



UNIVERSIDAD DE MATANZAS  
"CAMILO CIENFUEGOS"  
FACULTAD DE INGENIERIAS QUÍMICA – MECANICA.

# MONOGRAFÍA

## Proceso de Permeación de Gases como alternativa para la separación de mezclas gaseosas

Msc. Ing. Milagros Beatón Berenguer  
Msc Ing. Maria del C. Sánchez Russinyol  
Departamento de Química e Ingeniería Química.

Noviembre, 2006

# **Proceso de Permeación de Gases como alternativa para la separación de mezclas gaseosas.**

**Msc. Ing. Milagros Beatón Berenguer, Msc Ing. Maria del C. Sánchez Russinyol**

Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad de Matanzas, Matanzas 44 740, Cuba

## **Resumen.**

Este trabajo tiene como antecedente la necesidad de buscar procedimientos técnico-económicamente factibles para el tratamiento de mezclas gaseosas, ya sean corrientes productos o residuales. Como vía de solución a esta problemática se puede plantear el proceso de Permeación de Gases a través membranas, el cual permite la purificación, esterilización o recuperación de un componente dado de mezclas gaseosas. Para ello, se realiza un análisis bibliográfico sobre el proceso de permeación de gases para determinar las características de las membranas que se emplean así como su configuración idónea. Se describen los mecanismos de transporte a través de los cuales ocurre el proceso de separación, los parámetros que influyen en la permeabilidad de las membranas y las ecuaciones de diseño que permiten la evaluación del proceso. Se analiza un ejemplo de separación de una mezcla gaseosa los vapores de  $\text{CCl}_3\text{F}$  al 1%, la contiene además  $\text{N}_2$ , lo cual demuestra la factibilidad del uso de estos procesos.

## **Introducción.**

Debido al desarrollo vertiginoso de la ciencia y la técnica en la mayoría de los procesos industriales se obtienen corrientes gaseosas, algunas pueden ser corrientes principales ó producto, que necesariamente deben tratarse para su enriquecimiento, y otras residuales, las cuales son vertidas a la atmósfera provocando su contaminación.

Una atención adecuada a los efluentes que genera cada proceso productivo y el conocimiento de las posibles vías de contrarrestar sus efectos permite conjugar de forma armónica el desarrollo industrial con la protección de los recursos naturales. Una forma distinta de gestionar la tecnología para enfrentar el problema ambiental es el enfoque de *producción más limpia* (P+L), el cual prevé la contaminación en su punto de generación. El concepto de P+L se define como “la forma de producir que requiere (...) sean consideradas todas las fases de vida de un producto o de un proceso con el objetivo de prevenir o minimizar el riesgo (...) para los humanos y el medio ambiente” Su

aplicación estimula la innovación de procesos que utilicen al máximo los recursos y no produzcan más impacto residual que el asimilable por el ecoambiente (Rigola, 1998). Estas necesidades podrían resolverse aplicando la tecnología de separación por membranas específicamente el proceso de Permeación de Gases, por lo que este trabajo está encaminado a analizar la bibliografía existente sobre dicha temática, es decir características de las membranas y módulos que se emplea, parámetros y ecuaciones de diseño.

## **PERMEACION DE GASES**

Esta operación consiste en la separación de dos o más especies gaseosas debido a su diferente permeabilidad a través de una membrana. Pertenece al grupo de procesos que usan una diferencia de concentración como fuerza impulsora, junto con la pervaporación, la diálisis y las membranas líquidas. Todas ellas tienen en común el uso de membranas densas (no porosas) (Noble, 1995).

En este proceso, el transporte a través de la membrana tiene lugar vía difusión más que por convección. Las especies se difunden espontáneamente de un lugar a otro, desde puntos con un alto potencial químico hasta aquellos de menor potencial químico. En la permeación de gases apenas existe interacción entre las moléculas de gas y la membrana, de forma que la concentración de gas en la membrana es muy baja. Por tanto, las moléculas de gas pueden difundirse a través de la membrana rígida sin que la estructura y el estado del polímero se vean afectados.

Aunque generalmente la separación de gases se suele llevar a cabo con membranas no porosas, también pueden utilizarse membranas porosas. Los mecanismos de transporte son completamente diferentes. Normalmente se usan membranas más densas (no porosas) cuando el tamaño de las moléculas que se desea separar es del mismo orden de magnitud ( $O_2$  y  $N_2$ , por ejemplo). El término no porosa o denso es ambiguo, ya que en una membrana no porosa existen poros a nivel molecular para que pueda darse el transporte.

Las membranas con tamaño de poro pequeño son permeables, preferentemente, a gases con mayor interacción con el material de la membrana. Aquellas que poseen una distribución de poro mayor son selectivas a los gases con menores pesos moleculares. Como ejemplo diremos que en la separación por permeación de  $CO_2$  y  $CH_4$ , con membranas de acetato de celulosa, se observa que, al

presentar el CO<sub>2</sub> mayores interacciones con la membrana cuyo tamaño de poro es pequeño, las velocidades de permeación del CO<sub>2</sub> son mayores que para el CH<sub>4</sub>, mientras que con membranas cuyo tamaño de poro es mayor, las velocidades de permeación del CH<sub>4</sub> (menor peso molecular) son mayores que las del CO<sub>2</sub>.

Ya en 1866 Graham postuló que el proceso de permeación de gases a través de polímeros (membranas) implicaba un mecanismo de disolución-difusión, por el cual, el "penetrante" se disolvía primero en la superficie de la membrana y luego pasaba a través de la membrana por un proceso similar a la difusión en líquidos. Demostró también que un aumento del espesor de la membrana disminuía la velocidad de permeación de los componentes a través de la misma, pero no afectaba a la capacidad para actuar como separador selectivo de dichos componentes (Porter, 1999).

### **Ecuación de transporte. Permeabilidad.**

La ecuación que describe el transporte de gases a través de una membrana se reduce a una combinación de la ley de Fick de difusión y la ley de Henry que relaciona la solubilidad de gases en membranas poliméricas (Mulder, 1999):

- La ***ley de Fick*** describe el flujo difusivo de una especie  $A$  bajo un gradiente de concentración, y puede escribirse como:

$$J_i = D_i \frac{(c_{i_b} - c_{i_p})}{l_M} \quad (1)$$

donde:

$J_i$  = Densidad de flujo volumétrico del componente  $i$

$D_i$  = Difusividad del componente  $i$  a través de la membrana. Es un parámetro cinético que nos da una medida de la rapidez con que dicho componente puede difundirse una vez que se ha disuelto en la matriz de la membrana.

$c_{i_b}$  = Concentración del componente  $i$  en el flujo global del lado del alimento, que si está perfectamente mezclado coincidirá con la concentración de salida (residuo),  $c_{i_R}$  y si el flujo es de pistón, variará desde  $c_{i_F}$  a  $c_{i_R}$

$c_{i_p}$  = Concentración del componente  $i$  en el lado del permeado

$l_M$  = Espesor de la membrana

- La **ley de Henry** relaciona la concentración del componente  $i$  capaz de absorberse sobre la membrana,  $c_i$ , con la presión parcial de dicho componente en la fase gas en contacto con la membrana,  $p_i$ :

$$c_i = H_i p_i \quad (2)$$

donde:

$H_i$  = Coeficiente de solubilidad del componente  $i$

Si sustituimos  $c_i$  en la ecuación (1), se obtiene:

$$J_i = D_i H_i \frac{(p_{i_b} - p_{i_p})}{l_M} \quad (3)$$

y al producto  $D_i H_i$  se le denomina **permeabilidad**,  $P_{M_i}$ :

$$P_{M_i} = D_i H_i \quad (4)$$

La permeabilidad es pues el producto de dos parámetros: un parámetro cinético, el coeficiente de difusión (difusividad) y un parámetro termodinámico, el coeficiente de solubilidad.

La ecuación (3) puede escribirse:

$$J_i = \frac{P_{M_i}}{l_M} (p_{i_b} - p_{i_p}) \quad (5)$$

ecuación de transporte de una especie gaseosa a través de una membrana en la que la **permeabilidad** representa el coeficiente de proporcionalidad entre la densidad de flujo (flujo) del componente y la fuerza impulsora, que en este caso es la diferencia de presiones parciales del componente que permea a través de la membrana a ambos lados de la misma, dividido por el espesor activo de la membrana. La permeabilidad es una característica directa del polímero que constituye la membrana, se mide generalmente en **Barrer**, unidad que equivale a:

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{cm Hg})}$$

$$1 \text{ Barrer} = 0,76 \cdot 10^{-17} \frac{\text{m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

$$1 \text{ Barrer} = 2,736 \cdot 10^{-9} \frac{m^3 (STP) \cdot m}{m^2 \cdot h \cdot bar}$$

Dado que la permeabilidad es el producto de la solubilidad y de la difusividad, cualquier condición o variable que influya sobre estos parámetros influirá también sobre la permeabilidad:

### **Influencia de la temperatura.**

La temperatura es una variable importante en lo que respecta a su influencia sobre la permeabilidad. La variación de la permeabilidad con la temperatura sigue una ecuación del tipo Arrhenius (Porter, 1999):

$$P_{M_i}(T) = K_i \exp \left[ \frac{E_i}{RT} \right] \quad (6)$$

donde  $K_i$  y  $E_i$  son coeficientes de correlación obtenidos a partir de datos experimentales. El término exponencial está relacionado con las energías de activación para la solubilidad y la difusividad del sistema gas-polímero. Tanto  $K_i$  como  $E_i$  son únicas para cada tipo de especie gaseosa y de polímero.

### **Influencia de la concentración.**

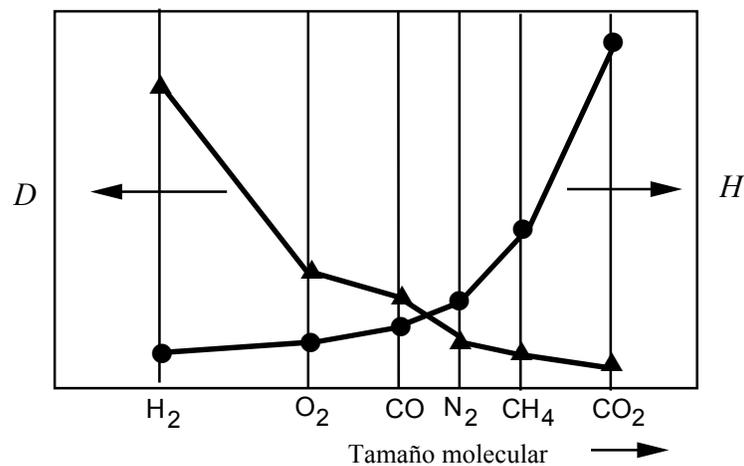
En las ecuaciones anteriores se supone que tanto la difusividad como la solubilidad son independientes de la concentración, esto corresponde a sistemas ideales. La solubilidad de gases en polímeros elastómeros es muy baja y puede describirse por la ley de Henry, es decir, la isoterma de absorción es lineal o lo que es lo mismo la concentración en el interior del polímero es directamente proporcional a la presión aplicada y por lo tanto la solubilidad es independiente de la concentración (Mulder, 1997).

Por otro lado, cuando las interacciones entre las moléculas de gas y el polímero son despreciables (sería el caso del  $H_2$  y un polímero elastómero), puede suponerse que el coeficiente de difusión es constante y que sólo depende del tamaño y forma de las moléculas. Cuando las interacciones entre las moléculas del penetrante son mayores (sería el caso del  $CO_2$  o de vapores orgánicos o más acusado en líquidos), la solubilidad puede ser relativamente alta y el coeficiente de difusión será dependiente de la concentración. La difusividad aumenta al aumentar la concentración.

En resumen: la permeabilidad se admitirá que es independiente de la concentración cuando se trate de sistemas ideales, es decir aquellos en los que las interacciones entre las moléculas del gas y la membrana son despreciables, ya que en esos casos tanto la solubilidad como la difusividad son independientes de la concentración. Sin embargo, en sistemas con interacciones importantes, la permeabilidad será función de la concentración, al serlo los dos factores que la definen: difusividad y solubilidad.

### **Influencia del tamaño de las moléculas permeables.**

La difusividad y la solubilidad de gases en polímeros son función de las dimensiones de las moléculas. En la figura 1 se muestra la dependencia de estos factores, para varios gases ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  y  $CO_2$ ) en caucho natural, con el tamaño molecular (Mulder, 1997):



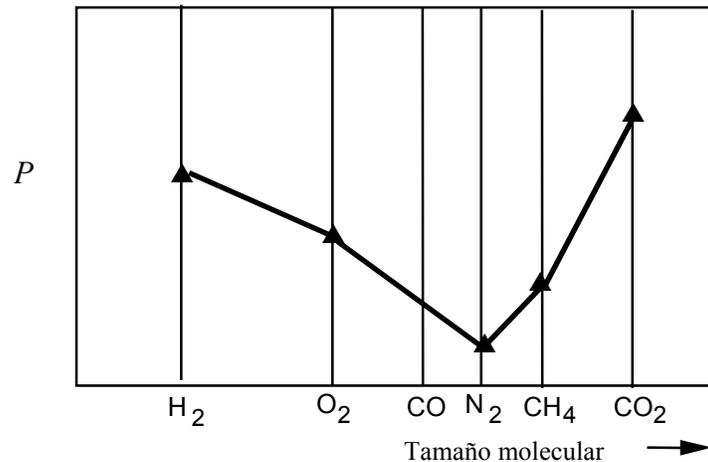
**Figura 1. Influencia del tamaño molecular sobre  $D$  y  $H$**

En la figura se observa que el coeficiente de difusión disminuye a medida que aumenta el tamaño molecular, así las pequeñas moléculas de  $H_2$  tienen un coeficiente de difusión relativamente alto, mientras que las moléculas de  $CO_2$  lo tienen relativamente bajo.

Contrariamente, la solubilidad de gases en polímeros aumenta al aumentar el tamaño molecular, ya que aumentan las interacciones molécula-polímero. Aunque comparados con los líquidos, las interacciones de un gas con un polímero son muy pequeñas, se puede distinguir entre gases no interaccionantes como  $H_2$ , He,  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar y gases interaccionantes como  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ , propileno. El principal parámetro que determina la solubilidad es la facilidad de condensación de las moléculas, aumentando

esta facilidad al aumentar el tamaño de las mismas. A su vez, la  $T_c$  (temperatura crítica) es una medida de la facilidad de condensación.

La variación de la permeabilidad de varios gases en caucho natural (y también en otros polímeros) puede apreciarse en la figura 2:



**Figura 2. Influencia del tamaño molecular sobre la permeabilidad.**

Se observa que las moléculas más pequeñas no tienen permeabilidades mayores que las moléculas más grandes, como cabría esperar. La alta permeabilidad de moléculas pequeñas tales como He o H<sub>2</sub> se debe a su alta difusividad, mientras que la alta permeabilidad de moléculas más grandes como el CO<sub>2</sub> se debe a su relativamente alta solubilidad. Por otro lado, la baja permeabilidad del N<sub>2</sub> puede atribuirse a que tanto la difusividad como la solubilidad son bajas.

Este comportamiento de la difusividad, solubilidad y permeabilidad respecto al tamaño molecular es una característica común a la mayoría de los polímeros, tanto elastómeros como cristalinos.

### **Selectividad.**

Otro parámetro que caracteriza la separación de gases con membranas es la selectividad. Como ya comentamos en el tema 2, la capacidad de una membrana para separar una mezcla puede expresarse por uno de los dos parámetros siguientes:

- La retención del componente  $i$ , definida como:

$$R = 1 - \frac{c_{i_p}}{c_{i_b}} \quad (7)$$

- El factor de separación o selectividad:

$$\alpha_{i/j} = \frac{(y_{i_p}/y_{j_p})}{(y_{i_b}/y_{j_b})} \quad (8)$$

El primer parámetro se utiliza normalmente para expresar la selectividad de una membrana hacia mezclas acuosas diluidas y por tanto aparecerá en operaciones como OI, UF, etc., mientras que el factor de separación se utiliza para mezclas gaseosas que es el caso de operaciones de SG (la que ahora nos ocupa) y mezclas de líquidos orgánicos.

En condiciones ideales, si la presión en el lado del permeado es pequeña comparada con la del lado del alimento, se puede definir un factor de separación (selectividad) ideal,  $\alpha_{i/j}^*$ , como el cociente entre las permeabilidades de ambos componentes:

$$\alpha_{i/j}^* = \frac{P_i}{P_j} = \left[ \frac{D_i}{D_j} \right] \left[ \frac{H_i}{H_j} \right] \quad (8)$$

La selectividad se define de forma que su valor sea mayor que la unidad, es decir, que si la velocidad de permeación del componente  $i$  través de la membrana es mayor que la de  $j$ , escribiremos:  $\alpha_{i/j}$ , y si es  $j$  el que penetra preferentemente definiremos la selectividad como:  $\alpha_{j/i}$ . Evidentemente si:  $\alpha_{i/j} = \alpha_{j/i} = 1$ , es imposible separar  $i$  y  $j$  de su mezcla.

A *grosso modo*, podemos decir que la permeabilidad está directamente relacionada con la productividad y que la selectividad lo está con la pureza del producto deseado. Los valores de ambos parámetros dependen también del tipo y carácter del material que constituye la membrana. Veamos como ejemplo la separación de helio y metano con dos membranas diferentes. Los valores de la permeabilidad a 25 °C son:

Tipo de membrana	$P_{He}$	$P_{CH_4}$	$\alpha_{He/CH_4}$
Caucho natural	2,33	2,25	<b>1,04</b>

Caucho sintético	0,63	0,058	<b>10,9</b>
$(P_i)_{\text{natural}}/(P_i)_{\text{sintético}}$	<b>3,7</b>	<b>39</b>	

Si nos fijamos en la selectividad vemos que la del caucho sintético es mayor (10,9) que la del caucho natural (1,04). Sin embargo, la permeabilidad de ambas especies es mucho mayor en el caucho natural que en el sintético.

### **Consideraciones de diseño.**

Como hemos comentado anteriormente, el éxito en la aplicación de un proceso de separación con membranas radica, fundamentalmente, en tres aspectos (Noble, 1995):

- \* Descubrir y elegir membranas económicamente competitivas con alta permeabilidad y selectividad.
- \* Elegir adecuadamente la configuración de la membrana, es decir el tipo de modulo (plano, tubular, arrollado en espiral o de fibras huecas)
- \* Decidir sobre el tipo de flujo del alimento y permeado.

### **Membranas en separación de gases.**

Cuando se compara la permeabilidad de una determinada molécula de gas en varios polímeros se observa que puede variar en más de seis órdenes de magnitud. Por ejemplo, la permeabilidad del  $\text{CH}_4$  puede variar desde aproximadamente  $3 \cdot 10^{-3}$  Barrer en Kapton (polieter aromático de diimida) hasta  $2 \cdot 10^4$  Barrer en politrimetilsililpropine. Igualmente, si se compara la selectividad de varios gases y vapores orgánicos en un mismo polímero, ésta puede variar en más de seis órdenes de magnitud; por ejemplo, la permeabilidad del  $\text{N}_2$  en polidimetilsiloxano es del orden de 280 Barrer, mientras que la del tolueno vapor en el mismo polímero es de  $1,5 \cdot 10^6$  Barrer. Esta gran variación en la permeabilidad muestra que, en principio, se pueden utilizar muchos materiales para la fabricación de membranas para la separación de gases (Porter, 1999).

Generalmente suele usarse como material para fabricar estas membranas: caucho natural, acetato de celulosa, polisulfonas, polimidas aromáticas, etc. Como en otras operaciones con membranas, el mayor beneficio que puede sacarse del conocimiento experimental del proceso está en el desarrollo de nuevas membranas más eficaces, de igual forma que en operaciones de separación convencionales, como la

absorción o la extracción, la eficacia del proceso radica en una buena elección del disolvente a utilizar.

Por otra parte, dado que la velocidad de permeación varía inversamente proporcional con el espesor de la membrana, las membranas utilizadas serán asimétricas (capa activa o piel no porosa de espesor muy pequeño + capa porosa o soporte). Pueden ser también compuestas. A veces es difícil construir estas membranas libres de defectos (poros grandes) en la capa activa, por ello, se suele depositar sobre la capa activa un recubrimiento de un polímero altamente permeable que sella los defectos

### **Configuración de las membranas (módulos).**

Tres son las principales configuraciones del elemento separador más utilizados en permeación de gases: módulo plano, de láminas arrolladas en espiral y de fibra hueca. Cada uno tiene sus ventajas y sus inconvenientes (Porter, 1999).

Los *módulos planos* se utilizan hoy en día, fundamentalmente, para la determinación de permeabilidades. Sin embargo, siguen utilizándose módulos de este tipo para la producción de aire enriquecido en oxígeno. La fabricación de estos módulos es fácil, sobre todo los de pequeño tamaño. En ellos, las áreas de permeación están perfectamente definidas y es muy fácil sustituir las membranas al terminar su vida útil. La principal desventaja es que la relación área/volumen del módulo es muy pequeña.

La configuración de *membrana arrollada en espiral* surgió con el fin de aumentar la relación área/volumen, manteniendo la facilidad de fabricación inherente a las membranas planas. Esta configuración es quizás la más popular debido a su facilidad de fabricación y a las bajas caídas de presión que sufren las corrientes alimento y permeado.

Evidentemente los módulos de *fibra hueca* aumentan enormemente la relación área/volumen (desde valores de  $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , correspondientes a las anteriores a  $10000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ). Se suelen construir con membranas asimétricas con la capa activa ("piel") en la parte exterior de las fibras, y se introducen un gran número de fibras en una carcasa del tipo cambiador de calor, de forma que el alimento circule por el exterior de las fibras (por la carcasa). En estos módulos, las caídas de presión, en la dirección del flujo, en las dos corrientes (alimento y permeado) pueden ser importantes lo que, en principio redundaría en una disminución de la velocidad de producción global (productividad),

aunque este efecto se ve contrarrestado, en parte, por la mayor relación área/volumen. Pese a sus inconvenientes, hoy en día es la configuración más utilizada.

### Parámetros de diseño.

El funcionamiento de un sistema de separación de gases viene determinado por tres factores: la selectividad,  $\alpha$ ; el cociente de presiones entre ambos lados de la membrana,  $r$ ; y el corte por etapa,  $\theta$ , (Matsuura 1993, Porter, 1999) .

a) **Selectividad:** 
$$\alpha_{i/j} = \frac{(y_{i_p} / y_{j_p})}{(y_{i_b} / y_{j_b})}$$

De la selectividad ya hemos hablado.

b) **Cociente de presiones:** 
$$r = \frac{P_F}{P_p}$$

La importancia de la relación de presiones en la separación de mezclas de gases se puede ilustrar considerando la separación de una mezcla binaria de componentes  $i$  y  $j$  con concentraciones  $y_{i_b}$  e  $y_{j_b}$  en el lado del alimento, a la presión  $P_F$ . Se producirá transporte del componente  $i$  a través de la membrana si la presión parcial de dicho componente en el lado del alimento, es mayor que su presión parcial en el lado del permeado, es decir:

$$y_{i_b} P_F > y_{i_p} P_p$$

Por tanto, la máxima separación que puede conseguirse con una membrana puede expresarse:

$$\frac{y_{i_p}}{y_{i_b}} \leq \frac{P_F}{P_p} = r \quad (10)$$

Es decir, la separación conseguida nunca podrá exceder a la relación de presiones, sea cual sea la selectividad de la membrana.

La relación entre la razón de presiones,  $r$ , y la selectividad de la membrana,  $\alpha$ , puede obtenerse a partir de las densidades de flujo de los dos componentes, escritas en la forma dada por la ecuación (5) (ley de Fick):

$$J_i = \frac{P_{M_i} (p_{i_b} - p_{i_p})}{l_M}, \quad J_j = \frac{P_{M_j} (p_{j_b} - p_{j_p})}{l_M} \quad (11)$$

Por la ley de Dalton:

$$p_{i_b} = y_{i_b} P_F, \quad p_{i_p} = y_{i_p} P_p \quad (12)$$

Por definición, la densidad de flujo volumétrica puede expresarse:

$$J_i = \frac{F_p y_{i_p}}{A_M \hat{\rho}_i} \quad \text{y} \quad J_j = \frac{F_p y_{j_p}}{A_M \hat{\rho}_j} \quad (13)$$

Podemos escribir, admitiendo comportamiento ideal para los dos componentes gaseosos ( $\hat{\rho}_i = \hat{\rho}_j$ ):

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{F_p y_{i_p} A_M \hat{\rho}_j}{F_p y_{j_p} A_M \hat{\rho}_i} = \frac{y_{i_p}}{y_{j_p}} = \frac{y_{i_p}}{1 - y_{i_p}} \quad (14)$$

Combinando las ecuaciones (11), (12) y (14) y recordando que  $\alpha^* = P_{M_i}/P_{M_j}$ , se obtiene la siguiente ecuación que relaciona las composiciones del componente  $i$  del lado del alimento y del lado del permeado con la selectividad y la razón de presiones:

$$y_{i_p} = \frac{r}{2} \left[ \left( y_{i_b} + \frac{1}{r} + \frac{1}{\alpha^* - 1} \right) - \sqrt{\left( y_{i_b} + \frac{1}{r} + \frac{1}{\alpha^* - 1} \right)^2 - \frac{4\alpha^* y_{i_b}}{(\alpha^* - 1)r}} \right] \quad (15)$$

Esta ecuación nos lleva a dos casos límite dependiendo de las magnitudes relativas entre la razón de presiones y la selectividad de la membrana. En primer lugar, si  $\alpha^*$  es mucho mayor que  $r$ , es decir:  $\alpha^* \gg r$ , la ecuación (15) se reduce a:

$$y_{i_p} = y_{i_b} r \quad (16)$$

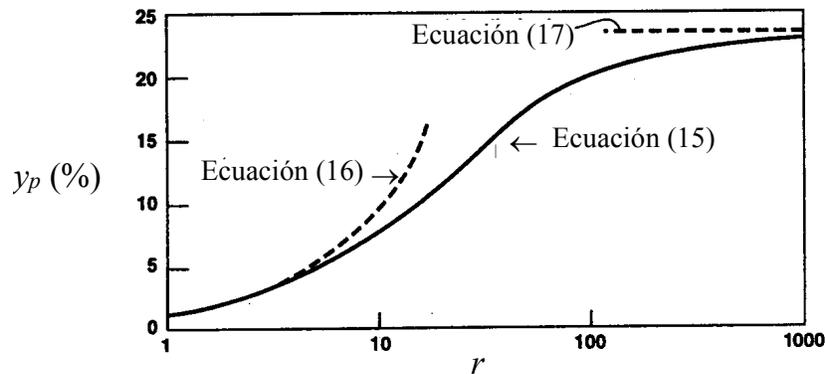
En este caso el proceso *está limitado por la razón de presiones*, es decir, el funcionamiento está determinado por  $r$  y es independiente de la selectividad de la membrana.

Si  $\alpha^*$  es mucho menor que  $r$ , es decir:  $\alpha^* \ll r$ , la ecuación (15) se reduce a:

$$y_{i_p} = \frac{\alpha^* y_{i_b}}{1 - y_{i_b} (\alpha^* - 1)} \quad (17)$$

En este caso el proceso *está limitado por la selectividad de la membrana*, es decir, el funcionamiento está determinado por la selectividad y es independiente de la razón de presiones. Hay una región intermedia en la cual ambos parámetros afectan al comportamiento del sistema.

En la figura 3 se ha representado  $y_{i_p}$  frente a la razón de presiones  $r$ , para una membrana de selectividad conocida ( $\alpha^* = 30$ ) y en ella se observan las tres regiones



**Figura 3. Variación de la concentración de permeado con la razón de presiones.**

La relación entre  $r$  y  $\alpha^*$  [dada por las ecuaciones (15), (16) o (17)] es importante debido a que la razón de presiones que puede conseguirse en un sistema de separación de gases tiene un límite práctico. Se puede conseguir un valor grande de  $r$  comprimiendo el alimento ( $P_F \uparrow \uparrow$ ) y provocando un alto vacío en el lado del permeado ( $P_p \downarrow \downarrow$ ), pero ello requiere grandes cantidades de energía y equipos muy costosos. Como resultado, valores típicos de  $r$  en separación de gases están comprendidos entre 10 y 50.

Debido a que conseguir altos valores de  $r$ , en la mayoría de las aplicaciones de la separación de gases con membranas, está limitado, el beneficio de que las membranas utilizadas sean de alta selectividad es menor de lo que cabría esperar. Esto puede verse en la figura 4 de aspecto muy similar a la figura 3, en la que se ha representado la variación de la composición del permeado con la selectividad de la membrana, para una razón de presiones fija ( $r = 20$ ) Vemos como para valores de la selectividad mayores de 100 prácticamente no se produce una mejora en el funcionamiento del equipo.

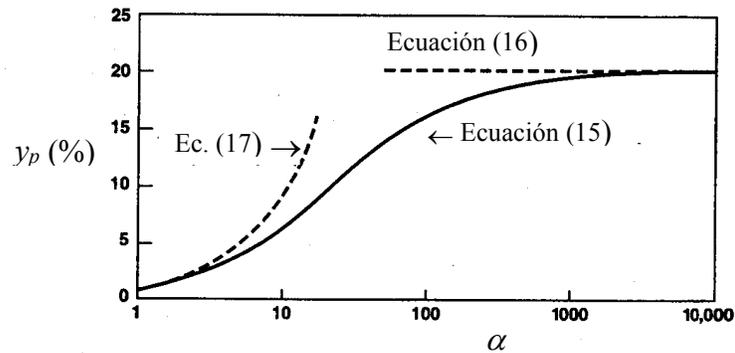
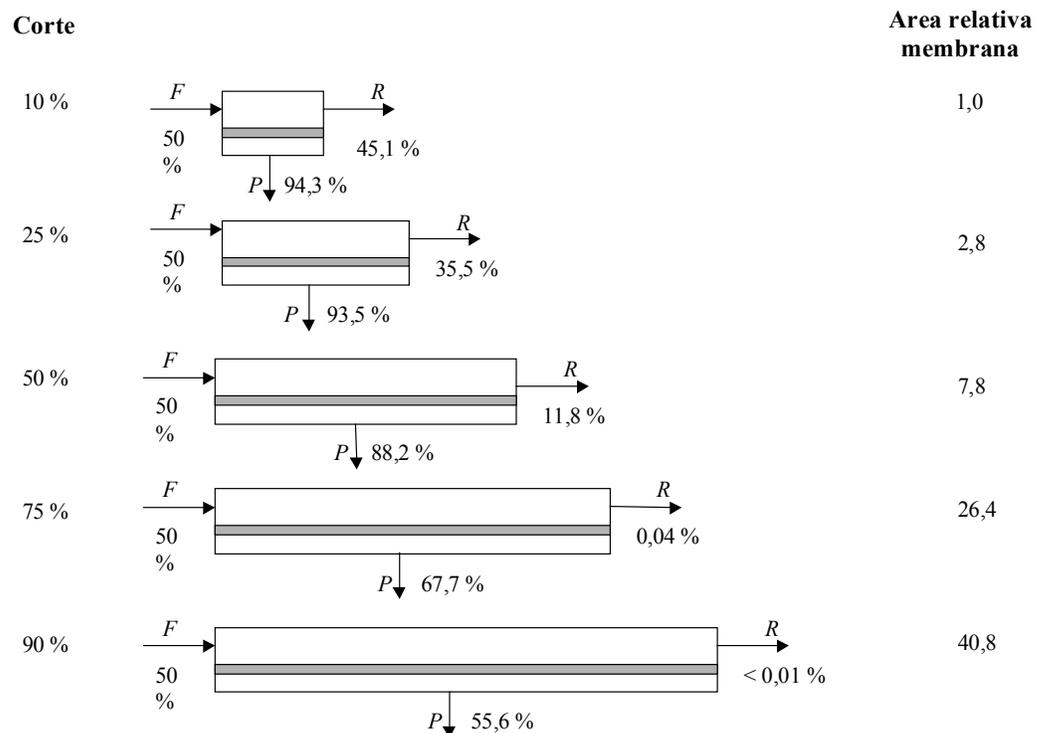


Figura 4. Variación de la concentración de permeado con la selectividad.

c) *Corte por etapa.*  $\theta = \frac{\text{Caudal de permeado}}{\text{Caudal de alimento}} = \frac{F_p}{F_F}$  ( $F_i$  = caudales molares)

Otro factor que afecta al diseño de los equipos de separación con membranas es el grado de separación requerido. El objetivo más normal de un sistema de separación de gases es producir una corriente residuo prácticamente “agotada” en el componente más permeable y una pequeña y concentrada corriente de permeado. Estos dos requerimientos no pueden alcanzarse simultáneamente. Existe un compromiso entre “agotamiento del alimento” y “enriquecimiento del permeado” en algún componente. El parámetro que nos permitirá llevar a cabo esta elección se denomina “corte” y se representa por  $\theta$ . El efecto del corte sobre el funcionamiento del sistema se aprecia en la figura 5.



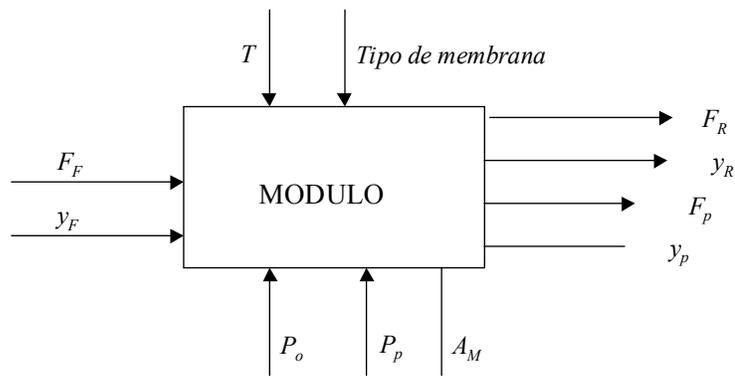
### **Figura 5. Efecto de $\theta$ en la separación de una mezcla gaseosa.**

En la figura 5, el gas alimento contiene un 50 % de componente  $i$  (permeable) y un 50 % de componente  $j$  (impermeable). Bajo las condiciones de operación establecidas ( $r = 20$  y  $\alpha = 20$ ) es posible obtener una concentración de permeado del 94,8 % para un corte  $\theta \approx 0$ , pero la corriente de permeado sería mínima y la corriente residuo tendría una composición todavía muy próxima a la del alimento. A medida que  $\theta$  aumenta, la concentración del componente  $i$  en la corriente residuo disminuye y la concentración del gas permeable en la corriente permeado también disminuye desde su máximo valor. Un corte del 50 % provoca una caída de la concentración desde 94,8 % a 88,2 %, siendo la composición del residuo del 11,8 %. Para un valor de  $\theta$  del 90%, en el residuo sólo se encuentran trazas de componente  $i$ , pero ahora el 80 % de  $j$  se pierde con el permeado y el enriquecimiento del permeado en componente  $i$  es mínimo respecto al alimento.

En esta figura se aprecia que existe un compromiso entre recuperación de un componente (fracción extraída en la corriente enriquecida) y su pureza. Los cálculos reflejados en la figura 5, también muestran que incluso membranas con selectividades modestas pueden producir corrientes residuo muy puras aunque con bajas recuperaciones. Si embargo, el enriquecimiento conseguido en la corriente permeado nunca puede ser mayor que la selectividad, de manera que una membrana con baja selectividad sólo podrá producir un permeado ligeramente enriquecido. Si lo que se desea es que el componente más permeable sea muy puro, es necesario utilizar membranas muy selectivas o, como veremos más adelante, deberán usarse sistemas multietapa o con recirculación.

### **Ecuaciones de diseño.**

Todos los tipos de flujo que vimos en el tema 1 han sido estudiados detenidamente para describir el comportamiento de un separador de gases de una sola etapa. Nosotros sólo trataremos de forma sencilla el flujo completamente mezclado y en contracorriente. Antes veamos, para un sistema binario, cuantos grados de libertad tenemos. Para ello representaremos un diagrama de flujo de información general. En él todas las composiciones están referidas al componente de mayor permeabilidad (Mulder, 1997; Porter, 1999; Rautenbach, 1989)



**Figura 6. Diagrama de flujo de información**

donde:

$F_k$  = caudal molar de la corriente  $k$

$y_k$  = fracción molar del componente que permea preferentemente en la corriente  $k$

$P_F$  = presión en el lado del alimento

$P_p$  = presión en el lado del permeado

$i = F$  (corriente alimento);  $R$  (residuo o concentrado);  $p$  (corriente de permeado)

Una vez elegido el tipo de membrana y si se considera que el proceso tendrá lugar en condiciones isotermas ( $T$  conocida), el número de grados de libertad de este sistema es de cinco. Si, como es lo normal, se conocen las condiciones del alimento ( $F_F$  y  $y_F$ ) y se fijan las presiones en ambas cámaras ( $P_F$  y  $P_p$ ), nos queda realmente un grado de libertad. Básicamente, se nos pueden presentar dos problemas:

1. Calcular los caudales y composiciones de permeado y residuo que se obtendrían en un módulo de área conocida.
2. Calcular el área necesaria para conseguir una determinada composición del permeado o residuo, o un determinado corte  $\theta$

A continuación veremos como se plantean las ecuaciones que nos permitirán resolver alguno de estos problemas. Para ello, se harán las siguientes suposiciones:

- \* que se trata de un proceso de separación de una sola etapa
- \* que las pérdidas de presión en ambos lados de la membrana, a lo largo del módulo, son despreciables
- \* que el proceso es isotermo
- \* que no existe gradiente de concentración entre el flujo global y la interfase membrana-fluido (sin polarización de concentración)

### a) Flujo perfectamente mezclado.

Supongamos que queremos separar una mezcla de dos gases  $i$  y  $j$

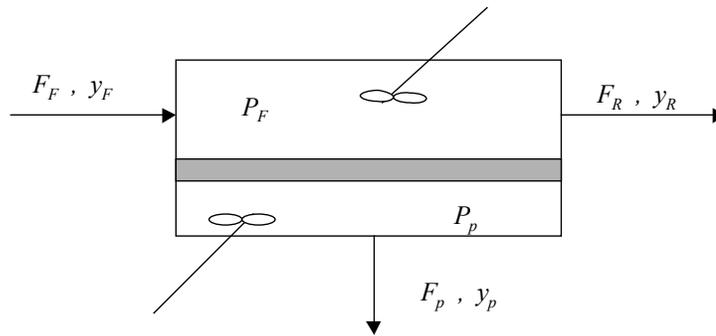


Figura 7. Sistema de flujo perfectamente agitado.

Si consideramos que la mezcla es binaria, formada por los componentes  $i$  y  $j$ , las densidades de flujo de ambos componentes vendrán dadas, combinando las ecuaciones (11) y (12) por:

$$J_i = \frac{P_{M_i}}{l_M} (y_{i_b} P_F - y_{i_p} P_p) \quad (18)$$

$$J_j = \frac{P_{M_j}}{l_M} (y_{j_b} P_F - y_{j_p} P_p) \quad (19)$$

Para obtener una buena separación entre los componentes  $i$  y  $j$ , la membrana debe presentar permeabilidades bien diferentes para cada uno de ellos, es decir, debe tener una alta selectividad,  $\alpha_{i/j}$ , con valores mayores de 20.

Para el separador de la figura, el **balance de materia** en estado estacionario para el componente  $i$  (el que tiene mayor permeabilidad) viene dado por:

$$F_F y_F = F_R y_R + F_p y_p \quad (20)$$

Si en esta ecuación introducimos el “corte” ( $\theta$ ) y reordenamos, el balance de componente  $i$  suele escribirse:

$$y_F = (1 - \theta) y_R + \theta y_p \quad (21)$$

El "corte", es generalmente uno de los parámetros de diseño. Para un corte determinado podemos calcular la concentración a la salida,  $y_R$ , despejando en la ecuación (21):

$$y_R = \frac{y_F - \theta y_p}{1 - \theta} \quad (22)$$

En la separación de gases con membranas, la polarización por concentración generalmente no presenta problemas debido a que las difusividades de los gases son altas. Si se desprecia el efecto de este fenómeno, la concentración de ambos componentes en la superficie de la membrana en el lado del alimento será igual a la concentración global de la mezcla, que al estar la corriente perfectamente mezclada coincidirá con la concentración de la corriente de salida: para el componente  $i$ :  $y_b = y_R$  y para el componente  $j$ :  $1 - y_b = 1 - y_R$ . Por la misma razón, la concentración en la interfase membrana-permeado será en todo momento igual a la concentración de salida de la corriente de permeado,  $y_p$  y  $(1 - y_p)$ , respectivamente.

Podemos resolver simultáneamente las ecuaciones de balance de materia y de transporte. Para ello, escribimos las ecuaciones (18) y (19) de la siguiente forma:

$$F_p y_p = \frac{P_{M_i} A_M \hat{\rho}_i}{l_M} [y_b P_F - y_p P_p] \quad (23)$$

$$F_p (1 - y_p) = \frac{P_{M_j} A_M \hat{\rho}_j}{l_M} [(1 - y_b) P_F - (1 - y_p) P_p] \quad (24)$$

en las que se ha tenido en cuenta la definición de la densidad de flujo volumétrica,  $J$ , según la ecuación (13)

Dividiendo entre sí las ecuaciones (23) y (24), resulta:

$$\frac{y_p}{1 - y_p} = \alpha^* \frac{\hat{\rho}_i}{\hat{\rho}_j} \left[ \frac{y_b P_F - y_p P_p}{(1 - y_b) P_F - (1 - y_p) P_p} \right] \quad (26)$$

y teniendo en cuenta que

$$y_b = y_R = \frac{y_F - \theta y_p}{1 - \theta}$$

y que  $r = \frac{P_F}{P_p}$ , podemos sustituir en la ecuación (26) obteniendo:

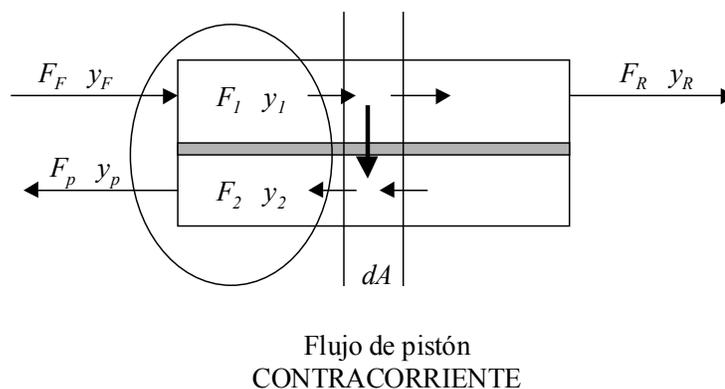
$$\frac{y_p}{1 - y_p} = \alpha^* \frac{\hat{\rho}_i}{\hat{\rho}_j} \left[ \frac{\left( \frac{y_F - \theta y_p}{1 - \theta} \right) r - y_p}{\left( 1 - \frac{y_F - \theta y_p}{1 - \theta} \right) r - (1 - y_p)} \right] \quad (27)$$

Esta ecuación nos permitirá calcular la concentración del permeado para un alimento determinado una vez fijadas las presiones de trabajo y el corte deseado

La concentración del permeado en componente  $i$ ,  $y_p$ , aumenta a medida que aumenta tanto la selectividad como la relación de presiones, y aumenta también a medida que disminuye el corte,  $\theta$ . Estos efectos se ilustran de forma clara en los problemas.

### b) Flujo de pistón en contracorriente.

Supongamos que queremos separar una mezcla gaseosa (formada por los componentes  $i$  y  $j$ ) en un separador en el que el tipo de flujo de ambas corrientes es en flujo de pistón y circulan en contracorriente. El esquema del separador se muestra en la siguiente figura:



**Figura 7. Flujo en contracorriente**

Si consideramos un área diferencial de transporte,  $dA$ , y planteamos el balance de materia diferencial para los componentes  $i$  y  $j$  tendremos, respectivamente:

$$d(F_1 y_1) = -d(F_2 y_2) = \frac{P_{M_i} \hat{\rho}_i}{l_M} [y_1 P_F - y_2 P_p] dA \quad (28)$$

$$d[F_1 (1 - y_1)] = -d[F_2 (1 - y_2)] = \frac{P_{M_j} \hat{\rho}_j}{l_M} [(1 - y_1) P_F - (1 - y_2) P_p] dA \quad (29)$$

donde:  $F_1, F_2$  = caudales molares en ambos lados de la membrana  
 $y_1, y_2$  = fracciones molares a ambos lados de la membrana referidos al  
componente que permea preferentemente,  $i$   
 $P_{M_i}, P_{M_j}$  = permeabilidades de la membrana a ambos componentes  
 $P_F, P_p$  = presiones que reinan a ambos lados de la membrana  
 $dA$  = elemento diferencial de área

Si sumamos ambas ecuaciones y reordenamos, se obtiene:

$$\frac{d F_1}{d A} = \frac{P_{M_i} \hat{\rho}_i}{l_M} \left[ y_1 P_F - y_2 P_p + \frac{P_{M_j} \hat{\rho}_j}{P_{M_i} \hat{\rho}_i} [(1 - y_1) P_F - (1 - y_2) P_p] \right] \quad (30)$$

Reordenando la ecuación (28), obtenemos una segunda ecuación:

$$F_1 \frac{d y_1}{d A} = \frac{P_{M_i} \hat{\rho}_i}{l_M} [y_1 P_F - y_2 P_p] - y_1 \frac{d F_1}{d A} \quad (31)$$

Se requiere una tercera ecuación, que puede obtenerse del balance total y de componente efectuado al entorno señalado en el esquema:

$$F_F - F_p + F_2 - F_1 = 0 \quad (32)$$

$$F_F y_F - F_p y_p + F_2 y_2 - F_1 y_1 = 0 \quad (33)$$

Eliminando entre estas dos ecuaciones el caudal  $F_2$  (desconocido) y despejando  $y_2$ , se obtiene:

$$y_2 = \frac{F_p y_p + F_1 y_1 - F_F y_F}{F_p + F_1 - F_F} \quad (34)$$

Las ecuaciones (30), (31) y (34), se resuelven simultáneamente para obtener la concentración del componente  $i$  en el permeado. Se necesitan las condiciones límites siguientes:

$$\text{Para } A = 0 \quad \rightarrow \quad y_1 = y_F \quad ; \quad y_2 = y_p \quad ; \quad F_1 = F_F$$

$$\text{Para } A = A_T \quad \rightarrow \quad y_1 = y_b \quad ; \quad y_2 = y_{2_0} \quad ; \quad F_1 = F_b$$

Donde:  $y_{2_0}$  representa la fracción molar del permeado que corresponde a  $y_b$  y puede obtenerse utilizando el cociente entre las densidades de flujo de ambos componentes, escritos en las condiciones de salida:

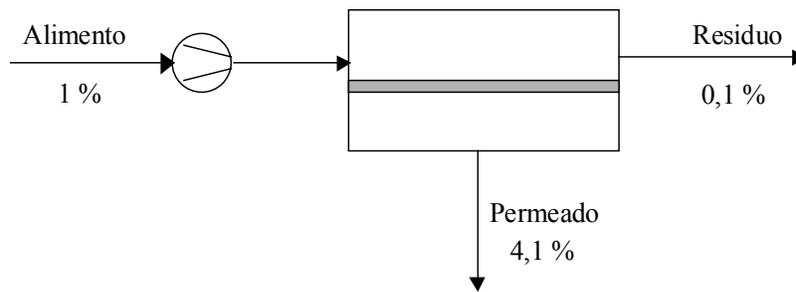
$$\frac{y_{2_0}}{1 - y_{2_0}} = \alpha^* \frac{\hat{\rho}_i}{\hat{\rho}_j} \left[ \frac{r y_b - y_{2_0}}{r(1 - y_b) - (1 - y_{2_0})} \right] \quad (35)$$

ecuación similar a la (26) y de la que calcularíamos la condición límite:  $y_{2_0}$

Obviamente, la resolución simultánea de las ecuaciones (30), (31), y (34) deberá llevarse a cabo de forma numérica.

### **Sistemas multietapa.**

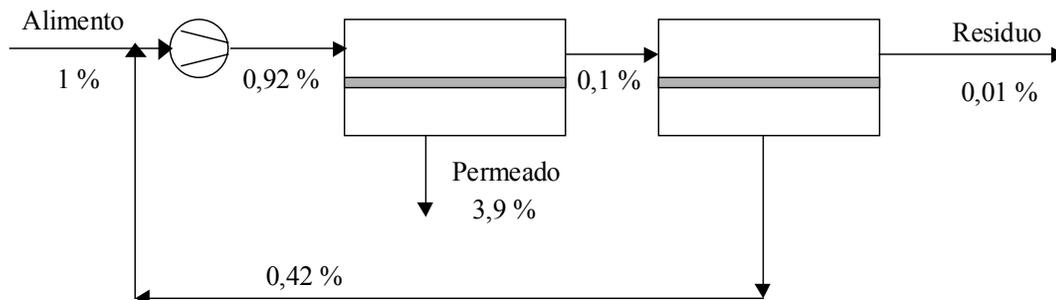
Debido a que la selectividad y la razón de presiones en los procesos de separación de gases industriales están limitados, los sistemas de una sola etapa no permiten alcanzar la separación deseada. Veámoslo con un ejemplo: Se trata de un proceso en el cual se desea eliminar el 90 % de un componente permeable contenido en una mezcla gaseosa. El alimento es una mezcla de  $N_2$  y vapor de  $CCl_3F$  al 1 % (componente que se desea eliminar). La membrana es de caucho de silicona que permea preferentemente al componente vapor debido a su mayor facilidad para condensar y por tanto a su mayor solubilidad en la membrana. La selectividad vapor/nitrógeno de la membrana es de 20 y la razón de presiones se ha fijado en 20, comprimiendo el gas alimentado y manteniendo el permeado a presión atmosférica. En la figura 8 se muestra el esquema del proceso en una etapa (Porter, 1999):



**Figura 8. Separación con una etapa**

La figura muestra que cuando se ha eliminado el 90 % del vapor, el permeado contiene aproximadamente el 4 % del  $\text{CCl}_3\text{F}$ .

En muchas ocasiones la eliminación de un 90 % del vapor de la corriente alimento no es suficiente para los requerimientos de la corriente residuo. En estos casos debe utilizarse un sistema de dos etapas como el que se muestra en la figura 9:

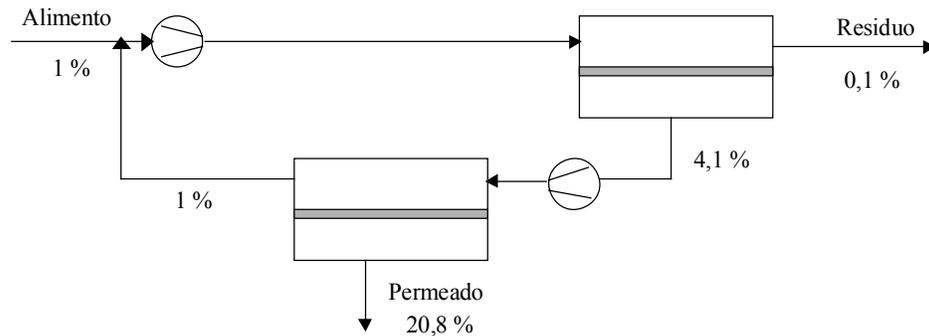


**Figura 9. Separación con dos etapas Eliminación impureza del alimento**

La corriente residuo que sale de la primera etapa pasa a una segunda unidad donde la concentración del vapor se reduce desde el 0,1 % al 0,01 %. Debido a que la concentración del vapor en el permeado de la segunda etapa es baja, esta corriente relativamente diluida se recircula y se mezcla con la corriente alimento. Un diseño de estas características permite eliminar el componente permeable del alimento de forma casi completa. Sin embargo, esto se consigue a expensas de un aumento importante tanto de área de membrana como del consumo energético del compresor. Existe una regla que dice que “*la eliminación del último 9 % de componente del alimento requiere un área de membrana igual a la necesaria para eliminar el primer 90 %*”.

Algunas veces, la eliminación del 90 % del componente permeable del alimento es suficiente para la corriente residuo, pero se requiere una mayor

concentración del mismo en el permeado para poder usarlo. En este caso, debe utilizarse un diseño como el mostrado en la figura 10:

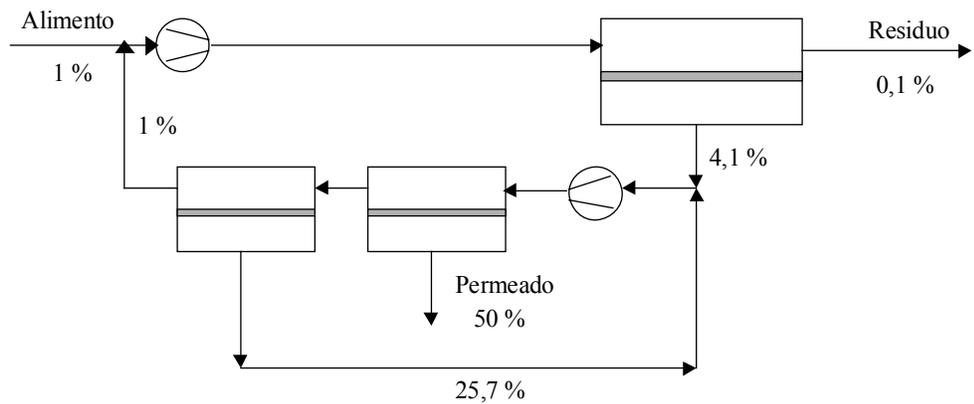


**Figura 10. Sistema de dos etapas. Concentración del permeado**

El permeado de la primera unidad (que está a la presión atmosférica) se comprime y se envía como alimento a una segunda unidad. En esta unidad, el permeado se concentra y el residuo se recircula y se mezcla con la corriente alimento inicial. La máxima eficacia del sistema se consigue cuando la concentración del residuo de la segunda etapa es igual a la del alimento inicial con el que se mezcla. Se observa que el permeado sale del sistema con una concentración de aproximadamente el 21%. Debido a que el volumen de gas tratado en la segunda etapa es mucho menor que el de la primera, el área de membrana requerida en la segunda etapa es relativamente menor. Así, la incorporación de la segunda etapa sólo aumenta el área total y el consumo energético entre un 15 a un 20 %.

Este tipo de combinaciones pueden diseñarse pero su complejidad las hace no competitivas frente a otras alternativas de separación, por lo que raramente son utilizadas en procesos industriales. A continuación se plantean otras dos combinaciones de etapas que tienen más aceptación desde el punto de vista industrial.

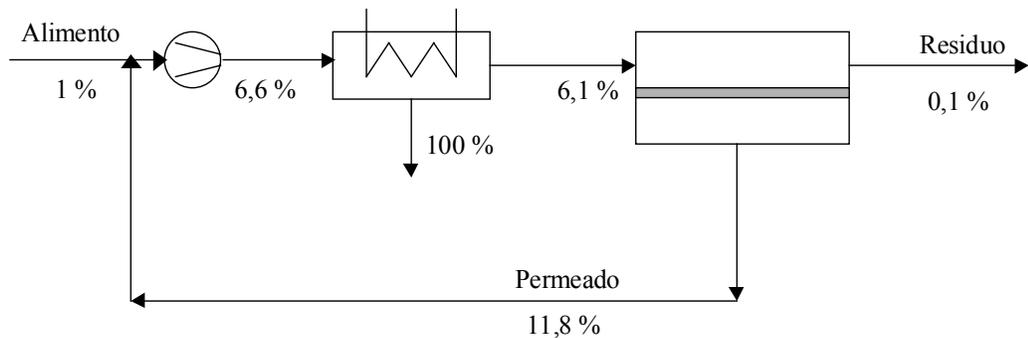
En la figura 11 se muestra un diseño en el que el permeado de la primera etapa se comprime y envía a una segunda etapa donde una parte del gas permeado se recoge como producto enriquecido. El gas restante pasa a otra unidad de la que sale como residuo con una concentración próxima a la del alimento inicial y el permeado de esta última etapa se mezcla con el permeado de la primera.



**Figura 11. Sistema de tres etapas. Concentración del permeado**

Controlando el tamaño relativo de las dos últimas etapas se puede conseguir cualquier concentración deseada para la corriente producto. En el ejemplo se ha conseguido concentrar el componente permeable hasta un 50 %. Esta mejora en el funcionamiento del sistema se consigue con un compresor ligeramente mayor en la segunda etapa y una mayor área total de membrana.

Finalmente, en la figura 12 se muestra otro diseño en el que la separación con membrana se combina con otro tipo de operación unitaria:



**Figura 12. Combinación con un condensador.**

El alimento se comprime hasta 10 atm. y pasa por un condensador a 30 °C aunque al principio (puesta en marcha) no actúa ya que la concentración del  $\text{CCl}_3\text{F}$  es, en ese momento, menor que la necesaria para poder condensar a esa temperatura. La unidad de membrana separa el gas en una corriente residuo con un 0,1 % de  $\text{CCl}_3\text{F}$  y un permeado que se recircula a la entrada al compresor. La concentración del componente

permeable en la recirculación aumenta rápidamente hasta que el gas presurizado que entra en el condensador tiene una concentración superior a la que corresponde al punto de rocío a 30 °C que es del 6,1 %. En este momento el sistema alcanza el estado estacionario. El condensado es CCl<sub>3</sub>F prácticamente puro. Este último diseño se utiliza para separar vapores orgánicos de N<sub>2</sub> y aire o también para separar propano, butano, pentano e hidrocarburos mayores del gas natural.

### **Conclusiones.**

1. El proceso de separación por Permeación de Gases permite tratar cualquier tipo de corriente gaseosa, independientemente de su composición química.
2. La permeabilidad de las membranas esta determinada por la productividad deseada y su selectividad por la pureza del producto deseado.
3. La mayor eficiencia del proceso se logra trabajando en flujo de pistón a contracorriente y perfectamente mezclado.
4. Las membranas que más se usan están construidas de Caucho Natural y Acetato de Celulosa, de configuración, asimétrica y empacadas en módulos de láminas enrolladas en espiral.
5. Los principales parámetros de diseño del proceso son selectividad de la membrana, corte, flujos y área necesaria de membrana.

### **Bibliografía.**

1. Noble, R.D. y Stern, S.A. "Membrane Separations Technology, Principles and Applications", Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands (1995).
2. Matsuura, T., "Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes", CRC Press, Boca Raton, Fl (1993).
3. M. Mulder "*Basic Principles of Membrane Technology*", 2nd Ed, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997).
4. M. C. Porter "*Handbook of Industrial Membrane Technology*", Noyes Publications, Westwood (1999).
5. R. Rautenbach, R. Albrecht, V. Cottrell (Translator) "*Membrane Processes*", John Wiley and Sons, New York (1989)
6. Rigola, M. (1998) Producción más limpia. Primera edición. Rubes Editorial, S.L. Barcelona.