

Modelación de procesos de separación no convencionales utilizando membranas

Dr. Julio Romero

Laboratorio de Procesos de Separación por Membranas Departamento de Ingeniería Química Universidad de Santiago de Chile

Av. Lib. Bdo. O'Higgins 3363 – Estación Central, Santiago de Chile Tel.: (56 2) 681 23 98 / Fax: (56 2) 681 71 35 / E-mail: juromero@lauca.usach.cl Web: http://dig.usach.cl

Presentación

Creado el año 2000, el Laboratorio de Procesos de Separación por Membranas (LPSM) está constituido por investigadores que forman parte del Departamento de Ingeniería Química de la USACH.

Su formación obedece a un interés creciente en el desarrollo de nuevos materiales y operaciones en el ámbito de la Tecnología de Membranas.

- La finalidad de este equipo de investigación es el estudio de nuevos procesos y materiales ligados a la Tecnología de Membranas.
- Optimizar técnicas que permitan establecer nuevas aplicaciones industriales.
- El análisis científico de estas tecnologías define las labores de investigación y educación de este grupo.

Líneas de Investigación

- Procesos de contacto con membranas: Destilación Osmótica (OD), Destilación con Membranas (MD y VMD), contactores líquido-líquido
- Procesos acoplados: medios porosos / fluidos supercríticos (SCF) (Separación de mezclas a alta presión utilizando membranas microporosas; operaciones de contacto con membranas)
- Desarrollo de nuevas membranas híbridas orgánicas / inorgánicas
- MF de soluciones agroalimentarias a través de membranas cerámicas,
 UF asistida de pre-tratamiento fisicoquímico para purificación de aguas,
 Tratamiento de residuos industriales utilizando OI

Definición de contactor de membrana



Definición de contactor de membrana

Definición de membrana: "Barrera selectiva que separa dos fases"

El término "selectiva" es una propiedad intrínseca de la membrana (Procesos de MF, UF, NF, OI, ED....etc)

En un contactor de membrana la **selectividad está dada principalmente por el equilibrio termodinámico** que se establece en la interfase entre dos fases de naturaleza física diferente. La membrana sólo juega un rol de soporte de la(s) interfase(s)

¿Por qué utilizar este tipo de sistemas?

✓ Fácil control de proceso debido a estabilización de interfases

 ✓ Independencia de la densidad de las fases para establecer diversas configuraciones

✓ Permite diseño modular

 ✓ Gran incremento en el valor de la razón (área / volumen), el cual varía entre 1600 - 6600 m²/m³ cuando se utilizan módulos de fibras huecas (columna empacada: 30 a 300 m²/m³)

Contactor de membrana de fibras huecas



Esquema de un módulo de contacto de fibras huecas tipo Extra Flow Liqui-cel con bafle central fabricado por Celgard LLC (Gabelman and Hwang, 1999)

Contactor de membrana de fibras huecas (CMFH)



CARACTERISTICAS

Membrana: porosa (hidrofílica o hidrofóbica) o densa Espesor: 20 – 100 μm Diámetro de poro: 0.05 – 1.0 μm Materiales: PTFE, Polipropileno, silicona

Contactor de membrana de fibras huecas (CMFH)

Aplicaciones $G \rightarrow L$

- Absorción de SO₂, CO₂, CO, NO_x desde gases
- Absorción de CO₂ y H₂S desde gas natural
- Absorción de CO₂ desde biogas
- Oxigenación de sangre y procesos de fermentación aeróbica
- Inyección de CO₂ en bebidas
- Remoción de COV
- Remoción de NH₃ de aire
- Separación de etano/etileno
- Ozonización de agua

Aplicaciones $L \rightarrow G$

- Extracción de bioproductos volátiles (alcoholes y aromas)
- Remoción de O₂ de agua

Aplicaciones $L \rightarrow L$

- Remoción de metales pesados (sistema c/reacción química)
- Extracción de productos de fermentación (ácido cítrico, acético, láctico y penicilina)
- Extracción de compuestos fenólicos

Fabricantes de CMFH

Fabricante	Materiales		Diámetro de fibras (mm)	Superficie (m²)	Diámetro de poros	Largo del módulo	
	Fibras	Carcasa	Sellos				(CIII)
Celgard	PP, PVDF	Policarbonato PVC, etc	Epoxy etc	0.25 – 0.3	0.2 - 220	0.2 μm	12 – 116.3
A/G Technology	Polisulfona	Polisulfona	Ероху	0.5 – 3	0.015 – 28	0.65 µm	18.5 - 120
Koch Membrane Systems	Polisulfona, poliacrilonitrilo carbono	PVC, Polisulfona Inox 316 ARMYLOR®	Ероху	0.5 – 3.2	0.019 – 69.7	0.2 μm	17.8 – 182.9
Microdyn Technologies	PP Sulfonated polyether	PP Inox 316	Poliuretano PP	0.2 - 5.5	0.02 - 25	0.4 μm	25 – 304.9
Millipore	Polisulfona	Polisulfona	Epoxy poliuretano	0.5 – 1.1	0.03 - 5	0.1 μm	63.8 – 109.2

Configuraciones de los CMFH



Configuraciones de los CMFH

Esquema de la separación de etano/etileno en sistema de contacto con membranas de adsorción/desorción (Mulder, 1998)



Estabilización de la interfase en contactor G-L



Configuraciones de los CMFH



Transferencia de masa

$$N_i = K_{T,i} \Delta C_i$$

$$\frac{1}{K_{T,i}} = \frac{1}{k_i (a \operatorname{lim} entación)} + \frac{1}{k_i (membrana)} + \frac{1}{k_i (fase \ receptora)}$$

Se debe considerar en la estimación de $K_{T,i}$ un **término de distribución** que introduzca la discontinuidad del perfil de concentración en la interfase

En muchos de estos sistemas, la transferencia de calor puede jugar un rol importante en el desempeño del proceso

Destilación con membranas para desalinización (Sirkar y Li, 2003)



Destilación con membranas para desalinización (Sirkar y Li, 2003)



Destilación con membranas y sus variantes (Gryta, 2005)



A) DCMD: Destilación con membranas de contacto directo

B) DCMD: Destilación
 con membranas de
 contacto directo con
 capa líquida

Destilación con membranas y sus variantes (Gryta, 2005)

C) AGMD: Destilación con membranas con capa de aire D) VMD: Destilación con membranas bajo vacío E) SGMD: Destilación con membranas con gas de arrastre





Modelación y simulación del proceso de destilación osmótica (DO)

Objetivos específicos

1) Estructuración de un modelo y un algoritmo que permitan describir los fenómenos de transferencia de masa a través de la membrana

2) Evaluar los rendimientos de diferentes membranas a través de simulaciones en función de las propiedades de las soluciones y las condiciones de operación

 Realizar la extrapolación necesaria para el dimensionamiento de un equipo de evaporación osmótica, indicando las características óptimas de operación y las limitaciones del sistema

Proceso de destilación osmótica (DO)

Principio del proceso de DO

Membrana macroporosa hidrófoba



Plan de trabajo para la construcción del programa



Esquema de la transferencia de masa: perfil de concentración de agua en las cuatro capas del sistema



Descripción teórica

Transferencia de masa



Equilibrio líquido-vapor

Solución modelo a concentrar

Solución salina de extracción



Activité de l'eau dans la solution à traiter, solution saccharose, T=298 K méthode UNIFAC



Activité de l'eau dans la saumure d'extraction, solution CaCl₂, T=298 K méthode ASOG modifiée Esquema de la transferencia de calor: Perfil de temperatura en las capas del sistema



Ecuaciones del modelo: transferencia de calor (Gostoli, Journal of Membrane Science, 163 (1999), 75-91)



Condición de estado estacionario

$$Q_I = Q_{II} = Q_{III} = Q_{IV}$$

$$N_I = N_{II} = N_{III} = N_{IV}$$

Ecuaciones del modelo: coeficientes de transferencia de calor en la membrana (Gostoli, Journal of Membrane Science, 163 (1999), 75-91)

Capa gaseosa

$$h_{hl} = \frac{k_{hl}^T}{L_{hl}}$$

 $k_{hl}^{T} = \varepsilon_{hl} k_{gaz}^{T} + (1 - \varepsilon_{hl}) k_{polymer}^{T}$

$$k_s^T = \varepsilon_s k_{saumure}^T + (1 - \varepsilon_s) k_{polymère}^T$$

$$h_s = \frac{k_s^T}{L_s}$$

Esquema de la polarización por concentración



+ Importancia de la influencia de la viscosidad de la solución sobre los valores de los coeficientes de difusión en la capa límite



Algoritmo para la estimación del flujo de agua a través de la membrana

 ✓ Solución a tratar es agua pura
 ✓ Sin considerar los efectos térmicos

Algoritmos desarrollados en Matlab® 5.3

Características de la estructura de la membrana y condiciones de operación

Generación de valores de la concentración Xmsel en la interfase Capa de gas-soporte: *método Regula Falsi*

Sub-programa para la estimación de la actividad del agua en la interfase capa de gas-salmuera, *a*w: método ASOG modificado

Estimación de la densidad de flujo de agua a través de la capa hidrófoba en régimen de difusión molecular

Generación de valores de concentración Xssel en la interfase soporte-capa límite de la solución salina: *método Regula Falsi*

Estimación de la densidad de flujo de agua a través del soporte

 $N_w^s = N_w^{ch}$

Sí

Estimación del flujo de agua en la capa límite de la solución salina

No

No

Sí Término

 $N_w^{cl} = N_w^{ch}$

Transferencia de aromas a través de la membrana



Transporte de aromas = *f*(Transporte de agua)

Transferencia de aromas a través de la membrana



Parámetros estructurales y condiciones de operación

Membrana TF200 (Pall-Gellman)

•*Capa hidrófoba*: PTFE (Teflón), d_p = 0.09 µm, ϵ = 80 %, τ = 1.1, L_{hl} = 60 µm •*Soporte*: PP, ϵ = 60 %, τ = 1.1, L_s = 105 µm et d_p = 0.1 µm

Condiciones experimentales

•Solución a tratar.	Agua pura y solución de sacarosa
 Solución de extracción: 	Solución de CaCl ₂
•Capas límites:	d_h = 4.44 $_*10^{-3}$ m, 0.5 m/s < v_{sau} < 4.5 m/s,
Correlación de Calderbank and Young (S	$h=b_1Re^{b_2}Sc^{b_3}$), $b_1=0.082$, $b_2=0.69$, $b_3=0.33$
•Temperatura:	280 K < T < 320 K
 Presión en la capa gaseosa: 	<i>P</i> = 0.1013 MPa
 Concentración de la salmuera: 	30 % w/w < X ^b _{saumure} < 45 % w/w
 Concentración soln. de sacarosa: 	0 % w/w < X ^b _{sucre} < 50 % w/w

Criterios de las simulaciones

1) Flujo de agua en función de las condiciones de operación (X^b_{sau}, v_{sau}, T)

2) Flujo de agua en función de los parámetros estructurales y las condiciones de las capas límite (v_{sau}, L_{hl}, r_p, resistencias de las capas límite)

Resultados: N_w en función de v_{salmuera} y T



Débit de l'eau en fonction la vitesse de circulation de la saumure et la température – Couche hydrophobe en régime de Knudsen (saumure: 40 % p/p CaCl₂)

Resultados: penetración de líquido al interior de la membrana



Débit de l'eau en fonction de la vitesse de circulation de la saumure pour deux épaisseurs différentes de couche hydrophobe - Couche hydrophobe en régime de Knudsen (T = 298 K, saumure: 45 % p/p $CaCl_2$)



Resultados: consideraciones hidrodinámicas

Módulo de membrana utilizado por Courel (Courel, 1999)



Permeabilidad de agua optimizada, pero en este tipo de geometrías es muy difícil de establecer las características hidrodinámicas del módulo

Resultados: Correcciones propuestas por Courel (Courel, 2000)

•La correlación utilizada no predice adecuadamente el valor del coeficiente de transferencia de materia

•Pérdidas de carga a lo largo del módulo: Experimental/Teórica

$$\Delta P^{th} = \frac{1}{2} \rho \cdot v^2 \frac{4f}{d_h} L \quad \checkmark \quad f = F \left(\frac{\eta^b}{\eta^m}\right)^{-0.58}$$

$$F = \frac{\tau_s}{(1/2)\rho \cdot v^2} = 0.0791 \cdot Re^{-0.25}$$

 h_{\star}^{\exp}

 (ΛP^{exp})

$$\frac{\Delta P^{\exp}}{\Delta P^{th}} = 9 \pm 1$$

$$150 < Re < 1500$$

$$h_L = St \cdot \rho \cdot C_p \cdot v$$

$$St = \frac{f}{2} \operatorname{Pr}^{-2/3} \left(\frac{\eta^b}{\eta^m}\right)^{0.14}$$

$$\frac{h_L}{h_L^{th}} = \left(\frac{\Delta P^{\exp}}{\Delta P^{th}}\right)^{0.14}$$

Resultados: Polarización por concentración



Graphique du flux d'eau en fonction de la concentration du sucre au cœur Conditions opératoires: $X_{saumure} = 45\%$ w/w, T = 298 K, $v_{sau} = 1.4$ m s⁻¹

Resultados: Polarización (efecto de la viscosidad)



Graphique de la viscosité moyenne de la couche limite en fonction de la concentration du sucre au cœur

Resultados experimentales del transporte de aromas (Courel, 1999)

Composición de las soluciones modelo para dos concentraciones iniciales de sacarosa:

Composición de las soluciones modelo para dos concentraciones iniciales de sacarosa:

Piloto de EO – COGIA Módulo hollow fiber en PP Superficie total: 10.2 m² Espesor de la fibra: 800 μm d_p: 0.2 μm Porosidad: 0.75 Tortuosidad: 1.89

0	Concentraciones iniciales			
Compuesto	15 brix	35 brix		
Sacarosa	15 % w/w	35 % w/w		
Acido cítrico	3.7 % w/w	7.4 % w/w		
Benzaldehído	5.0 mg kg ⁻¹	5.0 mg kg ⁻¹		
Hexanol	5.0 mg kg ⁻¹	5.0 mg kg ⁻¹		
Butanoato de etilo	5.0 mg kg ⁻¹	5.0 mg kg ⁻¹		
Acetato de hexilo	5.0 mg kg ⁻¹	5.0 mg kg ⁻¹		

Communato	N (mol m ⁻² s ⁻¹) Concentración inicial de sacarosa			
Compuesto				
	15 brix	35 brix		
Benzaldehído	8.31 10 ⁻⁹	6.75 10 ⁻⁹		
Hexanol	6.26 10 ⁻⁹	6.60 10 ⁻⁹		
Butanoato de etilo	6.23 10 ⁻⁹	6.69 10 ⁻⁹		
Acetato de hexilo	0.55 10 ⁻⁹	1.69 10 ⁻⁹		
Agua	7.72 10-3	8.21 10 ⁻³		

Resultados: transferencia de aromas



Valores de selectividad (N_i/N_w) experimental y teórica estimada despreciando el efecto de la capa límite

Compuesto	(<i>N</i> / <i>N</i> _w)		
	Experimental (Courel, 1999)	Calculada (este trabajo)	
Benzaldehyde	1.08∗10 ⁻⁶	9.30∗10 ⁻⁷	
Hexanol	8.11*10 ⁻⁷	1.08*10 ⁻⁶	

Conclusiones parciales

• Flujo de agua: Nw=f(T) \Rightarrow T: Temperatura absoluta del sistema tiene gran influencia

• Disminición entre 16 y 24 % de la permeabilidad del agua debido al efecto de **polarización por** temperatura

• Polarización por temperatura \leq 2.5 K a través de la membrana

• Es necesaria una **caracterización hidrodinámica** precisa del modulo de membrana y de las consideraciones reológicas de las soluciones a tratar

 Se observa la influencia de la penetración de líquido en la estructura de la membrana en función de la presión
 Variación de las fuerzas motrices y las resistencias

• El analisis de los datos experimentales deja en evidencia la influencia del arrastre de aromas debido al transporte del agua

Commercial Scale Continuous Countercurrent Porocritical Fluid Extraction/Purification



Fluidos Supercríticos (FSC)

Definición de la condición supercrítica para un fluido puro

FLUIDO SUPERCRITICO (FSC) : $P > P_c$; $T > T_c$



CP: Punto crítico TP: Punto triple Tc: Temperatura crítica Pc: Presión crítica

 CO_2 es el más utilizado: $P_c = 7.38$ MPa ; $T_c = 31^{\circ}C$



Modelación de la extracción PoroCrit® (Estay y Romero, 2005) Modelo basado en un sistema constituido por tres resistencias en serie:

Capa límite de la fase líquida de alimentación
 Capa de gas denso (solvente) estancado en la porosidad (y ELV)
 Capa límite del gas denso (solvente)

$$\frac{1}{K_W} = \frac{1}{k_W} + \frac{d_i}{d_{ML}k_m m_i} + \frac{d_i}{d_o k_o m_i}$$

$$\Delta C_{ML} = \frac{(C_l - C_{sc} / m_i)_1 - (C_l - C_{sc} / m_i)_2}{\ln \left[\frac{(C_l - C_{sc} / m_i)_1}{(C_l - C_{sc} / m_i)_2}\right]}$$

$$m_i = \frac{C_{sc}}{C_l}$$

: Coeficiente de distribución

Condiciones utilizadas para los experimentos y la simulación

Operation conditions of experiments (Bothum et al., 2003)

Pressure (liquid and gas)	69 bar
Temperature	298 K
Composition of liquid feed	10 % w/w
(X _{EtOH} , X _{acetone})	

Structural parameters of the membrane contactor

Membrane material	Polypropylene
Number of fibers, n	1
Length, L	1.07 m
Internal diameter, d _{in}	0.6 mm
External diameter, d _{out}	1.02 mm
Pore diameter, d _p	0.2 μm
Porosity, ε	75 %

Porcentaje de extracción (**EX**) de acetona desde una solución acuosa (10% p/p) mediante extracción Porocrit® en función del flujo de líquido de alimentación (**F**) y la razón de flujos molares de solvente/alimentación (**S/F**) (Estay y Romero, 2005)

F (mL/min)	S/F	EX _{EXP} (%)	EX _{EST} (%)
0.15	3	96.1 ± 1.8	95.04
0.25	3	89.6 ± 1.8	88.31
0.5	3	68.9 ± 1.8	75.56
1.0	3	67.9 ± 1.8	58.12

Conclusiones y perspectivas

 ✓ Al analizar procesos L-G, G-L, L-L, L-FSC se debe establecer la etapa de control del proceso considerando todas las resistencias a la transferencia de masa

 ✓ La correcta caracterización de la hidrodinámica de los módulos es requisito necesario para la evaluación del proceso

 ✓ El desarrollo de nuevos materiales permitirá ampliar el número de aplicaciones a través de un aumento notable de la eficiencia y una disminución de los costos de operación

 El acoplamiento de este tipo de sistemas de separación a otras técnicas (ej. reacción química, energía solar) permitirá diseñar operaciones versátiles, compactas y eficientes

Gracias por su atención

Dr. Julio Romero Laboratorio de Procesos de Separación por Membranas Web: <u>http://diq.usach.cl</u> E-mail: <u>juromero@usach.cl</u>





