversión como de operación del sistema de condensación al vacío. Para el caso de la membrana Pervap 2256, el valor óptimo de la presión de permeado fue de 100 mbar con una temperatura de condensación de 272 K.

### 3.6 Nomenclatura

$A, A_{min}$	Área real y mínima de membrana ( $m^2$ )
$A_{Ci}, A_{Bi}$	Área de intercambio de calor del condensador y del rehedidor de la columna $C_i$ ( $m^2$ )
$A_R$	Área de intercambio de calor requerida para recalentar el retenido ( $m^2$ )
$A_{VC}, A_{RC}$	Área de intercambio de calor del condensador al vacío y del refrigerante ( $m^2$ )
$a, b, c$	Parámetros del modelo correspondiente a la ecuación (2.2)
$B_i$	Caudal molar del fondo de la columna de destilación $C_i$ (kmol/h)
$C$	Parámetro del modelo correspondiente a la ecuación (2.3) (kmol/( $m^2$ h))
$C_i$	Columna de destilación $i$
$D_i$	Caudal molar de destilado de la columna de destilación $C_i$ (kmol/h)
$\Delta t$	Periodo de tiempo (h)
$E_a$	Energía aparente de activación (kJ/mol)
$F$	Caudal molar de alimentación a la unidad de pervaporación (kmol/h)
$F_0$	Caudal molar de alimentación principal al proceso híbrido (kmol/h)
$F_i$	Caudal molar de alimentación a la columna de destilación $C_i$ (kmol/h)
$J$	Flujo total de permeado (kmol/( $m^2$ h))
$J_i$	Flujo local de permeado del componente $i$ (kmol/( $m^2$ h))
$n_1, n_2$	Parámetros del modelo correspondiente a la ecuación (2.3)
$n_p$	Permeado recolectado (kmol)
$p$	Presión de permeado (bar)
$P$	Caudal molar de permeado (kmol/h)

PSI	índice de separación por pervaporación
$Q_R$	Potencia requerida en el calentamiento del retenido (kW)
$Q_P$	Potencia requerida en la condensación del permeado (kW)
$Q_{Bi}$	Potencia requerida en el rehedidor de la columna $C_i$ (kW)
$Q_{Ci}$	Potencia requerida en el condensador de la columna $C_i$ (kW)
$R$	Caudal molar de retenido (kmol/h)
$R$	Constante universal de los gases (kJ/(mol K))
$T$	Temperatura (K)
$T_{op}$	Temperatura de operación en la unidad de pervaporación (K)
$T_{cond}^{final}$	Temperatura de condensación al final del condensador al vacío (K)
$W_{Comp}$	Potencia requerida por el compresor del refrigerante (kW)
$W_P$	Potencia requerida por la bomba de recirculación (kW)
$W_{VP}$	Potencia requerida por la bomba de vacío (kW)
$x_i, y_i$	Composición local del componente $i$ en el retenido y permeado (mol/mol)
$x_0$	Composición de metanol en $F_0$ (mol/mol)
$x_F$	Composición de metanol en $F$ (mol/mol)
$x_{Bi}$	Composición de metanol en $B_i$ (mol/mol)
$x_{Di}$	Composición de metanol en $D_i$ (mol/mol)
$x_R$	Composición de metanol en $R$ (mol/mol)
$x_P$	Composición de metanol en $P$ (mol/mol)

#### Símbolos griegos

$\alpha$	Factor de separación
----------	----------------------

### 3.7 Referencias

- Aspen Plus, Aspen Hysys & Aspen Batch Distillation User Manual Version 8 (2014).
- Bausa, J., & Marquardt, W. (2000). Shortcut Design Methods for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6), 1658–1672.
- Brinkmann, T., Pingel, H., Wolff, T., Döker, M., Bozek-Winkler, E., & Gmehling, J. (2008). Verhalten Verschiedener Membranmaterialien für die Aufbereitung Organischer Produktströme aus Reaktivrektifikationskolonnen. *Chemie Ingenieur Technik*, 80(1-2), 157-164.
- Caballero, J. A., Grossmann, I. E., Keyvani, M., & Lenz, E. S. (2009). Design of hybrid distillation-vapor membrane separation systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9151-9162.

- 
- Currie, J., & Wilson, D. I. (2012). OPTI, Lowering the Barrier Between Open Source Optimizers and the Industrial MATLAB User. *Foundations of Computer-Aided Process Operations*, (January 2012).
- Doherty, M. F., & Malone, M. F. (2001). *Conceptual Design of Distillation Systems*. New York: McGraw-Hill Science/Engineering/Math.
- Efron, B., & Tibshirani, R. J. (1993). *An introduction to the bootstrap*. Boca Raton FL: CRC Press.
- Fahmy, A., Mewes, D., & Ebert, K. (2001). Design methodology for the optimization of membrane separation properties for hybrid vapor permeation-distillation processes. *Separation Science and Technology*, 36(15), 3287-3304.
- Fair, J. R. (1961). How to predict sieve tray entrainment and flooding. *Petro/Chem Engineer*, 33(10), 45-62.
- Fuchigami, Y. (1990). Hydrolysis of methyl acetate in distillation column packed with reactive packing of ion exchange resin. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23(3), 354-359.
- Genduso, G., Amelio, A., Colombini, E., Luis, P., Degréve, J., & Van der Bruggen, B. (2016). Retrofitting of extractive distillation columns with high flux, low separation factor membranes: A way to reduce the energy demand? *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 127-140.
- Genduso, G., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2016b). Overcoming any configuration limitation: an alternative operating mode for pervaporation and vapour permeation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(4), 948-957.
- Gmehling, J. (2008). *Development, validation and evaluation of reactive distillation processes coupled to different separation stages (pervaporation, extractive distillation and azeotropic distillation)*. Oldenburg, Germany.
- Gorri, D., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2006). Comparative study of the separation of methanol-methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 582-593.
- Jimenez, L., Garvin, A., & Costa-Lopez, J. (2002). The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation . II . Process Modeling, Dynamic Simulation and Control Strategy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(26), 6735-6744.
- Koch, K., Sudhoff, D., Kreiß, S., Górak, A., & Kreis, P. (2013). Optimisation-based design method for membrane-assisted separation processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 67, 2-15.
- Koch, K., & Górak, A. (2014). Pervaporation of binary and ternary mixtures of acetone, isopropyl alcohol and water using polymeric membranes: Experimental characterisation and modelling. *Chemical Engineering Science*, 115, 95-114.
- Langston, P., Hilal, N., Shingfield, S., & Webb, S. (2005). Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(3), 345-351.
-

- 
- Le Digabel, S. (2011). NOMAD: Nonlinear optimization with the MADS Algorithm. *Optimization*, 37(4), 1-15.
- Luna, M., & Martínez, E. (2014). A Bayesian approach to run-to-run optimization of animal cell bioreactors using probabilistic tendency models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(44), 17252-17266.
- Luyben, W. L. (2011). Design and control of the butyl acetate process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(3), 1247-1263.
- Marquardt, W., Kossack, S., & Kraemer, K. (2008). A Framework for the Systematic Design of Hybrid Separation Processes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3), 333-342.
- MathWorks. (1993). MATLAB User's Guide. Natick, MA: The MathWorks Inc.
- Matuschewski, H., & Schedler, U. (2008). MSE - modified membranes in organophilic pervaporation for aromatics/aliphatics separation. *Desalination*, 224(1-3), 124-131.
- McCabe, W. L., & Thiele, E. W. (1925). Graphical Design of Fractionating Columns. *Industrial & Engineering Chemistry*, 17(6), 605-611.
- Pöpken, T., Götze, L., & Gmehling, J. (2000). Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2601-2611.
- Sain, S., Dincer, S., & Savaşçı, Ö. (1998). Pervaporation of methanol-methyl acetate binary mixtures. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 37(2), 203-206.
- Skiborowski, M., Wessel, J., & Marquardt, W. (2014). Efficient Optimization-Based Design of Membrane-Assisted Distillation Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(40), 15698-15717.
- Steinigeweg, S., & Gmehling, J. (2004). Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(3), 447-456.
- Zhang, Z., Zhang, Q., Li, G., Liu, M., & Gao, J. (2016). Design and control of methyl acetate-methanol separation via heat-integrated pressure-swing distillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(11), 1584-1599.
-





# Capítulo 4

## Optimización basada en modelos conceptuales y evaluación ambiental de tecnologías de tratamiento de solventes residuales: Destilación-incineración versus destilación-pervaporación

### 4.1 Introducción

En la industria farmacéutica existe un uso amplio e intensivo de los solventes orgánicos para llevar a cabo los diversos procesos de reacción y la cristalización de productos siendo inevitable la generación de efluentes de solventes residuales. Luis y col. (2013) demostraron que el análisis de ciclo de vida (LCA por sus siglas en inglés) puede utilizarse como una herramienta para determinar la mejor tecnología de tratamiento de solventes residuales desde un punto de vista medioambiental e incluso como una herramienta de toma de decisiones *a priori* (Amelio y col., 2014). Cuestiones tales como la minimización de residuos peligrosos, emisiones, insumos, y demanda energética son de suma importancia en la gestión óptima de solventes residuales (Seyler y col., 2005; Seyler y col., 2006).

La incineración es la opción más evidente si se evalúa el uso de solventes residuales como combustibles para la producción de vapor y electricidad. En este caso, la incineración convencional de solventes residuales y la incineración en un horno de cemento son alternativas que merecen atención (Seyler y col., 2005; Seyler y col., 2005b).

La recuperación de solventes, por otra parte, reduce el consumo de materias primas (Hofstetter y col., 2003; Capello y col., 2007). La destilación por lotes o “batch” caracterizada por su flexibilidad, simpleza de operación y bajos costos de inversión es una operación clave en la recuperación de solventes (Smallwood, 2002). Sin

embargo, es importante destacar que los procesos híbridos que comprenden tecnologías de destilación y separación por membranas como la pervaporación están surgiendo últimamente como opciones muy adecuadas, sobre todo debido a que la capacidad de separación de las tecnologías de membrana es independiente del equilibrio de fases. Por lo tanto, el proceso híbrido es capaz de romper azeótropos de las corrientes residuales que posean esta naturaleza a la vez de reducir la demanda de energía de la tarea de destilación. Más aún, los procesos de separación por destilación que son controlados por “Pinch” tangenciales también son candidatos a ser reemplazados por un proceso híbrido. Urtiaga y col. (2006) demostraron la viabilidad técnica de la recuperación alcohol isopropílico (IPA) mediante un proceso híbrido destilación-pervaporación. Koczka y col. (2007) realizaron comparaciones económicas entre procesos convencionales y distintas alternativas híbridas para la recuperación de tetrahidrofurano (THF) a partir de mezclas binarias y ternarias demostrando los beneficios económicos de procesos híbridos que incluyen a la pervaporación. Slater y col. (2012) propusieron la integración de la pervaporación con la destilación a volumen constante para la recuperación y reutilización de THF. Estos autores evaluaron la eficacia de la tecnología propuesta mediante un análisis que tuvo en cuenta los aspectos tanto económicos como ambientales. Aplicado a la mezcla de THF-metanol, Luis y col. (2014) realizaron un análisis exhaustivo en términos del impacto ambiental (LCA) y del consumo energético (simulación) de las alternativas de la destilación a varias presiones, la destilación-pervaporación y la incineración; concluyendo que el proceso híbrido puede ser considerado como una alternativa real frente a las otras tecnologías debido al ahorro de materiales y energía esperado en un escenario global. Sin embargo, en su análisis no se tuvieron en cuenta los aspectos económicos.

En este capítulo se contempla en primer lugar la evaluación económica, empleando un enfoque de diseño conceptual, de las siguientes alternativas de tratamiento de solventes residuales: 1) destilación-incineración en un horno de cemento y 2) destilación-pervaporación. A continuación, por medio de técnicas de LCA, se estima el impacto ambiental sobre salud humana, los ecosistemas y los recursos naturales de los diseños cuasi-óptimos obtenidos en la etapa de diseño conceptual. Como caso de estudio se considera una corriente de solvente residual consistente en una mezcla IPA-agua, la cual posee tanto un azeótropo de temperatura mínima como un punto de inflexión en el diagrama líquido-vapor. Es de hacer notar, que la metodología aquí considerada puede extenderse a mezclas de varios componentes.

---

## 4.2 Planteamiento del problema y descripción del proceso

En la Figura 4.1 están representadas esquemáticamente las dos alternativas de tratamiento consideradas. En la alternativa 1 (Figura 4.1a), la alimentación fresca (5 t/día de 27% p/p en IPA) es concentrada mediante destilación “batch” a fin de alcanzar en el destilado una composición cercana a la del azeótropo IPA-agua. Posteriormente, el destilado resultante se transporta para su respectiva incineración a una planta de cemento mientras que el residuo del fondo de columna de se envía a la instalación de disposición biológica en el sitio. En la Alternativa 2 (Figura 4.1b), por otra parte, el alcohol es recuperado en un proceso de dos etapas compuesto por una columna de destilación y una unidad de pervaporación, ambas unidades operadas de manera discontinua. De la misma forma que en la Alternativa 1, el residuo de la columna es también destinado a tratamiento biológico. Las principales especificaciones de proceso son: (i) la concentración de alcohol en el rehervidor al final operación debe ser inferior al 1% p/p, (ii) en el caso de la recuperación del solvente, la concentración final de alcohol en el tanque de producto debe ser superior al 99.8 % p/p.

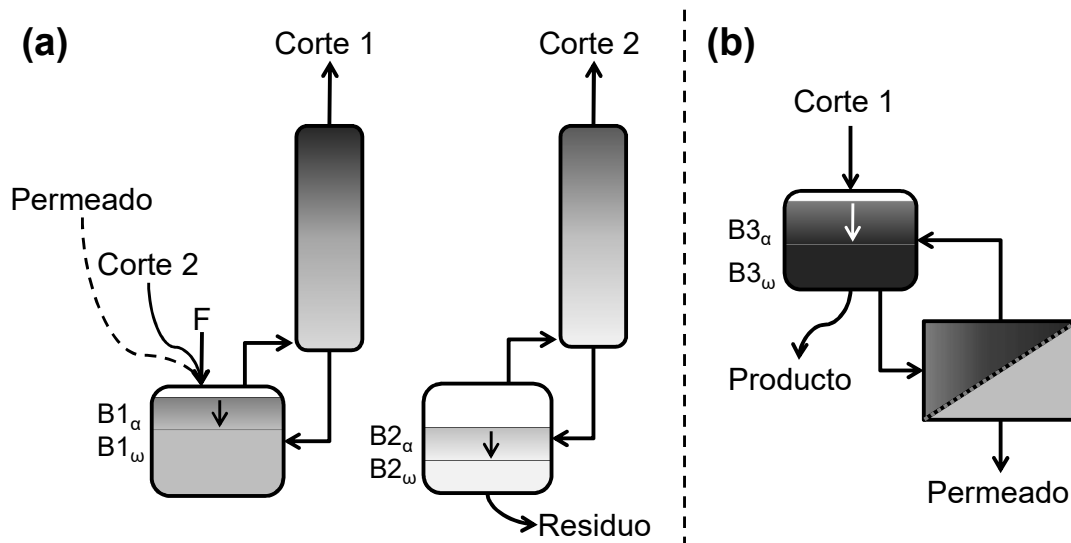


Figura 4.1 Secuencia de operación correspondiente a las alternativas de tratamiento consideradas: **(a)** destilación-incineración y **(b)** destilación-pervaporación.

En cuanto a la primera alternativa (Figura 4.1a); es decir, la destilación seguida por la incineración externa en una planta de cemento, el proceso óptimo consiste en concentrar la alimentación fresca hasta alcanzar una concentración cercana a la composición azeotrópica con el fin de obtener una mezcla con un valor calorífico superior a las 5.500 kcal/kg. De esta manera el valor calorífico de la mezcla es lo suficientemente elevado para evitar el consumo de combustible suplementario en el

horno de la planta de cemento. Más aún, se espera obtener una disminución de los costos de transporte debido a la reducción del volumen de la mezcla a ser trasladada (Smallwood, 2002). Se considera que la columna de destilación puede operar durante 20 horas al día dedicando las 4 horas restantes al llenado, la puesta en marcha y el vaciado de la columna. En este caso se eligió a la recuperación por paso de alcohol en el primer corte  $\sigma_{IPA}^D$  como la principal variable de optimización. En la Tabla 4.1 se muestra el valor calorífico inferior correspondiente a una mezcla de 83% p/p en IPA (0.6 mol/mol), el cual es adoptado como el valor objetivo de composición del destilado durante el primer corte. Téngase en cuenta que la composición azeotrópica de la mezcla estudiada se encuentra alrededor del 88.5% p/p en IPA (0.698 mol/mol). El primer corte es seguido por un segundo corte el cual opera bajo una política a relación de reflujo constante (0.5) con el objeto de alcanzar una composición de IPA inferior al 1% p/p en el rehervidor al final del lote. A fin de evitar pérdidas del alcohol, este corte intermedio es recirculado al rectificador discontinuo en el lote subsecuente tal como se muestra en la Figura 4.1a.

Tabla 4.1 Valor calorífico inferior (kcal/kg) de la mezcla concentrada (83% p/p en IPA).

Calor de combustión IPA (kcal/kg)	7201
Calor latente agua (kcal/kg)	539
Valor calorífico inferior 83% IPA (kcal/kg)	5977
Valor calorífico inferior 17% agua (kcal/kg)	-92
Valor calorífico inferior mezcla 83:17 (kcal/kg)	5885

En La Figura 4.1b se muestra la secuencia de operación correspondiente a la alternativa destilación-pervaporación. La secuencia de la columna de destilación es muy similar a la correspondiente a la alternativa de destilación seguida de incineración. En este caso el primer corte es procesado en la unidad de membrana. Cabe señalar, que tanto el segundo corte como el permeado de la unidad de membrana deben ser recirculados al rectificador discontinuo en el lote siguiente a fin de evitar pérdidas de IPA.

La obtención de un diseño cuasi-óptimo para esta alternativa es más compleja que la correspondiente a la alternativa destilación-incineración ya que deben determinarse los valores óptimos para un mayor número de variables. En este caso se eligieron como las principales variables de optimización a: (i) la recuperación por paso de alcohol  $\sigma_{IPA}^D$  en el primer corte, (ii) la fracción molar de destilado  $x_{IPA}^D$  en el primer corte, (iii) el tiempo de procesamiento de la destilación  $t_D$ , (iv) el tiempo de procesamiento de la pervaporación  $t_M$ , y (v) la presión del permeado o nivel de vacío  $p$ .

Con el objetivo de reducir el espacio de búsqueda respectivo se asume un valor de 0.5 para la relación de reflujo correspondiente al segundo corte. La presión del permeado se fija en 1.5 kPa (Urriaga y col., 2006). Los tiempos de operación correspondientes a las tareas de destilación y de deshidratación se establecen en 16 y 20 horas, respectivamente, acorde con la secuencia de tareas que se muestra en la Figura 4.2. El tiempo total de ciclo es de 24 horas con un horizonte temporal de 360 días/año.

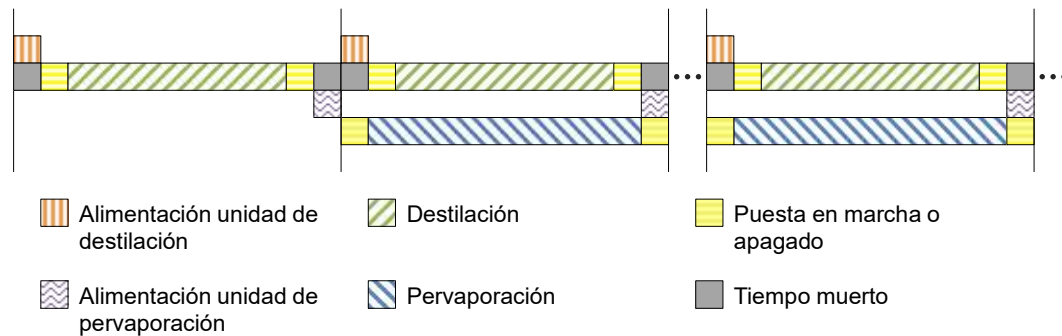


Figura 4.2 Secuenciamiento correspondiente al proceso híbrido.

### 4.3 Modelo conceptual para el rectificador “batch”

En este capítulo se estima la operación cuasi-óptima del rectificador “batch” basándose en un modelo conceptual de la misma. Las principales suposiciones consideradas en el modelo conceptual son: (i) el rectificador tiene un número infinito de etapas y (ii) las variaciones instantáneas del inventario molar en los platos son despreciables. Bajo estas suposiciones, las siguientes relaciones son válidas para cada componente de la mezcla (Salomone y col., 1997; Espinosa y Marchetti, 2007):

$$\frac{d\sigma_i^D}{d\eta} = \frac{x_i^D}{x_{i0}^B} \quad (4.1)$$

$$x_i^B = x_{i0}^B \frac{(1 - \sigma_i^D)}{(1 - \eta)} \quad (4.2)$$

donde  $\sigma_i^D$  es la recuperación fraccional del componente  $i$  en el destilado,  $\eta$  es el avance de rectificación,  $x_i^D$  es la fracción molar del componente  $i$  en el destilado, y  $x_{i0}^B$  es la fracción molar inicial del componente  $i$  en el rehervidor.

La ecuación (4.1) tiene la ventaja de considerar la recuperación de los componentes y el avance de la rectificación en lugar de las fracciones molares de los componentes respectivos. Esta elección resulta apropiada a nivel de diseño conceptual teniendo cuenta que las especificaciones de diseño de la destilación “batch” son usualmente dadas en términos de la recuperación de los componentes y por tanto el caudal del

vapor no necesita ser especificado en este nivel. Es de hacer notar que la composición instantánea de cada componente en el rehervidor puede calcularse recurriendo a la ecuación (4.2) para cada valor instantáneo del avance de rectificación y de la recuperación de cada componente en el destilado. Esta última ecuación determina la composición instantánea en el rehervidor requerida para calcular la composición instantánea del destilado (si la columna se opera a relación de reflujo constante) o para estimar la relación de reflujo instantánea (si la columna se opera a composición de destilado constante).

La teoría de “Pinch” permite estimar el desempeño instantáneo del rectificador en cualquiera de las políticas de operación de la columna, ya sea de composición de destilado constante (Offers y col., 1995; Brüggemann y col., 2004; Espinosa y col., 2005) o de relación de reflujo constante (Espinosa y col., 2005; Espinosa y Salomone, 1999). Con tal finalidad, la geometría del perfil interno de composiciones se aproxima ya sea mediante una linealización del perfil respectivo en las cercanías de los puntos “Pinch” o mediante la resolución de las ecuaciones de “Pinch” para un valor límite de composición de destilado. En la Figura 4.3 se muestra esquemáticamente la envoltura para el balance de masa utilizada en el modelo conceptual.

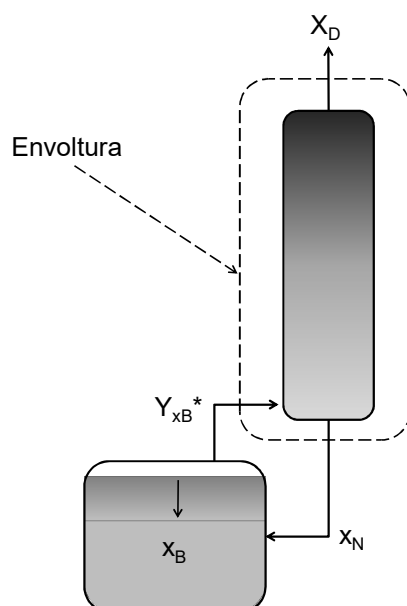


Figura 4.3 Envoltura para el balance de masa utilizada en el modelo conceptual del rectificador “batch”.

En la Figura 4.4 se muestra como caso de ejemplo el desempeño instantáneo de una columna en la separación de una mezcla cuaternaria constituida por acetona, cloroformo, benceno y tolueno. La linealización del perfil interno en las cercanías de la composición de la mezcla en el rehervidor forma un plano que aproxima muy bien el perfil adiabático simulado en Aspen Hysys (2014) y por tanto, la relación de reflujo instantánea requerida para alcanzar una determinada composición de destilado. El

cálculo de  $R_{min}$  se realiza de forma directa a partir de la regla de la palanca considerando las composiciones  $x_D$ ,  $y_{xB}^*$  y  $x_N$ ; calculada esta última de la intersección de la línea de balance de masa ( $\bar{x}_D - \bar{y}_{xB}^*$ ) y el hiperplano resultante de la linealización del perfil en las cercanías de la composición del rehervidor. Recientemente, algunos autores utilizaron modelos conceptuales que incorporan el efecto de los puntos “Pinch” tangenciales (Lucia y col., 2008; Torres y Espinosa, 2009; Torres y Espinosa, 2011) y las fronteras de destilación (Krolikowski, 2006; Brüggemann y Marquardt, 2011; Brüggemann y Marquardt, 2011b) para estimar la factibilidad de productos y la demanda de energía en la separación de mezclas altamente no ideales.

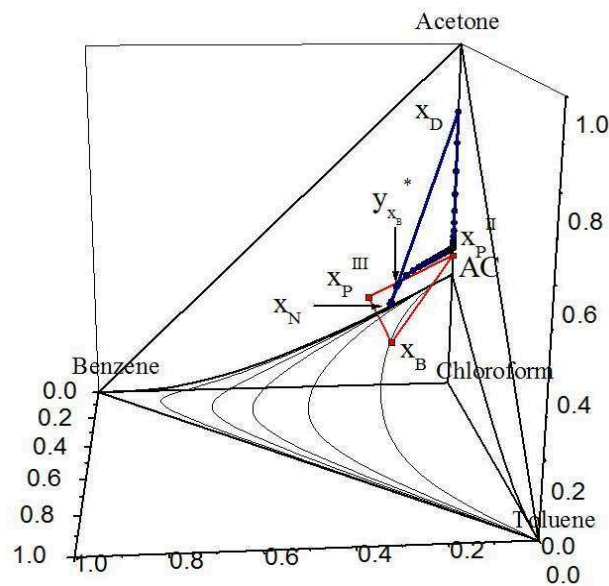
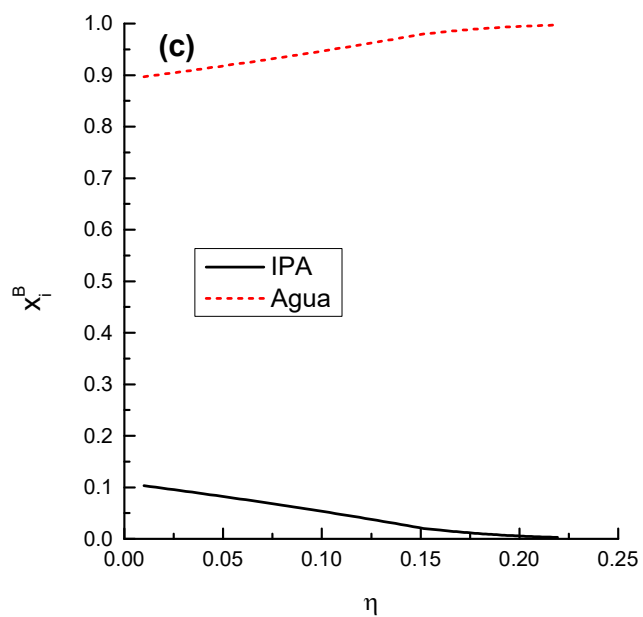
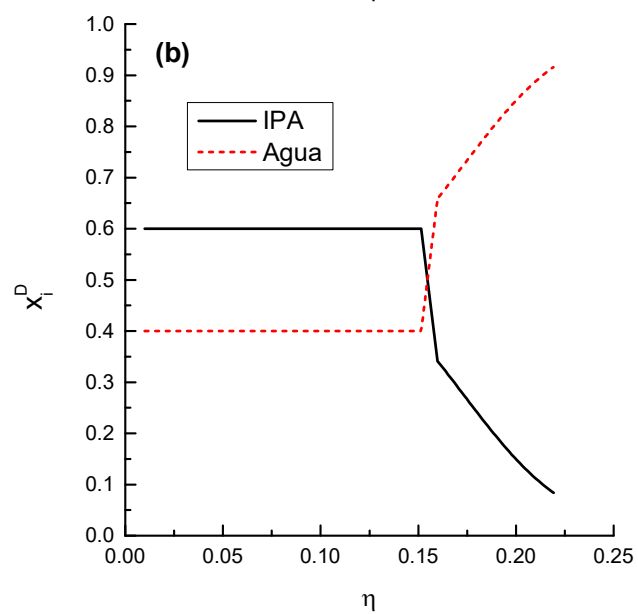
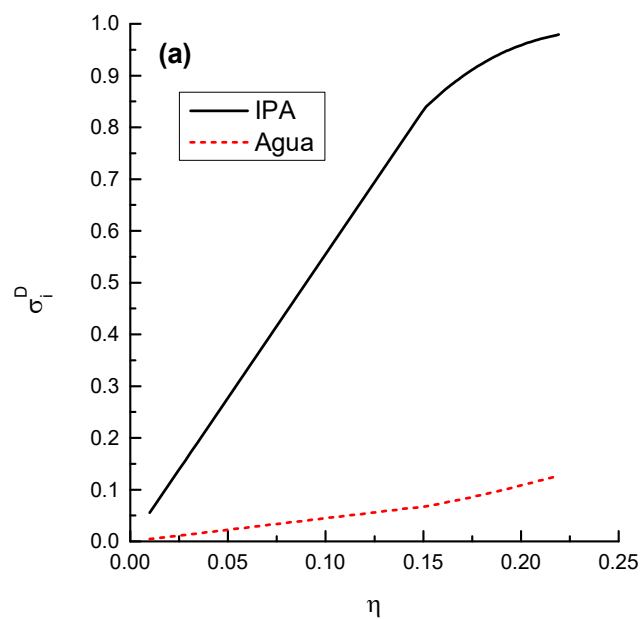


Figura 4.4 Desempeño instantáneo de la columna estimado a partir del modelo conceptual. Se incluye, además, el perfil del líquido simulado en Aspen Hysys (2014). Obsérvese como el plano formado por los puntos “Pinch” reproduce apropiadamente el comportamiento del perfil interno en las cercanías a la composición en el rehervidor.

Retornando al caso de análisis de la mezcla IPA-agua, el diseño conceptual se caracteriza por la presencia de puntos “Pinch” tangenciales. En la Figura 4.5a - e se muestran los resultados obtenidos mediante simulación en el software CBD Toolkit 4.0 (Espinosa y col., 2012). Durante el cálculo del primer corte se varió el avance de rectificación  $\eta$  hasta alcanzar una recuperación por paso del 84%. La composición del destilado, la cual permanece constante durante este primer corte, se estableció en 0.6 mol/mol en IPA. La respectiva política de reflujo variable se estima recurriendo a la teoría de “Pinch” tal como se detalla en Torres y Espinosa (2012). Posteriormente, en la estimación del corte intermedio se adoptó una política de relación de reflujo constante (0.5) con el fin de obtener una composición 0.997 mol/mol en agua en el rehervidor al final de la operación. El corte intermedio es recirculado al siguiente lote a fin de evitar pérdidas de alcohol tal como se muestra en la Figura 4.1a.





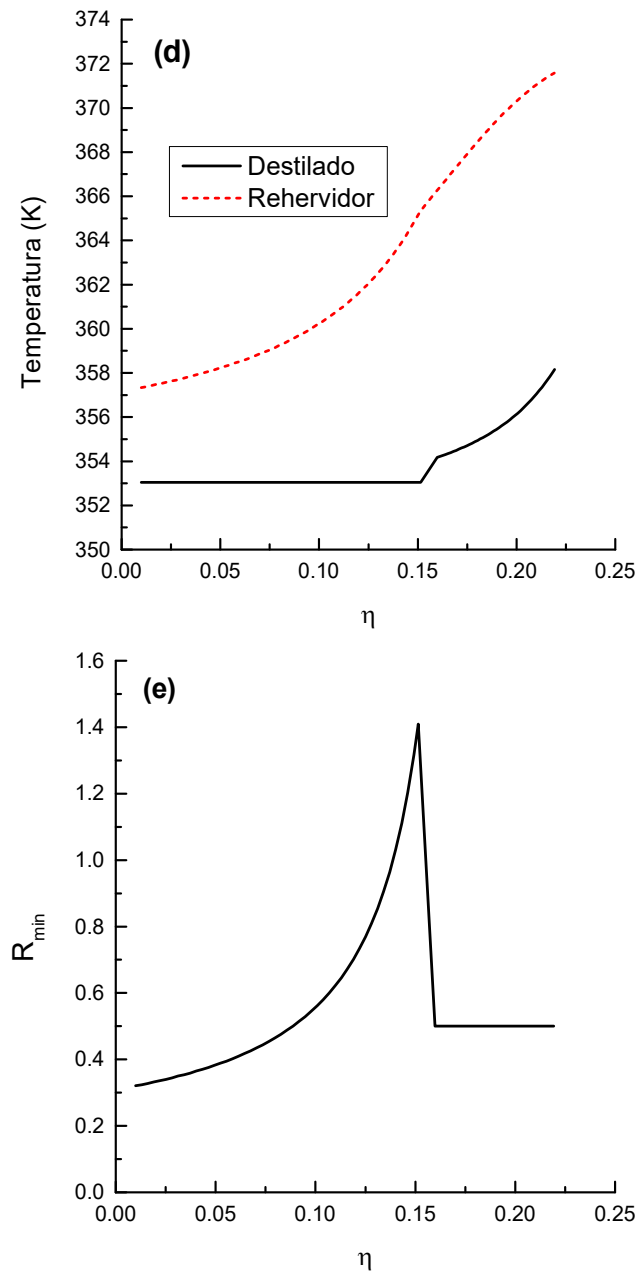


Figura 4.5 Resultados de **(a)** la recuperación fraccional en el destilado, **(b)** la composición instantánea en el destilado, **(c)** la composición instantánea en el rehervidor, **(d)** la temperatura y **(e)** la relación de reflujo instantáneo en función del avance de rectificación.

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados del balance de masa global en estado pseudo-estacionario, estado el cual se alcanza después del tercer lote de operación. De esta manera, la recuperación por paso de alcohol considerada del 84% representa en total una recuperación del 97.5% del alcohol contenido en la alimentación fresca (5000 kg, 27% p/p en IPA). El 2.5% restante se destina a tratamiento biológico. En cada lote se procesan en total 5450 kg de la mezcla de 28.8% p/p en IPA.

Tabla 4.2 Balance de masa global en estado pseudo-estacionario correspondiente a una recuperación por paso de alcohol del 84% al final del primer corte.

	Unidad	Carga columna	Corte 1	Residuo 1	Corte 2	Residuo 2
Cantidad total	(kmol)	241.5	36.5	205.0	16.4	188.6
IPA	(mol/mol)	0.108	0.600	0.020	0.221	0.003
Agua	(mol/mol)	0.892	0.400	0.980	0.779	0.997

#### 4.4 Modelo conceptual para la pervaporación

Como se muestra en la Figura 4.1b, el sistema de membranas está conformado por un tanque de alimentación, la unidad de membrana en sí misma y una bomba de recirculación. Por una cuestión de simplicidad, en la figura mencionada no se muestra el sistema de condensación al vacío. Resulta de especial relevancia mencionar que el sistema vacío-refrigeración fue optimizado para cada tarea de purificación (diferentes cantidades y composiciones del primer corte) teniendo en cuenta las consideraciones presentadas anteriormente en la Sección 2.5.3 del Capítulo 2.

Para el caso de la deshidratación de alcohol isopropílico con la ayuda de una membrana hidrofílica, el producto se obtiene en el tanque de alimentación al final de la operación. A medida que la alimentación a la unidad de membrana aumenta su concentración de alcohol con el tiempo, la respectiva fuerza impulsora para la separación disminuye. Por esta razón, los módulos de pervaporación se dispusieron de forma paralela con el objeto de maximizar la fuerza impulsora durante el ciclo del proceso.

En este capítulo se adoptó el modelo semi-empírico desarrollado por Urtiaga y col. (2006) para el transporte de masa a través de la membrana comercial CMC-CF-23 (Celfa). El modelo, que se basa en la ley de Fick con parámetros de difusividad dependientes de la concentración, puede ser consultado en la bibliografía mencionada. Los principales supuestos considerados en el modelo conceptual son los siguientes: (i) el transporte de masa se produce por un mecanismo de solución-difusión-desorción (Urtiaga y col., 2006), (ii) los balances de masa y energía en la unidad de membrana se estiman a partir de la integración de un modelo unidimensional del módulo (Bausa y Marquardt, 2000), (iii) para la unidad de membrana se considera que los perfiles de composición y temperatura alcanzan un estado cuasi-estacionario para cada valor de composición instantánea de la alimentación, (iv) el caudal a través de cada módulo se calcula teniendo en cuenta el número de Reynolds recomendado para arreglos del tipo marco y placa (Sulzer Chemtech), y (v)

la dinámica del sistema está determinada por la dinámica del tanque de alimentación. Cabe señalar que todos los supuestos mencionados, los cuales son válidos a nivel de diseño conceptual, deben ser removidos durante la etapa de diseño detallado. El respectivo modelo se implementó en el software de simulación orientado a ecuaciones gPROMS (1998). Para cada una de las alternativas analizadas, que consideran distintas composiciones y cantidades a tratar en el sistema de recuperación, se calcula el número de módulos (17.5 m<sup>2</sup> cada uno) requeridos para alcanzar una composición final de alcohol del 99.8% p/p. El tiempo de operación se restringió a un máximo de 20 horas (Figura 4.2), en este caso el valor exacto no pudo ser fijado con antelación debido a la naturaleza entera del espacio de solución del modelo para valores fijos de área de membrana por módulo.

## 4.5 Optimización de la Alternativa 1: Destilación-incineración

Como se mencionó en la Sección 4.2, la principal variable de optimización de esta alternativa es la recuperación por paso de alcohol en el primer corte. A nivel de diseño conceptual es posible establecer la política cuasi-óptima de la relación de reflujo tal como se muestra en la Figura 4.5e para el caso de una recuperación de alcohol por paso del 84%. Es de hacer notar que modelo conceptual del rectificador “batch” desacopla las variaciones de composición de la variación del caudal y tamaño del lote. Según lo comentado por Bernot y col. (1993), este tipo de enfoque puede ser utilizado para estimar el tamaño de los lotes, los tiempos de operación, el tamaño de los equipos, la demanda de servicios, y los costos para la destilación “batch”.

Para un valor dado del tamaño del lote (alrededor de 5 t/día) y el tiempo de operación (20 h/lote), la única variable que debe ser determinada es el caudal de vapor  $V$ , el cual puede ser calculado iterativamente a partir de los resultados obtenidos a nivel conceptual y el balance de masa alrededor del condensador:

$$V = \frac{1}{t_D} \int_0^{t_D} D(t)(R(t) + 1)dt = \frac{1}{t_D} \int_0^\eta M_0(R(\eta) + 1)d\eta \quad (4.3)$$

La ecuación (4.3) puede integrarse teniendo en cuenta que  $D_k(t)dt$  es la cantidad de producto obtenida durante el intervalo  $[t_{k-1}, t_k]$ ; es decir,  $D_k(t)dt = M_0(\eta_k - \eta_{k-1}) = M_0d\eta$ . En la ecuación (4.3),  $V$  es el caudal de vapor (kmol/h),  $D$  es el caudal de destilado (kmol/h),  $R$  es la relación de reflujo instantáneo y  $M_0$  es la cantidad de la alimentación contenida en el rehervidor (kmol). En la integración de la ecuación (4.3)

el cálculo de la relación de reflujo instantánea se realizó a partir de la siguiente ecuación:

$$R = f * R_{min} \quad (4.4)$$

En todos los casos de estudio el valor elegido para  $f$  fue de 1.1. El número de platos se estimó con la ayuda del software de diseño conceptual Distil (1999) a partir del punto  $(x_B^0, R(0))$  con el fin de alcanzar la composición de destilado seleccionada  $x_D$  para el primer corte en el tope de la columna. La separación instantánea al comienzo de la operación requiere del mayor número de platos teóricos y por lo tanto se adoptó este criterio para estimar el valor correspondiente a esta variable estructural. Adicionalmente, la simulación en Aspen Hysys (2014) de la separación instantánea correspondiente al comienzo de la operación fue usada para determinar tanto el diámetro de la columna como el tipo de arreglo interno. La herramienta "Tray Sizing" incorporada en este software (Aspen Hysys, 2014) sugirió la adopción de una columna de lecho empacado con un diámetro de 0.3048 m al considerar los relativamente bajos caudales de vapor involucrados en todos los estudios. La altura de la columna varía entre los distintos diseños considerados.

La ecuación (4.3) se resolvió iterativamente considerando diferentes valores del  $V$  hasta alcanzar el tiempo de operación deseado; es decir,  $t_D = 20$  h. En la Figura 4.6 se muestran los valores del caudal de vapor obtenidos para recuperaciones de alcohol en el intervalo [84-98%]. El valor mínimo del caudal de vapor corresponde a una recuperación por paso de alcohol en el primer corte de alrededor del 96%.

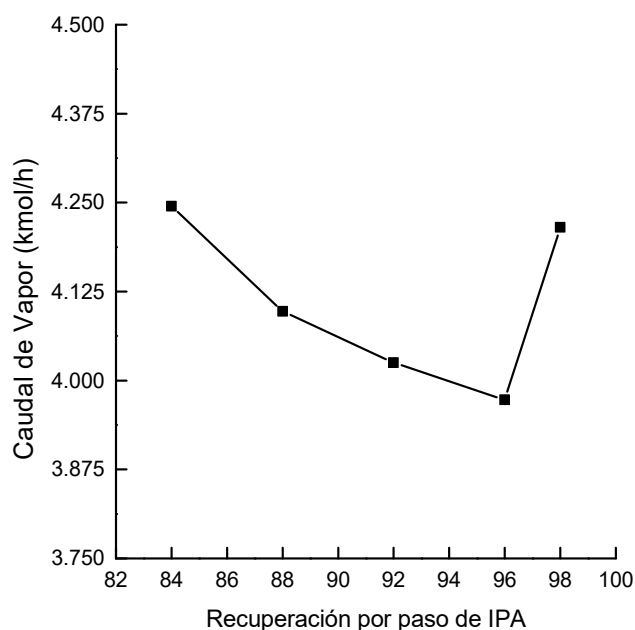


Figura 4.6 Caudal de vapor para diferentes recuperaciones por paso de alcohol en el primer corte. En todos los casos  $t_D = 20$  h.

En la Tabla 4.3 se presentan las variables de diseño y de operación correspondientes al caso de análisis mencionado. Los respectivos costos de inversión y operación presentados en la Tabla 4.4 se estimaron sobre una base anual (El procedimiento detallado se encuentra en el Anexo A). Además de los costos de operación, en la alternativa de incineración se tuvieron en cuenta los costos de transporte del destilado concentrado (Corte 1 en la Figura 4.1a) a la planta de cemento a partir de los parámetros presentados en la Tabla 4.5. Se requiere un total de 29 viajes para transportar la mezcla con 83% p/p en IPA destinada a incineración cubriendo un recorrido total de 12760 km. El costo de incineración del destilado con un valor calorífico inferior de 5885 kcal/kg en la planta de cemento ronda los 150 U\$/t mientras que se considera un costo de 650 U\$/tO<sub>2</sub> para la disposición biológica del residuo de la columna (Residuo 2 en la Figura 4.1a).

Tabla 4.3 Variables de diseño y operación del rectificador “batch” para diferentes recuperaciones por paso de alcohol. Alternativa destilación-incineración.

	Recuperación por paso (%)				
	84	88	92	96	98
Área del condensador (m <sup>2</sup> )	1.84	1.78	1.74	1.72	1.83
Área del evaporador (m <sup>2</sup> )	1.40	1.35	1.33	1.31	1.39
Volumen del tanque (m <sup>3</sup> )	7.9	7.7	7.5	7.3	7.2
Altura del lecho empacado (m)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Diámetro de la columna (m)	0.3048	0.3048	0.3048	0.3048	0.3048
Agua de enfriamiento (kt/año)	15.21	14.68	14.42	14.24	15.10
Vapor (t/año)	578.7	558.5	548.7	541.6	574.6

Tabla 4.4 Costos de inversión y operación anualizados (10<sup>3</sup> U\$/año) para diferentes recuperaciones por paso de alcohol en el primer corte. Alternativa destilación-incineración.

	Recuperación por paso (%)				
	84	88	92	96	98
Costo de inversión de la columna	64.90	64.61	64.35	64.08	64.03
Servicios generales	16.08	15.52	15.25	15.05	15.97
Disposición biológica	19.19	19.19	19.19	19.19	19.19
Costo de transporte	10.76	10.76	10.76	10.76	10.76
Incineración en planta de cemento	85.50	85.50	85.50	85.50	85.50
Gastos generales	102.6	102.4	102.3	102.1	102.1
Costo total	299.0	298.0	297.3	296.7	297.5
Cantidad de IPA incinerado (t/año)	473.8	473.8	473.8	473.8	473.8
Costo total por tonelada (U\$/t IPA)	631.1	629.0	627.5	626.2	627.9

Tabla 4.5 Parámetros usados en el cálculo del costo de transporte (Mele y col., 2011).

Capacidad de carga del camión (m <sup>3</sup> /viaje)	25
Distancia por viaje (km/viaje)	2 x 220
Economía del combustible (km/L)	5
Precio del combustible (U\$/L)	0.85
Velocidad promedio del camión(km/h)	60
Tiempo de carga/descarga del producto (h)	1
Remuneración del conductor (U\$/h)	10
Gastos de mantenimiento (U\$/km)	0.0976
Gastos generales (U\$/día)	8.22
Costo de compra del camión (10 <sup>3</sup> U\$)	200

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4.6, el valor óptimo de la recuperación por paso de alcohol se encuentra alrededor del 96%. Sin embargo, tal como se presenta en la Tabla 4.4, cualquier alternativa de diseño es factible de ser implementada dadas las pequeñas diferencias presentes entre los costos anualizados correspondientes a cada alternativa de diseño. Este resultado se puede explicar recurriendo al secuenciamiento del proceso (Figura 4.2). Obsérvese que para el tiempo de operación por lote de 20 h, valor que es suficientemente elevado para la separación de la cantidad de la alimentación considerada, la capacidad de procesamiento del rectificador medida a partir de su sección transversal podría procesar caudales de vapor tan altos como el doble del valor actual. En otras palabras, la separación podría completarse en un tiempo mucho menor utilizando la misma columna. El costo de 296.7 10<sup>3</sup> U\$/año es equivalente a una cifra de 626 U\$/t IPA.

En la Tabla 4.6 se presenta el balance de masa en estado pseudo-estacionario, el cual se alcanza después del tercer lote, correspondiente al diseño óptimo. La carga de alimentación es de 5074 kg.

Tabla 4.6 Balance de masa en estado pseudo-estacionario correspondiente al diseño óptimo. Alternativa destilación-incineración.

	Unidad	Carga columna	Corte 1	Residuo 1	Corte 2	Residuo 2
Cantidad total	(kmol)	228.3	36.6	191.7	3.3	188.4
IPA	(mol/mol)	0.100	0.600	0.005	0.108	0.003
Agua	(mol/mol)	0.900	0.400	0.995	0.892	0.997

## 4.6 Optimización de la Alternativa 2: Destilación-Pervaporación

De acuerdo con el secuenciamiento propuesto en la Figura 4.2, las separaciones correspondientes a la destilación y pervaporación fueron simuladas considerando tiempos de operación diferentes de 16 y 20 h, respectivamente. En esta alternativa, la recuperación por paso de alcohol se estableció en 92% en tanto que la fracción molar en el destilado se analizó para distintos valores en el intervalo [0.6 0.675] mol/mol en IPA. La composición del destilado es la principal variable de optimización si el objetivo de diseño es el de capturar apropiadamente el “trade-off” de costos entre la columna de destilación y la unidad de membrana.

En la Figura 4.7 se muestra el diagrama del equilibrio líquido-vapor del sistema binario IPA-agua. En esta figura se observa que la curva de equilibrio de la mezcla azeotrópica posee un punto de inflexión **PI**, el cual es típico en sistemas donde la demanda de energía es controlada por puntos “pinch” tangenciales para ciertas separaciones.

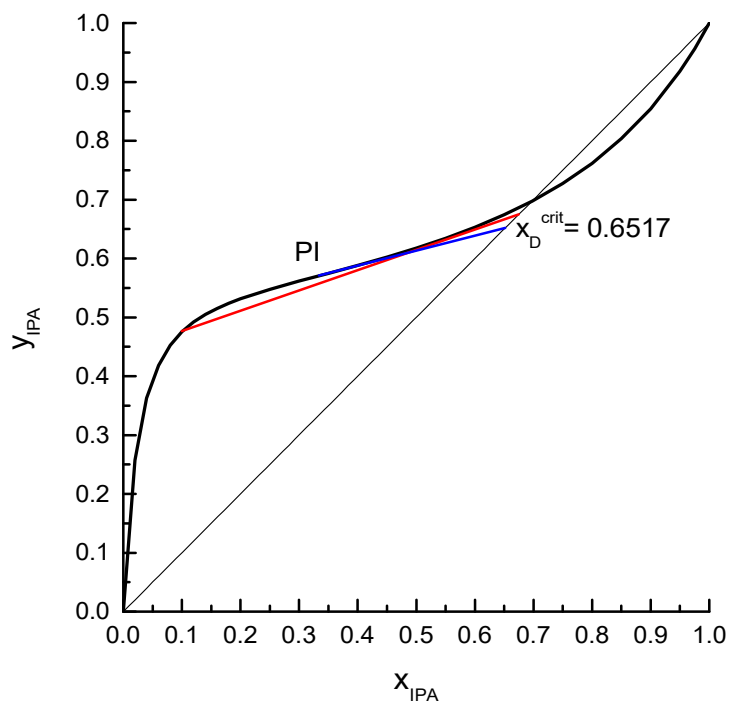
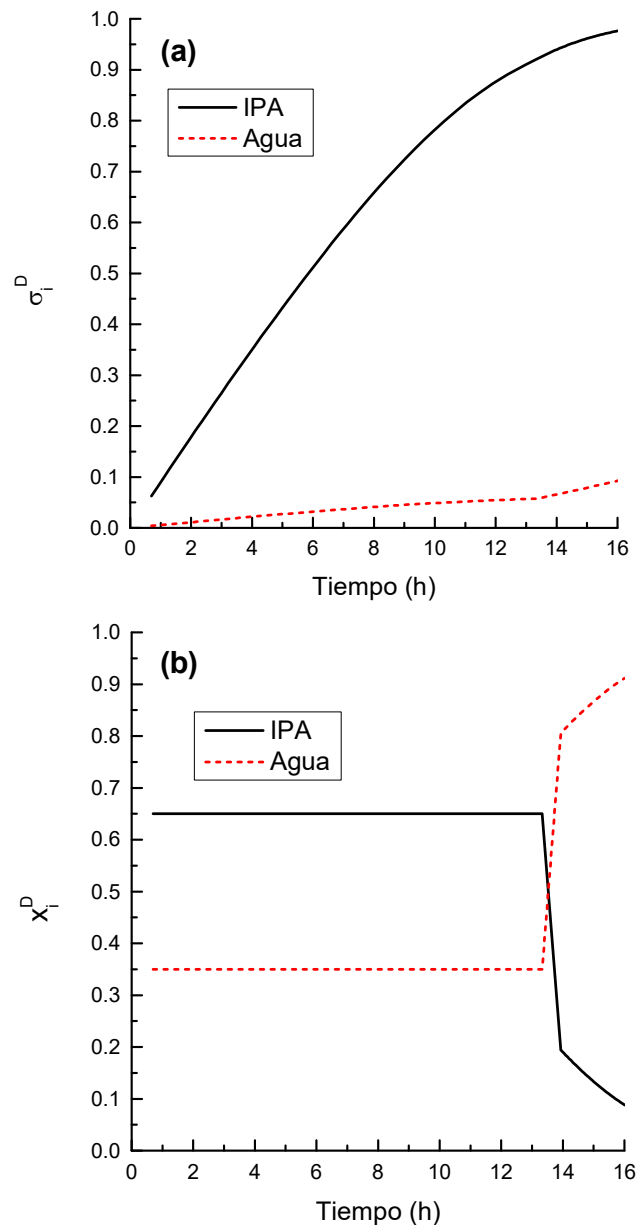


Figura 4.7 Diagrama  $y$  vs.  $x$  para la mezcla IPA-agua a 101.3 kPa. **PI** representa el punto de inflexión de la curva de equilibrio.

En el caso de composiciones iniciales en el rehervidor a la izquierda del punto de inflexión, la elección de composiciones del destilado inferiores a  $x_D^{crit}$  resultarán en separaciones instantáneas de las cuales la demanda de energía está controlada por la composición presente en el rehervidor; esto es, operaciones con un comportamiento similar al de las mezclas ideales. Para composiciones de destilado

superiores a  $x_D^{crit}$ , la mínima relación de reflujo instantánea puede estar controlada ya sea por un punto “pinch” ubicado en el fondo de la columna, por un “pinch” tangencial ubicado en algún lugar “en el medio” de la columna o ambos (Torres y Espinosa, 2011). Obsérvese que para una composición de destilado de 0.675 mol/mol en IPA, la línea de operación (línea roja en la Figura 4.7) correspondiente a la composición inicial  $x_B^0$  se aproxima considerablemente a la curva de equilibrio y por tanto tal separación requiere de un número elevado de etapas.

En la Figura 4.8 se muestra la evolución temporal de las principales variables calculadas a partir del modelo conceptual a una composición de destilado 0.65 mol/mol en IPA. El ciclo de operación del rectificador “batch” es de 16 h con un caudal de vapor de 5.359 kmol/h. El rectificador “batch” tiene 13 etapas teóricas y un diámetro de columna de 0.3048 m.





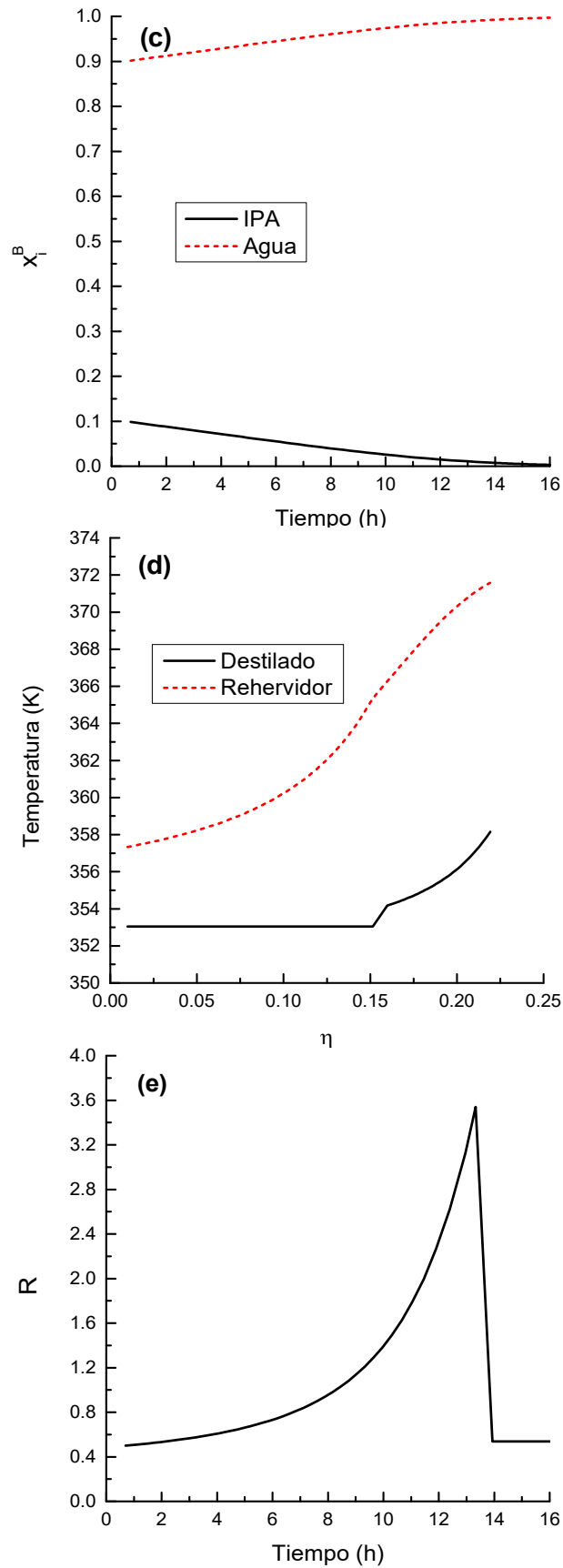


Figura 4.8 Resultados de (a) la recuperación fraccional en el destilado, (b) la composición instantánea en el destilado, (c) la composición instantánea en el rehervidor, (d) la temperatura y (e) la relación de reflujo instantáneo en función del tiempo de operación en el rectificador.  $V = 5.359$  kmol/h,  $x_D = 0.65$  y  $\sigma_{IPA}^{Corte 1} = 0.92$ .

En la Tabla 4.7 se muestra el balance de masa en estado pseudo-estacionario correspondiente a esta variante de diseño. Cabe resaltar que la carga de la columna está compuesta por la alimentación fresca, el segundo corte y el permeado condensado de la unidad de membrana (Figura 4.1). En este caso, la carga de alimentación a la columna es de aproximadamente 5568 kg. En la Tabla 4.8 se presenta el balance de masa en estado pseudo-estacionario correspondiente a la tarea de purificación en la unidad de membrana.

Tabla 4.7 Balance de masa en estado pseudo-estacionario para el diseño óptimo correspondiente a la tarea de destilación. Alternativa destilación-pervaporación.

	Unidad	Carga columna	Corte 1	Residuo 1	Corte 2	Residuo 2
Cantidad total	(kmol)	248.8	36.6	212.2	9.3	202.9
IPA	(mol/mol)	0.104	0.650	0.010	0.154	0.003
Agua	(mol/mol)	0.896	0.350	0.990	0.846	0.997

Tabla 4.8 Balance de masa en estado pseudo-estacionario para el diseño óptimo correspondiente a la tarea de purificación en la unidad de membrana. Alternativa destilación-pervaporación.

	Unidad	Carga inicial en tanque de alimentación a la unidad de membrana	Producto	Permeado
Cantidad total	(kmol)	36.6	22.0	14.6
IPA	(mol/mol)	0.650	0.995	0.128
Agua	(mol/mol)	0.350	0.005	0.872

En la Figura 4.9a y b se muestran los resultados de la simulación del proceso de purificación en la unidad de membrana correspondientes a la carga de alimentación reportada en la Tabla 4.8. Las simulaciones en el software de programación gPROMS (1998) se realizaron para diferentes valores del área de membrana hasta alcanzar una pureza del IPA superior a 0.994 mol/mol (99.8% p/p) en un tiempo de operación igual o inferior a 20 h tal como se muestra en la última fila de la Tabla 4.9. El área requerida por la variante de diseño óptima es de 87.5 m<sup>2</sup>. En todos los casos se consideraron módulos de membrana de 17.5 m<sup>2</sup> cada uno operando en arreglo paralelo con el propósito de maximizar la fuerza impulsora a través de la membrana durante el tiempo de operación del lote. En la Figura 4.9b se muestra el respectivo detrimento de la fuerza impulsora al final de cada lote.

En las Tabla 4.9 y Tabla 4.10 se presentan los resultados obtenidos a partir de la optimización. La composición óptima del destilado es alrededor de 0.65 mol/mol en IPA. Para valores de esta variable por encima del óptimo se observa un incremento

substancial en los costos operativos y de inversión de la columna que no alcanza a ser compensado por los ahorros en área de membrana provocados por una alimentación (Corte 1 en la Figura 4.1) que se caracteriza tanto por una composición mayor de alcohol como por una menor cantidad a procesar respecto de los demás diseños estudiados. El costo total de recuperación correspondiente a la composición óptima asciende a 860 U\$S/t IPA, el cual es menor que el costo de compra del solvente fresco de 1200 U\$S/t.

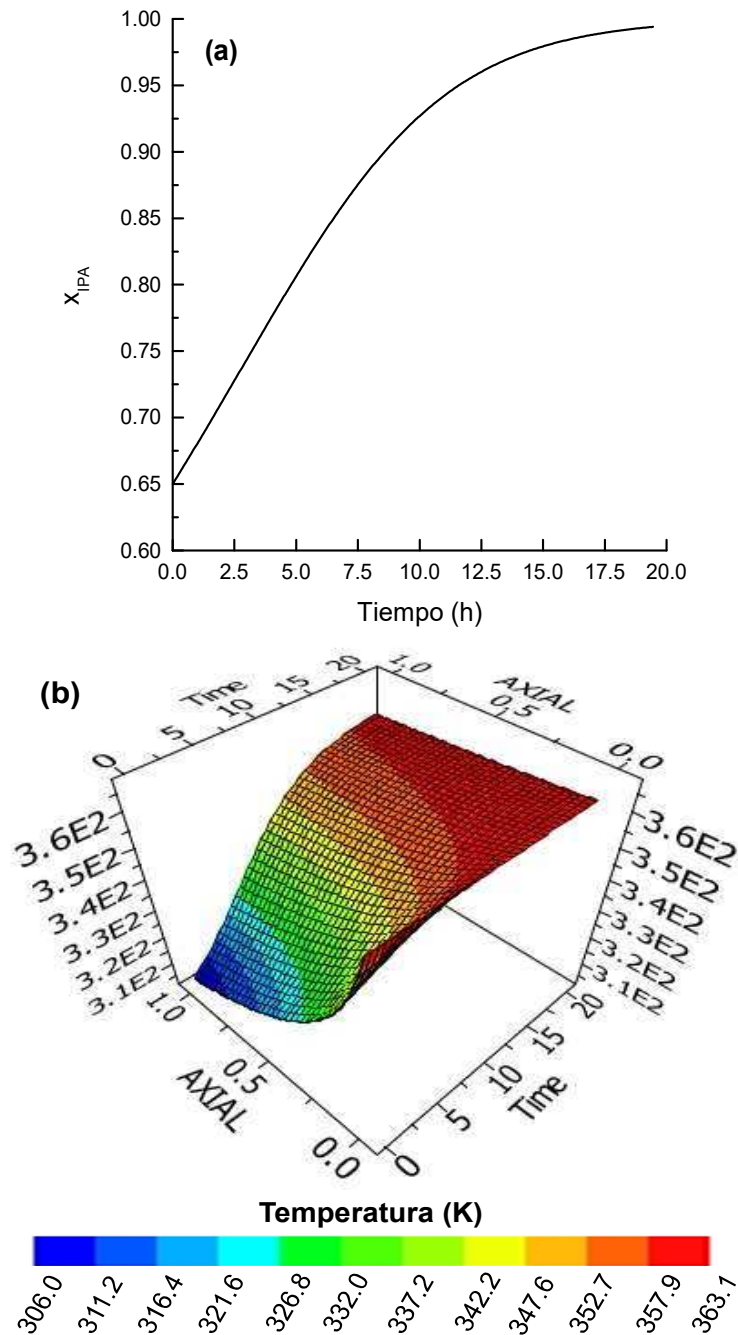


Figura 4.9 Evolución de (a) la fracción molar de IPA en el tanque de producto y de (b) la temperatura a lo largo del lado del retenido en el módulo de membrana correspondientes al diseño óptimo. Alternativa destilación-pervaporación. La máxima temperatura de operación se estableció en 90°C.

Tabla 4.9 Variables de diseño y operación para los diseños correspondientes a diferentes valores de la composición de destilado en el primer corte. Alternativa destilación-pervaporación.

	Composición del destilado			
	0.6	0.625	0.65	0.675
Área del condensador (m <sup>2</sup> )	2.35	2.36	1.69	1.64
Área del evaporador (m <sup>2</sup> )	1.79	1.80	1.29	1.25
Volumen del tanque (m <sup>3</sup> )	7.4	7.4	7.4	7.4
Altura del lecho empacado (m)	5.0	5.5	8.0	14.0
Diámetro de la columna (m)	0.3048	0.3048	0.3048	0.3048
Agua de enfriamiento (kt/año)	15.56	15.58	15.36	16.47
Vapor (t/año)	591.7	592.7	584.4	626.6
Tiempo de operación, $t_D$ (h)	20	20	20	20
Tanque (m <sup>3</sup> )	3.0	3.0	2.9	2.9
Potencia de la bomba de vacío (kW)	1.6	1.6	1.5	1.4
Potencia del compresor (kW)	7.8	7.5	6.0	6.8
Área del condensador al vacío (m <sup>2</sup> )	8.4	8.1	6.5	6.2
Área intercambio de calor retenido (m <sup>2</sup> )	1.1	1.0	0.8	0.8
Área del condensador del refrigerante (m <sup>2</sup> )	4.4	4.2	3.4	3.2
Área de membrana (m <sup>2</sup> )	105.0	105.0	87.5	87.5
Volumen del contenedor al vacío (m <sup>3</sup> )	5.3	5.3	4.7	4.7
Agua de enfriamiento (kt/año)	17.8	16.6	14.8	13.7
Vapor (t/año)	136.6	124.9	112.8	101.7
Consumo de energía (MWh/año)	37.8	35.1	33.5	30.8
Tiempo de operación, $t_M$ (h)	17.65	16.90	19.45	18.65

Tabla 4.10 Costos operativos y de inversión anualizados ( $10^3$  U\$S/año) para diferentes valores de la composición de destilado en el primer corte. Alternativa destilación-pervaporación.

	Composición del destilado			
	0.6	0.625	0.65	0.675
Costo de inversión columna	64.6	66.1	72.7	87.3
Servicios generales columna	16.4	16.5	16.2	17.4
Costo disposición de residuos	19.2	19.2	19.2	19.2
Costo de inversión unidad de pervaporación	126.7	125.9	113.9	113.1
Servicios generales unida de pervaporación	5.1	4.7	4.2	3.8
Energía eléctrica unidad de pervaporación	4.6	4.3	4.1	3.8
Perdida de IPA (Bomba de vacío)	1.5	1.4	1.3	1.2
Costo de reposición de la membrana	5.3	5.3	4.4	4.4
Gastos generales	173.1	173.5	170.4	178.2
Costo total	416.5	416.8	406.4	428.4
Cantidad de IPA recuperada (t/año)	473	473	473	473
Costo total de recuperación (U\$S/t IPA)	880	881	859	906

## 4.7 Estimación del impacto ambiental mediante LCA

El objetivo perseguido en la evaluación del ciclo de vida fue la valoración del impacto ambiental generado por las dos alternativas estudiadas en un año de operación. Para realizar el respectivo análisis ambiental se utilizó software especializado en LCA SimaPro 7.3 (PréConsultants, 2005). En el LCA correspondiente a cada alternativa se incluyeron además los aspectos relacionados con el tratamiento de las aguas residuales y la producción del solvente. Los valores óptimos de los servicios generales (agua de enfriamiento, vapor y energía eléctrica) necesarios para las operaciones de destilación y pervaporación se utilizaron como datos de entrada para llevar a cabo el análisis del impacto ambiental con LCA (Luis y col., 2014). Los inventarios correspondientes tanto a la incineración del primer corte de la tarea de destilación en la Alternativa 1 como el tratamiento de los residuos de la columna para las dos alternativas fueron calculados con la ayuda de Ecosolvent v.1.0.1, un software libre de LCA desarrollado por Capello y col. (2007; 2008).

En la Alternativa 1 se estudiaron dos modelos diferentes para la incineración del solvente: (i) un horno de cemento (Seyler y col., 2005) y (ii) un incinerador convencional de solventes residuales (Seyler y col., 2005b). Los datos correspondientes al inventario para estos dos modelos se calcularon considerando una corriente con la misma concentración del primer corte presentado en la Tabla 4.6, pero con una cantidad total calculada sobre una base anual. En el análisis ambiental de la Alternativa 1 se consideró además el impacto ambiental generado por el transporte del solvente (29 viajes al año) desde la compañía farmacéutica a la planta de incineración o la planta de cemento.

La valoración del impacto ambiental se llevó a cabo utilizando específicamente el método ReCiPe 2008 v.1.04 (Goedkoop y col., 2013) incorporado en el software SimaPro 7.3 (PréConsultants, 2005). Este método contempla dos conjuntos de categorías de impacto, los cuales a su vez están asociados a diferentes conjuntos de factores de caracterización. En total se abordaron 18 categorías de impacto a nivel intermedio ("midpoint"), las cuales son mencionadas a continuación: (1) cambio climático, (2) degradación de la capa de ozono, (3) acidificación terrestre, (4) eutrofización del agua dulce, (5) eutrofización marina, (6) toxicidad humana, (7) formación de oxidantes fotoquímicos, (8) formación de material particulado, (9) ecotoxicidad terrestre, (10) ecotoxicidad del agua dulce, (11) ecotoxicidad marina, (12) radiación ionizante, (13) ocupación de suelo cultivable, (14) ocupación de suelo urbano, (15) transformación de hábitats naturales, (16) agotamiento de recursos hídricos, (17) agotamiento de recursos minerales y (18) agotamiento de combustibles

---

fósiles. La mayoría de estas categorías de impacto a nivel intermedio son convertidas y agregadas en las siguientes tres categorías a nivel final (“endpoint”): (a) daño a la salud humana, (b) daño a la calidad de los ecosistemas y (c) detrimento de la disponibilidad de recursos.

#### 4.7.1 Datos de entrada para la Alternativa 1: Destilación/Incineración

El destilado obtenido durante el primer corte de la tarea de destilación (Corte 1 en la Figura 4.1a) es incinerado fuera de las instalaciones de la compañía farmacéutica en el horno de una planta de cemento o en una planta de incineración convencional de solventes. El residuo de la columna obtenido al final de la operación se destina a tratamiento biológico. Es de hacer notar que los balances de masa y energía presentados en la Tabla 4.11 se obtuvieron considerando la operación de un lote de 20 horas por día para un total de 360 lotes por año. El consumo de combustible correspondiente al transporte del destilado concentrado hasta la planta respectiva de incineración es especificado sobre una base anual. En total se requieren realizar 29 viajes por año considerando una capacidad de carga del camión de 25 m<sup>3</sup>.

Tabla 4.11 Datos de entrada para el LCA. Alternativa destilación-incineración.

Balance de masa para un lote de 20 h/día, 360 lotes/año			
	Alimentación	Destilado	Residuo
Cantidad total (kg/lote)	5000	1582	3418
IPA (p/p)	0.270	0.833	0.009
Agua (p/p)	0.730	0.167	0.991
Balance de energía para un lote de 20 h/día, 360 lotes/año			
Vapor a 2 bar (kg/lote)	1504		
Agua de enfriamiento (m <sup>3</sup> /lote)	40		
Transporte del destilado			
Número de viajes/año	29		
Distancia/viaje (km/viaje)	440		
Economía del combustible (km/L)	5		
Consumo de combustible (L)	2552		

#### 4.7.2 Datos de entrada para la Alternativa 2: Destilación/Pervaporación

En este caso el destilado obtenido durante el primer corte de la tarea de destilación (Corte 1 en la Figura 4.1b) es deshidratado mediante una unidad de membrana. En la Tabla 4.12 se presentan los balances de masa y energía correspondientes a la operación de un lote por día para un total de 360 lotes por año.

Tabla 4.12 Datos de entrada para el LCA. Alternativa destilación-pervaporación.

Balance de masa para un lote de 20 h/día, 360 lotes/año			
	Alimentación	Producto	Residuo
Cantidad total (kg/lote)	5000	1317	3683
IPA (p/p)	0.270	0.998	0.009
Agua (p/p)	0.730	0.002	0.991
Balance de energía para un lote de 20 h/día, 360 lotes/año			
<u>Columna de destilación (18 h/lote)</u>			
Vapor a 2 bar (kg/lote)	1623		
Agua de enfriamiento (m <sup>3</sup> /lote)	43		
<u>Unidad de membrana (19.45 h/lote)</u>			
Vapor a 2 bar (kg/lote)	313		
Agua de enfriamiento (m <sup>3</sup> /lote)	41		
Consumo de energía eléctrica del compresor (kWh/lote)	67		
Consumo de energía eléctrica de la bomba de vacío (kWh/lote)	25		
Consumo de energía eléctrica de la bomba de recirculación (kWh/lote)	1.2		

### 4.7.3 Resultados del LCA

En la Figura 4.10 y Figura 4.11 se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis del ciclo de vida para cada una de las alternativas consideradas ponderando el impacto ambiental generado en las categorías a nivel intermedio (“midpoint”) y final (“endpoint”), respectivamente. En la primera y segunda columna de estas figuras se muestran los resultados correspondientes a la alternativa destilación-incineración en un incinerador convencional y en el horno de la planta de cemento, respectivamente. La tercera columna muestra el impacto ambiental correspondiente a la alternativa destilación-pervaporación.

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que la Alternativa 1 que utiliza un incinerador convencional de solventes es la alternativa que conlleva el mayor impacto ambiental. La variante de esta alternativa que considera la incineración en un horno de cemento muestra, por el contrario, beneficios para la salud humana y la calidad del ecosistema pero mantiene un alto impacto en el consumo de recursos naturales (Figura 4.11). Por otro lado, la alternativa de destilación-pervaporación no muestra ningún beneficio pero su impacto es mucho menor en comparación con aquellos correspondientes a las otras dos alternativas, en particular en la disponibilidad de recursos (Figura 4.11).

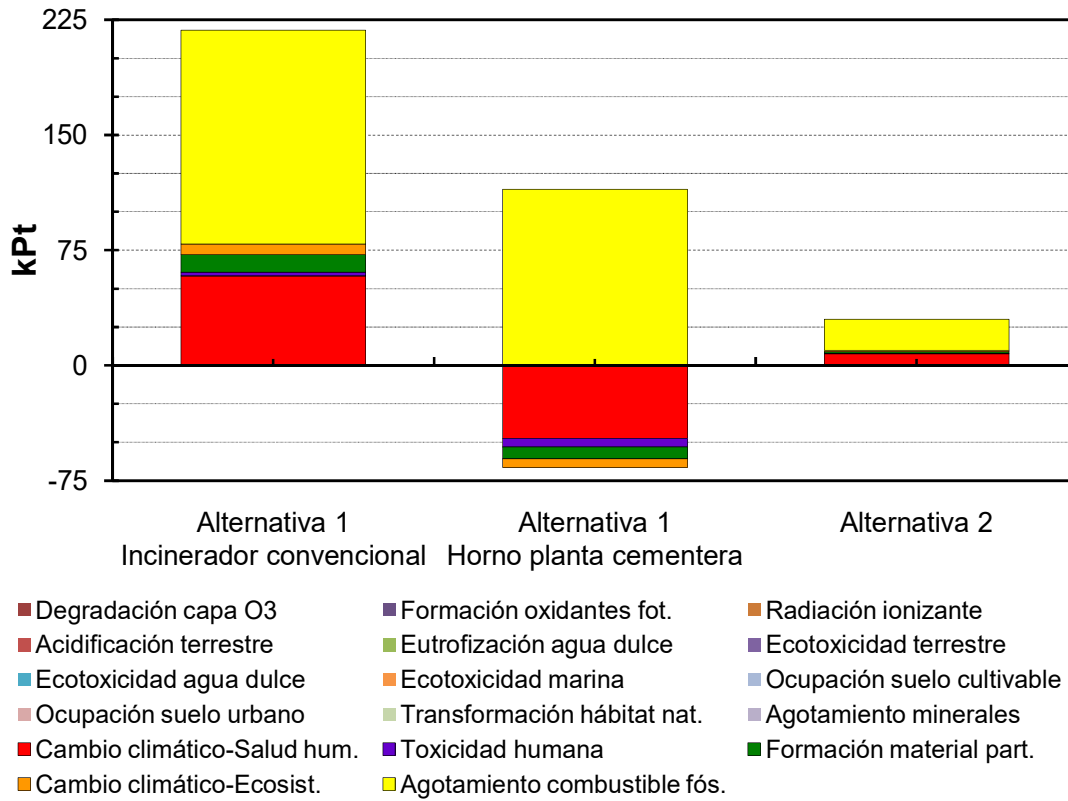


Figura 4.10 Impacto ambiental (ReCiPe 2008) generado en diferentes categorías a nivel intermedio (“midpoint”) para cada una de las alternativas consideradas y sus respectivas variantes.

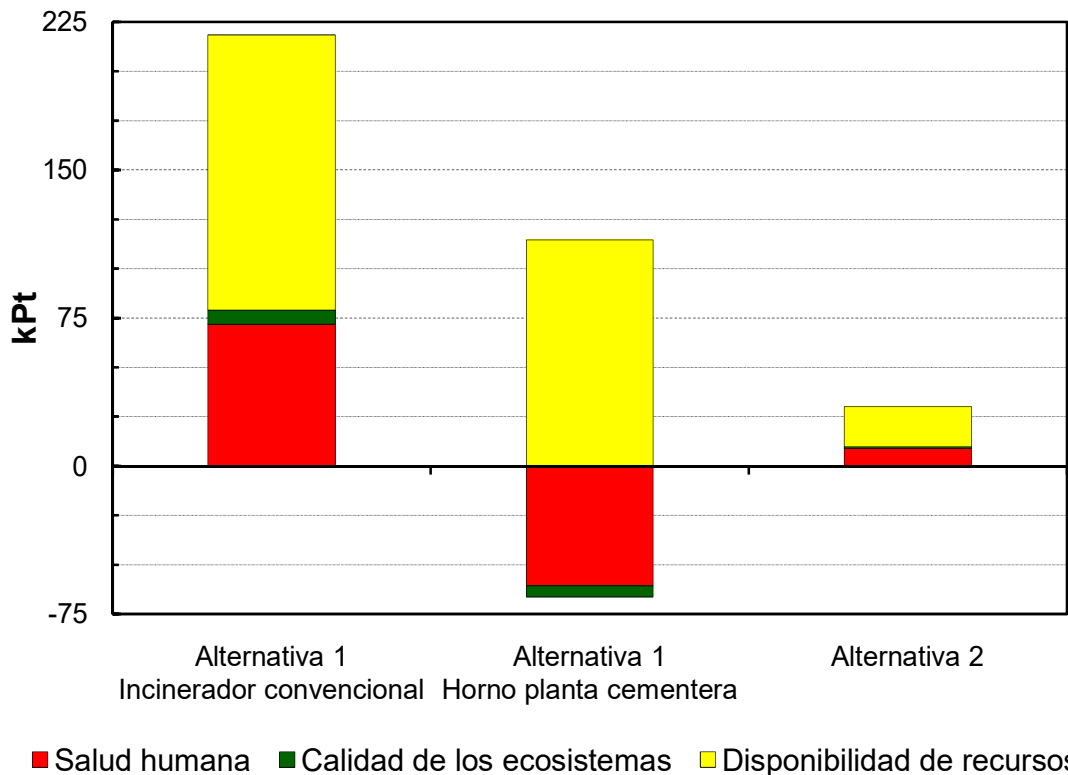


Figura 4.11 Impacto ambiental (ReCiPe 2008) generado en diferentes categorías a nivel final (“endpoint”) para cada una de las alternativas consideradas y sus respectivas variantes.



Del análisis de la Figura 4.10 se puede observar que el impacto relacionado con la disponibilidad de recursos se debe principalmente al agotamiento de combustibles fósiles (kg equivalente de petróleo). Lo anterior se debe al impacto generado por el uso de energía durante la etapa de producción del solvente. Es de hacer notar que para la Alternativa 2, el impacto ambiental correspondiente a esta categoría es muy bajo cuando se compara con el impacto de las otras alternativas dado que en este caso se recupera la mayor parte del alcohol contenido en la alimentación. Por tanto, el único impacto generado por la alternativa destilación-pervaporación se debe al consumo de servicios generales requeridos en la purificación de la alimentación. Para la Alternativa 1 que usa un incinerador convencional, el consumo de combustibles fósiles es mayor que en la variante de esta alternativa con la incineración en una planta de cemento dado que en este caso se necesita de mayor energía para la incineración del solvente.

Sin embargo, la principal diferencia entre las dos variantes de la alternativa destilación-incineración se puede encontrar en las siguientes categorías de impacto de nivel intermedio (“midpoint”): cambio climático sobre la salud humana y la calidad de los ecosistemas, formación de material particulado y toxicidad humana. De hecho, la variante que considera la incineración del solvente en el horno de una planta de cemento registra un efecto positivo sobre el medioambiente debido a que el solvente se usa como reemplazo de combustible en el horno de cemento, y por tanto, se evitan las emisiones (p. ej. material particulado) correspondientes al combustible reemplazado (p. ej. carbón).

En lo que respecta al proceso de toma de decisiones, si el diseñador está interesado en la minimización del consumo de recursos, la Alternativa 2 es la mejor elección incluso cuando ésta genere un pequeño impacto en términos de la salud humana y la calidad de los ecosistemas. La relevancia de considerar el efecto asociado a la producción del solvente fue señalada también en otros trabajos (Luis y col., 2013; Amelio y col., 2014) constatando la importancia del desarrollo y uso de tecnologías de recuperación de solventes. Por otro lado, si la calidad de los ecosistemas y en particular la salud humana son aspectos de mayor relevancia, la mejor elección es la variante de la Alternativa 1 que considera la incineración del solvente en el horno de una planta de cemento.

---

## 4.8 Conclusiones

Aplicado a la mezcla alcohol isopropílico-agua se obtuvieron diseños cuasi-óptimos de tecnologías de tratamiento de solventes residuales a nivel de diseño conceptual considerando dos alternativas de proceso: (i) destilación-incineración y (ii) destilación-pervaporación. La principal ventaja del enfoque de diseño conceptual es que los “trade-offs” característicos del proceso son capturados apropiadamente. Más aún, las soluciones en estado pseudo-estacionario, las cuales son normalmente despreciadas cuando el proceso es modelado mediante simulación rigurosa, son incorporadas fácilmente en el marco del modelado conceptual. Mediante este enfoque se determinaron los valores óptimos de la recuperación por paso de alcohol en el primer corte (96%) y de la composición de destilado (0.65 mol/mol en IPA) correspondientes a la primera y segunda alternativa, respectivamente. A partir del análisis económico se concluyó que la recuperación del solvente a través del proceso híbrido es la mejor opción debido principalmente a los ahorros esperados en la compra de solvente fresco.

El análisis de las distintas alternativas realizado desde la perspectiva económica se complementó con una evaluación ambiental mediante LCA con datos de entrada obtenidos en la etapa de diseño conceptual. Con respecto al impacto ambiental ponderando el daño a los ecosistemas, la salud humana y el deterioro de la disponibilidad de recursos, la alternativa que involucra la recuperación del solvente fue la que registró el menor impacto total debido a que el impacto al medio ambiente más importante se produce durante la producción del solvente. Finalmente, se concluyó que la mejor opción es la recuperación de solvente considerando que la reducción del consumo de los recursos naturales es un factor de gran relevancia en el contexto local.

Respecto del enfoque de evaluación de desempeño se concluyó que el LCA es enriquecido con datos de entrada obtenidos a partir de la optimización del proceso basada en modelos conceptuales de cada alternativa estudiada, especialmente en términos de conocimiento del proceso y confiabilidad de resultados.

## 4.9 Nomenclatura

- $B1_{\alpha}$  Contenido en el rehervidor al comienzo del primer corte
  - $B1_{\omega}$  Contenido en el rehervidor al final del primer corte
  - $B2_{\alpha}$  Contenido en el rehervidor al comienzo del segundo corte
  - $B2_{\omega}$  Contenido en el rehervidor al final del segundo corte
-

---

$B3_\alpha$	Contenido en el tanque de producto al comienzo del proceso de pervaporación
$B3_\omega$	Contenido en el tanque de producto al final del proceso de pervaporación
$D$	Caudal de destilado (kmol/h)
$F$	Alimentación fresca (kmol)
$f$	Multiplicador de la mínima relación de reflujo
$M_0$	“hold-up” en el rehervidor (kmol)
$p$	Presión de permeado (kPa)
$R$	Relación de reflujo
$R_{min}$	Mínima relación de reflujo
$t$	Tiempo (h)
$t_D$	Tiempo de procesamiento de la tarea de destilación (h)
$t_M$	Tiempo de procesamiento de la tarea de pervaporación (h)
$V$	Caudal de vapor (kmol/h)
$x_i^B$	Fracción molar instantánea del componente $i$ en el rehervidor
$x_{i0}^B$	Fracción molar inicial del componente $i$ en el rehervidor
$x_B$	Vector de composiciones instantáneas en el rehervidor
$x_D$	Vector de composiciones instantáneas en el destilado
$x_i^D$	Fracción molar instantánea del componente $i$ en el destilado
$x_N$	Vector de composiciones instantáneas en el fondo de la columna
$x_P$	Vector de composiciones instantáneas “Pinch” (II para mezclas binarias y III para mezclas de tres componentes)
$y_{xB}^*$	Vector de composiciones instantáneas en el vapor en equilibrio con $x_B$

#### Símbolos griegos

$\eta$	Avance de rectificación
$\sigma_i^D$	Recuperación fraccional del componente $i$ en el destilado

## 4.10 Referencias

- Amelio, A., Genduso, G., Vreysen, S., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2014). Guidelines based on life cycle assessment for solvent selection during the process design and evaluation of treatment alternatives. *Green Chem.*, 16(6), 3045-3063.
- Aspen Plus, Aspen Hysys & Aspen Batch Distillation User Manual Version 8 (2014).
- Bernot, C., Doherty, M. F., & Malone, M. F. (1993). Design and operating targets for nonideal multicomponent batch distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(2), 293-301.
-

- Brüggemann, S., & Marquardt, W. (2011). Conceptual design of distillation processes for mixtures with distillation boundaries: I. Computational assessment of split feasibility. *AIChE Journal*, 57(6), 1526-1539.
- Brüggemann, S., & Marquardt, W. (2011b). Conceptual design of distillation processes for mixtures with distillation boundaries. II. Optimization of recycle policies. *AIChE Journal*, 57(6), 1540-1556.
- Brüggemann, Stefan Oldenburg, J., & Marquardt, W. (2004). Combining conceptual and detailed methods for batch distillation process design. En *Proceedings of FOCAPD* (pp. 247-250). New York: Elsevier.
- Capello, C., Hellweg, S., Badertscher, B., Betschart, H., & Hungerbühler, K. (2007). Environmental Assessment of Waste-Solvent Treatment Options: Part I: The Ecosolvent Tool. *Journal of Industrial Ecology*, 11(4), 26-38.
- Capello, C., Hellweg, S., & Hungerbühler, K. (2008). Environmental assessment of waste-solvent treatment options: Part II: General rules of thumb and specific recommendations. *Journal of Industrial Ecology*, 12(1), 111-127.
- Distil User Manual. (1999). Hyprotech Ltd., Calgary, Canada.
- Espinosa, J., & Salomone, E. (1999). Minimum Reflux for Batch Distillations of Ideal and Nonideal Mixtures at Constant Reflux. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(7), 2732-2746.
- Espinosa, J., & Marchetti, J. L. (2007). Conceptual modeling and referential control applied to batch distillations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(18), 6000-6009.
- Espinosa, J., Brüggemann, S., & Marquardt, W. (2005). Application of the rectification body method to batch rectification. *Computer Aided Chemical Engineering*, 20(C), 757-762.
- Espinosa, J., Salomone, E., & Torres, K. A. (2012). Conceptual Batch Distillation Toolkit 4.0 User Manual. Santa Fe, Argentina.
- Goedkoop, M., Heijungs, R., De Schryver, A., Struijs, J., & van Zelm, R. (2013). ReCiPe 2008. A LCIA method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Characterisation. *A life cycle impact ...*, 133.
- gPROMS User Manual. (1998). Process Systems Enterprise Ltd.
- Hofstetter, T. B., Capello, C., & Hungerbühler, K. (2003). Environmentally preferable treatment options for industrial waste solvent management: A case study of a toluene containing waste solvent. *Trans IChemE*, 81(3), 189-202.
- Koczka, K., Manczinger, J., Mizsey, P., & Fonyo, Z. (2007). Novel hybrid separation processes based on pervaporation for THF recovery. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(3), 239-246.
- Krolikowski, L. J. (2006). Determination of distillation regions for non-ideal ternary mixtures. *AIChE Journal*, 52(2), 532-544.
- Lucia, A., Amale, A., & Taylor, R. (2008). Distillation pinch points and more. *Computers and Chemical Engineering*, 32(6), 1350-1372.
-

- Luis, P., Amelio, A., Vreysen, S., Calabro, V., & Van Der Bruggen, B. (2013). Life cycle assessment of alternatives for waste-solvent valorization: Batch and continuous distillation vs incineration. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 18(5), 1048-1061.
- Luis, P., Amelio, A., Vreysen, S., Calabro, V., & Van der Bruggen, B. (2014). Simulation and environmental evaluation of process design: Distillation vs. hybrid distillation-pervaporation for methanol/tetrahydrofuran separation. *Applied Energy*, 113, 565-575.
- Mele, F. D., Kostin, A. M., Guillén-Gosálbez, G., & Jiménez, L. (2011). Multiobjective Model for More Sustainable Fuel Supply Chains. A Case Study of the Sugar Cane Industry in Argentina. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9), 4939-4958.
- Offers, H., Düssel, R., & Stichlmair, J. (1995). Minimum energy requirement of distillation processes. *Computers & Chemical Engineering*, 19(SUPPL. 1), 247-252.
- PréConsultants. (2005). SimaPro. Amersfoort.
- Salomone, H. E., Chiotti, O. J., & Iribarren, O. A. (1997). Short-cut design procedure for batch distillations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(1), 130-136.
- Seyler, C., Capello, C., Hellweg, S., Bruder, C., Bayne, D., Huwiler, A., & Hungerbühler, K. (2006). Waste-solvent management as an element of green chemistry: A comprehensive study on the Swiss chemical industry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(22), 7700-7709.
- Seyler, C., Hellweg, S., Monteil, M., & Hungerbühler, K. (2005). Life Cycle Inventory for Use of Waste Solvent as Fuel Substitute in the Cement Industry - A Multi-Input Allocation Model. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 10(2), 120-130.
- Seyler, C., Hofstetter, T. B., & Hungerbühler, K. (2005b). Life cycle inventory for thermal treatment of waste solvent from chemical industry: A multi-input allocation model. *Journal of Cleaner Production*, 13(13-14), 1211-1224.
- Slater, C. S., Savelski, M. J., Moroz, T. M., & Raymond, M. J. (2012). Pervaporation as a green drying process for tetrahydrofuran recovery in pharmaceutical synthesis. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 5(1), 55-64.
- Smallwood, I. M. (2002). *Solvent Recovery Handbook* (Second). Boca Raton FL: CRC Press.
- Torres, K. A., & Espinosa, J. (2009). Incorporating Tangent Pinch Points into the Conceptual Modeling of Batch Distillations: Ternary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(2), 857-869.
- Torres, K. A., & Espinosa, J. (2011). Influence of Tangent Pinch Points on the Energy Demand of Batch Distillations: Development of a Conceptual Model for Binary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(10), 6260-6275.
- Torres, K. A., & Espinosa, J. (2012). Incorporating Pinch Distillation Boundaries into the Conceptual Modeling of Batch Distillations: Ternary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(47), 15448-15455.
- Urriaga, A., Gorri, E., & Ortiz, I. (2006). Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents. *Separation and Purification Technology*, 49(3), 245-252.
-



## Capítulo 5

# Diseño basado en modelos conceptuales y evaluación ambiental de tecnologías de tratamiento de solventes residuales: Aplicación a la separación de la mezcla Acetona-Agua

### 5.1 Introducción

La acetona es utilizada ampliamente en la producción de explosivos, plásticos, caucho, fibras, cuero, aceites y pinturas (Li y col., 2012). Particularmente, en la industria farmacéutica se hace uso intensivo de la acetona como solvente y como compuesto intermedio para la producción de metilmetacrilato y bisfenol (Weber y col., 2014; IHS Markit, 2016). El consumo mundial de acetona se acerca a los seis millones de toneladas al año (Weber y col., 2014) y su respectiva demanda global está en continuo crecimiento (Hoffmeister y col., 2016; IHS Markit, 2016). La producción de acetona se lleva a cabo mediante oxidación de cumeno o propeno, o alternativamente por deshidrogenación de 2-propanol.

Si bien la mezcla acetona-agua no es azeotrópica, la separación de esta mezcla binaria es difícil de alcanzar mediante destilación simple para mezclas con baja concentración en agua (Urtiaga y col., 2003). La desventaja de la destilación en la separación de esta mezcla se debe a la elevada demanda de energía involucrada, la cual es controlada por la presencia un “Pinch” tangencial (Chapman y col., 2008; Li y col., 2012). La aparición de puntos “Pinch” tangenciales en mezclas altamente no ideales está relacionada con la existencia de un punto de inflexión en el diagrama de fases  $y-x$ , que a su vez se genera a partir de una inflexión en la curva isobárica  $T-x-y$  (Doherty y Malone, 2001). Varios autores han desarrollado métodos de cálculo para encontrar la demanda mínima de energía para la destilación continua (Fidkowski y

col., 1991; Lucia y col., 2008) e incluso para el modo de operación discontinuo (Torres y Espinosa, 2009; Torres y Espinosa, 2011). Debido a la fácil remoción de la acetona de su mezcla con agua y la relativa dificultad en la producción de un destilado deshidratado, la acetona es particularmente adecuada de ser recuperada mediante un rectificador “batch” en lugar de en una columna de destilación continua (Smallwood, 2002).

Otras técnicas de separación distintas a la destilación han sido investigadas en profundidad para la separación de la mezcla acetona-agua. Algunos autores (Li y Xu, 1998; Solak y col., 2011) mostraron la posibilidad de aplicar la permeación de vapor a la recuperación de la acetona de su mezcla con agua en un amplio intervalo de composiciones. En otro estudio se integró a la absorción y la pervaporación en un proceso híbrido para la recuperación de la acetona a partir de una mezcla con aire (Márki y col., 2001). La separación de esta mezcla mediante pervaporación ha sido ampliamente considerada (Fleming, 1990; Urtiaga y col., 2003; Ray y Ray, 2005; Mangindaan y col., 2014). Para el caso de mezclas muy diluidas se han utilizado membranas hidrofóbicas con el propósito de purificar la corriente de agua y recuperar la acetona (Hollein y col., 1993; Samanta y Ray, 2015). Sin embargo, la principal aplicación de la pervaporación consiste en la deshidratación de la acetona de mezclas concentradas previamente por otro proceso (Gottlieb, 1995). Chapman y col. (2008) estudiaron la posibilidad de remover el agua de la acetona a través de membranas hidrofílicas después de una etapa de concentración previa mediante destilación. Estos autores señalaron que la separación de esta mezcla puede lograrse exitosamente de diferentes maneras, pero si el objetivo es alcanzar una alta pureza del producto entonces la manera más conveniente es la adopción de un proceso híbrido.

El análisis del ciclo de vida (LCA) es la herramienta más utilizada en la valoración del impacto generado por productos y procesos sobre el medio ambiente (Luis y col., 2013; Amelio y col., 2014). Para el caso de análisis de tecnologías de tratamiento de solventes residuales, el LCA puede ser utilizado como una herramienta para la selección de la mejor alternativa tecnológica desde el punto de vista medioambiental. Cuestiones tales como la minimización de residuos peligrosos, emisiones, insumos, y demanda energética son de suma importancia en la gestión óptima de solventes residuales (Seyler y col., 2005; Seyler y col., 2005b; Seyler y col., 2006).

En este capítulo se estudian dos tecnologías de tratamiento de solventes residuales como alternativas a la disposición convencional por incineración, estudiando en particular la separación de una mezcla acetona-agua proveniente de una industria farmacéutica.



En la Alternativa 1 los solventes residuales se procesan en un rectificador “batch” para obtener un destilado con un alto valor calorífico el cual se envía posteriormente fuera de las instalaciones para su respectiva incineración, ya sea en un horno de cemento o en un incinerador de solventes convencional (WSI, por sus siglas en inglés).

Por otra parte, en la Alternativa 2 se considera un proceso híbrido compuesto por un rectificador y una unidad de pervaporación, ambos operados en forma discontinua. La corriente de destilado principal obtenida en la tarea de rectificación se procesa en una unidad de pervaporación para alcanzar la deshidratación final del solvente. En este caso, la acetona deshidratada se reintegra al proceso farmacéutico principal minimizando así el uso de solvente fresco. En esta alternativa se consideran en total cuatro escenarios, que comprenden dos tipos de materiales de membrana y dos sistemas de vacío diferentes.

Para cada alternativa tecnológica de tratamiento de solventes residuales considerada se realiza en primer lugar el diseño conceptual mediante modelos simplificados de cada una de las operaciones unitarias involucradas (Skiborowski y col., 2013). Para la tarea de destilación, los resultados obtenidos de a nivel conceptual se refinan por medio de simulación rigurosa en el software Aspen Batch Distillation (2014) con el objeto de tener en cuenta el efecto “hold-up” en el desempeño del rectificador (Mujataba y Macchietto, 1998). Posteriormente, se estiman los costos de inversión y operativos con el propósito de realizar una evaluación económica de cada alternativa (Kniel y col., 1996; Towler y Sinnott, 2013; Park y col., 2016; Savelski y col., 2017; Galli y col., 2018). Finalmente, con el objeto de obtener una evaluación más amplia, se lleva a cabo un análisis ambiental mediante LCA (Kniel y col., 1996; Lankey y Anastas, 2002; Hetherington y col., 2014; Park y col., 2016; Savelski y col., 2017; Galli y col., 2018) utilizando el software especializado SimaPro 7.3 (PréConsultants, 2005).

## **5.2 Planteamiento del problema y descripción del proceso**

En la Figura 5.1a y b se muestran esquemáticamente las dos alternativas principales consideradas. En ambas alternativas, una alimentación fresca (2.2 t/día de 58% p/p en acetona) es concentrada mediante destilación “batch” a fin de obtener un destilado rico en acetona. La operación del rectificador se mantiene hasta alcanzar una concentración de acetona en el rehervidor lo suficientemente baja para poder ser dispuesta en la instalación de tratamiento biológico en el sitio. De acuerdo con la secuencia de operación mostrada en la Figura 5.1a, el primer corte de destilado de

---

composición constante es seguido por un segundo corte operado a una relación de reflujo constante (0.5) con el propósito de alcanzar una concentración de acetona menor al 1% p/p en el rehervidor al final del lote. Para la tarea de la destilación se considera un turno de operación de 8 horas por día, de las cuales 2 horas son reservadas para las tareas de llenado, puesta en marcha y vaciado de la columna.

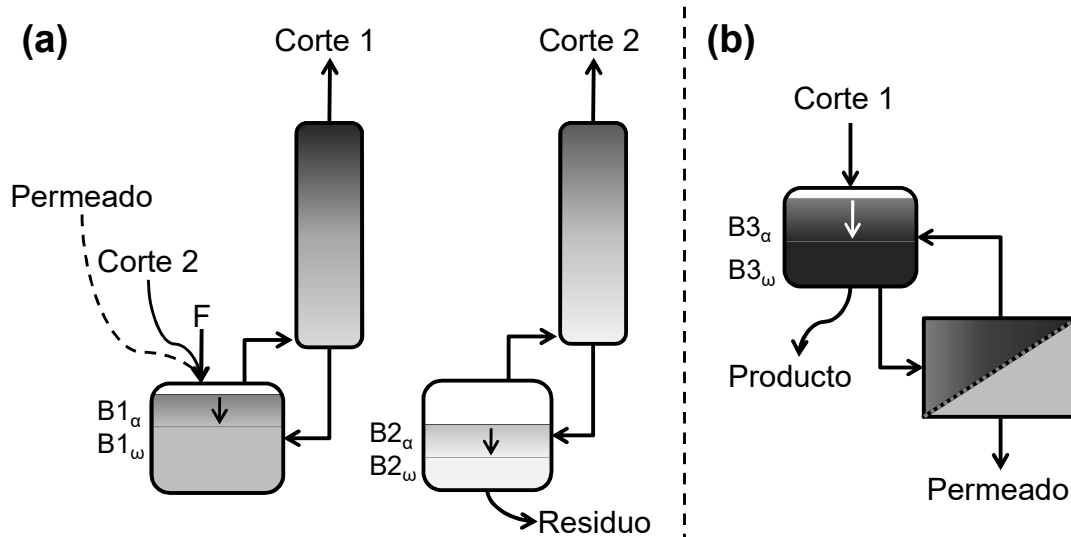


Figura 5.1 Secuencia de operación correspondiente a las alternativas de tratamiento consideradas: **(a)** destilación-incineración y **(b)** destilación-pervaporación.

En la Alternativa 1 el primer corte se destina a incineración ya sea en el horno de una planta cementera o en una planta de incineración de solventes convencional (WSI por sus siglas en inglés). A fin de evitar pérdidas del solvente, el segundo corte se recicla en la alimentación del próximo lote. Por otro lado, en la Alternativa 2 el primer corte se procesa en la unidad de pervaporación, la cual opera también en forma discontinua durante 6 horas del segundo turno. El destilado rico en acetona es concentrado en el tanque de producto hasta alcanzar una composición superior al 99% p/p en acetona. En este caso la acetona deshidratada puede ser reincorporada a los procesos productivos de la compañía farmacéutica a fin de minimizar el uso de solvente fresco. Cabe resaltar que tanto el segundo corte obtenido en la destilación como el permeado resultante de la unidad de pervaporación son reciclados en el siguiente lote a procesar en el rectificador a fin de evitar pérdidas de acetona.

En cuanto a la primera alternativa (Figura 5.1a); es decir, la destilación seguida por la incineración externa ya sea en el horno de una planta de cemento o en una planta de incineración de solventes convencional, el proceso óptimo consiste en concentrar la alimentación fresca hasta alcanzar una mezcla cuya composición corresponda con un valor calorífico superior a las 5.500 kcal/kg. En la Tabla 5.1 se muestra el valor calorífico inferior en kcal/kg correspondiente a una mezcla de composición 0.85 mol/mol en acetona (~95% p/p), la cual se estableció como valor de composición

objetivo del destilado a alcanzar durante la operación del primer corte. De esta manera el valor calorífico de la mezcla es lo suficientemente elevado para evitar el consumo de combustible suplementario en el horno de la planta de cemento. Más aún, se espera obtener una disminución de los costos de transporte debido a la reducción del volumen de la mezcla a ser trasladada (Smallwood, 2002).

Tabla 5.1 Valor calorífico inferior (kcal/kg) de la mezcla concentrada (~95% p/p en acetona).

Calor de combustión acetona (kcal/kg)	6808
Calor latente agua (kcal/kg)	539
Valor calorífico inferior 95% acetona (kcal/kg)	6468
Valor calorífico inferior 5% agua (kcal/kg)	-27
Valor calorífico inferior mezcla 95:05(kcal/kg)	6441

Los tiempos de operación correspondientes a ambas tareas de destilación y deshidratación se establecieron en 6 horas tal como se muestra en la Figura 5.2. En total cada ciclo dura 16 h por día con un horizonte de tiempo de 360 días al año.

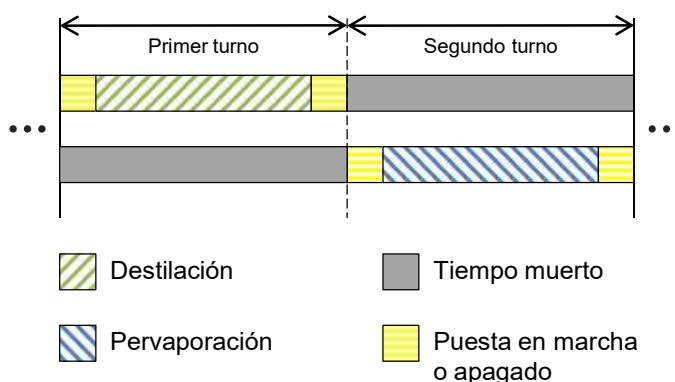


Figura 5.2 Secuenciamiento correspondiente a la alternativa destilación-pervaporación.

Respecto de la pervaporación, en este capítulo se estudiaron dos materiales de membranas hidrofílicas diferentes: una membrana cerámica (HybSi de Pervatech) y una membrana polimérica (Ray y Ray, 2005). Los datos experimentales correspondientes a estas membranas se encuentran disponibles en el intervalo de interés (0 – 5% p/p en agua). Particularmente, la membrana HybSi fue analizada a una temperatura de 120°C y con concentraciones de la alimentación menores al 20% p/p en agua; los datos respectivos fueron suministrados por la compañía. Por otro lado, para la membrana polimérica los datos se extrajeron del trabajo mencionado (Ray y Ray, 2005), los cuales corresponden a experimentos a 30°C en el intervalo de composición de 0 – 100% p/p en agua. En la Tabla 5.2 se muestran los datos de flujo y selectividad junto con los valores del índice PSI correspondientes a

las membranas consideradas para una alimentación de 10% p/p en agua. Es de hacer notar que el factor de separación correspondiente a la membrana cerámica permanece elevado aún para fracciones másicas de agua en la alimentación tan bajas como 0.01.

Tabla 5.2 Comparación del desempeño de separación de las membranas consideradas para una alimentación de 10% p/p en agua.

Membrana	Temperatura de operación (K)	Flujo (kg/(m <sup>2</sup> h))	Factor de separación	PSI (kg/(m <sup>2</sup> h))
HybSi (Pervatech)	393.15	14.1	891	12560
Polimérica (Ray y Ray, 2005)	303.15	0.34	5.4	1.8

En la Tabla 5.3 se resumen los diferentes escenarios considerados para cada alternativa. Cabe resaltar para la Alternativa 2 que mientras los escenarios 2-C-VR y 2-P-VR utilizan conjuntamente una bomba de vacío y un sistema de refrigeración en la tarea de generación de vacío del lado del permeado, los escenarios 2-C-SE y 2-P-SE usan un sistema de eyectores para el desarrollo de la misma tarea. En estos dos últimos escenarios, la corriente líquida rica en agua proveniente del sistema de eyectores se dispone de manera conjunta con el residuo de la columna obtenido al final de la operación en la unidades de tratamiento biológico.

Tabla 5.3 Escenarios considerados para cada alternativa.

Escenario	Tratamiento	Material de membrana	Producción de vacío
1-HC	Dest.-Inc. Horno de cemento	-	-
1-WSI	Dest.-Inc. Incinerador convencional	-	-
2-C-VR	Dest.-Pervaporación	Cerámico	Vacío-Refrigeración
2-C-SE	Dest.- Pervaporación	Cerámico	Sistema de eyectores
2-P-VR	Dest.- Pervaporación	Polimérico	Vacío-Refrigeración
2-P-SE	Dest.- Pervaporación	Polimérico	Sistema de eyectores

Basándose en las condiciones de operación límites correspondientes las tareas de destilación y pervaporación operadas en forma discontinua es posible estimar adecuadamente los valores cuasi-óptimos de la relación de reflujo y del requerimiento de mínima área de membrana. Para modelar la destilación se propone seguir los lineamientos presentados por Torres y Espinosa (2011). En el caso de la pervaporación se propone un algoritmo de cálculo simple para determinar la mínima área de membrana requerida en una dada separación. El impacto ambiental generado durante todo el ciclo de vida del solvente para cada alternativa se evalúa recurriendo al software SimaPro 7.3 (PréConsultants, 2005).

## 5.3 Modelos conceptuales

### 5.3.1 Modelo conceptual para la destilación “batch”

En este capítulo se estima la operación cuasi-óptima del rectificador recurriendo al modelo conceptual adoptado en la Sección 4.3 del capítulo anterior. Es de hacer notar que la mezcla binaria acetona-agua posee un punto de inflexión en su curva de equilibrio líquido-vapor para un valor de la fracción molar de acetona en el líquido de 0.402. Los diferentes algoritmos necesarios para estimar el desempeño instantáneo del rectificador “batch” pueden encontrarse en el artículo de Torres y Espinosa (2011). En el presente capítulo, las simulaciones en términos del avance de rectificación  $\eta$  y de la recuperación fraccional del componente  $i$  en el destilado  $\sigma_i^D$  para las distintas políticas de operación consideradas (relación de reflujo constante o composición de destilado constante) se realizaron en el software CBD Toolkit 4.0 (Espinosa y col., 2012).

De igual manera que en la Sección 4.5 del capítulo anterior, los resultados obtenidos a nivel conceptual en términos del avance de rectificación fueron expresados como función del tiempo de operación obteniendo en forma iterativa el caudal de vapor necesario para completar la tarea de destilación en el tiempo  $t_D$  (6 horas). En este caso el valor adoptado del factor  $f$  de la ecuación (4.4) fue de 1.2. El número de platos se estimó con la ayuda del software Distil (1999) a partir del punto  $(x_B^0, R(0))$  con el fin de alcanzar la composición de destilado seleccionada  $x_D$  para el primer corte de la tarea de destilación. La separación instantánea en el comienzo de la operación requiere del mayor número de platos teóricos y por lo tanto se adoptó este criterio para estimar el valor correspondiente a esta variable estructural. Adicionalmente, la simulación de la separación instantánea mediante el software Aspen Hysys (2014) fue utilizada para determinar el diámetro de la columna y el tipo de arreglo interno mediante la herramienta “Tray Sizing” incorporada en el mismo software.

#### *Validación del modelo conceptual mediante simulación rigurosa*

Los resultados obtenidos a nivel conceptual se compararon con aquellos obtenidos a través de simulaciones rigurosas en el software Aspen Batch Distillation (2014) con el objeto de tener en cuenta el efecto del “hold-up” en el desempeño del rectificador (Mujataba y Macchietto, 1998).

### 5.3.2 Modelo conceptual para la pervaporación

Como se muestra en la Figura 5.1b, el sistema de membranas está conformado por un tanque de alimentación, la unidad de membrana en sí misma y una bomba de recirculación. Genduso y col. (2016) propusieron modelar este sistema mediante un sistema de ecuaciones similar al propuesto por Rayleigh (1902) para la destilación "batch". La relación del equilibrio termodinámico entre las fases líquido y vapor se reemplaza por el desempeño de separación característico de la membrana. La principal suposición del modelo propuesto por Genduso y col. (2016) es que el tiempo requerido en la circulación del líquido es despreciable en comparación con el tiempo de procesamiento. De este modo, el desempeño instantáneo de la membrana se calcula en las condiciones respectivas del tanque de alimentación; es decir, no se consideran las variaciones de composición y temperatura a lo largo de la membrana. Aplicado a un caso de pervaporación "batch" de múltiples etapas, Genduso y col. (2016) concluyeron que el enfoque mencionado puede utilizarse en lugar del típico índice PSI para la tarea de selección de membranas.

En el modelo conceptual adoptado en este capítulo se remueve la suposición anteriormente mencionada y se permite variar la composición del retenido a lo largo de la membrana. No obstante, se supone que la membrana opera a un valor constante de temperatura haciendo que la fuerza impulsora en cada instante se mantenga en su máximo posible respecto de la temperatura de operación. Mientras que el balance de masa en el tanque de alimentación se modela mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales, la unidad de pervaporación de una determinada área membrana se modela a partir de la integración de un modelo isotérmico unidimensional del módulo recurriendo a un modelo de flujo local semi-empírico para representar la transferencia de masa a través de la membrana. Es de hacer notar que a partir de la condición de operación límite de temperatura constante en la integración del modelo isotérmico se hace referencia al concepto de mínima área de membrana. Según lo señalado por Bausa y Marquardt (2000), el área real de la membrana se calcula entonces multiplicando el área mínima por un factor de 1.25. El caudal volumétrico de la bomba de recirculación se estableció acorde con el número de Reynolds factible de alcanzar en la geometría del módulo seleccionado.

La estimación del requerimiento de mínima área de membrana en un caso determinado de separación; es decir, condiciones iniciales y finales del tanque de alimentación y del tiempo de operación, requiere que el modelo conceptual se resuelva mediante un procedimiento de prueba y error dado que el área de membrana es un dato de entrada del modelo. Con el propósito de disminuir el número

de iteraciones requeridas en la estimación del área de membrana se presenta a continuación el método iterativo considerado en este capítulo.

*Algoritmo basado en el método de memoria mejorada (Shacham, 1989)*

En la Figura 5.3 se muestra el tiempo requerido para alcanzar una determinada separación en función del requerimiento de mínima área de membrana. En este caso, los resultados presentados corresponden a la membrana cerámica HybSi (Pervatech). Las simulaciones del sistema del tanque de alimentación y la unidad de pervaporación para diferentes áreas de membrana fueron realizadas considerando como caso base una cantidad arbitraria del tanque de alimentación de 100 kmol con una fracción molar de 0.85, valor de composición que es obtenido durante el primer corte en la tarea de destilación. En todos los casos, la integración en el tiempo es interrumpida cuando la concentración de acetona en el tanque de alimentación alcanza un valor igual o mayor a 0.97 mol/mol (99% p/p). Para el caso base, la mínima área  $a_{min}^*$  correspondiente al tiempo de operación seleccionado  $t_M$  de 6 h es de 29.7 m<sup>2</sup>.

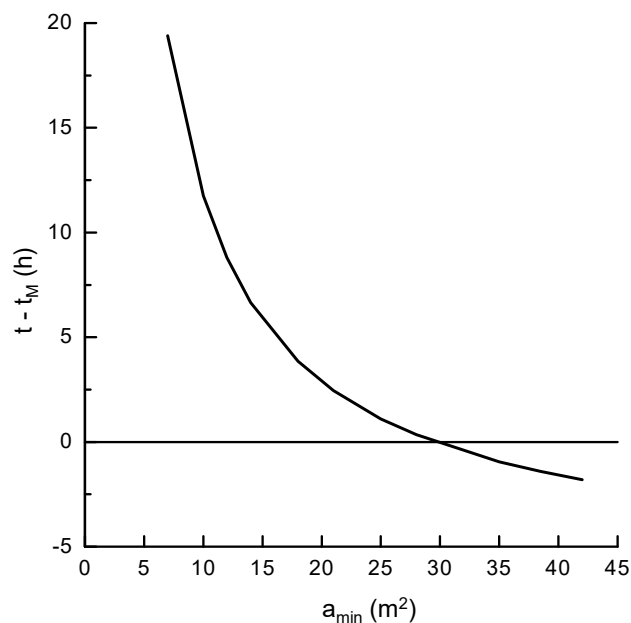


Figura 5.3  $t - t_M$  (h) versus  $a_{min}$  (m<sup>2</sup>) para el caso base. El tiempo establecido de  $t_M$  es de 6 h. Membrana cerámica HybSi. En  $t = t_M$ ,  $a_{min}^*$  es igual 29.7 m<sup>2</sup>.

En la Figura 5.3, la estimación del requerimiento de mínima área de membrana  $a_{min}^*$  para el tiempo de operación  $t_M$  corresponde a la raíz de la función  $t - t_M = f(a_{min})$ . Por tanto, diversos métodos de búsqueda de raíces de funciones no lineales pueden utilizarse para calcular el valor de la variable de diseño correspondiente al caso base. En este capítulo se recomienda el uso del método de la memoria mejorada (Shacham, 1989). El método mencionado es utilizado en la resolución de ecuaciones

no lineales de la forma  $f(x) = 0$  aproximando la inversa de la función de  $f(x)$ , más precisamente  $x = \Psi(f)$ , a través de la interpolación inversa con fracciones continuas y evaluando la inversa de la función para  $f = 0$ . El valor encontrado de  $x$  corresponde a la raíz de la ecuación no lineal; es decir,  $x^* = \Psi(0)$ . El algoritmo que se emplea en este método requiere la evaluación de una serie de puntos  $(x_0, f_0), (x_1, f_1), \dots, (x_N, f_N)$  demandando “el número más bajo de evaluaciones de la función en comparación con otros métodos”; esta ventaja resulta como consecuencia de utilizar información obtenida e iteraciones previas para generar estimaciones de un orden mayor de la función inversa (lineal, cuadrática, etc.). Por lo tanto, el uso de este método mantiene en su mínimo valor al número de simulaciones dinámicas requeridas para el cálculo del  $a_{min}^*$  de la tarea de pervaporación.

Una vez determinado el requerimiento de mínima área de membrana correspondiente al caso base  $a_{min}^*$ , el requerimiento de mínima área para el caso de diseño  $A_{min}^*$  puede ser recalculado a partir de la relación entre la cantidad de producto requerida en el caso de diseño (estimado a partir del balance de masa global correspondiente al proceso híbrido, Figura 5.1b) y aquella correspondiente al caso base (obtenido a partir de la simulación dinámica correspondiente a  $a_{min}^*$ ); es decir,  $A_{min}^* = a_{min}^*(Producto/producto)$ . A partir de los valores conocidos de la alimentación del proceso ( $F = 72.9$  kmol;  $x_F = 0.3$  mol/mol en acetona), la composición de acetona en el rehervidor al final de la tarea de destilación ( $x_{Residuo2} = 0.003$  mol/mol en acetona) y la concentración requerida de acetona en el tanque de producto al final de la tarea de la pervaporación ( $x_{Producto} = 0.97$  mol/mol en acetona) es posible calcular las cantidades correspondientes al residuo ( $Residuo2 = 50.6$  kmol) y producto ( $Producto = 22.3$  kmol).

Es de hacer notar que la relación entre la cantidad de producto requerida en el caso de diseño y aquella correspondiente al caso base permiten calcular no solamente el requerimiento de área ( $A_{min}^* = 7.6$  m<sup>2</sup>) del diseño si no también las cantidades de la alimentación y de permeado para el caso de diseño.

Con respecto a la tarea de producción de vacío, en este capítulo se consideraron dos alternativas para mantener la presión de permeado en un bajo valor, a decir: (i) un sistema vacío-refrigeración y (ii) un sistema de eyectores.

### 5.3.3 Modelo conceptual para la producción de vacío

#### *Sistema vacío-refrigeración*

El sistema de condensación al vacío considerado en este capítulo está conformado por un condensador y una bomba de vacío. El condensador al vacío está acoplado a



un ciclo de refrigeración por compresión de vapor, en el cual se utiliza propano como fluido refrigerante. En las Secciones 2.5.3 y 3.3.4 se puede encontrar una descripción más detallada de este sistema, en el cual se adopta un modelo multi-nodal para realizar una descripción apropiada del cambio de fase de la mezcla a lo largo del condensador.

Además de la infiltración de aire, en este caso deben considerarse los aspectos dinámicos de la corriente de permeado a condensar. Las condiciones de operación óptimas de este sistema se obtienen de la resolución de un problema de optimización con una función objetivo que minimiza el costo total anual del sistema. Las variables respectivas de optimización son la temperatura de condensación al final del condensador y las presiones de baja y alta del sistema de refrigeración por compresión de vapor. Un aspecto técnico importante de tener en cuenta es el punto de congelamiento de la mezcla binaria, valor que restringe a la mínima temperatura que se puede alcanzar en el condensador para una determinada presión del permeado de 7.5 kPa.

#### *Sistema de eyectores*

Si la corriente de permeado presenta un contenido muy bajo de solvente, el valor comercial de esta corriente es igualmente bajo. En este caso, la recuperación del solvente mediante la tarea de destilación no es estrictamente necesaria. No obstante, el nivel de vacío del lado del permeado debe seguirse manteniendo mediante algún mecanismo. Con este propósito, un sistema de eyectores convencional impulsado con vapor es considerado como una alternativa factible y de bajo costo de inversión en comparación con un sistema vacío-refrigeración. Nótese, sin embargo, que la corriente de permeado diluida con el vapor del sistema de eyectores requiere de un tratamiento biológico para posibilitar su respectiva descarga. Para tal fin, tanto la corriente de permeado diluida como el contenido obtenido en el rehervidor al final de la operación de destilación se disponen conjuntamente en la unidad de tratamiento biológico en el sitio.

A fin de modelar este sistema recurriendo a métodos simplificados, los datos de la corriente de permeado debieron convertirse a unidades equivalentes de aire en condiciones estándar (Coker, 2007). Tanto el consumo de vapor como de agua de enfriamiento fueron correlacionados con los datos presentados por Coker (2007) correspondientes a un sistema constituido por tres eyectores y dos inter-condensadores.

---

## 5.4 Consideraciones en el análisis económico y ambiental

### 5.4.1 Económico

El análisis económico se realizó a partir de la estimación de los costos operativos y de inversión sobre una base anual de operación. Los valores cuasi-óptimos de las variables de diseño y operación obtenidas a nivel conceptual se utilizaron para estimar el costo de inversión de los equipos respectivos y sus correspondientes costos de operación. El capital total de inversión se anualizó teniendo en cuenta una vida útil de 10 años y una tasa de interés anual del 10%. El consumo anual de los servicios generales correspondientes a cada operación unitaria se calculó considerando la duración respectiva del ciclo de operación de cada unidad en un horizonte temporal de 360 días de operación al año. En el Anexo A se encuentra una descripción más detallada sobre la forma de estimación de los costos operativos y de inversión.

### 5.4.2 Ambiental

El objetivo perseguido en el LCA es la valoración del impacto ambiental generado por las dos alternativas estudiadas y sus respectivos escenarios en un año de operación. Los valores óptimos de los servicios generales (agua de enfriamiento, vapor y energía eléctrica) necesarios para las tareas de destilación y pervaporación se utilizan como datos de entrada para llevar a cabo el análisis del impacto ambiental requeridos en el LCA (Luis y col., 2014). En el LCA correspondiente a cada alternativa se incluyeron además los aspectos relacionados con el tratamiento de las aguas residuales y la producción del solvente. Los inventarios correspondientes tanto a la incineración del destilado del primer corte en la Alternativa 1 como el tratamiento de los residuos de la columna para las dos alternativas se calcularon con la ayuda de Ecosolvent v.1.0.1, un software libre de LCA desarrollado por Capello y col. (2007; 2008).

El análisis ambiental de cada alternativa se realizó utilizando el software especializado en LCA SimaPro 7.3 (PréConsultants, 2005). Al realizar el LCA se consideró el enfoque consecuente asumiendo tanto una perspectiva jerárquica como un mercado de proveedores marginales.

#### *Alternativa 1: Destilación-Incineración*

El inventario del LCA correspondiente a la alternativa que involucra a la incineración se estima considerando el mismo enfoque utilizado en la Sección 4.7.1. En esta

alternativa se estudiaron dos modelos diferentes para la incineración del solvente: (i) un horno de cemento (Seyler y col., 2005) y (ii) un incinerador convencional de solventes residuales (Seyler y col., 2005b). La cantidad de solvente destinada a incineración se estimó considerando una corriente con la misma concentración del primer corte de la tarea de destilación sobre la base de un año de operación. En las Figura 5.4a y b se muestran las fronteras consideradas en el análisis ambiental de la presente alternativa y sus respectivos escenarios.

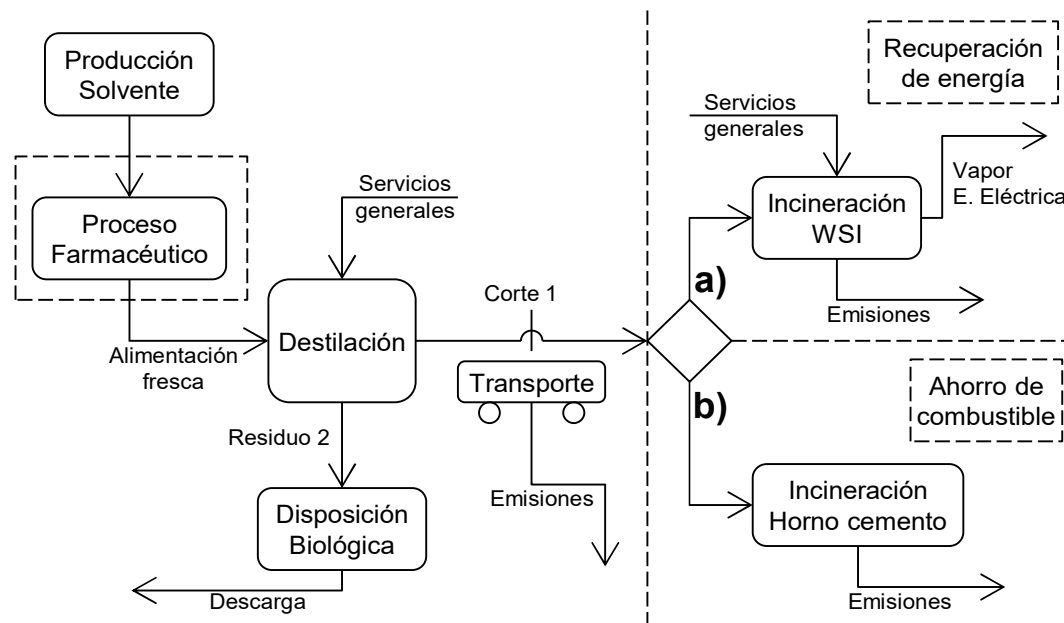


Figura 5.4 Diagrama de flujo de la Alternativa 1 considerando dos escenarios de incineración: (a) en un WSI y (b) en un horno de una planta de cemento.

En el modelo adoptado en este capítulo para el escenario de la incineración convencional del solvente se considera una planta de incineración de gran escala en donde son dispuestos diversos desechos líquidos, incluyendo solventes orgánicos, residuos de la destilación, licores madre, aceites residuales y aguas residuales con una alta carga orgánica. En esta planta se obtienen además como resultado de la incineración algunos co-productos como vapor y electricidad, los cuales permiten recuperar parte de la energía invertida en la tarea de incineración.

El impacto total del escenario de incineración mencionado  $I_{WSI}$  sobre el medio ambiente se obtiene de la ponderación (ecuación (5.1)) de los impactos generados (valores positivos) por el uso de combustible suplementario  $I_{oil}$ , servicios generales  $I_{serv}$ , emisiones de  $CO_2$   $I_{CO_2}$ , otras emisiones  $I_{em}$  y la reducción del impacto (valor negativo) debido a la recuperación de energía  $I_{energía}$ .

$$I_{WSI} = I_{oil} + I_{serv} + I_{CO_2} + I_{em} + I_{energía} \quad (5.1)$$

Por otro lado, en la planta de cemento el solvente concentrado es usado como combustible en un horno de cemento. De este modo se reduce el consumo de

combustibles fósiles tales como el carbón o petróleo. En este modelo se calculan además los cambios en las emisiones que resultan como consecuencia de la sustitución del consumo de combustibles fósiles por el solvente concentrado. Por lo tanto, en este caso los impactos ambientales generados por las emisiones son presentados en forma de diferencias. Este modelo fue modificado con relación al cálculo de las emisiones de  $\text{NO}_x$ . La cantidad de combustible fósil reemplazado y los cambios en las emisiones de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y metales, tales como cobre y cadmio sirven como parámetros en la cuantificación del inventario para este modelo (Capello y col., 2007). Por tanto, el impacto ambiental total del escenario de incineración en el horno de una planta de cemento  $I_{HC}$  se compone de los impactos individuales generados por los cambios en las emisiones de  $\text{CO}_2$   $I\Delta_{\text{CO}_2}$ , las emisiones de  $\text{NO}_x$   $I\Delta_{\text{NO}_x}$ , las emisiones de metales  $I\Delta_{\text{metales}}$ , y los beneficios en el ambiente (valor negativo) generados por la sustitución del combustible fósiles  $I_{\text{fuel}}$ , de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$I_{HC} = I\Delta_{\text{CO}_2} + I\Delta_{\text{NO}_x} + I\Delta_{\text{metales}} + I_{\text{fuel}} \quad (5.2)$$

Dado que no se tiene un completo entendimiento acerca de la formación de gases  $\text{NO}_x$  en el horno de una planta de cemento (van Oss y Padovani, 2003), la conversión del nitrógeno contenido en el combustible a gases  $\text{NO}_x$  se modeló considerando un intervalo de incertidumbre para cada tipo de combustible. Los intervalos adoptados correspondientes a la combustión del carbón, combustibles pesados y solventes residuales son [20 48%], [56 72%] y [52 92%], respectivamente, siendo este último estimado como el correspondiente a combustibles ligeros y otro tipo de combustibles líquidos (Capello y col., 2007).

La formación de  $\text{NO}_x$  térmico se produce por la reacción a altas temperaturas de llama entre el nitrógeno y el oxígeno contenidos en el aire suministrado para la combustión. En particular, el  $\text{NO}_x$  térmico es el que más contribuye a la generación de gases  $\text{NO}_x$  en el horno de cemento. Las emisiones de  $\text{NO}_x$  térmico, sin embargo, no necesitan considerarse en este modelo dado que el valor calorífico neto del combustible no es influenciado por la sustitución del mismo. La eficiencia en la reducción de emisiones  $\text{NO}_x$  en la unidad de tratamiento es modelada como una variable entre el 0% (en el caso de que no se disponga de tal equipamiento) y el 80%.

#### *Alternativa 2: Destilación-Pervaporación*

En la alternativa de recuperación del solvente se consideran los impactos generados por: (i) la producción del solvente, (ii) la tarea de destilación, (iii) la tarea de pervaporación, (iv) el sistema de producción de vacío y (v) la disposición biológica. En

la Figura 5.5 se muestran las fronteras consideradas en el análisis ambiental de la presente alternativa y sus respectivos escenarios.

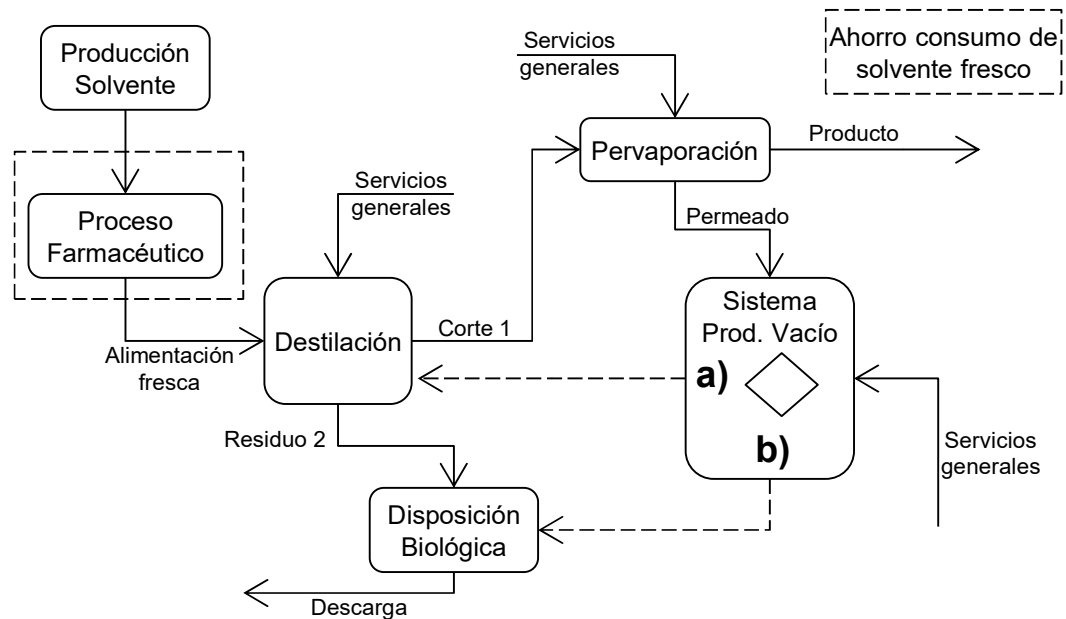


Figura 5.5 Diagrama de flujo de la Alternativa 2 considerando dos sistemas de generación de vacío: **(a)** un sistema de vacío-refrigeración y **(b)** un sistema de eyectores.

Todas las etapas mencionadas conllevan un impacto sobre el ambiente, en tanto que se esperan beneficios por la posibilidad de reúso de la acetona recuperada en la etapa de pervaporación dado que se asignan créditos ambientales correspondientes a la no producción del solvente fresco. Esta es una de las diferencias más importantes con respecto a las alternativas de incineración. De hecho, para la alternativa de incineración convencional los beneficios al ambiente se deben a la producción de los co-productos como vapor y energía eléctrica, en tanto que en la alternativa de incineración en un horno de cemento el beneficio ambiental se debe a la sustitución del combustible y la eliminación de sus respectivas emisiones.

#### *Modelo de disposición biológica*

En el LCA se consideró el impacto ambiental generado por el tratamiento del residuo proveniente de la tarea de destilación y eventualmente de la corriente del permeado diluido del sistema de eyectores. El software Ecosolvent (Capello y col., 2007) es utilizado para estimar el impacto generado por la unidad de tratamiento biológico. No obstante, esta unidad no provoca un impacto considerable y las cantidades a ser tratadas no son muy diferentes para las distintas alternativas. Por tanto, la consideración del impacto de la disposición biológica no juega un rol importante en la selección de las alternativas.

### *Métodos de valoración de impacto ambiental*

La valoración del impacto ambiental se llevó a cabo utilizando el método ReCiPe 2008 v.1.04 (Goedkoop y col., 2013) incorporado en el software SimaPro 7.3 (PréConsultants, 2005). Como se mencionó en la Sección 4.7, este método contempla dos conjuntos de categorías de impacto, los cuales a su vez están asociados a diferentes conjuntos de factores de caracterización. En total se abordaron 18 categorías de impacto a nivel intermedio (“midpoint”), las cuales son convertidas y agregadas en las siguientes tres categorías a nivel final (“endpoint”): (a) daño a la salud humana, (b) daño a la calidad de los ecosistemas y (c) detrimento de la disponibilidad de recursos (Sleeswijk y col., 2008; Vermeulen y col., 2012).

## 5.5 Resultados

### 5.5.1 Pervaporación

En la Tabla 5.4 se presentan los resultados del balance de masa y energía para los diseños correspondientes al caso base y al cuasi-óptimo con la membrana cerámica.

Tabla 5.4 Balance de masa y energía correspondientes a la tara de membrana (Membrana cerámica HybSi). El área y las cantidades molares de la alimentación y del permeado son calculadas a partir de la relación **22.3/87.3**.

		Alimentación	Producto	Permeado
Caso Base	Cantidad (kmol)	100	87.3	12.7
	$x_A$ (mol/mol)	0.85	0.97	0.03
	$a_{min}^*$ (m <sup>2</sup> )	29.7		
	Potencia de condensación (kW)	23.4 (Prom.)	61.7 (Máx.)	
	Tiempo de operación $t_M$ (h)	6		
Diseño Cuasi-Óptimo	Cantidad (kmol)	25.6	<b>22.3</b>	3.3
	$x_A$ (mol/mol)	0.85	0.97	0.03
	$A_{min}^*$ (m <sup>2</sup> )/Corregido (m <sup>2</sup> )	7.6/8.4		
	Potencia de condensación (kW)	6.35 (Prom.)	16.6 (Max.)	
	Tiempo de operación $t_M$ (h)/ Corregido (h)	6/5.6		

Como se mencionó en la Sección 5.3.2, la relación entre la cantidad de producto correspondiente al diseño cuasi-óptimo y aquella correspondiente al caso base; es decir, 0.256, determina tanto la cantidad del permeado y de la alimentación como el requerimiento de área de membrana para el diseño cuasi-óptimo (7.6 m<sup>2</sup>). El requerimiento de mínima área de la membrana cerámica HybSi correspondiente al diseño cuasi-óptimo se compone de 12 módulos tubulares dispuestos en serie alcanzando un área total de 8.4 m<sup>2</sup>. Considerando este último valor de área, el tiempo de operación de la tarea de membrana  $t_M$  cambia de 6 a 5.6 h. El valor promedio de

la potencia de condensación acumulada es de alrededor de 6.35 kW con un máximo de 16.6 kW al principio de la tarea de separación. Un caudal volumétrico de 2 m<sup>3</sup>/h fue adoptado en la bomba de recirculación para garantizar la condición de flujo turbulento ( $Re \geq 19000$ ) en el interior de los tubos del módulo de la membrana cerámica. De este modo se logra evitar la polarización por concentración y prevenir el ensuciamiento de la membrana.

El balance de masa global de la tarea de membranas (para la membrana cerámica HybSi) y su correspondiente requerimiento de área pueden calcularse de antemano incluso cuando no se haya realizado el diseño correspondiente a la tarea de destilación. En este caso, la cantidad de permeado es lo suficientemente baja como para predecir un estado pseudo-estacionario de la tarea de destilación casi idéntico al correspondiente al de la alternativa destilación-incineración tal como se mencionará más adelante en la Sección 5.5.2. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados obtenidos en el caso de diseño con la membrana polimérica. En este caso, el caudal volumétrico de la bomba de recirculación se establece en un valor que asegura un número de Reynolds de 3600 en el interior del módulo del lado del retenido.

Tabla 5.5 Balance de masa y energía correspondientes a la tarea de membrana (Membrana polimérica). El área y las cantidades molares de la alimentación y del permeado son calculadas a partir de la relación **22.4/10.3**.

		Alimentación	Producto	Permeado
Caso Base	Cantidad (kmol)	25	10.3	14.7
	$x_A$ (mol/mol)	0.85	0.97	0.76
	$a_{min}^*$ (m <sup>2</sup> )	93		
	Potencia de condensación (kW)	22.9 (Prom.)	60.0 (Máx.)	
	Tiempo de operación $t_M$ (h)	6		
Diseño Cuasi-Óptimo	Cantidad (kmol)	54.1	<b>22.4</b>	31.7
	$x_A$ (mol/mol)	0.85	0.97	0.76
	$A_{min}^*$ (m <sup>2</sup> ) /Corregido (m <sup>2</sup> )	201.4/204		
	Potencia de condensación (kW)	50.0 (Prom.)	129.3 (Max.)	
	Tiempo de operación $t_M$ (h)/ Corregido (h)	6/5.7		

El requerimiento de mínima área para la membrana polimérica es 25 veces superior a aquella correspondiente a la membrana cerámica. Esta gran diferencia para las respectivas condiciones de operación se debe principalmente a la diferencia en flujo y selectividad para alcanzar los requerimientos de la separación deseada. Por consiguiente, para la membrana polimérica los altos valores de área de membrana y cantidad de permeado requieren de un proceso de elevado costo que desalienta su uso para la recuperación de la acetona al menos para las condiciones de operación consideradas.

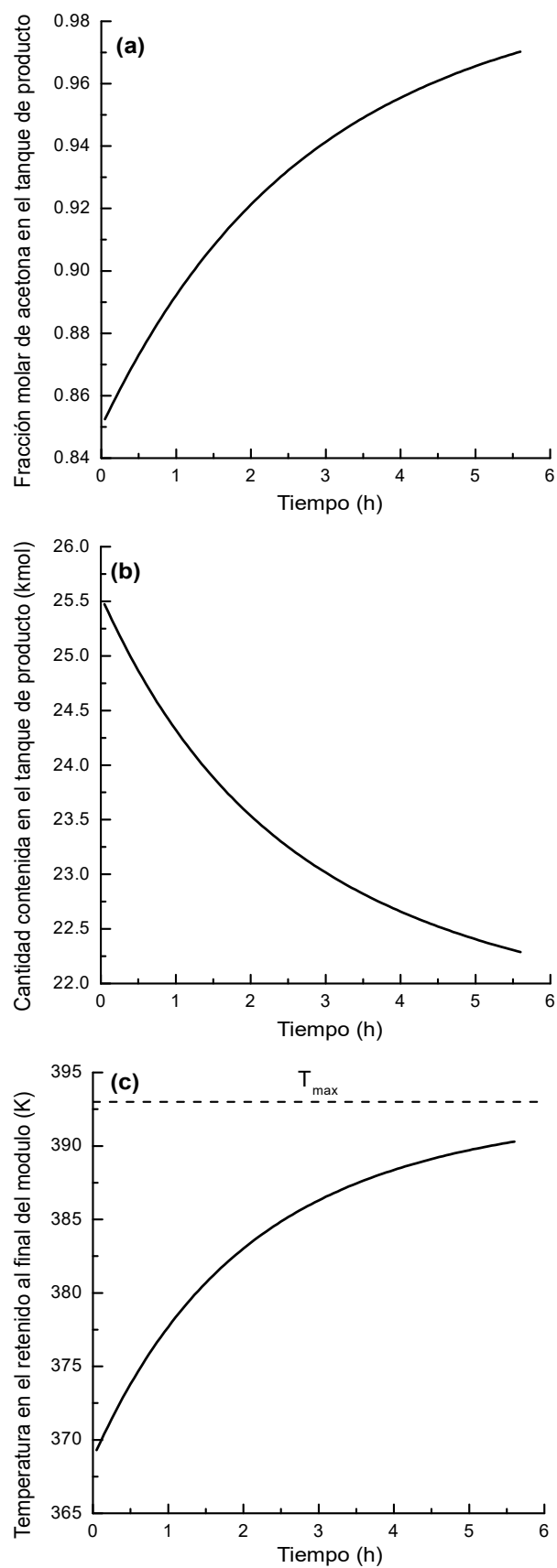


Figura 5.6 Evolución en el tiempo de **(a)** la fracción molar de acetona en el tanque de producto, **(b)** el contenido del tanque de producto y **(c)** la temperatura estimada del retenido al final del módulo. Membrana cerámica HybSi (Pervatech). La máxima temperatura de operación es 393.15 K.



En la Figura 5.6a-c se muestra, para la membrana cerámica, la evolución en el tiempo de la composición molar de acetona en el tanque de producto, la cantidad en el tanque de producto y el valor estimado de temperatura del retenido al final del módulo. El valor más bajo de la temperatura tiene lugar al principio de la operación y se adopta para el cálculo del área de intercambio de calor requerida para recalentamiento del retenido. En ese momento, la potencia de calentamiento alcanza el máximo valor de 16.6 kW (Tabla 5.4).

En referencia a la tarea de producción de vacío y en particular para el sistema vacío-refrigeración, en la Figura 5.7 se muestran los perfiles de temperatura obtenidos en el condensador al vacío correspondientes a tres instantes de operación. En esta figura se ve reflejado el comportamiento dependiente del tiempo de estos perfiles. El cuello de botella ocurre al comienzo de la tarea. Por tanto, el área del condensador y el dimensionamiento de los restantes equipos se calculan a partir de las condiciones correspondientes al cuello de botella. Por otro lado, especialmente para los instantes finales de la operación no es posible alcanzar una completa condensación del permeado dado que la temperatura del punto de congelamiento restringe el valor de temperatura factible de alcanzar en el condensador tal como se mencionó en la Sección 5.3.3. En total se alcanza a condensar alrededor del 98% del permeado; sin embargo, el contenido de acetona en el condensado representa solamente el 80% del contenido del permeado.

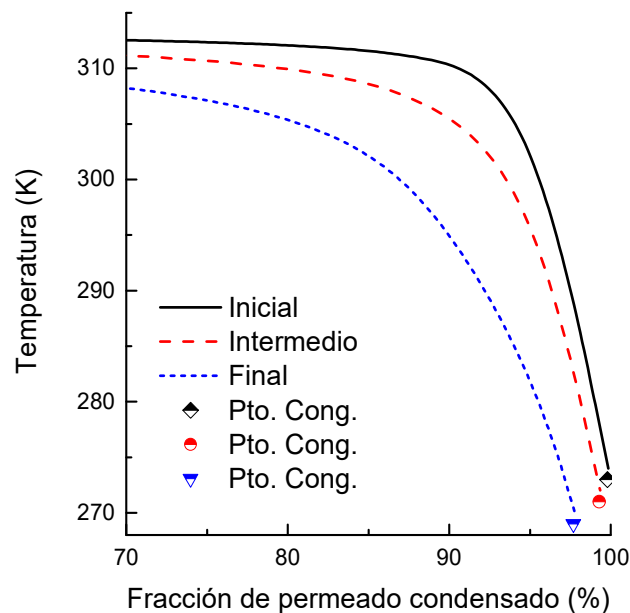


Figura 5.7 Temperatura en función de la fracción instantánea de permeado condensado al inicio (0 h), intermedio (3 h) y final (6 h) de la operación con sus respectivos puntos de congelamiento. Membrana cerámica HybSi (Pervatech). En aras de una mejor apreciación se muestran los resultados en el intervalo [70 100%].

En la Figura 5.8a se muestra la tasa de consumo de servicios generales correspondientes al sistema vacío-refrigeración en el caso de la membrana cerámica HybSi.

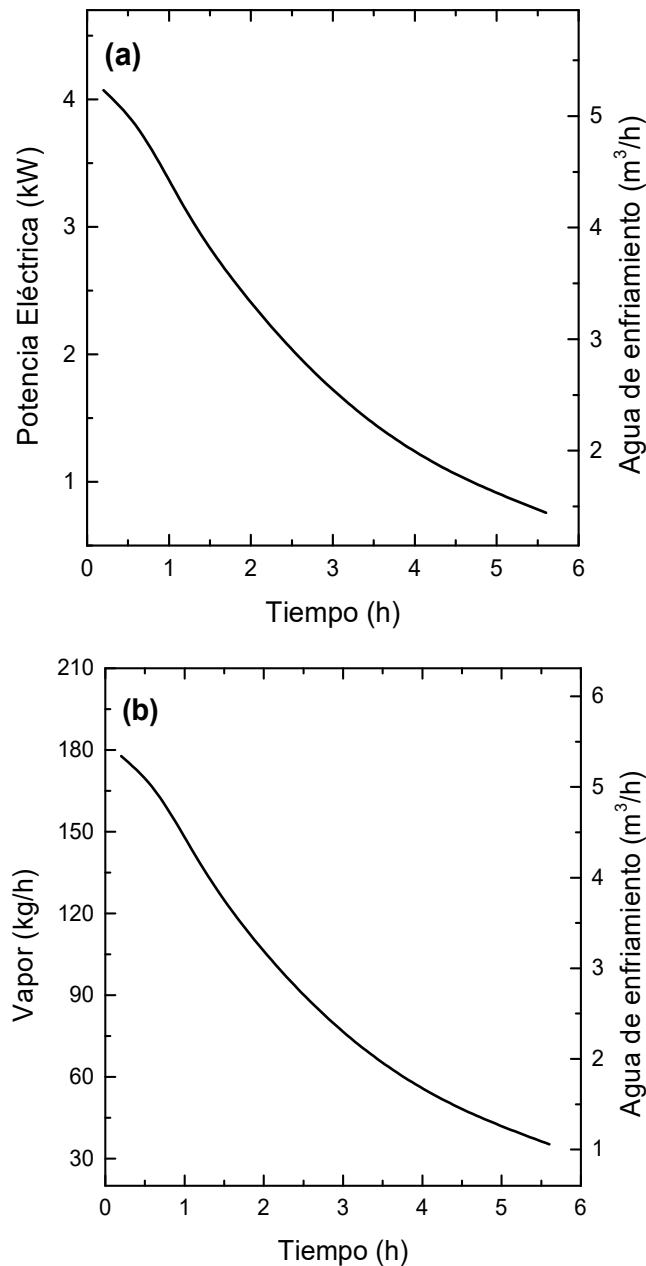


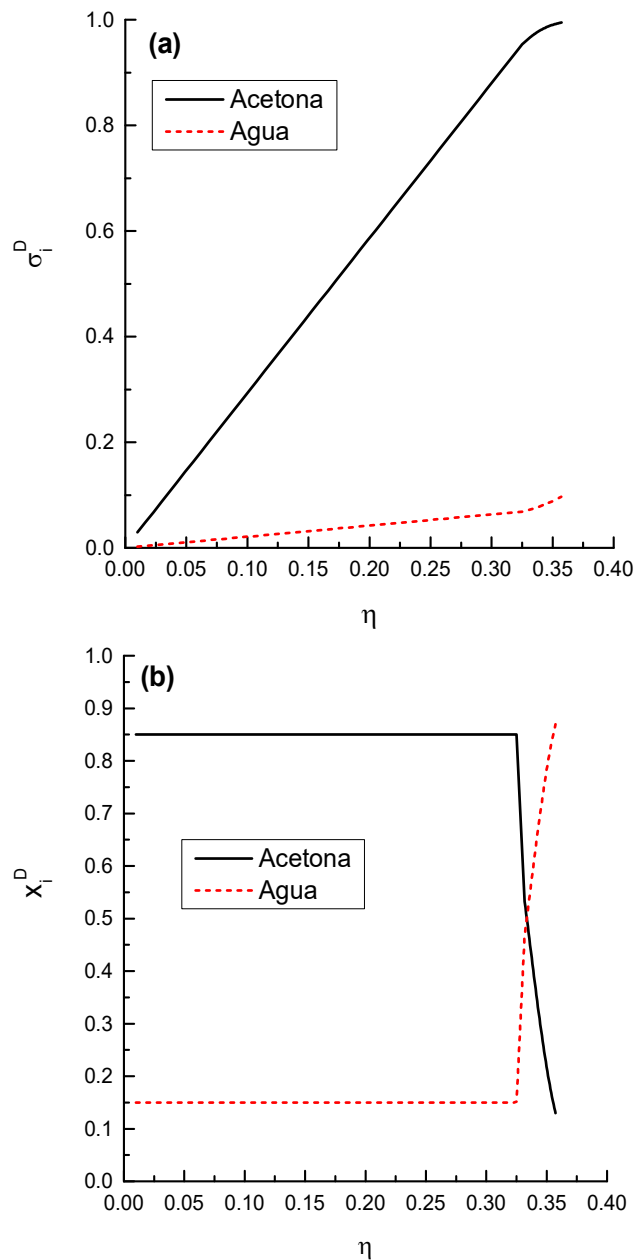
Figura 5.8 Consumo instantáneo de servicios generales en función del tiempo de operación correspondiente a **(a)** el sistema vacío-refrigeración y **(b)** el sistema de eyectores. Membrana HybSi (Pervatech).

En esta figura se observa que la demanda tanto de potencia eléctrica como de agua de enfriamiento tienen un comportamiento decreciente en el tiempo siguiendo la misma tendencia observada para el caudal de permeado. Por otro lado, en la Figura 5.8b se muestra el comportamiento el tiempo de las tasas de consumo de vapor y agua de enfriamiento requeridos por el sistema de eyectores impulsados con vapor. El comportamiento de este sistema es muy similar el observado para el sistema

vacío-refrigeración en el cual la tasa de consumo de servicios generales decrece en el tiempo. Este comportamiento se debe a que el caudal de permeado, el cual varía de 1.5 a 0.2 kmol/h, es la variable más determinante en la estimación de los costos de operación de la tarea de producción de vacío.

### 5.5.2 Destilación

En la Figura 5.9a-e se muestran los resultados obtenidos a partir de la integración del modelo conceptual; es decir, las recuperaciones fraccionales de acetona y agua en el destilado, las composiciones del rehervidor y del destilado, las temperaturas del rehervidor y del destilado y la mínima relación de reflujo en función del avance de rectificación.



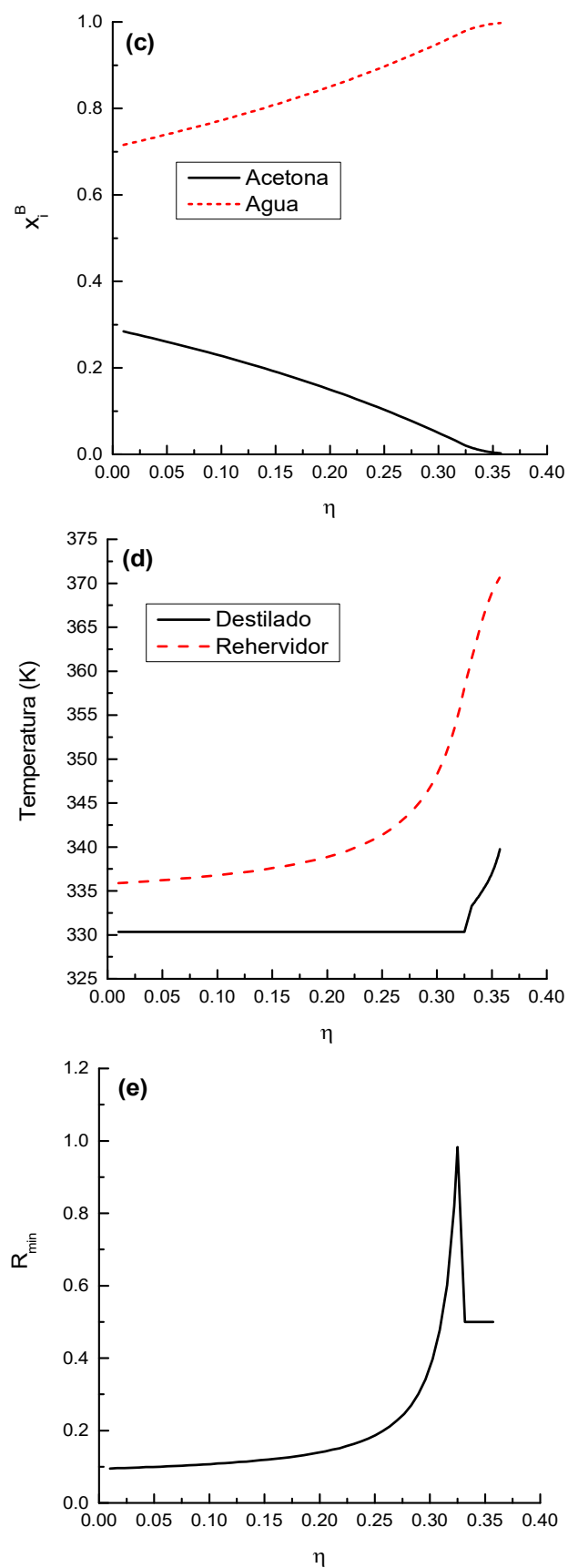


Figura 5.9 Resultados de (a) la recuperación fraccional en el destilado, (b) la composición instantánea en el destilado, (c) la composición instantánea en el rehervidor, (d) la temperatura y (e) la relación de reflujo instantáneo en función del avance de rectificación. Alternativa 2-C-VR.

Los resultados corresponden al caso de análisis de la Alternativa 2-C-VR. Durante la operación del primer corte, la composición de destilado se estableció en un valor constante de 0.85 mol/mol en acetona (Figura 5.9b). El valor seleccionado de composición del destilado hace posible el cumplimiento de tres objetivos: (i) la obtención de un destilado de alto valor calorífico requerido en las alternativas de incineración, (ii) la disminución del esfuerzo de la tarea subsecuente de pervaporación y (iii) el decrecimiento del esfuerzo de separación de la tarea de destilación en sí misma. Para cada valor de composición instantánea en el rehervidor, el algoritmo estima la mínima relación de reflujo requerida para alcanzar la fracción molar establecida en el destilado. El avance de rectificación se varió hasta alcanzar una recuperación por paso de acetona en el destilado del 95%.

Como se observa en la Figura 5.9e, la relación de reflujo aumenta durante la operación del primer corte. Con el propósito de alcanzar una composición en el rehervidor de 99.7% p/p en agua al final de la operación, un segundo corte es operado bajo una política de relación de reflujo constante (0.5). El segundo corte obtenido es recirculado al siguiente lote de operación (ver Figura 5.1a) a fin de evitar pérdidas de acetona. El valor elegido de recuperación por paso del solvente en el destilado del 95% minimiza la cantidad a tratar de solvente en el segundo corte y por tanto la cantidad de alimentación presente en el rehervidor en estado pseudo-estacionario.

La elección de un valor de composición de destilado 0.85 mol/mol en acetona durante el primer corte se puede elucidar a partir del análisis de la Figura 5.10, en la cual se muestra el diagrama del equilibrio líquido-vapor correspondiente al sistema binario acetona-agua. Es de hacer notar que la curva de equilibrio de la mezcla considerada posee un punto de inflexión  $x_{PI}$ , el cual es típico en sistemas donde la demanda de energía para ciertas separaciones es controlada por puntos "Pinch" tangenciales. En el caso de contar con composiciones iniciales a la izquierda del punto de inflexión, la elección de composiciones de destilado inferiores a  $Z_D^{crit}$  dará a lugar a separaciones instantáneas en las cuales la demanda de energía estará controlada por la composición presente en el rehervidor; esto es, operaciones con un comportamiento similar al de las mezclas ideales. Más aún, dada la forma de la curva de equilibrio líquido-vapor, la demanda de energía de la tarea de destilación en tal región será baja.

La producción de acetona en alta pureza requeriría, por otra parte, no solamente de elevadas relaciones de reflujo instantáneas sino también de un número significativamente alto de etapas teóricas debido a la presencia de un "Pinch" tangencial (Smallwood, 2002). En tal caso, el control de la pureza destilado es

además un problema debido a la aparición de una zona de composición constante cerca de la parte superior del rectificador. Por estas razones, a lo largo de este capítulo no se considera la alternativa de utilizar solamente destilación para la recuperación de la acetona.

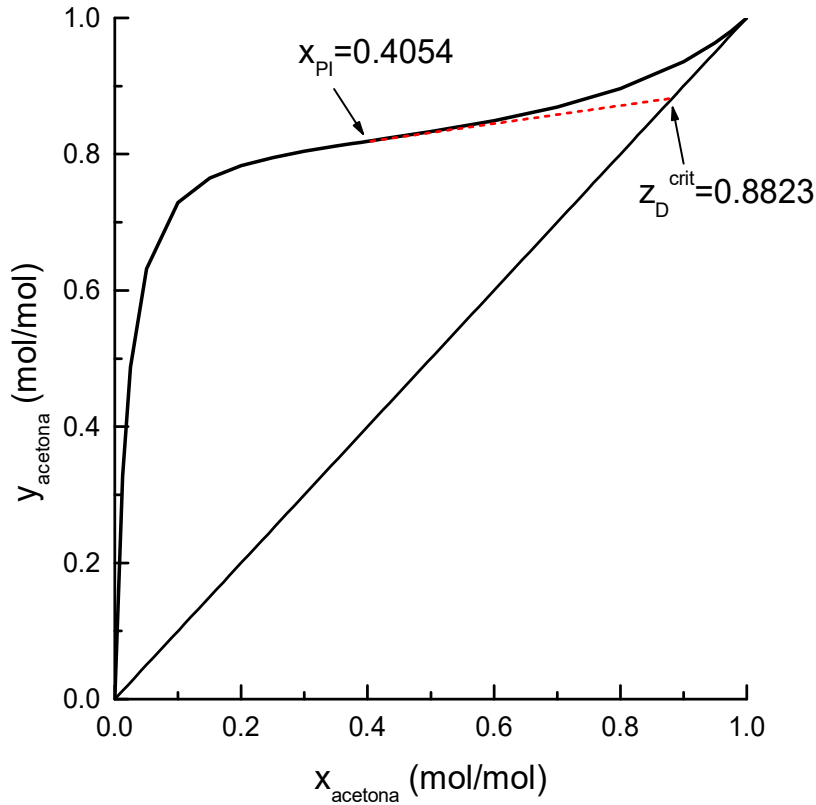


Figura 5.10 Diagrama  $y$  vs.  $x$  correspondiente a la mezcla acetona-agua a 101.3 kPa.  $x_{PI}$  representa la composición de la mezcla en el punto de inflexión de la curva de equilibrio.

En las Tablas 5.6 y 5.7 se presentan el balance de masa global en estado pseudo-estacionario y las principales variables de diseño y operación del rectificador “batch” para todas las alternativas consideradas, respectivamente. En general, el estado pseudo-estacionario se alcanzó después del cuarto lote de operación. Las principales diferencias entre los diseños del rectificador correspondientes a cada alternativa se presentan en la cantidad y composición de la mezcla de alimentación, las cuales pueden ser diferentes debido a la presencia de corrientes de reciclo. Por razones de simplicidad, en la Figura 5.9 se presenta solamente los resultados correspondientes al caso de análisis de la Alternativa 2-C-VR. A excepción de la Alternativa 2-P-VR, las diferencias entre los diseños del rectificador correspondientes a los otros casos no son muy significativas.

Tabla 5.6 Balance de masa global para la tarea de destilación en estado pseudo-estacionario correspondiente a una recuperación por paso de acetona del 95% en el primer corte.

Alternativa		Carga columna	Corte 1	Residuo 1	Corte 2	Residuo 2
1-HC, 1-WSI, 2-C-SE y 2-P-SE	Cantidad Total (kmol)	75.3	25.6	49.7	2.4	47.3
	Acetona (mol/mol)	0.31	0.85	0.02	0.41	0.003
	Agua (mol/mol)	0.69	0.15	0.98	0.59	0.997
2-C-VR	Cantidad Total (kmol)	78.7	25.6	53.1	2.5	50.6
	Acetona (mol/mol)	0.29	0.85	0.02	0.37	0.002
	Agua (mol/mol)	0.71	0.15	0.98	0.63	0.998
2-P-VR	Cantidad Total (kmol)	106.6	52.2	54.4	3.9	50.5
	Acetona (mol/mol)	0.44	0.85	0.04	0.55	0.003
	Agua (mol/mol)	0.56	0.15	0.96	0.45	0.997

La herramienta “Tray Sizing” incorporada en el software Aspen Hysys (2014) sugirió la adopción de una columna de lecho empacado con un diámetro de 0.3048 m al considerar los relativamente bajos caudales de vapor involucrados en todos los estudios.

En la Figura 5.11 se presenta la evolución en el tiempo de la relación de reflujo obtenida a partir de simulación en Aspen Batch Distillation (2014) correspondiente a una recuperación de acetona por paso del 90% en el primer corte.

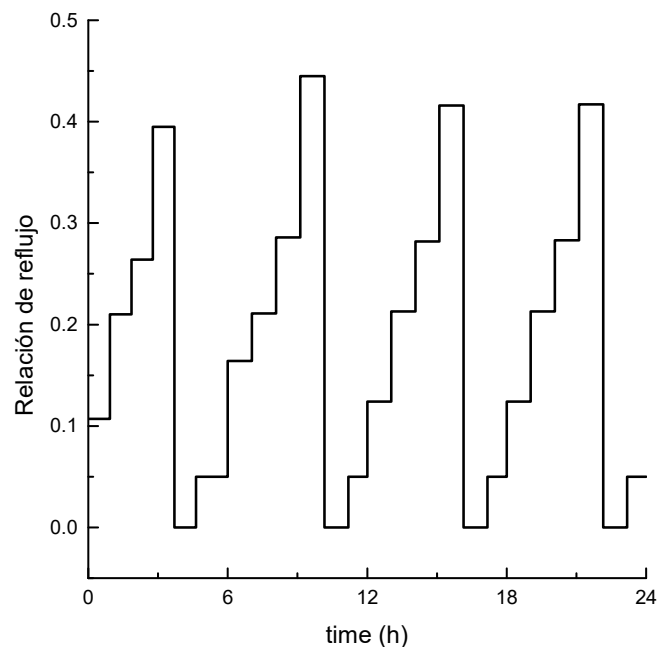


Figura 5.11 Evolución en el tiempo de la relación de reflujo obtenida a partir de simulación en Aspen Batch Distillation (2014).

En la Tabla 5.7 se presenta además la comparación entre los resultados obtenidos tanto a partir del modelo conceptual como por simulación rigurosa en Aspen Batch Distillation (2014). En general para todas las alternativas, los resultados obtenidos mediante simulación rigurosa son similares a aquellos obtenidos a partir del modelo conceptual. Los resultados del modelo conceptual presentaron un error relativo máximo del 15% para el consumo de vapor, mientras que para el consumo de agua de enfriamiento el error relativo fue menor al 8%.

Tabla 5.7 Variables de diseño y operación del rectificador “batch” para las diferentes alternativas estudiadas. Los resultados presentados se obtuvieron tanto a partir del modelo conceptual (MC) como por simulación rigurosa en Aspen Batch Distillation.

	Alternativa				
	1-HC, 1-WSI, 2-C-SE y 2-P-SE		2-C-VR		2-P-VR
	MC	Aspen	MC	Aspen	MC
Caudal de Vapor (kmol/h)	5.7	5.7	5.9	5.7	11
Área del condensador (m <sup>2</sup> )	4.0	4.4	4.2	4.15	7.7
Área del evaporador (m <sup>2</sup> )	2.3	2.5	2.4	2.5	4.3
Volumen del tanque (m <sup>3</sup> )	3.3	3.6	3.5	3.57	5.9
Altura lecho empacado (m)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Diámetro de la columna (m)	0.3048	0.3048	0.3048	0.3048	0.3048
Agua de enfriamiento (kt/año)	6.0	6.5	6.2	6.5	11.5
Vapor (t/año)	225	268	235	272	436

Los resultados estimados a partir de los modelos conceptuales correspondientes a la alternativa 2-P-VR indicaron que esta alternativa posee el mayor consumo energético. Este bajo desempeño es desencadenado por el bajo desempeño de la membrana polimérica dado por la gran cantidad de permeado que debe ser recirculado (Tabla 5.5). Por otro lado, para el caso de la membrana cerámica HybSi no se encontraron diferencias significativas entre las alternativas de destilación-incineración dado que la cantidad de permeado de esta membrana es muy baja. Acorde con estos resultados, la parte restante del presente estudio se focalizará solamente en las alternativas de destilación-incineración (1-HC y 1-WSI) y de destilación-pervaporación con la membrana cerámica (2-C-VR y 2-C-SE).

## 5.6 Análisis económico

Los valores cuasi-óptimos de las variables de diseño y operación obtenidas a partir del modelo conceptual se utilizaron como datos de entrada para realizar el análisis económico de cada alternativa. Tanto los costos de inversión como de operación se



estimaron considerando una base anual de operación. En la Tabla 5.8 se presenta una comparación entre los resultados correspondientes a las alternativas de destilación seguida de incineración en el horno de una planta de cemento (1-HC) y en una planta de incineración convencional de solventes residuales (1-WSI).

Tabla 5.8 Costo anual de inversión y operación ( $10^3$  U\$S/año) correspondientes a la alternativa destilación-incineración y sus respectivos escenarios.

	Alternativa	
	1-HC	1-WSI
Costo de inversión de la columna	52.0	52.0
Servicios generales	6.1	6.1
Costo disposición biológica	4.4	4.4
Costo de transporte	10.7	10.7
Costo de incineración	71.8	120
Gastos generales	62.0	62.0
Costo total	208	256
Acetona a incinerar (t/año)	454	454
Costo por tonelada (U\$S/t Acetona)	457	563

En esta tabla se observa que el costo de incineración en una planta convencional asciende a casi el doble del costo correspondiente a la alternativa en la planta de cemento. Considerando las cifras del costo total, la alternativa de incineración en una planta de cemento (457 U\$S/t Acetona) es preferida sobre la alternativa de incineración convencional (563 U\$S/t Acetona). El bajo costo de incineración en la planta de cemento se debe a que el solvente concentrado es usado como combustible.

En la Tabla 5.9 se comparan los resultados obtenidos para la alternativa destilación-pervaporación especialmente para el caso con la membrana cerámica HybSi. En la tabla mencionada se observa que el costo de la unidad de pervaporación con un sistema de eyectores para la producción de vacío (2-C-SE) es más bajo que el costo correspondiente al de la unidad de membrana acoplada a un sistema vacío-refrigeración (2-C-VR). Sin embargo, el costo relacionado con el consumo de servicios generales presenta el comportamiento opuesto al mencionado y de este modo se balancea el costo de la unidad de pervaporación entre las variantes consideradas. En síntesis, el costo total correspondiente a la alternativa que utiliza un sistema de eyectores es alrededor de un 5% más bajo que aquel correspondiente a la alternativa con el sistema vacío refrigeración.

Tabla 5.9 Costo anual de inversión y operación ( $10^3$  U\$S/año) correspondientes a la alternativa destilación-pervaporación con la membrana cerámica HybSi y sus respectivos escenarios.

	Alternativa	
	2-C-VR	2-C-SE
Costo de inversión de la columna	52.7	52.2
Servicios generales de la columna	6.4	6.1
Costo disposición de los residuos de la columna	5.8	7.1
Costo de inversión de la unidad pervaporación	96.1	85.1
Servicios generales de la unidad de pervaporación	1.9	5.4
Costo reemplazo de la membrana	3.9	3.9
Gastos generales	116	110
Costo total	283	270
Acetona recuperada (t/año)	453	452
Costo por tonelada (U\$S/t Acetona)	625	597
Periodo de recuperación* (año)	3	3
Tasa interna de retorno* (%)	24	26

\*Las utilidades consideran los ahorros debidos a la no compra de solvente fresco y el no pago del costo de disposición del solvente usado.

A partir de un análisis de todas las alternativas consideradas en este capítulo se concluye que el costo total de las alternativas destilación-pervaporación es más alto que el costo correspondiente a las alternativas destilación-incineración. Sin embargo, el costo de compra de solvente fresco ( $\sim 850$  U\$S/t) debe ser adicionado a las alternativas que involucran la incineración (Melin y Rautenbach, 2007). Por lo tanto, a partir de un punto de vista económico se considera que la mejor elección es la alternativa destilación-pervaporación con una membrana cerámica y un sistema de eyectores para la producción de vacío.

## 5.7 Análisis ambiental mediante LCA

### 5.7.1 Datos de entrada para la Alternativa 1: Destilación Incineración

El destilado obtenido durante el primer corte de la tarea de destilación (Corte 1 en la Figura 5.1a) se incinera fuera de las instalaciones de la compañía farmacéutica en el horno de una planta de cemento (1-HC) o en una planta de incineración convencional de solventes (1-WSI). El residuo de la columna obtenido al final de la operación se destina a tratamiento biológico. Es de hacer notar que los balances de masa y energía presentados en la Tabla 5.10 se obtuvieron considerando la operación de un lote de 6 horas por día para un total de 360 lotes por año. El consumo de combustible correspondiente al transporte del destilado concentrado hasta la planta respectiva de incineración se especifica sobre una base anual. En total se requiere realizar 29 viajes por año considerando que la capacidad de carga del camión de  $25 \text{ m}^3$ .

Tabla 5.10 Datos de entrada para el LCA de las alternativas destilación-incineración.

Balance de masa para un lote de 6 h/día, 360 lotes/año			
	Alimentación	Destilado	Residuo
Cantidad total (kg/lote)	2187	1329	858
Acetona (p/p)	0.58	0.95	0.01
Agua (p/p)	0.42	0.05	0.99
Balance de energía para un lote de 6 h/día, 360 lotes/año			
Vapor a 2 bar (kg/lote)	625		
Agua de enfriamiento (m <sup>3</sup> /lote)	16.7		
Transporte del destilado			
Número de viajes/año	29		
Distancia/viaje (km/viaje)	440		
Economía del combustible (km/L)	5		
Consumo de combustible (L)	2550		

### 5.7.2 Datos de entrada para la Alternativa 2: Destilación-Pervaporación

En el caso de análisis de esta alternativa, el destilado obtenido durante el primer corte de la tarea de destilación (Corte 1 en la Figura 4.1b) es deshidratado mediante una unidad de membrana cerámica (HybSi, Pervatech). En las Tablas 5.11 y 5.12 se presentan los balances de masa y energía correspondientes a la operación de un lote por día para cada tarea para un total de 360 lotes por año.

Tabla 5.11 Datos de entrada para el LCA de la alternativa destilación-pervaporación con el sistema vacío-refrigeración. Membrana cerámica.

Balance de masa para un lote por día, 360 lotes/año			
	Alimentación	Producto	Residuo
Cantidad total (kg/lote)	2187	1272	914
Acetona (p/p)	0.58	0.99	0.01
Agua (p/p)	0.42	0.01	0.99
Balance de energía para un lote de cada tarea por día, 360 lotes/año			
<u>Columna de destilación (6 h/lote)</u>			
Vapor a 2 bar (kg/lote)	653		
Agua de enfriamiento (m <sup>3</sup> /lote)	17.2		
<u>Unidad de membrana (6 h/lote)</u>			
Vapor a 4 bar (kg/lote)	57.0		
Agua de enfriamiento (m <sup>3</sup> /lote)	2.6		
Consumo de energía eléctrica del compresor (kWh/lote)	12.5		
Consumo de energía eléctrica de la bomba de vacío (kWh/lote)	2.5		
Consumo de energía eléctrica de la bomba de recirculación (kWh/lote)	0.2		

Tabla 5.12 Datos de entrada para el LCA de la alternativa destilación-pervaporación con el sistema de eyectores. Membrana cerámica.

Balance de masa para un lote de 20 h/día, 360 lotes/año			
	Alimentación	Producto	Residuo
Cantidad total (kg/lote)	2187	1267	920
Acetona (p/p)	0.58	0.99	0.02
Agua (p/p)	0.42	0.01	0.98
Balance de energía para un lote de cada tarea por día, 360 lotes/año			
<u>Columna de destilación (6 h/lote)</u>			
Vapor a 2 bar (kg/lote)	625		
Agua de enfriamiento (m <sup>3</sup> /lote)	16.7		
<u>Unidad de membrana (6 h/lote)</u>			
Vapor a 4/10 bar (kg/lote)	57.0/459		
Agua de enfriamiento (m <sup>3</sup> /lote)	13.1		
Consumo de energía eléctrica de la bomba de recirculación (kWh/lote)	0.2		

A partir de la comparación de las Tablas 5.10, 5.11 y 5.12 se observa que los datos de entrada correspondientes a la tarea de destilación son muy similares para todas las alternativas consideradas de destilación-incineración y de incineración-pervaporación. La principal diferencia entre los datos de entrada correspondientes a la tarea de pervaporación se presenta en el sistema de producción de vacío. Mientras el sistema de eyectores demanda un gran consumo de vapor (ver Tabla 5.12), el sistema vacío-refrigeración consume una elevada cantidad de energía eléctrica (ver Tabla 5.11).

### 5.7.3 Resultados del LCA

En la Figura 5.12a-d se presentan la comparación de los resultados obtenidos del LCA en cuatro categorías de impacto de nivel intermedio ("midpoint") para cada alternativa considerada. Las categorías presentadas en la figura mencionada se eligieron dado que estas generalmente son las más representativas y eficaces en el LCA, a decir: cambio climático, acidificación terrestre, agotamiento de combustibles fósiles y ecotoxicidad del agua dulce.

En los casos de las categorías de cambio climático (Figura 5.12a) y acidificación terrestre (Figura 5.12b) se observa que el impacto ambiental presenta la misma tendencia. En estas categorías la alternativa de incineración en una planta convencional (1-WSI) es la que muestra un impacto muy superior al de las alternativas destilación-pervaporación (2-C-VR y 2-C-SE). Por otro lado, la alternativa

de incineración en el horno de cemento presenta beneficios al ambiente debido a la cantidad de combustible ahorrado en el horno de la planta de cemento.

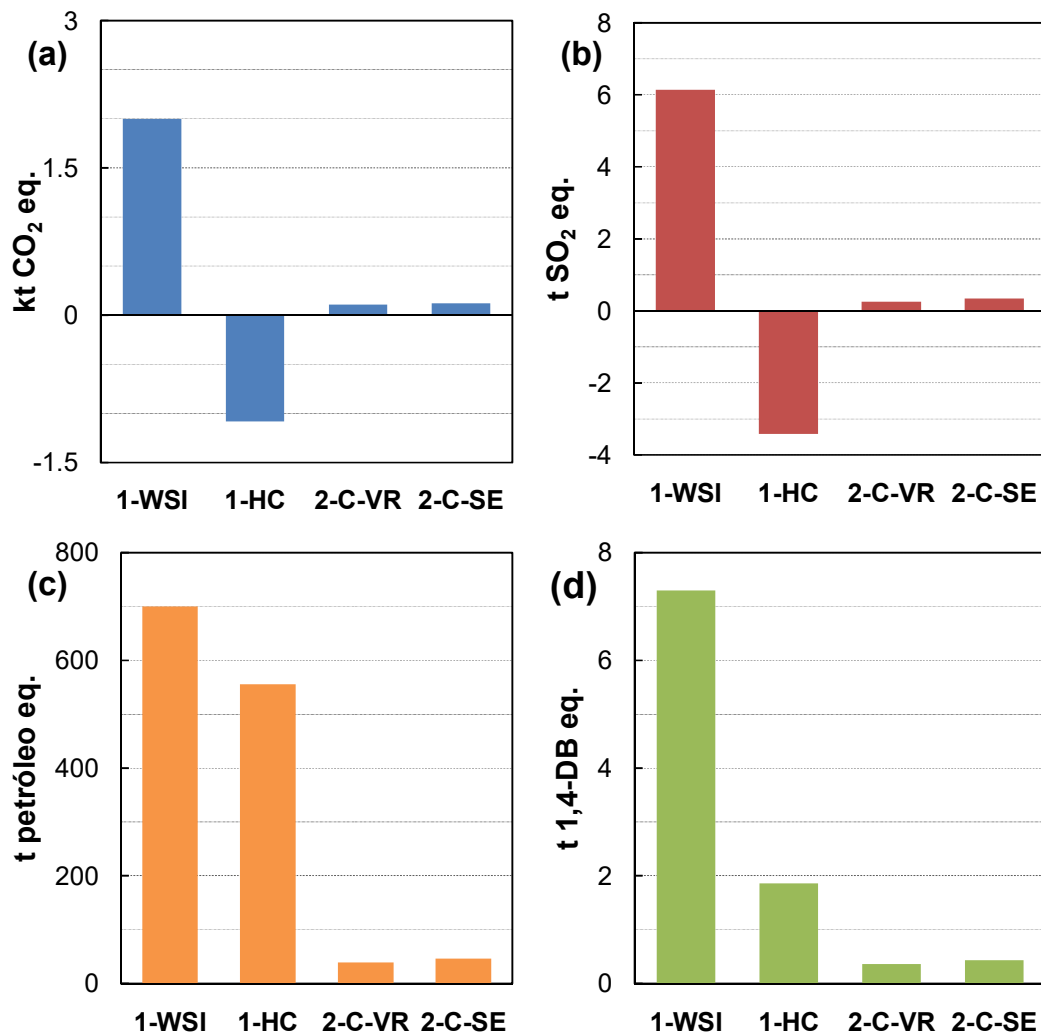


Figura 5.12 Impacto ambiental de las alternativas consideradas representado por el respectivo factor de caracterización de las categorías a nivel intermedio (“midpoint”): **(a)** cambio climático (kt CO<sub>2</sub> eq.), **(b)** acidificación terrestre (t SO<sub>2</sub> eq.), **(c)** agotamiento de combustibles fósiles (t petróleo eq.) y **(d)** ecotoxicidad del agua dulce (t 1,4-DB eq.).

Tomando en consideración las otras dos categorías mencionadas; es decir, agotamiento de recursos fósiles (Figura 5.12c) y ecotoxicidad del agua dulce (Figura 5.12d), las alternativas de recuperación del solvente (2-C-VR y 2-C-SE) presentan un impacto ambiental más bajo que las alternativas de incineración (1-WSI y 1-HC). En particular para las alternativas de incineración, el escenario que considera el horno de una planta de cemento es el que posee el impacto más bajo.

En las figuras 5.13 y 5.14 se presentan los resultados del LCA para cada alternativa estudiada en términos de una única ponderación (kPuntos) considerando las categorías a nivel intermedio (“midpoint”) y final (“endpoint”), respectivamente.

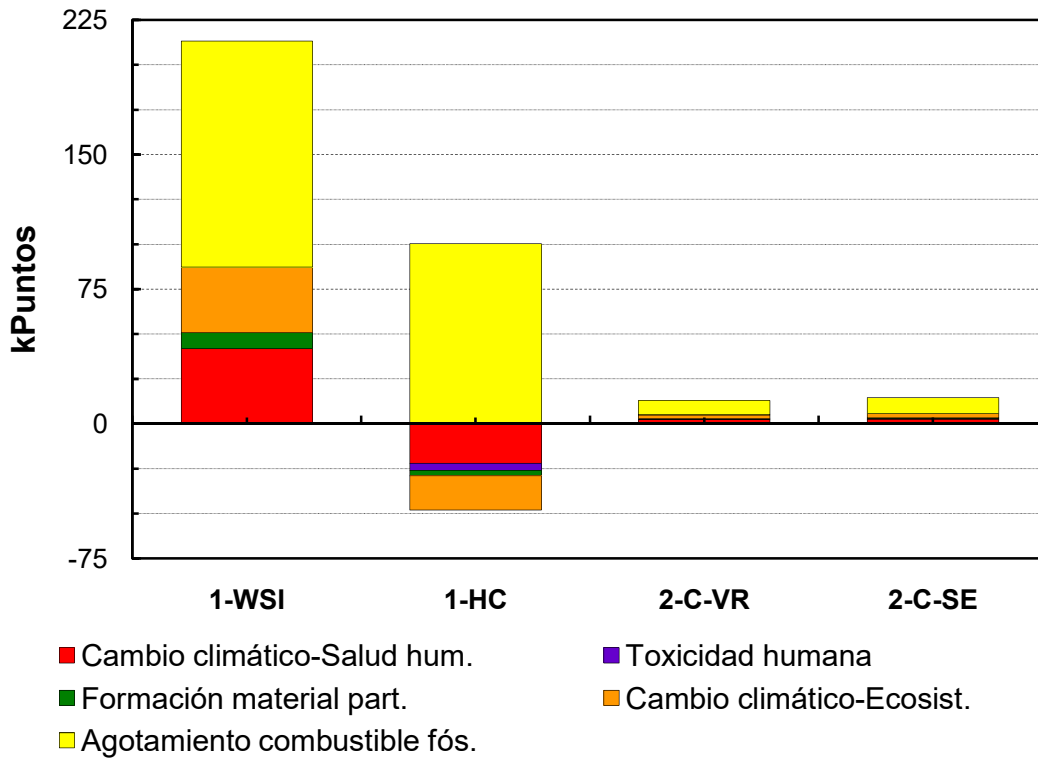


Figura 5.13 Impacto ambiental (ReCiPe 2008) generado en diferentes categorías a nivel intermedio (“midpoint”) para cada una de las alternativas consideradas y sus respectivas variantes. Se muestran solamente las leyendas correspondientes a las categorías de impacto cuyos valores son los más elevados.

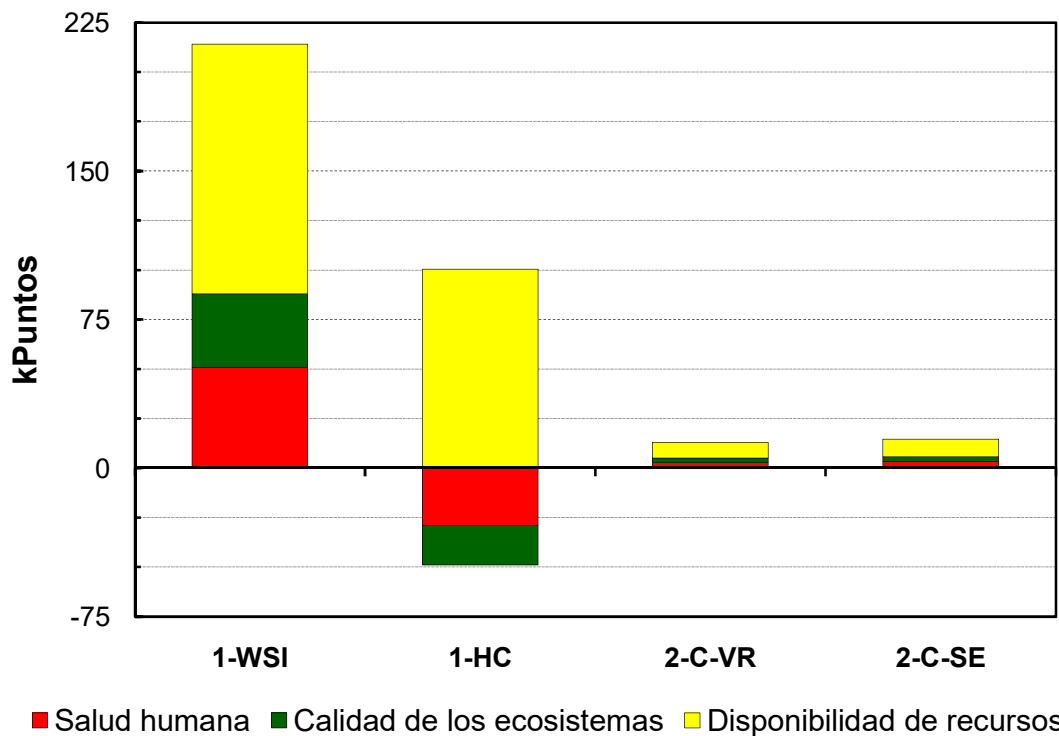


Figura 5.14 Impacto ambiental (ReCiPe 2008) generado en diferentes categorías a nivel final (“endpoint”) para cada una de las alternativas consideradas y sus respectivas variantes.

Como se puede observar en estas figuras, la alternativa de incineración en una planta convencional (1-WSI) conlleva el mayor impacto considerando los dos niveles de impacto. En particular esta alternativa presenta el mayor impacto en las categorías intermedias: el agotamiento de combustibles fósiles, la formación de material particulado y el cambio climático sobre la salud humana y la calidad de los ecosistemas. Al considerar la alternativa de incineración en el horno de una planta de cemento (1-HC) se observa que el impacto en el agotamiento de recursos es considerablemente elevado. Sin embargo, en esta alternativa se observan beneficios al ambiente en términos de la toxicidad humana, formación de material particulado y el cambio climático sobre la salud humana y la calidad de los ecosistemas debidos al ahorro de consumo de combustibles fósiles en la planta de cemento. Estos resultados se pueden explicar por el hecho de que en esta alternativa, las emisiones de componentes contaminantes son reemplazadas por aquellas correspondientes al solvente concentrado.

La diferencia entre los resultados del impacto ambiental total es muy baja para las alternativas destilación-pervaporación con la membrana cerámica HybSi. La variante que usa un sistema de vacío-refrigeración (2-C-VR) muestra un impacto en términos del agotamiento de recursos ligeramente inferior a aquel correspondiente a la alternativa sistema de eyectores (2-C-SE), lo cual puede atribuirse al mayor consumo de servicios generales de este último sistema, en particular de vapor, tal como se muestra en las Tablas 5.11 y 5.12. Asimismo, no se encontraron diferencias significativas entre las tareas de destilación en términos del consumo de vapor y agua de enfriamiento dada la baja cantidad de permeado resultante de la tarea de pervaporación.

Finalmente, a partir de un análisis de la Figura 5.14 se observa que las alternativas de destilación-pervaporación, en especial con el sistema de vacío-refrigeración (2-C-VR), presentan un impacto total mucho más reducido que la alternativa de incineración en una planta de cemento (1-HC) debido a la recuperación del solvente. Aunque el impacto sobre la salud humana y la calidad de los ecosistemas para las alternativas de recuperación es casi nulo, la alternativa de incineración en el horno de cemento muestra por el contrario un beneficio considerable sobre el ambiente dado por el uso del solvente como combustible. Por lo tanto, la elección de la mejor alternativa tecnológica de incineración o recuperación desde el punto de vista ambiental depende de la categoría de impacto sobre la cual se desea hacer énfasis.

---

## 5.8 Conclusiones

En este capítulo, se estudiaron dos tecnologías de solventes residuales como alternativas a la disposición convencional por incineración de mezclas acetona-agua provenientes como corrientes de desecho de la industria farmacéutica.

En la primera alternativa, los solventes residuales se procesan en un rectificador por lotes para obtener un destilado con un alto valor calorífico, el cual se envía posteriormente fuera de las instalaciones para su incineración, ya sea en un horno de cemento (1-HC) o en un incinerador de solventes convencional (1-WSI). Con el objetivo de reusar el solvente deshidratado en la misma planta farmacéutica, se estudió también un proceso híbrido compuesto por un rectificador seguido por una unidad de pervaporación, ambos operados en modo discontinuo. Se consideraron cuatro escenarios; comprendiendo dos tipos de material de membrana y dos sistemas para la generación de vacío.

Para cada alternativa, la tarea de diseño se llevó a cabo con la ayuda de modelos conceptuales de las respectivas operaciones unitarias involucradas. Mientras que la demanda de energía mínima de cada tarea de destilación se calculó recurriendo a la teoría de "Pinch" (Torres y espinosa, 2011), en la Sección 5.3.2 se presentó un nuevo algoritmo para estimar el área de membrana mínima de una tarea de pervaporación. Basado en el método de memoria mejorada (Sachamn, 1989), el método propuesto permite minimizar el número de simulaciones dinámicas del sistema tanque de alimentación - unidad de membrana. Es de hacer notar que el balance global de la unidad de membrana y su correspondiente requerimiento de área pueden ser calculados de antemano incluso cuando el diseño de la tarea de destilación no se haya realizado. Mientras que el área mínima membrana de la membrana HybSi de Pervatech fue de  $7.6 \text{ m}^2$ , se requirieron alrededor de  $200 \text{ m}^2$  para el caso con la membrana polimérica estudiada por Ray y Ray (2005). Esta gran diferencia en el requerimiento de área se debe principalmente a la diferencia en el flujo y la selectividad de las membranas para alcanzar los requerimientos deseados de separación. Por consiguiente, los altos valores para el área de membrana y la cantidad de permeado requerirán de un proceso costoso que desalienta el uso de la membrana polimérica para la recuperación de acetona al menos en las condiciones operativas estudiadas.

A fin de validar los resultados obtenidos a nivel de diseño conceptual e incluir el efecto del "holdup" se realizaron simulaciones rigurosas de las tareas de destilación se realizaron con el software Aspen Batch Distillation (2014). En general para todas las alternativas, los resultados obtenidos mediante simulación rigurosa fueron



similares a aquellos obtenidos a partir del modelo conceptual. Los resultados del modelo conceptual presentaron un error relativo máximo del 15% para el consumo de vapor, mientras que para el consumo de agua de enfriamiento el error relativo fue menor al 8%. Del modelo conceptual se llegó a la conclusión de que el requerimiento energético de la tarea de destilación correspondiente a las alternativas de recuperación con la unidad de membrana cerámica acoplada a un sistema de bomba de vacío-refrigeración fue sólo un 4,5% superior al correspondiente a las alternativas de incineración puesto que la cantidad de permeado recirculado proveniente de la membrana cerámica es muy baja.

Los valores cuasi-óptimos para las variables de diseño y operación se utilizaron como datos de entrada para realizar la evaluación económica de cada alternativa. Del análisis de las cifras económicas se concluyó que la mejor opción es la recuperación de solventes a través del proceso híbrido utilizando un sistema de eyectores para la producción de vacío (597 U\$/t Acetona) principalmente debido al ahorro en el costo del solvente fresco (alrededor de 850 U\$/t Acetona).

La evaluación del impacto ambiental de ambas alternativas se realizó mediante LCA. Para la realización de este análisis se utilizaron como datos de entrada los valores óptimos del consumo de servicios generales requeridos para las tareas destilación y la pervaporación, es decir, agua de enfriamiento, electricidad y vapor. A partir de la evaluación ambiental se arribó a dos conclusiones: (i) el uso del destilado como combustible alternativo en un horno de cemento conduce a una reducción de las emisiones gaseosas, las cuales son relevantes para la salud humana y la calidad del ecosistema y (ii) el proceso híbrido destilación-pervaporación con la membrana cerámica HybSi de Pervatech presenta el menor impacto al ambiente en términos del agotamiento de recursos naturales debido a la recuperación del solvente. Dada la mínima diferencia en los costos totales entre las alternativas de recuperación del solvente, se prefiere la adopción del proceso híbrido destilación-pervaporación acoplado al sistema vacío-refrigeración como la tecnología más adecuada de tratamiento de solventes residuales. Esta alternativa muestra un beneficio económico significativo conjuntamente con un bajo impacto ambiental; por tanto, ambos aspectos fomentan la implementación de esta tecnología en lugar de la incineración en una planta convencional.

---

## 5.9 Nomenclatura

$a_{min}^*$	Requerimiento de mínima área de membrana para el caso base (m <sup>2</sup> )
$A_{min}$	Requerimiento de mínima área de membrana para el diseño cuasi-óptimo (m <sup>2</sup> )
$B1_{\alpha}$	Contenido en el rehervidor al comienzo del primer corte
$B1_{\omega}$	Contenido en el rehervidor al final del primer corte
$B2_{\alpha}$	Contenido en el rehervidor al comienzo del segundo corte
$B2_{\omega}$	Contenido en el rehervidor al final del segundo corte
$B3_{\alpha}$	Contenido en el tanque de producto al comienzo del proceso de pervaporación
$B3_{\omega}$	Contenido en el tanque de producto al final del proceso de pervaporación
$D$	Caudal de destilado (kmol/h)
$F$	Alimentación fresca (kmol)
$f$	Multiplicador de la mínima relación de reflujo
$I$	Impacto ambiental
$M_0$	“hold-up” en el rehervidor (kmol)
$p$	Presión de permeado (kPa)
$R$	Relación de reflujo
$R_{min}$	Mínima relación de reflujo
$t$	Tiempo (h)
$t_D$	Tiempo de procesamiento de la destilación (h)
$t_M$	Tiempo de procesamiento de la pervaporación (h)
$V$	Caudal de vapor (kmol/h)
$x_i^B$	Fracción molar instantánea del componente $i$ en el rehervidor
$x_i^D$	Fracción molar instantánea del componente $i$ en el destilado
$x_{PI}$	Punto de inflexión del diagrama de equilibrio
$z_D^{cit}$	Composición de destilado crítica

### Símbolos griegos

$\eta$	Avance de rectificación
$\sigma_i^D$	Recuperación fraccional del componente $i$ en el destilado
$\Delta$	Cambio en el impacto ambiental

## 5.10 Referencias

- Amelio, A., Genduso, G., Vreysen, S., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2014). Guidelines based on life cycle assessment for solvent selection during the process design and evaluation of treatment alternatives. *Green Chem.*, 16(6), 3045-3063.

- Aspen Plus, Aspen Hysys & Aspen Batch Distillation User Manual Version 8 (2014).
- Capello, C., Hellweg, S., Badertscher, B., Betschart, H., & Hungerbühler, K. (2007). Environmental Assessment of Waste-Solvent Treatment Options: Part I: The Ecosolvent Tool. *Journal of Industrial Ecology*, 11(4), 26-38.
- Capello, C., Hellweg, S., & Hungerbühler, K. (2008). Environmental assessment of waste-solvent treatment options: Part II: General rules of thumb and specific recommendations. *Journal of Industrial Ecology*, 12(1), 111-127.
- Chapman, P. D., Oliveira, T., Livingston, A. G., & Li, K. (2008). Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 318(1-2), 5-37.
- Coker, A. K. (2007). Ejectors and Mechanical Vacuum Systems. En A. K. B. T.-L. A. P. D. for C. and P. P. (Fourth E. Coker (Ed.), *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants* (pp. 525-573). Burlington: Elsevier.
- Distil User Manual. (1999). Hyprotech Ltd., Calgary, Canada.
- Doherty, M. F., & Malone, M. F. (2001). *Conceptual Design of Distillation Systems*. New York: McGraw-Hill Science/Engineering/Math.
- Espinosa, J., Salomone, E., & Torres, K. A. (2012). Conceptual Batch Distillation Toolkit 4.0 User Manual. Santa Fe, Argentina.
- Fidkowski, Z. T., Malone, M. F., & Doherty, M. F. (1991). Nonideal multicomponent distillation: Use of bifurcation theory for design. *AIChE Journal*, 37(12), 1761-1779.
- Fleming, H. L. (1990). Membrane Pervaporation: Separation of Organic/aqueous Mixtures. *Separation Science and Technology*, 25(13-15), 1239-1255.
- Galli, F., Pirola, C., Previtali, D., Manenti, F., & Bianchi, C. L. (2018). Eco design LCA of an innovative lab scale plant for the production of oxygen-enriched air. Comparison between economic and environmental assessment. *Journal of Cleaner Production*, 171, 147-152.
- Genduso, G., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2016). Overcoming any configuration limitation: an alternative operating mode for pervaporation and vapour permeation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(4), 948-957.
- Goedkoop, M., Heijungs, R., De Schryver, A., Struijs, J., & van Zelm, R. (2013). ReCiPe 2008. A LCIA method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Characterisation. *A life cycle impact ...*, 133.
- Gottlieb, R. (1995). *Reducing toxics: A new approach to policy and industrial decisionmaking*. Washington, D.C: Island Press.
- Hetherington, A. C., Borrion, A. L., Griffiths, O. G., & McManus, M. C. (2014). Use of LCA as a development tool within early research: challenges and issues across different sectors. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 19(1), 130-143.
- Hoffmeister, S., Gerdorf, M., Bengelsdorf, F. R., Linder, S., Flüchter, S., Öztürk, H., ... Dürre, P. (2016). Acetone production with metabolically engineered strains of *Acetobacterium woodii*. *Metabolic Engineering*, 36, 37-47.
- Hollein, M. E., Hammond, M., & Slater, C. S. (1993). Concentration of Dilute Acetone-Water Solutions Using Pervaporation. *Separation Science and Technology*, 28(4), 1043-1061.
-

- IHS Markit. (2016). Chemical Economics Handbook. Recuperado 6 de febrero de 2017, a partir de <https://www.ih.com/products/acetone-chemical-economics-handbook.html>.
- Kniel, G. E., Delmarco, K., & Petrie, J. G. (1996). Life cycle assessment applied to process design: Environmental and economic analysis and optimization of a nitric acid plant. *Environmental Progress*, 15(4), 221-228.
- Lankey, R. L., & Anastas, P. T. (2002). Life-Cycle Approaches for Assessing Green Chemistry Technologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(18), 4498-4502.
- Li, J., Zhang, G., Ji, S., Wang, N., & An, W. (2012). Layer-by-layer assembled nanohybrid multilayer membranes for pervaporation dehydration of acetone–water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 415-416, 745-757.
- Li, W., & Xu, X. (1998). Separation of acetone/water mixtures by a modified  $\gamma$ -alumina membrane via a new method. *Journal of Membrane Science*, 149(1), 21-27.
- Lucia, A., Amale, A., & Taylor, R. (2008). Distillation pinch points and more. *Computers and Chemical Engineering*, 32(6), 1350-1372.
- Luis, P., Amelio, A., Vreysen, S., Calabro, V., & Van Der Bruggen, B. (2013). Life cycle assessment of alternatives for waste-solvent valorization: Batch and continuous distillation vs incineration. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 18(5), 1048-1061.
- Luis, P., Amelio, A., Vreysen, S., Calabro, V., & Van der Bruggen, B. (2014). Simulation and environmental evaluation of process design: Distillation vs. hybrid distillation-pervaporation for methanol/tetrahydrofuran separation. *Applied Energy*, 113, 565-575.
- Márki, E., Lenti, B., Vatai, G. Y., & Békássy-Molnár, E. (2001). Clean technology for acetone absorption and recovery. *Separation and Purification Technology*, 22(23), 377-382.
- Melin, T., & Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren: Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag.
- Mujtaba, I. M., & Macchietto, S. (1998). Holdup issues in batch distillation-binary mixtures. *Chemical Engineering Science*, 53(14), 2519-2530.
- Park, C., Heo, K., Oh, S., Kim, S. B., Lee, S. H., Kim, Y. H., ... Kim, S. W. (2016). Eco-design and evaluation for production of 7-aminocephalosporanic acid from carbohydrate wastes discharged after microalgae-based biodiesel production. *Journal of Cleaner Production*, 133, 511-517.
- PréConsultants. (2005). SimaPro. Amersfoort.
- Ray, S., & Ray, S. K. (2005). Dehydration of Acetic Acid, Alcohols, and Acetone by Pervaporation Using Acrylonitrile-Maleic Anhydride Copolymer Membrane. *Separation Science and Technology*, 40(8), 1583-1596.
- Rayleigh, Lord. (1902). LIX. On the distillation of binary mixtures. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4(23), 521-537.
- Samanta, H. S., & Ray, S. K. (2015). Pervaporative recovery of acetone from water using mixed matrix blend membranes. *Separation and Purification Technology*, 143, 52-63.
-

- Savelski, M. J., Slater, C. S., Tozzi, P. V., & Wisniewski, C. M. (2017). On the simulation, economic analysis, and life cycle assessment of batch-mode organic solvent recovery alternatives for the pharmaceutical industry. *Clean Technologies and Environmental Policy*.
- Seyler, C., Capello, C., Hellweg, S., Bruder, C., Bayne, D., Huwiler, A., & Hungerbühler, K. (2006). Waste-solvent management as an element of green chemistry: A comprehensive study on the Swiss chemical industry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(22), 7700-7709.
- Seyler, C., Hellweg, S., Monteil, M., & Hungerbühler, K. (2005). Life Cycle Inventory for Use of Waste Solvent as Fuel Substitute in the Cement Industry - A Multi-Input Allocation Model. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 10(2), 120-130.
- Seyler, C., Hofstetter, T. B., & Hungerbühler, K. (2005b). Life cycle inventory for thermal treatment of waste solvent from chemical industry: A multi-input allocation model. *Journal of Cleaner Production*, 13(13-14), 1211-1224.
- Shacham, M. (1989). An improved memory method for the solution of a nonlinear equation. *Chemical Engineering Science*, 44(7), 1495-1501.
- Skiborowski, M., Harwardt, A., & Marquardt, W. (2013). Conceptual Design of Distillation-Based Hybrid Separation Processes. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 4(1), 45-68.
- Sleeswijk, A. W., van Oers, L. F. C. M., Guinée, J. B., Struijs, J., & Huijbregts, M. A. J. (2008). Normalisation in product life cycle assessment: An LCA of the global and European economic systems in the year 2000. *Science of The Total Environment*, 390(1), 227-240.
- Smallwood, I. M. (2002). *Solvent Recovery Handbook* (Second). Boca Raton FL: CRC Press.
- Solak, E. K., Kahya, S., & Şanlı, O. (2011). Separation characteristics of acetone/water mixtures through sodium alginate/poly(vinyl pyrrolidone) membranes by vapor permeation and vapor permeation with temperature difference methods. *Desalination and Water Treatment*, 31(1-3), 291-295.
- Torres, K. A., & Espinosa, J. (2009). Incorporating Tangent Pinch Points into the Conceptual Modeling of Batch Distillations: Ternary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(2), 857-869.
- Torres, K. A., & Espinosa, J. (2011). Influence of Tangent Pinch Points on the Energy Demand of Batch Distillations: Development of a Conceptual Model for Binary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(10), 6260-6275.
- Towler, G., & Sinnott, R. (2013). *Chemical engineering design: principles, practice, and economics of plant and process design* (Second). Oxford: Elsevier.
- Urtiaga, A., Gorri, E., Casado, C., & Ortiz, I. (2003). Pervaporative dehydration of industrial solvents using a zeolite NaA commercial membrane. *Separation and Purification Technology*, 32(1-3), 207-213.
- Van Oss, H. G., & Padovani, A. C. (2003). Cement Manufacture and the Environment Part II: Environmental Challenges and Opportunities. *Journal of Industrial Ecology*, 7(1), 93-126.
-

Vermeulen, I., Block, C., & Vandecasteele, C. (2012). Estimation of fuel-nitrogen oxide emissions from the element composition of the solid or waste fuel. *Fuel*, 94, 75-80.

Weber, M., Pompetzki, W., Bonmann, R., & Weber, M. (2014). Acetone. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 1-19). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

---

## **Capítulo 6**

# **Conclusiones y recomendaciones sobre trabajos futuros**

El presente capítulo tiene por objetivo no solamente remarcar las conclusiones obtenidas en cada sección sino también presentar las conclusiones generales a las que se ha arribado una vez desarrollados los distintos tópicos y aspectos inherentes a cada uno de los capítulos. De esta manera, en la sección 6.1 se presentan las principales conclusiones y aportes surgidos del trabajo realizado, mientras que en la sección 6.2 se proponen algunas recomendaciones para las líneas de investigación y trabajos futuros que pudieran desarrollarse como extensiones de esta tesis.

### **6.1 Conclusiones**

#### **6.1.1 Selección preliminar de membranas de pervaporación utilizando modelos conceptuales: Una aplicación a la producción de Bioetanol**

Respecto de la evaluación del desempeño de las membranas hidrofóbicas acopladas a una unidad de fermentación, el análisis mediante el índice PSI predijo un desempeño tres veces superior para la membrana Vito PTMSP en comparación con el correspondiente a la otras dos membranas estudiadas (Pervap 4060 y Pervatech PDMS). De manera similar, la aplicación del modelado conceptual a la tarea de selección de las membranas hidrofóbicas presentó un desempeño superior para la membrana Vito PTMSP. Sin embargo, la diferencia en el desempeño respecto de las otras dos membranas fue mucho más reducida, del 44 % y 58% respecto de las membranas PERVAP 4060 y Pervatech PDMS, respectivamente. A partir del análisis del proceso híbrido se concluyó que los beneficios económicos de utilizar la membrana PTMSP surgen principalmente de los bajos costos de inversión y operación de la unidad de pervaporación hidrofóbica en sí misma. Este hecho puede

ser explicado de la siguiente manera: la demanda de energía del tren de purificación aguas abajo está controlada por un “Pinch” tangencial. En consecuencia, el costo del proceso de purificación no varió significativamente entre las diferentes alternativas consideradas.

Resulta interesante, finalmente, destacar que el enfoque propuesto además de permitir la clasificación de las membranas de pervaporación capta adecuadamente los principales “trade-offs” presentes en el proceso híbrido proporcionando información relevante sobre la naturaleza del proceso y las restricciones que el proceso híbrido podría enfrentar. De hecho, un aspecto importante que surgió de la implementación de este enfoque fue la integración energética entre la unidad de membrana hidrofóbica y el sistema de refrigeración. La mencionada integración permitió mejorar la economía del proceso al reducir los costos de operación vinculados con la demanda energética de la unidad de pervaporación hidrofóbica.

### **6.1.2 Selección preliminar de membranas de pervaporación para la separación de mezclas metanol-acetato de metilo: un enfoque basado en el modelado conceptual de procesos híbridos destilación-pervaporación**

Los resultados obtenidos mediante experimentos de pervaporación mostraron que la membrana Pervap 2256 presenta flujos y selectividades comparables al de otras membranas reportadas en la literatura para la separación de la mezcla metanol-acetato de metilo.

La comparación del desempeño de separación de cuatro membranas de pervaporación mediante un análisis con el índice PSI, especialmente para composiciones cercanas al azeótropo, no resultó ser un método apropiado para conseguir una adecuada clasificación de las membranas. En su lugar, el enfoque basado en el diseño conceptual de procesos híbridos permitió clasificar satisfactoriamente a las membranas de acuerdo con su respectivo costo total de separación, incluso para un amplio intervalo de composiciones de alimentación. Las membranas mejor clasificadas, con costos similares, fueron las membranas PolyAl TypM1 y Pervap 2256.

El éxito de la metodología para la valoración del desempeño de separación de cada membrana en términos económicos se debió a que, para cada punto de composición, se estimó el costo total de separación correspondiente al diseño y configuración de proceso más económica. Es así como, en esta tesis, la optimización se plantea como una herramienta fundamental en la captura de los “trade-offs” presentes en el diseño de procesos híbridos de separación.

---



A partir de un análisis de sensibilidad, que evalúa el efecto de la variación del costo de inversión de la unidad de pervaporación sobre el costo total de separación, se concluyó que la contribución del sistema de condensación al vacío conlleva una elevada incertidumbre en la estimación del costo total de separación cuando éste se calcula a partir de un único factor de costo por área de membrana para toda la unidad de pervaporación. Entonces, un modelado más detallado del sistema de condensación al vacío resulta primordial cuando se desean obtener estimaciones más precisas del costo total de separación.

La inclusión de la presión de permeado como variable de optimización en el diseño detallado del sistema de condensación al vacío para la membrana Pervap 2256 permitió finalmente la obtención de un diseño con una mejor viabilidad tanto técnica como económica.

### **6.1.3 Optimización basada en modelos conceptuales y evaluación ambiental de tecnologías de tratamiento de solventes residuales: Destilación-incineración versus destilación-pervaporación**

Aplicado a la mezcla alcohol isopropílico-agua se obtuvieron diseños cuasi-óptimos de tecnologías de tratamiento de solventes residuales a un nivel conceptual considerando dos alternativas de proceso: (i) destilación-incineración y (ii) destilación-pervaporación.

A partir del análisis de las cifras económicas se concluyó que la recuperación del alcohol isopropílico a través del proceso híbrido destilación-pervaporación es la mejor opción entre las tecnologías de tratamiento de solventes residuales analizadas debido principalmente a los ahorros esperados en la compra de solvente fresco.

En referencia al impacto ambiental ponderando el daño a los ecosistemas, la salud humana y el deterioro de la disponibilidad de recursos, la alternativa que involucra la recuperación del solvente fue la que registró el menor impacto total debido a que el impacto al medio ambiente más importante se produce durante la producción del alcohol isopropílico. Finalmente, para la mezcla analizada, se llegó a la conclusión que la recuperación del alcohol es la mejor alternativa para el tratamiento de solventes residuales dados los beneficios esperados tanto del punto de vista económico como ambiental.

---

#### **6.1.4 Diseño basado en modelos conceptuales y evaluación ambiental de tecnologías de tratamiento de solventes residuales: Aplicación a la separación de la mezcla Acetona-Agua**

De manera similar al estudio realizado para la mezcla alcohol isopropílico-agua, se obtuvo el diseño de dos tecnologías de tratamiento de solventes residuales para la mezcla acetona-agua; esto es, se consideraron las alternativas destilación-incineración y destilación-pervaporación.

En particular, para la alternativa destilación-pervaporación se analizaron dos materiales de membrana y dos tecnologías diferentes para la generación de vacío. Respecto del material de la membrana, el requerimiento de área para la membrana polimérica resultó ser diez veces mayor que el correspondiente para la membrana cerámica. Esto dio lugar a un proceso con un elevado costo de inversión de la unidad de membrana polimérica, desalentando su uso en la recuperación de la acetona.

Del análisis de las cifras económicas se concluyó que la mejor opción es la recuperación de solventes a través del proceso híbrido con la membrana cerámica HybSi de Pervatech debido principalmente al ahorro esperado en la compra de solvente fresco. Por otro lado, esta misma alternativa presentó el menor impacto al ambiente esencialmente en términos del agotamiento de recursos naturales. Tanto los aspectos económicos como ambientales indicaron que la implementación de la tecnología de recuperación de solventes vía el proceso híbrido destilación-pervaporación es preferible a la disposición de solventes por incineración.

#### **6.1.5 Aportes metodológicos**

El modelado conceptual de procesos demostró ser una herramienta adecuada para la selección de alternativas de procesos híbridos dado que considera el desempeño de todo el proceso y captura adecuadamente los “trade-offs” del mismo.

Asimismo, la consideración de un modelo detallado del sistema de condensación al vacío resultó ser relevante dado que provee información importante a tener en cuenta en la tarea de diseño de procesos híbridos, principalmente en los siguientes aspectos:

(i) permite la incorporación de restricciones a las variables de operación que son relevantes en el análisis de la factibilidad técnica de la pervaporación a escala industrial, (ii) posibilita una estimación más precisa de los costos de inversión y operación de la unidad de pervaporación, y (iii) facilita la incorporación de la integración energética en el modelado conceptual del proceso global.

---

Adicionalmente, los resultados del modelado conceptual permiten enriquecer la evaluación del impacto ambiental de las tecnologías híbridas en términos del conocimiento del proceso y la confiabilidad de los resultados.

Finalmente, los resultados obtenidos a nivel de diseño conceptual pueden ser utilizados como soluciones iniciales tanto en la simulación rigurosa del proceso como en la optimización de éste a partir de modelos rigurosos de las operaciones unitarias involucradas.

## **6.2 Recomendaciones sobre trabajos futuros**

A lo largo de esta tesis se ha demostrado el gran potencial que presentan los procesos híbridos destilación-pervaporación para diversos casos de aplicación.

Respecto de la producción de bioetanol, según lo sugerido por Baeyens y col. (2015), sería posible obtener una mejora de la factibilidad económica del proceso si la membrana hidrofóbica procesara solamente una parte del caldo de fermentación con el objetivo de disminuir los requerimientos de área de la unidad de pervaporación.

En este contexto, resulta de interés la incorporación de la configuración de proceso sugerida Baeyens y col. (2015) en el método de selección preliminar de membranas hidrofóbicas propuesto en esta tesis.

Otro aspecto a considerar, según la opinión del autor de esta tesis, sería la evaluación del desempeño de las membranas hidrofóbicas por medio de experimentos a largo plazo del sistema unidad de membrana-fermentador operando en circuito cerrado. Los mencionados experimentos no sólo brindarían información relevante sobre la estabilidad a largo plazo de las membranas sino también harían posible la obtención de modelos conceptuales mejorados del proceso híbrido fermentador-membrana hidrofóbica.

Finalmente, respecto de la recuperación de solventes en industrias farmacéuticas, sería de interés aplicar el enfoque desarrollado en esta tesis a los múltiples solventes utilizados en los distintos procesos farmacéuticos asociados a una compañía en particular (Savelski y col., 2017).

---

### 6.3 Referencias

Baeyens, J., Kang, Q., Appels, L., Dewil, R., Lv, Y., & Tan, T. (2015). Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Progress in Energy and Combustion Science*, 47, 60-88.

Savelski, M. J., Slater, C. S., Tozzi, P. V., & Wisniewski, C. M. (2017). On the simulation, economic analysis, and life cycle assessment of batch-mode organic solvent recovery alternatives for the pharmaceutical industry. *Clean Technologies and Environmental Policy*.

---

## Anexo A Estimación de costos

Estimaciones de costos precisas se pueden realizar recurriendo al uso de software especializado o a partir de la consulta a especialistas. Sin embargo, la adopción de una metodología de estimación de costos basada en un enfoque factorial resulta adecuada a nivel de diseño conceptual. Por lo tanto, en esta tesis se adoptó un modelo de costos simple teniendo como base las consideraciones presentadas tanto por Douglas (1998) como por Ereev y Patel (2012). La exactitud de las estimaciones preliminares se encuentra alrededor del  $\pm 30\%$ .

### *Costo de compra de equipos*

El costo de compra  $C_p$  (U\$, free on board) de la mayoría de los equipos de procesamiento fueron tomados del compendio realizado por Seider y col. (2004) a partir de distintas fuentes. Solamente el costo de compra de la bomba de vacío fue correlacionado a partir de la información de suministrada por proveedores.

### *Bombas Centrifugas*

Para las bombas centrifugas se pueden encontrar numerosas combinaciones entre las especificaciones de caudal  $Q$  (gpm) y cabeza de bombeo  $H$  (ft). Estas dos variables se tienen en cuenta a partir de un único factor de dimensionamiento  $S$ , el cual se estima a partir de siguiente ecuación:

$$S = QH^{0.5} \quad (\text{A.1})$$

El costo de compra correspondiente a una bomba centrifuga de una sola etapa  $C_{PP}$  (U\$) se calcula a partir de la ecuación (A.2) en función del máximo valor de  $S$  que la misma puede alcanzar. La expresión de costo mencionada corresponde al caso de una bomba vertical de carcasa dividida en hierro de fundición operando a 3600 rpm.

$$C_{PP} = \exp[9.2951 - 0.6019 \ln S + 0.0519 \ln^2 S] \quad (\text{A.2})$$

En el costo de compra estimado con la anterior expresión se encuentran incluidos además los costos correspondientes a la placa soporte y los acoplamientos; sin embargo, el costo correspondiente al motor no se encuentra incorporado. El costo de compra de un motor eléctrico  $C_{PM}$  (U\$S) se estima mediante la ecuación (A.3), la cual esta expresada en función de la demanda de potencia del motor  $P_C$  (hp). Por tanto, el costo de compra la unidad de bombeo se obtiene a partir de la suma de los costos de la bomba y del motor eléctrico.

$$C_{PM} = \exp(5.4866 + 0.13141 \ln P_C + 0.053255 \ln^2 P_C + 0.028628 \ln^3 P_C + 0.0035549 \ln^4 P_C) \quad (A.3)$$

### *Bombas de Vacío*

El costo de compra de una bomba de vacío (rotativa de paletas) de una sola etapa (U\$S) se calcula a partir de la ecuación (A.4). Esta correlación de costo expresada en función del caudal volumétrico  $Q$  (ft<sup>3</sup>/h) se ajustó utilizando la información suministrada en el catálogo del proveedor Vacuum Research (2013).

$$C_P = 295.07Q^{0.6291} \quad (A.4)$$

### *Columnas de destilación de platos*

El costo de compra de la columna de destilación de platos (U\$S) tiene en cuenta los costos correspondientes al tanque vacío  $C_V$ , las plataformas y escaleras  $C_{PL}$  y los platos  $C_T$  mediante la siguiente ecuación:

$$C_P = f_M C_V + C_{PL} + C_T \quad (A.5)$$

El factor del material de construcción de la columna  $f_M$  es de 1 para el caso de utilizar acero al carbono. El costo de compra del tanque vacío (U\$S) se estima en función de su peso a partir de la siguiente ecuación:

$$C_V = \exp(7.0374 + 0.18255 \ln W + 0.02297 \ln^2 W) \quad (A.6)$$

El peso del tanque vacío  $W$  (lb) se estima a partir de la ecuación (A.7), expresión que estima al peso de una coraza cilíndrica con diámetro interno  $D_i$  (ft) y longitud  $L$  (ft) y de dos cabezas elípticas (de relación 2:1) con un espesor determinado en función del diámetro. Para valores del diámetro  $D_i$  en los intervalos [1 4], (4 6], (6 8], (8 10] y (10 14] (ft) el espesor  $t_s$  (in) elegido es de 5/16, 3/8, 7/16, 1/2 y 5/8, respectivamente. La densidad  $\rho$  correspondiente al acero al carbono es de 490 lb/ft<sup>3</sup>.

$$W = \pi(D_i + t_s)(L + 0.8D_i)t_s\rho \quad (A.7)$$

Los costos relacionados con las plataformas y escaleras se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{PL} = 237.1D_i^{0.63316}L^{0.80161} \quad (A.8)$$

Además, el costo correspondiente a platos de la columna (U\$S) se estima en función del número de platos  $N_T$  con la ayuda de la ecuación (A.9).

$$C_T = N_T F_{NT} F_{TT} F_{TM} C_{BT} \quad (A.9)$$

donde  $F_{TT}$  y  $F_{TM}$  son factores correspondientes al tipo y el material del plato, respectivamente. Para un plato de tipo válvula en acero al carbono el valor de  $F_{TT}$  y  $F_{TM}$  es de 1.18 y 1, respectivamente. El costo de compra base de un plato  $C_{BT}$  (U\$S) se calcula a partir de la ecuación (A.10) en función del diámetro de la columna.

$$C_{BT} = 369 \exp(0.1739D_i) \quad (A.10)$$

donde el factor de diseño  $F_{NT}$  se estima mediante la siguiente expresión:

$$F_{NT} = \frac{2.25}{1.0414^{NT}} \quad (A.11)$$

#### *Columnas de destilación de relleno*

De manera similar a la columna de destilación de platos, el costo de compra de la columna de relleno (U\$S) tiene en cuenta los costos correspondientes al tanque vacío  $C_V$  y las plataformas y escaleras  $C_{PL}$ . Adicionalmente, en el costo de compra respectivo (ecuación (A.12)) se deben incluir los costos correspondientes al relleno y los distribuidores y redistribuidores del líquido  $C_{DR}$ . El costo del relleno de la columna se estima a partir del volumen del mismo  $V_P$  (ft<sup>3</sup>) por el factor de costo de relleno por  $C_{PK}$  por unidad de volumen (39 U\$S/ft<sup>3</sup> para anillos "Pall" de una pulgada de diámetro en acero al carbono).

$$C_P = f_M C_V + C_{PL} + V_P * C_{PK} + C_{DR} \quad (A.12)$$

Los costos de compra del tanque al vacío y las plataformas y escaleras se calculan a partir de las ecuaciones (A.6) y (A.8), respectivamente. El peso de la columna en acero al carbono se estima con la ayuda de la ecuación (A.7) considerando un espesor de 5/16 in. El costo de los distribuidores y redistribuidores del líquido se estima considerando un valor de 100 U\$S por unidad de área transversal (ft<sup>2</sup>). En el caso de columnas de un diámetro inferior a 2.5 ft, los redistribuidores se deben ubicar a lo largo de la columna cada 8 veces el diámetro de la misma.

### Compresores

Los compresores de desplazamiento positivo son utilizados generalmente cuando se requieren alcanzar relaciones de compresión mayores a 2. El costo de compra de un compresor de este tipo (U\$S), el cual incluye el costo del motor eléctrico, se calcula a partir de la ecuación (A.13) en función de la demanda de potencia  $P_C$ (hp) válida para materiales de construcción en acero al carbono o hierro de fundición.

$$C_p = \exp(7.6084 + 0.8 \ln P_C) \quad (\text{A.13})$$

### Intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor de tubos y coraza se adoptan preferencialmente en los casos en cuales los requerimientos de área de intercambio de calor son elevados. El costo de compra de un intercambiador de calor del tipo tubo en U (U\$S) fabricado en acero al carbono se estima a partir de la ecuación (A.14) en función del área de intercambio de calor  $A$  (ft<sup>2</sup>).

$$C_p = \exp(11.147 - 0.9186 \ln A + 0.0979 \ln^2 A) \quad (\text{A.14})$$

Por otro lado, los intercambiadores de calor de tubos concéntricos son elegidos para los casos con bajos requerimientos de área. El costo de compra (U\$S) en función del área de intercambio  $A$  (ft<sup>2</sup>) para este tipo de intercambiador de calor construido en acero al carbono se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{pL} = \exp(7.1248 + 0.16 \ln A) \quad (\text{A.15})$$

### Módulos de membrana

Los módulos de plato y marco son generalmente los más adoptados para los casos de membranas de pervaporación poliméricas de geometría plana. El costo de compra de un módulo de plato y marco por área de membrana unitaria es alrededor de 350 U\$S/m<sup>2</sup>. Siguiendo la misma tendencia presentada por Fahmy (2002) entre el costo del módulo y el de la membrana, el costo estimado de una membrana polimérica por área unitaria es de 115 U\$S/m<sup>2</sup>. Según lo reportado por Bausa y Marquardt (2000), el costo de compra de toda la unidad de pervaporación por área de membrana asciende a los 5000 U\$S/m<sup>2</sup>. En este factor de costo se tiene en cuenta el costo de compra tanto del módulo de membrana como el de los equipos periféricos al mismo (intercambiadores de calor, condensador, etc.).

En el caso de la membrana cerámica de geometría cilíndrica se utiliza un módulo de tubos y coraza. El costo aproximado de compra del módulo de este tipo por área unitaria de membrana es de 4430 U\$S/m<sup>2</sup>, valor que se consultó a los fabricantes de



la membrana cerámica HybSi (Pervatech). Una estimación más precisa del costo debería consultarse directamente a la compañía dado que en este tipo de modulo el costo depende de la escala del proceso.

#### *Sistemas de eyectores*

El costo de compra de compra de un sistema de eyectores de una única etapa (U\$\$) se estima a partir de la ecuación (A.16) en función del factor de dimensionamiento  $S$ , el cual se caculo dividiendo a el caudal volumétrico (lb/h) por la presión de vacío (torr).

$$C_p = 1330 S^{0.41} \quad (\text{A.16})$$

El costo de un sistema conformado por tres eyectores y dos intercondensadores se estima multiplicando al costo correspondiente al sistema de una única etapa por un factor de 4.0.

#### *Tanques al vacío*

Para los módulos de placa y marco se supuso una relación volumen del módulo por área de membrana de  $0.3\text{m}^3/\text{m}^2$ . La longitud  $L$  (ft) y diámetro  $D$  (ft) del tanque al vacío se estiman considerando un tanque cilíndrico horizontal (con una relación  $L/D$  de 3) cuyo volumen es un 25% superior al volumen de los módulos. El costo de compra del tanque al vacío (U\$\$) se estima considerando el costo de compra un tanque horizontal  $C_V$  y el costo de plataformas y escaleras  $C_{PL}$ . De manera similar al caso de la columna de destilación, el costo del tanque (ecuación (A.17)) se calcula en función del peso estimado con ayuda de la ecuación (A.7) para un material de hierro de fundición.

$$C_V = \exp(8.717 + 0.2330 \ln W + 0.04333 \ln^2 W) \quad (\text{A.17})$$

El costo de compra correspondiente a las plataformas y escaleras para tanques horizontales se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$C_{PL} = 1580 D_i^{0.20294} \quad (\text{A.18})$$

#### *Actualización de costos*

Todas las expresiones y factores de costo de compra de equipos anteriormente presentadas, incluso la correspondiente a la bomba de vacío, se reportaron teniendo en cuenta un índice de precios de referencia del año 2000. El método utilizado para actualizar los datos históricos de costo se basa en los índices de costo publicados para plantas químicas CEPCI (Towler y Sinnott, 2013). Los costos de compra de los

distintos equipos se actualizaron al año 2014  $C_{P,2014}$  a partir de la ecuación (A.19) teniendo en cuenta que el valor del índice CEPCI del año 2000  $CEPCI_{2000}$  es de 394.1.

$$C_{P,2014} = C_P \frac{CEPCI_{2014}}{CEPCI_{2000}} \quad (A.19)$$

### *Costos de instalación*

Siguiendo los lineamientos propuestos por Guthrie (1969), en el costo del módulo básico  $C_{BM}$  de un determinado equipo se incluyen, además de los costos de compra del equipo, los costos asociados con la mano de obra y los materiales de instalación y los gastos indirectos tales como el transporte, seguros e impuestos conjuntamente con los sobrecostos de construcción e ingeniería.

El costo de un módulo básico  $C_{BM}$  (U\$S) se estima a partir de factores sobre el costo de compra del equipo respectivo. Los factores de costo del módulo básico  $F_{BM}$  para diferentes equipos se tomaron del trabajo presentado por Guthrie (1969). Basándose en materiales ordinarios de construcción y diseños a presiones moderadas de los equipos, los valores del  $F_{BM}$  para compresores, intercambiadores de calor de tubos concéntricos y de tubos y coraza, bombas, columnas de destilación y tanques son 2.15, 1.8, 3.17, 3.3, 4.16 y 3.05, respectivamente. Para el módulo de pervaporación se considera un factor  $F_{BM}$  de 2.

El costo total de los módulos básicos  $C_{TBM}$  (U\$S) se obtiene de la suma de los costos del módulo básico de todos los equipos involucrados.

$$C_{TBM} = \sum_i C_{P,i} F_{BM,i} \quad (A.20)$$

### *Capital total de inversión*

El costo fijo de inversión  $C_{TDC}$  (U\$S) se compone de los costos atribuidos a: (i) la instalación de los módulos básicos, (ii) la preparación del terreno, (iii) la construcción, (iv) las instalaciones de servicios generales, (v) las contingencias y (vi) los honorarios del contratista. Todos los costos mencionados se estiman por medio de factores sobre el costo total de los módulos básicos a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{TDC} = (1 + f_{Cont} + f_{Fee})(1 + f_{Site} + f_{Build} + f_{Off})C_{TBM} \quad (A.21)$$

Para la construcción de una nueva planta con sus respectivas instalaciones de servicios generales (casos de aplicación de los Capítulos 2 y 3) los valores recomendados para los factores  $f_{Site}$ ,  $f_{Build}$  y  $f_{Off}$  son 0.15, 0.2 y 0.55, respectivamente. Por otro lado, para la ampliación en complejo existente (casos de

aplicación de los Capítulos 4 y 5) los valores recomendados para los factores  $f_{Site}$ ,  $f_{Build}$  y  $f_{Off}$  son 0.05, 0.05 y 0.45, respectivamente. Los costos indirectos de contingencia y honorarios del contratista se estimaron considerando valores de 0.15 y 0.03 para los factores  $f_{Cont}$  y  $f_{Fee}$ , respectivamente.

El capital total de inversión  $C_{TCI}$  (U\$S) resulta de la suma del capital de trabajo, los costos para la puesta en marcha y el costo fijo de inversión. Asumiendo que el costo del capital del trabajo representa un 15% del capital total de trabajo, el valor del factor  $f_{WC}$  en la ecuación (A.22) es de 0.1765. El costo para la puesta en marcha se supone en un 10% del costo fijo de inversión, por tanto el factor  $f_{SU}$  es de 0.1.

$$C_{TCI} = (1 + f_{WC})(1 + f_{SU})C_{TDC} \quad (A.22)$$

El capital total de inversión se anualiza con el propósito de contabilizar el pago de intereses anuales por el crédito requerido para cubrir la inversión inicial. El capital total de inversión anualizado  $C_{TCIa}$  (U\$S/año) se calcula a partir del producto entre capital total de inversión y el factor de anualidad  $a$ , factor que se calcula mediante la ecuación (A.23) considerando una tasa de interés anual  $i$  del 10% y una vida útil  $y$  de 10 años.

$$a = \frac{i(i + 1)^y}{(i + 1)^y - 1} \quad (A.23)$$

El capital de inversión anualizado  $C_{CIIa}$  (U\$S/año) puede ser calculado para cada uno de los equipos considerando el valor individual de los mismos en lugar del costo total de los módulos básicos.

#### *Costo de servicios generales*

En los casos de aplicación de una mediana a gran escala (Capítulos 2 y 3), el costo de los servicios generales  $C_{UTIL}$  (U\$S/año) se calculó multiplicando los costos unitarios de 0.056 U\$S/m<sup>3</sup>, 0.017 U\$S/kg, 122.6 U\$S/MWh y 0.0102 U\$S/MJ por la demanda anual de los servicios generales de agua de enfriamiento (303.15 K), vapor (1barg), energía eléctrica y refrigeración (220 K), respectivamente. Por otro lado para una pequeña escala (casos de aplicación de los Capítulos 4 y 5) se adoptaron los costos unitarios de 0.091 U\$S/m<sup>3</sup>, 0.025 U\$S/kg, 122.6 U\$S/MWh y 650 U\$S/(kg O<sub>2</sub>) correspondientes a los servicios generales de agua de enfriamiento (303.15 K), vapor (1barg), energía eléctrica y tratamiento biológico, respectivamente. Los valores presentados de los costos unitarios de servicios generales se estimaron a partir de las correlaciones reportadas por Ulrich y Vasudevan (2006) con un precio de 4.74 U\$S/GJ para el gas natural (2014).

### *Gastos Generales*

Algunos costos de producción fijos, variables y semi-variables se consideran en el cálculo del gasto general siguiendo las recomendaciones sugeridas por Ereev y Patel (2012). El costo laboral operativo  $C_{OL}$  (U\$/año) se calcula como el producto entre el número de operadores y su salario (30000 U\$/año). El costo directo de supervisión, el costo administrativo y los gastos de laboratorio se estiman como el 15%, 20% y 15%, respectivamente costo laboral operativo. Además, los costos de mantenimiento y reparaciones, los suministros operativos, impuestos y seguros se estiman como el 5%, 15% y 3% del costo fijo de inversión, respectivamente. Finalmente, en el cálculo del gasto general  $C_{GEN}$  (U\$/año) se considera un 60% de sobrecostos generales de la planta resultando en la siguiente ecuación:

$$C_{GEN} = 2.2125C_{OL} + 0.1175C_{TDC} \quad (A.24)$$

### *Costo total operativo*

El costo total operativo  $C_{OPE}$  (U\$/año) se calcula a partir de la ecuación (A.25). En los casos de aplicación del solvente (casos de aplicación de los Capítulos 4 y 5) el costo de compra del solvente fresco puede considerarse como un valor de crédito para el cálculo del costo total operativo.

$$C_{OPE} = C_{UTIL} + C_{GEN} \quad (A.25)$$

### *Costo total de procesamiento*

El costo total de procesamiento  $C_T$  (U\$/año) se obtiene de la ponderación del capital total de inversión anualizado y el costo total operativo.

### *Periodo de retorno de la inversión y tasa interna de retorno*

El periodo de retorno de la inversión  $PBP$  (años) y la tasa interna de retorno  $TIR$  se calcularon a partir de las ecuaciones (A.26) y (A.27), respectivamente. En el cálculo final de las utilidades se considero el pago de impuestos del 35% de las ganancias deduciendo a la depreciación  $D$  (U\$/año), la cual se descuenta de manera lineal hasta alcanzar la vida útil considerada. En el caso de recuperación de solventes los ingresos  $S$  (U\$/año) se estiman considerando los ahorros debidos a la no compra de solvente fresco y el no pago del costo de disposición del solvente usado.

$$PBP = \frac{C_{TDC}}{0.65(S - C_{OPE} - D) + D} \quad (A.26)$$

$$\sum_{t=1}^{10} \left( (0.65(S - C_{OPE} - D) + D) * \frac{1}{(1 + TIR)^t} \right) - C_{TCI} = 0 \quad (A.27)$$

## Referencias

- Bausa, J., & Marquardt, W. (2000). Shortcut Design Methods for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(6), 1658–1672.
- Douglas, J. M. (1988). *Conceptual design of chemical processes*. New York: McGraw-Hill.
- Ereev, S. Y., & Patel, M. K. (2012). Standardized cost estimation for new technologies (SCENT) - methodology and tool. *Journal of Business Chemistry*, 9(1), 31-48.
- Fahmy, A. (2002). *Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds*. Universität Hannover, Germany.
- Guthrie, K. M. (1964). Data and techniques for preliminary capital cost estimating. *Chemical Engineering*, 76(6), 114.
- Seider, W. D., Seader, J. D., & Lewin, D. R. (2004). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (2nd intern). New York: John Wiley & Sons.
- Towler, G., & Sinnott, R. (2013). *Chemical engineering design: principles, practice, and economics of plant and process design* (Second). Oxford: Elsevier.
- Ulrich, G. D., & Vasudevan, P. T. (2006). How to estimate utility costs. *Chemical Engineering*, 113(4), 66-69.
- Vacuum Research. (2014). Vane pump catalogue. Recuperado a partir de <http://www.vacuumresearchcorp.com/catalogs.php>
-



## Anexo B Cálculo rápido de propiedades termodinámicas del refrigerante

En esta tesis, el modelo conceptual del ciclo de refrigeración por compresión de vapor se formuló teniendo en cuenta el sub-enfriamiento y el sobrecalentamiento del refrigerante (5 K) para asegurar la entrada en fase vapor al compresor y la salida líquida del propano del condensador, respectivamente.

En el modelo del compresor se utiliza un parámetro semi-empírico del exponente politrópico (Lenz, 2002) para estimar la temperatura de salida del refrigerante. Más aún, los balances de masa y energía en el compresor se realizan utilizando las propiedades termodinámicas del refrigerante.

De acuerdo con Ding (2007), en la simulación de un ciclo de refrigeración por compresión de vapor se deben tener en cuenta tres requerimientos principales para el cálculo de las propiedades termodinámicas: (i) la estabilidad, (ii) la rapidez y (iii) la exactitud de las estimaciones. Sin embargo, el exigir un mayor grado de alguno de estos requerimientos puede generar conflicto con los restantes; por tanto existe así un compromiso entre estos requerimientos que depende del método utilizado en la estimación de las propiedades termodinámicas.

En esta tesis se adoptó un método de cálculo rápido de las propiedades del refrigerante a fin de mejorar tanto la estabilidad como la rapidez de las simulaciones y optimización del ciclo de refrigeración por compresión de vapor. Entre los diversos métodos de cálculo de propiedades termodinámicas se eligió el método de regresión implícita y cálculo explícito propuesto por Ding y col. (2005) dado que este garantiza velocidad y estabilidad de las estimaciones conjuntamente con la reversibilidad de las mismas (Ding y col., 2005; Ding y col 2007).

De acuerdo con Ding y col. (2005), las ecuaciones utilizadas en el ajuste de curvas para la presión y temperatura de saturación del refrigerante toman la forma de una ecuación cúbica implícita (B.1) en función de las variables auxiliares  $u$  y  $v$ .

$$f(u, v) = u^3 + a_1 u^2 v + a_2 u v^2 + a_3 v^3 + a_4 u^2 + a_5 u v + a_6 v^2 + a_7 u + a_8 v = 0 \quad (\text{B.1})$$

En el caso del propano las variables auxiliares  $v = f(T)$  y  $u = f(P)$  se calcularon como  $v = T - 223.15$  (K) y  $u = (P - 70.5685)/300$  (kPa).

Los parámetros  $a_1 - a_8$  se calcularon a partir la regresión entre los datos de la presión  $P_S$  y temperatura  $T_S$  de saturación correspondientes al propano en los intervalos [70.5685, 2690 kPa] y [223.15, 345.15 K], respectivamente. Los datos respectivos se tomaron del software basado en ecuaciones de estado MINIREFPROP (NIST REFPROP 9.0, 2012). En la Tabla B.1 se presentan los parámetros obtenidos mediante un método de mínimos cuadrados implementado en el ambiente de programación del software MATLAB (MathWorks, 1993).

Tabla B.1 Coeficientes de la ecuación implícita para la presión y temperatura de saturación del propano.

$a_1$	0.222917589304956	$a_4$	-1.375565945893193 $10^2$	$a_7$	-3.366785731638515 $10^3$
$a_2$	0.058595327896563	$a_5$	4.717708539558043	$a_8$	37.823113462413644
$a_3$	0.005479384424053	$a_6$	0.667416512093513		

La ecuación cubica implícita mencionada se puede transformar en una ecuación cubica estándar para cada propiedad termodinámica. Las soluciones analíticas explícitas correspondiente a las propiedades termodinámicas  $P_S$  y  $T_S$  se presentan en las ecuaciones (B.2) y (B.3), respectivamente.

$$P_S = 70.5685 + 300 \left( -2\sqrt{Q_1} \cos\left(\frac{\theta_1 - 2\pi}{3}\right) - \left(\frac{B_1}{3A_1}\right) \right) \quad (\text{B.2})$$

$$T_S = 223.15 + \left( \sqrt[3]{-R_2 + \sqrt{\Delta_2}} + \sqrt[3]{-R_2 - \sqrt{\Delta_2}} - \left(\frac{B_2}{3A_2}\right) \right) \quad (\text{B.3})$$

donde

$$Q = \frac{(B/A)^2 - 3(C/A)}{9} \quad (\text{B.4})$$

$$R = \frac{2(B/A)^3 - 9(C/A)(B/A) + 27(D/A)}{54} \quad (\text{B.5})$$

$$\Delta = R^2 - Q^3 \quad (\text{B.6})$$

$$\theta = \sin^{-1} \left( \frac{R}{\sqrt{Q^3}} \right) \quad (\text{B.7})$$

Los coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  se calculan para la presión de saturación a partir de las siguientes ecuaciones:

$$A_1 = 1 \quad (\text{B.8})$$

$$B_1 = a_1 v + a_4 \quad (\text{B.9})$$



$$C_1 = a_2 v^2 + a_5 v + a_7 \quad (\text{B.10})$$

$$D_1 = a_3 v^3 + a_6 v^2 + a_8 v \quad (\text{B.11})$$

En tanto que para la temperatura de saturación los coeficientes se estiman mediante las siguientes ecuaciones:

$$A_2 = a_3 \quad (\text{B.12})$$

$$B_2 = a_2 u + a_6 \quad (\text{B.13})$$

$$C_2 = a_1 u^2 + a_5 u + a_8 \quad (\text{B.14})$$

$$D_2 = u^3 + a_4 u^2 + a_7 u \quad (\text{B.15})$$

En las Figuras B.1 y B.2 se muestran los datos consultados en el software MINIREFPROP (NIST REFPROP 9.0, 2012) y los resultados calculados a partir del método de cálculo rápido para la presión y temperatura de saturación. En estas figuras se observa un excelente ajuste entre los datos y los valores calculados. Los promedios de las desviaciones relativas porcentuales entre los datos y los resultados calculados de la presión de saturación en función de la temperatura de saturación y viceversa son de 0.0001 y 0.0011, respectivamente.

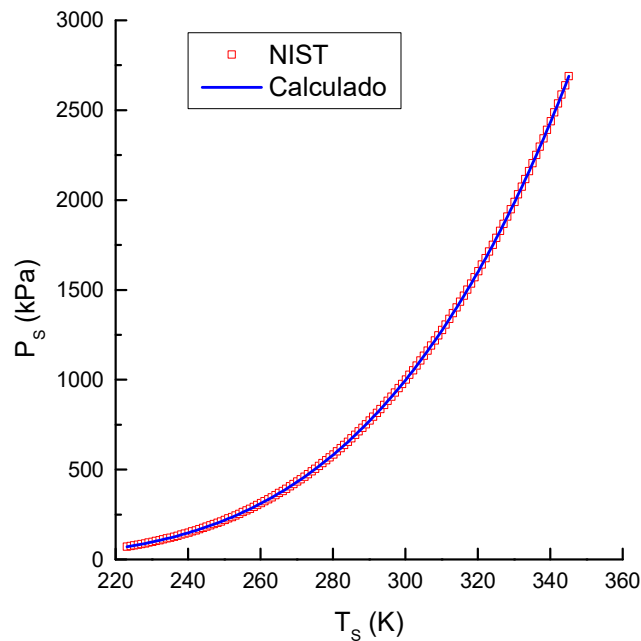


Figura B.1 Presión de saturación del propano versus la temperatura.

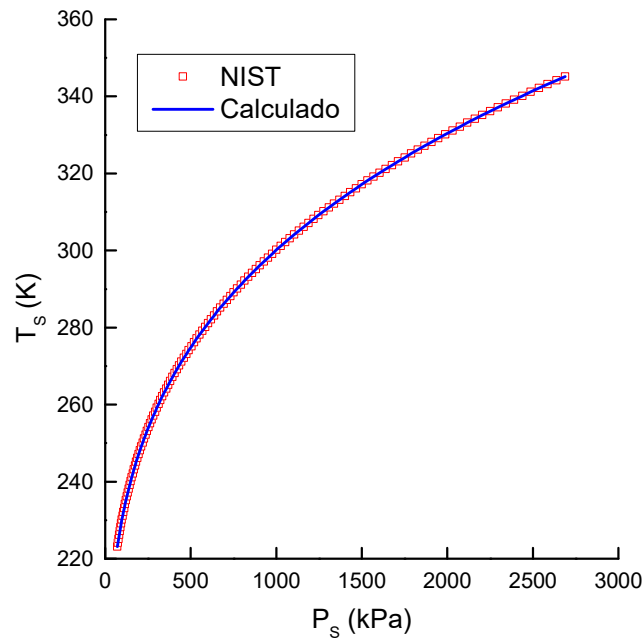


Figura B.2 Temperatura de saturación del propano versus la presión.

## Referencias

- Ding, G. (2007). Recent developments in simulation techniques for vapour-compression refrigeration systems. *International Journal of Refrigeration*, 30(7), 1119-1133.
- Ding, G., Wu, Z., Liu, J., Inagaki, T., Wang, K., & Fukaya, M. (2005). An implicit curve-fitting method for fast calculation of thermal properties of pure and mixed refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, 28(6), 921-932.
- Ding, G. L., Wu, Z., Wang, K., & Fukaya, M. (2007). Extension of the applicable range of the implicit curve-fitting method for refrigerant thermodynamic properties to critical pressure. *International Journal of Refrigeration*, 30(3), 418-432.
- Lenz, J. R. (2002). Polytropic exponents for common refrigerants. *International Compressor Engineering Conference*.
- MathWorks. (1993). MATLAB User's Guide. Natick, MA: The MathWorks Inc.
- NIST REFPROP 9.1. (2012). National Institute of Standard and Technology, USA.

## Anexo C Validación de resultados

En el caso de separación por pervaporación de la mezcla metanol-metil acetato con la membrana Pervap 2256 (Capítulo 3) se compararon los datos de flujo y selectividad obtenidos en nuestro laboratorio con los resultados obtenidos por Brinkmann y col. (2008) en condiciones de operación ligeramente distintas. Para realizar una adecuada comparación entre estos resultados se simularon los valores de flujo y selectividad con ayuda del modelo semi-empírico descrito en la Sección 3.2.5 bajo las condiciones descritas en Brinkmann y col. (2008).

En la Figura C.1 se muestra los datos reportados por Brinkmann y col. (2008) y los resultados simulados de la composición de metanol en el permeado versus la composición de metanol en el retenido. En esta figura se observa un buen ajuste entre los ambos conjunto de datos en especial para los bajos valores de composición de metanol de en el retenido incluida la azeotrópica.

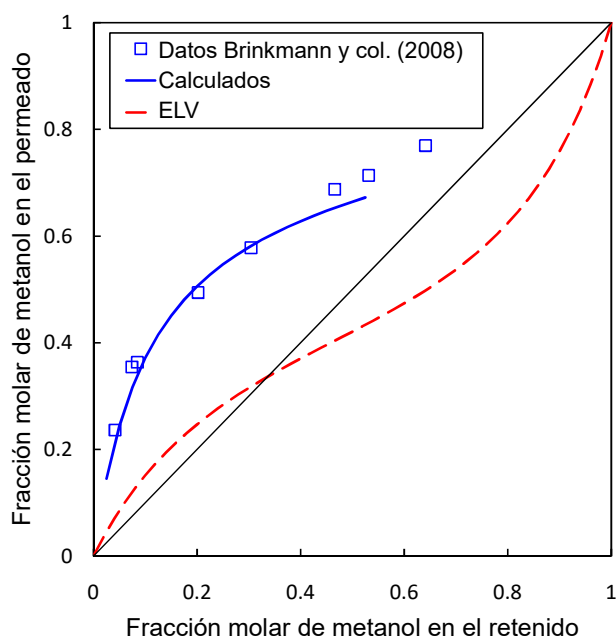


Figura C.1 Fracción molar de metanol en el permeado versus la composición del retenido para la membrana Pervap 2256. Datos experimentales datos reportados por Brinkmann y col. (2008). La línea continua representa las predicciones de modelo descrito en la Sección 3.2.5 a 323.15 K y 10 mbar.

En la Figura C.2 se muestran los datos reportados por Brinkmann y col. (2008) y los resultados simulados de flujo molar de metanol permeado en función de la fracción molar de metanol en el retenido. En esta figura se observa que los resultados simulados son ligeramente superiores a los datos comparados para una misma composición en el retenido.

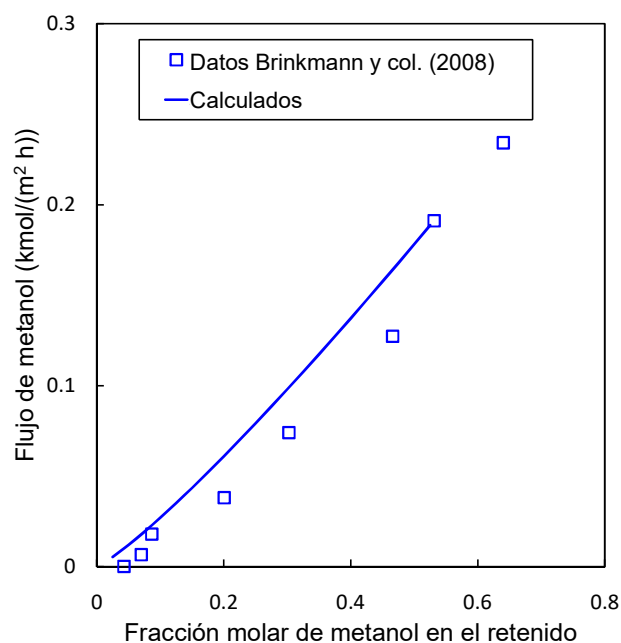


Figura C.2 Flujo molar de metanol versus la composición del retenido para la membrana Pervap 2256. Datos experimentales reportados por Brinkmann y col. (2008). La línea continua representa las predicciones de modelo descrito en la Sección 3.2.5 a 323.15 K y 10 mbar.

## Referencias

Brinkmann, T., Pingel, H., Wolff, T., Döker, M., Bozek-Winkler, E., & Gmehling, J. (2008). Verhalten Verschiedener Membranmaterialien für die Aufbereitung Organischer Produktströme aus Reaktivrektifikationskolonnen. *Chemie Ingenieur Technik*, 80(1-2), 157-164.

# Bibliografía

- Amelio, A., Genduso, G., Vreysen, S., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2014). Guidelines based on life cycle assessment for solvent selection during the process design and evaluation of treatment alternatives. *Green Chem.*, *16*(6), 3045-3063.
- Asaeda, M., Sakou, Y., Yang, J., & Shimasaki, K. (2002). Stability and performance of porous silica-zirconia composite membranes for pervaporation of aqueous organic solutions. *Journal of Membrane Science*, *209*(1), 163–175.
- Aspen Plus, Aspen Hysys & Aspen Batch Distillation User Manual Version 8 (2014).
- Baeyens, J., Kang, Q., Appels, L., Dewil, R., Lv, Y., & Tan, T. (2015). Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Progress in Energy and Combustion Science*, *47*, 60-88.
- Baker, R. W. (2004). Pervaporation. In *Membrane Technology and Applications* (Second, pp. 355–392). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Baker, R. W., Wijmans, J. G., & Huang, Y. (2010). Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. *Journal of Membrane Science*, *348*(1–2), 346–352.
- Bausa, J., & Marquardt, W. (2000). Shortcut Design Methods for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *39*(6), 1658–1672.
- Bausa, J., Watzdorf, R. v., & Marquardt, W. (1998). Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: I. Simple columns. *AIChE Journal*, *44*(10), 2181–2198.
- Bernot, C., Doherty, M. F., & Malone, M. F. (1993). Design and operating targets for nonideal multicomponent batch distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *32*(2), 293-301.
- Binning, R. C., & James, F. E. (1958). Now Separate by Membrane Permeation. *Petroleum Refiner*, *37*, 214-215.
- Binning, R., Lee, R., Jennings, J., & Martin, E. (1961). Separation of Liquid Mixtures by Permeation. *Industrial & Engineering Chemistry*, *53*(1), 45–50.
- Borland Delphi 3. (1997). Borland International, Inc., Scotts Valley, CA.
- Brinkmann, T., Pingel, H., Wolff, T., Döker, M., Bozek-Winkler, E., & Gmehling, J. (2008). Verhalten Verschiedener Membranmaterialien für die Aufbereitung Organischer

- Produktströme aus Reaktivrektifikationskolonnen. *Chemie Ingenieur Technik*, 80(1-2), 157-164.
- Brüggemann, S., & Marquardt, W. (2011). Conceptual design of distillation processes for mixtures with distillation boundaries: I. Computational assessment of split feasibility. *AIChE Journal*, 57(6), 1526-1539.
- Brüggemann, Stefan Oldenburg, J., & Marquardt, W. (2004). Combining conceptual and detailed methods for batch distillation process design. En *Proceedings of FOAPD* (pp. 247-250). New York: Elsevier.
- Brüggemann, S., & Marquardt, W. (2011b). Conceptual design of distillation processes for mixtures with distillation boundaries. II. Optimization of recycle policies. *AIChE Journal*, 57(6), 1540-1556.
- Caballero, J. A., Grossmann, I. E., Keyvani, M., & Lenz, E. S. (2009). Design of hybrid distillation-vapor membrane separation systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(20), 9151-9162.
- Caballero, J. A., Milán-Yañez, D., & Grossmann, I. E. (2005). Rigorous design of distillation columns: Integration of disjunctive programming and process simulators. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6760-6775.
- Capello, C., Hellweg, S., & Hungerbühler, K. (2008). Environmental assessment of waste-solvent treatment options: Part II: General rules of thumb and specific recommendations. *Journal of Industrial Ecology*, 12(1), 111-127.
- Capello, C., Hellweg, S., Badertscher, B., Betschart, H., & Hungerbühler, K. (2007). Environmental Assessment of Waste-Solvent Treatment Options: Part I: The Ecosolvent Tool. *Journal of Industrial Ecology*, 11(4), 26-38.
- Casado, C., Urtiaga, A., Gorri, D., & Ortiz, I. (2005). Pervaporative dehydration of organic mixtures using a commercial silica membrane. *Separation and Purification Technology*, 42(1), 39-45.
- Chapman, P. D., Oliveira, T., Livingston, A. G., & Li, K. (2008). Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 318(1-2), 5-37.
- Chovau, S. (2013). *Integration of pervaporation into the production process of lignocellulosic bio-ethanol: Potential and pitfalls*. Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.
- Chovau, S., Dobrak, A., Figoli, A., Galiano, F., S. Simone, Drioli, E., ... Van der Bruggen, B. (2010). Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 159(1-3), 37-46.
- Chovau, S., Gaykawad, S., Straathof, A. J. J., & Van der Bruggen, B. (2011). Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. *Bioresource Technology*, 102(2), 1669-1674.
- Claes, S., Vandezande, P., Mullens, S., Leysen, R., De Sitter, K., Andersson, A., ... Van Bael, M. K. (2010). High flux composite PTMSP-silica nanohybrid membranes for the pervaporation of ethanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 351(1-2), 160-167.
-

- Coker, A. K. (2007). Ejectors and Mechanical Vacuum Systems. En A. K. B. T.-L. A. P. D. for C. and P. P. (Fourth E. Coker (Ed.), *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants* (pp. 525-573). Burlington: Elsevier.
- Couper, J. R., Penney, W. R., Fair, J. R., & Walas, S. M. (2010). *Chemical Process Equipment*. (J. R. C. R. P. R. F. M. Walas, Ed.) (Second). Oxford: Elsevier.
- Cunha, V. S., Nobrega, R., & Habert, A. C. (1999). Fractionation of benzene/n-hexane mixtures by pervaporation using polyurethane membranes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 16(3), 297–308.
- Currie, J., & Wilson, D. I. (2012). OPTI, Lowering the Barrier Between Open Source Optimizers and the Industrial MATLAB User. *Foundations of Computer-Aided Process Operations*, (January 2012).
- Daviou, M. C. (2005). *Modelado y Diseño Óptimo del Sector de Membranas de Pervaporación en Procesos Híbridos con Destilación*. Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Ding, G. (2007). Recent developments in simulation techniques for vapour-compression refrigeration systems. *International Journal of Refrigeration*, 30(7), 1119-1133.
- Ding, G., Wu, Z., Liu, J., Inagaki, T., Wang, K., & Fukaya, M. (2005). An implicit curve-fitting method for fast calculation of thermal properties of pure and mixed refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, 28(6), 921-932.
- Ding, G. L., Wu, Z., Wang, K., & Fukaya, M. (2007). Extension of the applicable range of the implicit curve-fitting method for refrigerant thermodynamic properties to critical pressure. *International Journal of Refrigeration*, 30(3), 418-432.
- Distil User Manual. (1999). Hyprotech Ltd., Calgary, Canada.
- Dobrak, A., Figoli, A., Chovau, S., Galiano, F., Simone, S., Vankelecom, I. F. J., ... Van der Bruggen, B. (2010). Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(1), 254–264.
- Doherty, M. F., & Malone, M. F. (2001). *Conceptual Design of Distillation Systems*. New York: McGraw-Hill Science/Engineering/Math.
- Douglas, J. M. (1988). *Conceptual design of chemical processes*. New York: McGraw-Hill.
- Efron, B., & Tibshirani, R. J. (1993). *An introduction to the bootstrap*. Boca Raton FL: CRC Press.
- Ereev, S. Y., & Patel, M. K. (2012). Standardized cost estimation for new technologies (SCENT) - methodology and tool. *Journal of Business Chemistry*, 9(1), 31-48.
- Espinosa, J., & Marchetti, J. L. (2007). Conceptual modeling and referential control applied to batch distillations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(18), 6000-6009.
- Espinosa, J., & Salomone, E. (1999). Minimum Reflux for Batch Distillations of Ideal and Nonideal Mixtures at Constant Reflux. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(7), 2732-2746.
- Espinosa, J., Salomone, E., & Torres, K. A. (2012). *Conceptual Batch Distillation Toolkit 4.0 User Manual*. Santa Fe, Argentina.
-

- Espinosa, J., Brüggemann, S., & Marquardt, W. (2005). Application of the rectification body method to batch rectification. *Computer Aided Chemical Engineering*, 20(C), 757-762.
- Fadeev, A. G., Kelley, S. S., McMillan, J. D., Selinskaya, Y. A., Khotimsky, V. S., & Volkov, V. V. (2003). Effect of yeast fermentation by-products on poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] pervaporative performance. *Journal of Membrane Science*, 214(2), 229-238.
- Fahmy, A. (2002). *Membrane Processes for the Dehydration of Organic Compounds*. Universität Hannover, Germany.
- Fahmy, A., Mewes, D., & Ebert, K. (2001). Design methodology for the optimization of membrane separation properties for hybrid vapor permeation-distillation processes. *Separation Science and Technology*, 36(15), 3287-3304.
- Fair, J. R. (1961). How to predict sieve tray entrainment and flooding. *Petro/Chem Engineer*, 33(10), 45-62.
- Feng, X., & Huang, R. Y. M. (1996). Preparation and performance of asymmetric polyetherimide membranes for isopropanol dehydration by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 109(2), 165-172.
- Fidkowski, Z. T., Malone, M. F., & Doherty, M. F. (1991). Nonideal multicomponent distillation: Use of bifurcation theory for design. *AIChE Journal*, 37(12), 1761-1779.
- Figoli, A., Donato, L., Carnevale, R., Tundis, R., Statti, G. A., Menichini, F., & Drioli, E. (2006). Bergamot essential oil extraction by pervaporation. *Desalination*, 193(1-3), 160-165.
- Fleming, H. L. (1990). Membrane Pervaporation: Separation of Organic/aqueous Mixtures. *Separation Science and Technology*, 25(13-15), 1239-1255.
- Fleming, H. L., & Slater, C. S. (1992). Pervaporation: theory. In W. S. W. Ho & K. K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook* (p. 105). New York: Van Nostrand Reinhold.
- Fuchigami, Y. (1990). Hydrolysis of methyl acetate in distillation column packed with reactive packing of ion exchange resin. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23(3), 354-359.
- Galli, F., Pirola, C., Previtali, D., Manenti, F., & Bianchi, C. L. (2018). Eco design LCA of an innovative lab scale plant for the production of oxygen-enriched air. Comparison between economic and environmental assessment. *Journal of Cleaner Production*, 171, 147-152.
- García, M., Sanz, M. T., & Beltrán, S. (2009). Separation by pervaporation of ethanol from aqueous solutions and effect of other components present in fermentation broths. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(12), 1873-1882.
- Gaykawad, S. S., Zha, Y., Punt, P. J., van Groenestijn, J. W., van der Wielen, L. A. M., & Straathof, A. J. J. (2013). Pervaporation of ethanol from lignocellulosic fermentation broth. *Bioresource Technology*, 129, 469-476.
- Genduso, G., Amelio, A., Colombini, E., Luis, P., Degreè, J., & Van der Bruggen, B. (2016). Retrofitting of extractive distillation columns with high flux, low separation factor membranes: A way to reduce the energy demand? *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 127-140.
-



- Genduso, G., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2016b). Overcoming any configuration limitation: an alternative operating mode for pervaporation and vapour permeation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(4), 948-957.
- Ghazali, M., Nawawi, M., & Huang, R. Y. M. (1997). Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes. *Journal of Membrane Science*, 124(1), 53–62.
- Gmehling, J. (2008). *Development, validation and evaluation of reactive distillation processes coupled to different separation stages (pervaporation, extractive distillation and azeotropic distillation)*. Oldenburg, Germany.
- Goedkoop, M., Heijungs, R., De Schryver, A., Struijs, J., & van Zelm, R. (2013). ReCiPe 2008. A LCIA method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Characterisation. *A life cycle impact ...*, 133.
- Gomez, J. V. (1991). Calculate air leakage values for vacuum systems. *Chemical Engineering*, 98(6), 149.
- Gómez, P., Aldaco, R., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2007). Modeling of pervaporation processes controlled by concentration polarization. *Computers and Chemical Engineering*, 31(10), 1326-1335.
- González-Velasco, J. R., González-Marcos, J. A., & López-Dehesa, C. (2002). Pervaporation of ethanol-water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP) membranes. *Desalination*, 149(1-3), 61-65.
- Gorri, D., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2006). Comparative study of the separation of methanol–methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane. *Journal of Membrane Science*, 280(1–2), 582–593.
- Gottlieb, R. (1995). *Reducing toxics: A new approach to policy and industrial decisionmaking*. Washington, D.C: Island Press.
- gPROMS User Manual. (1998). Process Systems Enterprise Ltd.
- Guthrie, K. M. (1964). Data and techniques for preliminary capital cost estimating. *Chemical Engineering*, 76(6), 114.
- Hetherington, A. C., Borrion, A. L., Griffiths, O. G., & McManus, M. C. (2014). Use of LCA as a development tool within early research: challenges and issues across different sectors. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 19(1), 130-143.
- Hoch, P. M., & Espinosa, J. (2008). Conceptual design and simulation tools applied to the evolutionary optimization of a bioethanol purification plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(19), 7381-7389.
- Hoffmeister, S., Gerdom, M., Bengelsdorf, F. R., Linder, S., Flüchter, S., Öztürk, H., ... Dürre, P. (2016). Acetone production with metabolically engineered strains of *Acetobacterium woodii*. *Metabolic Engineering*, 36, 37-47.
- Hofstetter, T. B., Capello, C., & Hungerbühler, K. (2003). Environmentally preferable treatment options for industrial waste solvent management: A case study of a toluene containing waste solvent. *Trans IChemE*, 81(3), 189-202.
-

- Hollein, M. E., Hammond, M., & Slater, C. S. (1993). Concentration of Dilute Acetone-Water Solutions Using Pervaporation. *Separation Science and Technology*, 28(4), 1043-1061.
- Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U. W., & Ramarao, B. V. (2008). A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, 62(1), 1–21.
- Huang, R. Y. M. (Ed.). (1991). *Pervaporation Membrane Separation Processes* (Vol. 1). Elsevier Science Ltd.
- Huang, R. Y. M., & Yeom, C. K. (1991). Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. III. Permeation of acetic acid-water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 58(1), 33-47.
- IHS Markit. (2016). Chemical Economics Handbook. Recuperado 6 de febrero de 2017, a partir de <https://www.ih.com/products/acetone-chemical-economics-handbook.html>
- Jensen, J. B., & Skogestad, S. (2007). Optimal operation of simple refrigeration cycles. *Computers & Chemical Engineering*, 31(12), 712-721.
- Jimenez, L., Garvin, A., & Costa-Lopez, J. (2002). The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation . II . Process Modeling, Dynamic Simulation and Control Strategy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(26), 6735-6744.
- Jonquière, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., & Chrétien, B. (2002). Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *Journal of Membrane Science*, 206(1-2), 87-117.
- Kniel, G. E., Delmarco, K., & Petrie, J. G. (1996). Life cycle assessment applied to process design: Environmental and economic analysis and optimization of a nitric acid plant. *Environmental Progress*, 15(4), 221-228.
- Koch, K., & Górak, A. (2014). Pervaporation of binary and ternary mixtures of acetone, isopropyl alcohol and water using polymeric membranes: Experimental characterisation and modelling. *Chemical Engineering Science*, 115, 95-114.
- Koch, K., Sudhoff, D., Kreiß, S., Górak, A., & Kreis, P. (2013). Optimisation-based design method for membrane-assisted separation processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 67, 2-15.
- Koczka, K., Manczinger, J., Mizsey, P., & Fonyo, Z. (2007). Novel hybrid separation processes based on pervaporation for THF recovery. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(3), 239-246.
- Koehler, J., Aguirre, P., & Blass, E. (1991). Minimum reflux calculations for nonideal mixtures using the reversible distillation model. *Chemical Engineering Science*, 46(12), 3007–3021.
- Krolkowski, L. J. (2006). Determination of distillation regions for non-ideal ternary mixtures. *AIChE Journal*, 52(2), 532-544.
- Kujawski, W., Waczyński, M., & Lasota, M. (1996). Pervaporation Properties of Dense Polyamide-6 Membranes in Separation of Water-Ethanol Mixtures. *Separation Science and Technology*, 31(7), 953–963.
-

- Kwiatkowski, J. R., McAloon, A. J., Taylor, F., & Johnston, D. B. (2006). Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. *Industrial Crops and Products*, 23(3), 288-296.
- Langston, P., Hilal, N., Shingfield, S., & Webb, S. (2005). Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(3), 345-351.
- Lankey, R. L., & Anastas, P. T. (2002). Life-Cycle Approaches for Assessing Green Chemistry Technologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(18), 4498-4502.
- Le Digabel, S. (2011). NOMAD: Nonlinear optimization with the MADS Algorithm. *Optimization*, 37(4), 1-15.
- Le, N. L., Wang, Y., & Chung, T.-S. (2011). Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 379(1-2), 174-183.
- Lenz, J. R. (2002). Polytropic exponents for common refrigerants. *International Compressor Engineering Conference*.
- Li, J., Zhang, G., Ji, S., Wang, N., & An, W. (2012). Layer-by-layer assembled nanohybrid multilayer membranes for pervaporation dehydration of acetone-water mixtures. *Journal of Membrane Science*, 415-416, 745-757.
- Li, W., & Xu, X. (1998). Separation of acetone/water mixtures by a modified  $\gamma$ -alumina membrane via a new method. *Journal of Membrane Science*, 149(1), 21-27.
- Lipnizki, F., Field, R. W., & Ten, P.-K. (1999). Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. *Journal of Membrane Science*, 153(2), 183-210.
- López-Dehesa, C., González-Marcos, J. A., & González-Velasco, J. R. (2007). Pervaporation of 50 wt % ethanol-water mixtures with poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes at high temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5), 2843-2848.
- Lucia, A., Amale, A., & Taylor, R. (2008). Distillation pinch points and more. *Computers and Chemical Engineering*, 32(6), 1350-1372.
- Luis, P., Amelio, A., Vreysen, S., Calabro, V., & Van Der Bruggen, B. (2013). Life cycle assessment of alternatives for waste-solvent valorization: Batch and continuous distillation vs incineration. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 18(5), 1048-1061.
- Luis, P., Amelio, A., Vreysen, S., Calabro, V., & Van der Bruggen, B. (2014). Simulation and environmental evaluation of process design: Distillation vs. hybrid distillation-pervaporation for methanol/tetrahydrofuran separation. *Applied Energy*, 113, 565-575.
- Luna, M., & Martínez, E. (2014). A Bayesian approach to run-to-run optimization of animal cell bioreactors using probabilistic tendency models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(44), 17252-17266.
- Luyben, W. L. (2011). Design and control of the butyl acetate process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(3), 1247-1263.
-

- Márki, E., Lenti, B., Vatai, G. Y., & Békássy-Molnár, E. (2001). Clean technology for acetone absorption and recovery. *Separation and Purification Technology*, 22(23), 377-382.
- Marquardt, W., Kossack, S., & Kraemer, K. (2008). A Framework for the Systematic Design of Hybrid Separation Processes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(3), 333-342.
- MathWorks. (1993). MATLAB User's Guide. Natick, MA: The MathWorks Inc.
- Matuschewski, H., & Schedler, U. (2008). MSE - modified membranes in organophilic pervaporation for aromatics/aliphatics separation. *Desalination*, 224(1-3), 124-131.
- McCabe, W. L., & Thiele, E. W. (1925). Graphical Design of Fractionating Columns. *Industrial & Engineering Chemistry*, 17(6), 605-611.
- Mele, F. D., Kostin, A. M., Guillén-Gosálbez, G., & Jiménez, L. (2011). Multiobjective Model for More Sustainable Fuel Supply Chains. A Case Study of the Sugar Cane Industry in Argentina. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9), 4939-4958.
- Melin, T., & Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren: Grundlagen der Modul-und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag.
- Morigami, Y., Kondo, M., Abe, J., Kita, H., & Okamoto, K. (2001). The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Separation and Purification Technology*, 25(1-3), 251-260.
- Morlière, N., Vallières, C., Perrin, L., & Roizard, D. (2006). Impact of thermal ageing on sorption and diffusion properties of PTMSP. *Journal of Membrane Science*, 270(1-2), 123-131.
- Mujtaba, I. M. (2004). *Batch Distillation: Design and Operation*. London: Imperial College Press, Series on Chemical Engineering, Vol. 3.
- Mujtaba, I. M., & Macchietto, S. (1998). Holdup issues in batch distillation-binary mixtures. *Chemical Engineering Science*, 53(14), 2519-2530.
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology* (2nd ed.). Dordrecht: Springer Netherlands.
- NIST REFPROP 9.1. (2012). National Institute of Standard and Technology, USA.
- Nomura, M., Bin, T., & Nakao, S. (2002). Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane. *Separation and Purification Technology*, 27(1), 59-66.
- O'Brien, D. J., & Craig, J. C. (1996). Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 44(6), 699-704.
- O'Brien, D. J., Roth, L. H., & McAloon, A. J. (2000). Ethanol production by continuous fermentation-pervaporation: a preliminary economic analysis. *Journal of Membrane Science*, 166(1), 105-111.
- Oerlikon Leybold Vacuum Online Catalog. (s. f.). Recuperado a partir de <https://www.leyboldproducts.com/products/>
- Offers, H., Düssel, R., & Stichlmair, J. (1995). Minimum energy requirement of distillation processes. *Computers & Chemical Engineering*, 19(SUPPL. 1), 247-252.
-

- Okamoto, K., Kita, H., & Horii, K. (2001). Zeolite NaA Membrane: Preparation, Single-Gas Permeation, and Pervaporation and Vapor Permeation of Water/Organic Liquid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(1), 163–175.
- Park, C., Heo, K., Oh, S., Kim, S. B., Lee, S. H., Kim, Y. H., ... Kim, S. W. (2016). Eco-design and evaluation for production of 7-aminocephalosporanic acid from carbohydrate wastes discharged after microalgae-based biodiesel production. *Journal of Cleaner Production*, 133, 511-517.
- Parvez, A. M., Luis, P., Ooms, T., Vreysen, S., Vandezande, P., Degreève, J., & Van der Bruggen, B. (2012). Separation of ethyl acetate-isooctane mixtures by pervaporation and pervaporation-based hybrid methods. *Chemical Engineering Journal*, 210, 252–262.
- Peters, T. A., Poeth, C. H. S., Benes, N. E., Buijs, H. C. W. M., Vercauteren, F. F., & Keurentjes, J. T. F. (2006). Ceramic-supported thin PVA pervaporation membranes combining high flux and high selectivity; contradicting the flux-selectivity paradigm. *Journal of Membrane Science*, 276(1-2), 42-50.
- Polyakov, A., Starannikova, L., & Yampolskii, Y. (2004). Amorphous Teflons AF as organophilic pervaporation materials Separation of mixtures of chloromethanes. *Journal of Membrane Science*, 238(1–2), 21–32.
- Pöpken, T., Götze, L., & Gmehling, J. (2000). Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2601-2611.
- PréConsultants. (2005). SimaPro. Amersfoort.
- Pressly, T. G., & Ng, K. M. (1998). A break-even analysis of distillation-membrane hybrids. *AIChE Journal*, 44(1), 93–105.
- Rautenbach, R., & Hommerich, U. (1998). Experimental study of dynamic mass-transfer effects in pervaporation. *AIChE Journal*, 44(5), 1210–1215.
- Ray, S., & Ray, S. K. (2005). Dehydration of Acetic Acid, Alcohols, and Acetone by Pervaporation Using Acrylonitrile-Maleic Anhydride Copolymer Membrane. *Separation Science and Technology*, 40(8), 1583-1596.
- Rayleigh, Lord. (1902). LIX. On the distillation of binary mixtures. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4(23), 521-537.
- Sain, S., Dincer, S., & Savaşçı, Ö. (1998). Pervaporation of methanol–methyl acetate binary mixtures. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 37(2), 203-206.
- Salomone, H. E., Chiotti, O. J., & Iribarren, O. A. (1997). Short-cut design procedure for batch distillations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(1), 130–136.
- Samanta, H. S., & Ray, S. K. (2015). Pervaporative recovery of acetone from water using mixed matrix blend membranes. *Separation and Purification Technology*, 143, 52-63.
- Savelski, M. J., Slater, C. S., Tozzi, P. V., & Wisniewski, C. M. (2017). On the simulation, economic analysis, and life cycle assessment of batch-mode organic solvent recovery alternatives for the pharmaceutical industry. *Clean Technologies and Environmental Policy*.
-

- Scharnagl, N., Peinemann, K.-V., Wenzlaff, A., Schwarz, H.-H., & Behling, R.-D. (1996). Dehydration of organic compounds with SYMPLEX composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 113(1), 1–5.
- Seader, J. D., Siirola, J. J., & Barnicki, S. D. (1997). Distillation. En *Perry's chemical engineer's handbook* (7th ed.), R. H. Perry, D. W. Green, & J. O. Maloney (Eds.),. New York: McGraw-Hill.
- Seider, W. D., Seader, J. D., & Lewin, D. R. (2004). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation* (2nd intern). New York: John Wiley & Sons.
- Semenova, S. I., Ohya, H., & Soontarapa, K. (1997). Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review. *Desalination*, 110(3), 251–286.
- Seyler, C., Capello, C., Hellweg, S., Bruder, C., Bayne, D., Huwiler, A., & Hungerbühler, K. (2006). Waste-solvent management as an element of green chemistry: A comprehensive study on the Swiss chemical industry. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(22), 7700-7709.
- Seyler, C., Hellweg, S., Monteil, M., & Hungerbühler, K. (2005). Life Cycle Inventory for Use of Waste Solvent as Fuel Substitute in the Cement Industry - A Multi-Input Allocation Model. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 10(2), 120-130.
- Seyler, C., Hofstetter, T. B., & Hungerbühler, K. (2005b). Life cycle inventory for thermal treatment of waste solvent from chemical industry: A multi-input allocation model. *Journal of Cleaner Production*, 13(13-14), 1211-1224.
- Shacham, M. (1989). An improved memory method for the solution of a nonlinear equation. *Chemical Engineering Science*, 44(7), 1495-1501.
- Shao, P., & Huang, R. Y. M. (2007). Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 287(2), 162–179.
- Skiborowski, M., Harwardt, A., & Marquardt, W. (2013). Conceptual Design of Distillation-Based Hybrid Separation Processes. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 4(1), 45–68.
- Skiborowski, M., Kraemer, K., & Marquardt, W. (2011). A general process design methodology for membrane- assisted hybrid processes—deterministic mixed-integer process optimization. En *EPIC 2011—The 3rd European Process Intensification Conference* (Vol. 157, pp. 37-45).
- Skiborowski, M., Wessel, J., & Marquardt, W. (2014). Efficient Optimization-Based Design of Membrane-Assisted Distillation Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(40), 15698-15717.
- Skogestad, S., Wittgens, B., Litto, R., & Sørensen, E. (1997). Multivessel batch distillation. *AIChE Journal*, 43(4), 971–978.
- Slater, C. S., Savelski, M. J., Moroz, T. M., & Raymond, M. J. (2012). Pervaporation as a green drying process for tetrahydrofuran recovery in pharmaceutical synthesis. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 5(1), 55-64.
-

- Sleeswijk, A. W., van Oers, L. F. C. M., Guinée, J. B., Struijs, J., & Huijbregts, M. A. J. (2008). Normalisation in product life cycle assessment: An LCA of the global and European economic systems in the year 2000. *Science of The Total Environment*, 390(1), 227-240.
- Smallwood, I. M. (2002). *Solvent Recovery Handbook* (Second). Boca Raton FL: CRC Press.
- Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., & Ramakrishna, M. (2004). Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 1–21.
- Solak, E. K., Kahya, S., & Şanlı, O. (2011). Separation characteristics of acetone/water mixtures through sodium alginate/poly(vinyl pyrrolidone) membranes by vapor permeation and vapor permeation with temperature difference methods. *Desalination and Water Treatment*, 31(1-3), 291-295.
- Sommer, S., & Melin, T. (2004). Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-Propanol and Other Organics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(17), 5248–5259.
- Sosa, M. A. (2014). *Síntesis Óptima de Procesos Híbridos con Énfasis en la Recuperación de Solventes y la Producción de Bioetanol para Combustibles*. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- Sosa, M. A., & Espinosa, J. (2011). Feasibility analysis of isopropanol recovery by hybrid distillation/ pervaporation process with the aid of conceptual models. *Separation and Purification Technology*, 78(2), 237–244.
- Sosa, M. A., Chovau, S., Van der Bruggen, B., & Espinosa, J. (2013). Ethanol Production from Corn Contaminated with Fumonisin: A Preliminary Economic Analysis Including Novel Processing Alternatives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(22), 7504–7513.
- Srinivasan, K., Palanivelu, K., & Navaneetha Gopalakrishnan, A. (2007). Recovery of 1-butanol from a model pharmaceutical aqueous waste by pervaporation. *Chemical Engineering Science*, 62(11), 2905–2914.
- Starannikova, L., Khodzhaeva, V., & Yampolskii, Y. (2004). Mechanism of aging of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on gas permeability. *Journal of Membrane Science*, 244(1–2), 183–191.
- Steinigeweg, S., & Gmehling, J. (2004). Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(3), 447-456.
- Stichlmair, J. G., & Fair, J. R. (1998). *Distillation: principles and practice*. New York: Wiley-VCH.
- Stutzenstein, P. (2013). *The use of PTMSP membranes for upgrading bioethanol by pervaporation*. University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna, Austria.
- Sukitpaneenit, P., & Chung, T. S. (2012). PVDF/nanosilica dual-layer hollow fibers with enhanced selectivity and flux as novel membranes for ethanol recovery. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(2), 978–993.
- Takács, L., Vatai, G., & Korány, K. (2007). Production of alcohol free wine by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 118–125.
-

- Torres, K. A., & Espinosa, J. (2009). Incorporating Tangent Pinch Points into the Conceptual Modeling of Batch Distillations: Ternary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(2), 857-869.
- Torres, K. A., & Espinosa, J. (2011). Influence of Tangent Pinch Points on the Energy Demand of Batch Distillations: Development of a Conceptual Model for Binary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(10), 6260-6275.
- Torres, K. A., & Espinosa, J. (2012). Incorporating Pinch Distillation Boundaries into the Conceptual Modeling of Batch Distillations: Ternary Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(47), 15448-15455.
- Towler, G., & Sinnott, R. (2013). *Chemical engineering design: principles, practice, and economics of plant and process design* (Second). Oxford: Elsevier.
- Tusel, G. F., & Brüscke, H. E. A. (1985). Use of pervaporation systems in the chemical industry. *Desalination*, 53(1-3), 327-338.
- Ulrich, G. D., & Vasudevan, P. T. (2006). How to estimate utility costs. *Chemical Engineering*, 113(4), 66-69.
- Urtiaga, A., Gorri, E., Casado, C., & Ortiz, I. (2003). Pervaporative dehydration of industrial solvents using a zeolite NaA commercial membrane. *Separation and Purification Technology*, 32(1-3), 207-213.
- Urtiaga, A., Gorri, E., & Ortiz, I. (2006). Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents. *Separation and Purification Technology*, 49(3), 245-252.
- Vacuum Research. (2014). Vane pump catalogue. Recuperado a partir de <http://www.vacuumresearchcorp.com/catalogs.php>
- Van Baelen, D., Van der Bruggen, B., Van den Dungen, K., Degreve, J., & Vandecasteele, C. (2005). Pervaporation of water-alcohol mixtures and acetic acid-water mixtures. *Chemical Engineering Science*, 60(6), 1583-1590.
- Van Oss, H. G., & Padovani, A. C. (2003). Cement Manufacture and the Environment Part II: Environmental Challenges and Opportunities. *Journal of Industrial Ecology*, 7(1), 93-126.
- Vacuum Research. (2014). Vane pump catalogue. Recuperado a partir de <http://www.vacuumresearchcorp.com/catalogs.php>
- Vandezande, P., Gevers, L. E. M., & Vankelecom, I. F. J. (2008). Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level. *Chem. Soc. Rev.*, 37(2), 365-405.
- Vane, L. M. (2005). A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(6), 603-629.
- Vane, L. M. (2008). Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(6), 553-588.
- Verhoef, A., Figoli, A., Leen, B., Bettens, B., Drioli, E., & Van der Bruggen, B. (2008). Performance of a nanofiltration membrane for removal of ethanol from aqueous solutions by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 60(1), 54-63.
-



- Verkerk, A. W., Van Male, P., Vorstman, M. A. G., & Keurentjes, J. T. . (2001). Properties of high flux ceramic pervaporation membranes for dehydration of alcohol/water mixtures. *Separation and Purification Technology*, 22–23(1–2), 689–695.
- Vermeulen, I., Block, C., & Vandecasteele, C. (2012). Estimation of fuel-nitrogen oxide emissions from the element composition of the solid or waste fuel. *Fuel*, 94, 75-80.
- Vier, J. (1995). *Pervaporation azeotroper waessriger und rein organischer Stoffgemische: Verfahrensentwicklung und-integration*. Institut fuer Verfahrenstechnik, RWTH Aachen, Shaker Verlag, Aachen, Germany.
- Weber, M., Pompetzki, W., Bonmann, R., & Weber, M. (2014). Acetone. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 1-19). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Wesslein, M., Heintz, A., & Lichtenthaler, R. N. (1990). Pervaporation of liquid mixtures through poly(vinyl alcohol) (pva) membranes. I. study of water containing binary systems with complete and partial miscibility. *Journal of Membrane Science*, 51(1-2), 169-179.
- Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science*, 107(1-2), 1-21.
- Will, B., & Lichtenthaler, R. N. (1992a). Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membranes. I. Binary alcohol-water systems. *Journal of Membrane Science*, 68(1–2), 119–125.
- Will, B., & Lichtenthaler, R. N. (1992b). Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membranes. II. The binary systems ammonia-water, methylamine-water, 1-propanol-methanol and the ternary system 1-propanol-methanol-water. *Journal of Membrane Science*, 68(1–2), 127–131.
- Yang, J., & Asaeda, M. (2003). Permeation mechanism of water through microporous SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> membranes for separation of aqueous solutions of organic solvents by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 32(1–3), 29–36.
- Yoshikawa, M., Yoshioka, T., Fujime, J., & Murakami, A. (2000). Pervaporation separation of MeOH/MTBE through agarose membranes. *Journal of Membrane Science*, 178(1–2), 75–78.
- Zhang, Z., Zhang, Q., Li, G., Liu, M., & Gao, J. (2016). Design and control of methyl acetate-methanol separation via heat-integrated pressure-swing distillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(11), 1584-1599.
- Zuo, J., Wang, Y., Sun, S. P., & Chung, T. S. (2012). Molecular design of thin film composite (TFC) hollow fiber membranes for isopropanol dehydration via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 405-406, 123-133.
-