

Modelos Matemáticos para el Diseño de Equipos Separadores Gas-Gas en Procesos de Permeación

Ingenieros N. Márquez, J. Lascurain

Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar.
Apartado Postal 89.000. Caracas - Venezuela
[e-mail: jlaskur@ucab.edu.ve](mailto:jlaskur@ucab.edu.ve)

Resumen: Se presenta una revisión bibliográfica detallada de los modelos matemáticos de mayor trascendencia reportados en la literatura para simular procesos de permeación. La información se clasifica en dos secciones: separaciones binarias y separaciones multicomponentes de gases, resaltando algunos aspectos de interés técnico en el área, tales como los efectos térmicos y de presión en los fenómenos de permeación. Se concluye con un análisis simplificado de los parámetros a tomar en cuenta en el diseño y aplicación de las membranas poliméricas. Los resultados de este trabajo simplifican la labor de los investigadores que desean profundizar en el modelaje matemático aplicado a sistemas de permeación para separación de gases.

PALABRAS CLAVE: permeadores de gas, modelos matemáticos, membranas asimétricas, separación de gases, fibras huecas, tejido espiral.

ABSTRACT: *There is presented a detailed bibliographic revision of the mathematical models of bigger transcendence brought in the literature to simulate permeation processes. The information is classified in two sections: binary separations and multicomponent separations of gases, some technical aspects of interest on the area are presented, like the termical and pressure effects on the permeation phenomenons. The conclusions are a simplified analysis of the parameters to take into account in the design and application of polymeric membranes. The results of this work simplify the work of the investigators that want to make a deeper research on mathematical modeling of permeation systems for gas separation.*

1. INTRODUCCIÓN

La separación de los componentes de mezclas gaseosas mediante el uso de membranas poliméricas se ha convertido en una importante operación unitaria en los últimos años. Algunas de las aplicaciones comerciales incluyen: separación de gases ácidos del gas natural, deshidratación de gas natural, recuperación de hidrógeno, remoción del dióxido de carbono de corrientes de nitrógeno, monóxido de carbono y aire, remoción de óxidos de nitrógeno de corrientes de nitrógeno y monóxido de carbono, remoción de helio de corrientes de gas natural y del aire y remoción de nitrógeno del aire, obtención de Kr y Xe.

Los modelos matemáticos reportados en la literatura para los sistemas de permeación de separadores gas-gas pueden clasificarse en dos grandes categorías: modelos que consideran solo separaciones binarias de gases y modelos que simulan separaciones multicomponentes de gases.

2. ECUACIONES BÁSICAS DE LOS MODELOS MATEMÁTICOS

Cualquier modelo matemático debe incluir: la relación que gobierna el transporte a través de la membrana, las ecuaciones de balance de masa, las relaciones o suposiciones para la caída de presión en los lados de alimentación y permeado y las condiciones de borde que reflejen la configuración y operación del permeador. Si se considera la caída de temperatura a lo largo del elemento, deben incluirse los balances de energía.

3. SEPARACIONES BINARIAS DE GASES

3.1 Resolución del Conjunto de Ecuaciones en Forma Unidimensional (a lo largo del elemento)

El trabajo de Weller y Steiner (1950a) es el primer estudio analítico para separaciones binarias de mezclas de gases por sistemas de permeación con membranas asimétricas. Este modelo está basado en la suposición de que exista un patrón de flujo laminar en ambos lados de la membrana. Posteriormente, estos mismos autores (Weller y Steiner, 1950b) estudian separaciones binarias de mezclas de gases por sistemas de permeación con membranas asimétricas, analizando matemáticamente dos casos: mezcla completa en ambos lados de la membrana y sin mezcla (flujo laminar) en ambos lados de la membrana. También en este trabajo, se plantea que la permeabilidad varía con la temperatura (pero no se muestra ninguna ecuación) y si la temperatura aumenta, aumenta la permeabilidad pero disminuye la selectividad.

Antonson et al. (1977) desarrollan un modelo matemático para separaciones binarias en separadores de fibra hueca operando con un patrón de flujo en contracorriente y en donde la corriente de alimentación va por el tubo y el permeado por la carcasa. Se evalúa la caída de presión dentro de la fibra (corriente de alimentación) por medio de la ecuación de Hagen-Poiseuille. Las suposiciones generales del modelo son: la permeación se realiza de acuerdo al modelo solución-difusión, las permeabilidades no dependen de la presión pero sí de la temperatura y las características de la fibra, las permeabilidades de los gases en la mezcla son las mismas que las de los componentes puros, la caída de presión dentro de la fibra es de acuerdo a la ecuación de Hagen-Poiseuille, difusión axial despreciable y operación a temperatura constante, la viscosidad de la mezcla está basada en fracciones molares.

Pan y Habgood (1978b) presentan métodos de cálculo para determinar la permeabilidad de gases puros y el funcionamiento de un módulo de fibra hueca con caída de presión apreciable del permeado dentro de la fibra. En este artículo se presenta un método iterativo de solución para las ecuaciones diferenciales gobernantes, el sistema es binario, con flujo en cocorriente y en contracorriente y fibras huecas rígidas; las suposiciones generales de este método son: la permeabilidad de cada componente es independiente de la presión y la composición, gradientes de concentración en la fase gaseosa en la dirección de la permeación despreciables, la difusión a

lo largo de la trayectoria del flujo es despreciable comparada con la del seno del fluido, el gas de alimentación fluye por el lado externo de la fibra con caída de presión despreciable, el flujo de permeado dentro de la fibra esta gobernado por la ecuación de Hagen-Poiseuille, la viscosidad varía con la composición, la fibra es asimétrica con una capa activa delgada en el exterior de la misma. En el caso de gases puros es posible extender este método a módulos de tejido espiral. Se determina la presión de permeado optima para fibra hueca en una etapa simple y en cascada. Se presentan las ecuaciones para determinar la permeabilidad de componentes puros en un módulo tejido espiral. Estos autores usan la Ley de Darcy para determinar la variación de la presión del permeado con la longitud.

Pan (1983) desarrolla un modelo para separaciones binarias en el que se toma en consideración la caída de presión en la corriente de permeado por medio de la ecuación de Hagen-Poiseuille. Las ecuaciones se desarrollan para tres patrones de flujo: cocorriente, contracorriente y flujo cruzado; y son aplicables a módulos tipo fibra hueca y tejido espiral. Las suposiciones de la formulación matemática son: el gas de alimentación esta en el lado de la capa activa de la membrana asimétrica, no hay mezcla de flujos de permeado de diferentes composiciones dentro de la capa porosa que sirve de soporte a la membrana, la capa porosa de soporte ofrece una resistencia despreciable al paso del flujo de gas y la difusión a través de la trayectoria de los poros es insignificante debido al alto flujo de permeado, las permeabilidades de la membrana son independientes de la presión y la concentración, la caída de presión en el gas de alimentación es despreciable, el flujo de permeado dentro de la fibra hueca y la capa tejida en espiral esta gobernado por la ecuación de Hagen-Poiseuille, en el caso de fibra hueca se supone deformación despreciable de la fibra por efecto de la presión.

Chern et al. (1985) plantean un modelo para una separación binaria de gases con membranas tipo fibra hueca. El patrón de flujo es en contracorriente y se considera explícitamente la caída de presión en la corriente de permeado y la dependencia de las permeabilidades con la concentración usando los modelos de adsorción: modelo dual y modelo de transporte. Se analizan los efectos de posible competencia de los penetrantes de acuerdo al modelo generalizado de adsorción en modo dual. El modelo de adsorción dual postula que el flujo difusivo de un penetrante es la suma de dos contribuciones: el gradiente de concentración en el modo disuelto y el gradiente de concentración en el modo adicional en los microvacíos del polímero vítreo. La dependencia de la permeabilidad con la composición y la presión puede atribuirse a la competencia entre los penetrantes por la capacidad de adsorción limitada de los microhuecos en el polímero ví-

treo. Las suposiciones principales en el desarrollo del modelo son: se trabaja a temperatura constante con alimentación por la carcasa y caída de presión despreciable en el lado carcasa, la forma diferencial de la ecuación de Hagen-Poiseuille se usa para describir la variación de la presión del permeado dentro de la fibra, la permeabilidad de la capa selectiva a cada penetrante obedece el modelo de transporte de adsorción en modo dual, la subcapa porosa ofrece una resistencia despreciable a la permeación, no hay polarización de la concentración, las corrientes de alimentación y permeado son flujo pistón y ocurre un mezclado rápido en la dirección radial.

En el artículo de Boucif et al. (1986) se trabaja con separaciones binarias en permeadores de fibra hueca con patrones de flujo en contracorriente y cocorriente, considerando la caída de presión axial dentro de la fibra. Se desarrolla una técnica de soluciones en series de potencias con respecto al área de membrana para expresar las composiciones del permeado y el residuo y la relación de presiones. Entre las consideraciones del modelo tenemos que: el flujo dentro de la fibra es laminar, se usa la ecuación de Hagen-Poiseuille para estimar la caída de presión y se supone comportamiento de gas ideal; la presión de la alimentación, que va por la carcasa, es constante; la permeabilidad de los componentes es constante, no ocurre difusión axial o transversa en las fases gaseosas, no hay corriente de purga, la viscosidad de la mezcla no depende de la presión o la composición, no hay caída de presión en la sección inactiva de la fibra; el diámetro externo de la fibra es igual al diámetro logarítmico medio.

Giglia et al. (1991) establecen un modelo matemático para separación de mezclas binarias en permeadores de fibra hueca con patrones de flujo en cocorriente, contracorriente y flujo cruzado en cocorriente y contracorriente. Las suposiciones generales del modelo son: gas ideal, operación a temperatura constante, las permeabilidades no dependen de la presión o la concentración, el soporte poroso de la membrana ofrece una resistencia despreciable al flujo de gas, la dispersión a través de la dirección del seno del fluido de las corrientes de alimentación y permeado es despreciable, no hay polarización de la concentración, la caída de presión del gas de alimentación es despreciable, la forma diferencial de la ecuación de Hagen-Poiseuille es válida para evaluar la caída de presión del permeado dentro de la fibra, la deformación de la fibra por efecto de la presión es despreciable, la permeación a través de la membrana obedece la ley de Fick.

3.2 Métodos de Cálculo que Realizan Simplificaciones Adicionales a las Tradicionales

En el trabajo de Rautenbach y Dahm (1986), corregido por Smith et al. (1995), se proponen tres modelos para el cálculo simplificado de separaciones binarias para módulos de fibra hueca en contracorriente. Estos modelos tienen como suposiciones comunes: pérdida de presión despreciable en la corriente de alimentación, difusión axial despreciable en las corrientes de alimentación y permeado (no hay retromezclado), el patrón de flujo es flujo pistón y perfil de concentración tipo pistón en la alimentación y el permeado. Estos modelos se diferencian en la cuarta suposición. El primer modelo supone que la membrana es semipermeable ideal, el segundo que la presión parcial del permeado es despreciable y el tercero que la presión parcial del permeado es constante.

Krovvidi et al. (1992) plantean que el área de membrana requerida no es tan sensible a la composición del permeado como a las composiciones de la alimentación y el residuo, selectividad y relación de presiones, confirmando la observación de Pan (1983) que el transporte a través de la membrana puede describirse por flujo cruzado. Ellos proponen dos modelos aproximados para equipos de permeación separando mezclas binarias. Los modelos fueron desarrollados con patrones de flujo en cocorriente y contracorriente. Uno de los modelos supone una relación lineal entre las composiciones de alimentación y permeado; mientras el otro supone que la fuerza impulsora de cada componente a través de la membrana es una función cuadrática del área de membrana. Las suposiciones generales de los modelos son: la alimentación es una mezcla binaria y no hay purga en el lado del permeado, la permeabilidad de cada componente en la mezcla es la misma del componente puro y no es afectada por la presencia de otros componentes o por la presión, caída de presión despreciable en las corrientes de alimentación y permeado y que las corrientes de alimentación y permeado son flujo pistón.

Runhong y Henson (1996) desarrollan un modelo aproximado para separaciones binarias partiendo del modelo de Pan (1983), con membranas tipo tejido espiral. La suposición adicional que ellos hacen para desarrollar su modelo es que la velocidad del flujo de residuo es constante en la dirección del flujo de permeado, lo cual implica que la velocidad del flujo de permeado varía linealmente a lo largo de la dirección del flujo de permeado. Estos autores plantean que el patrón de flujo en los permeadores de tejido espiral es el patrón de flujo cruzado.

3.3 Resolución de las Ecuaciones Diferenciales en Forma Bidimensional

Thundyil y Koros (1997) utilizaron el enfoque de elementos finitos para modelar separaciones binarias, con membranas tipo fibra hueca, en forma bidimensional. Trabajaron con patrones de flujo en cocorriente, contracorriente y flujo cruzado radial. Se considera el efecto de la caída de presión dentro de la fibra por medio de la ecuación de Hagen-Poiseuille. Las suposiciones generales del modelo son: caída de presión axial y radial del lado de la carcasa son despreciables, la variación de la presión en la parte interior de la fibra puede calcularse por Hagen-Poiseuille, no hay variación de la concentración axial para el gas de alta presión al final de la alimentación, las permeabilidades no son función de la presión, temperatura o concentración, las permeabilidades de los componentes puros son las mismas que las permeabilidades de los gases mezclados, la permeación es isotérmica. En este artículo se establece que en el modelaje de los permeadores de membrana tipo fibra hueca deben tomarse en cuenta los siguientes factores: la caída de presión del permeado, la dependencia de las permeabilidades con la presión, la temperatura y la composición, el efecto Joule-Thomson y la distribución del flujo sobre el atado de fibras.

4. SEPARACIONES DE GASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

4.1. Resolución del Conjunto de Ecuaciones en Forma Unidimensional (a lo largo del elemento)

Brubaker y Kammermeyer (1954) toman el caso de mezcla completa en ambos lados de la membrana de Weller y Steiner (1950b) y desarrollan las ecuaciones de separación para 2, 3 y 4 componentes.

Stern et al. (1965) toman como base las ecuaciones de separación suponiendo patrón de flujo de mezcla completa para 2 componentes de Weller y Steiner (1950b) y desarrollan las ecuaciones para 3 componentes suponiendo temperatura constante y que la permeabilidad del componente en la mezcla es igual a la permeabilidad del componente puro. Además, plantean que la permeabilidad usualmente aumenta con la temperatura de acuerdo a la expresión:

$$Q_i = Q_{i_0} \times \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$$

donde E_a es la energía de activación de la permeación y Q_{i_0} es el factor pre-exponencial. siempre que se esté a una temperatura mayor a la temperatura de transición vítrea (T_g). A una temperatura menor a T_g , donde el polímero está en un estado vítreo, intervienen otros factores. También plantean que en el estado vítreo, la transferencia de masa no puede describirse tan solo por un proceso de difusión activada (Ley de Fick) pues también actúan otros mecanismos.

Pan y Habgood (1978a) desarrollaron las ecuaciones para la separación de una mezcla multicomponente de gases con patrón de flujo cruzado y usando el concepto de concentración local de permeado, las ecuaciones fueron desarrolladas con las siguientes suposiciones: gradientes de concentración despreciables en la fase gas en la dirección de la permeación, caída de presión despreciables en las corrientes de alimentación y permeado y que la difusión a lo largo de la trayectoria de flujo es despreciable comparada al flujo global. También presentan las ecuaciones si se trabaja con una mezcla binaria. Plantean que el patrón de flujo cruzado simula adecuadamente los módulos tejido espiral y cualquier tipo de módulo que use membranas asimétricas.

En el modelo de Pan (1986), desarrollado para separaciones multicomponentes con membranas de fibra hueca y flujo en cocorriente y contracorriente, se toma en consideración la variación de la presión del permeado dentro de la fibra por medio de la ecuación de Hagen-Poiseuille. Las suposiciones generales del modelo son: el efecto de retrodifusión de la composición global del permeado a la composición puntual es despreciable, la deformación de la fibra hueca por efecto de la presión es despreciable, las permeabilidades no dependen de la presión o la concentración, el gas de alimentación a alta presión está en el lado externo de la membrana (donde está la capa activa) y su caída de presión es despreciable, la caída de presión del permeado puede calcularse por la ecuación de Hagen-Poiseuille. En los experimentos sobre recuperación de H_2 y separación de gases ácidos realizados en este trabajo, comentan sobre las diferencias entre las permeabilidades de los componentes puros y de los componentes en la mezcla debido a la plastificación de la membrana por el CO_2 y el H_2S .

Saltonstall (1987) propone una ecuación explícita para calcular el área de membrana requerida para una separación dada manejando corrientes gaseosas multicomponentes. El patrón de flujo es flujo cruzado. Suposiciones presiones y velocidades de permeación

constantes de los componentes puros por unidad de área por unidad de diferencia de presión a través de la membrana.

McCandless (1990) sugirió un método para resolver las ecuaciones del patrón de flujo en contracorriente, para separaciones multicomponentes, por un modelo de celdas modificado y un procedimiento iterativo de ensayo y error.

4.2. Métodos de Cálculo que Realizan Simplificaciones Adicionales a las Tradicionales

En algunos enfoques, como los de Hogsett y Mazur (1983), la mezcla multicomponente de gases se trata como una mezcla binaria separando los constituyentes gaseosos en dos categorías: rápidos y lentos, de acuerdo a sus permeabilidades, y calculando permeabilidades promedio para cada grupo. Se considera el patrón de flujo de mezcla completa para módulos de tejido espiral. Este modelo es bastante simplificado pero sirve para dar una idea de la mínima separación alcanzable y el área máxima de membrana requerida para una aplicación dada. El área puede determinarse con un rango de exactitud de $\pm 20\%$.

En el trabajo de Fleming y Dupuis (1993), la mezcla multicomponente de gases también se trata como una mezcla binaria separando los constituyentes gaseosos en dos categorías: rápidos y lentos, de acuerdo a sus permeabilidades. Se considera el patrón de flujo de mezcla completa para un elemento tipo fibra hueca. Dan una fórmula para calcular la caída de presión del permeado que va por dentro de la fibra. Plantean que la temperatura afecta significativamente el funcionamiento del equipo pero no dan ecuaciones para calcular este efecto. Este trabajo es análogo al de Hogsett y Mazur pero para permeadores de fibra hueca.

Pettersen y Lien (1994) plantean un modelo simplificado para el cálculo de separaciones multicomponentes con una membrana tipo fibra hueca y patrón de flujo en contracorriente. El modelo supone que la diferencia en la presión parcial de cada componente a través de la membrana puede simularse como la media logarítmica de las presiones parciales, planteamiento análogo al utilizado en el diseño de los intercambiadores

de calor. Si se desea incluir el efecto de la caída de presión en la corriente de permeado, se dispone de una forma integrada de la ecuación de Hagen-Poiseuille. Las suposiciones generales del modelo son: las

de los componentes en la mezcla son las mismas que las de los componentes puros, gas ideal y caída de presión despreciable dentro de la membrana. Estos autores plantean que si desea realizarse un cálculo riguroso deben usarse los coeficientes de fugacidad para tomar en cuenta el comportamiento no-ideal de la fase gaseosa, usar la ecuación de Hagen-Poiseuille para describir la caída de presión del permeado dentro de la fibra (enfoque de Pan y Habgood, 1978b) y usar el modelo de transporte dual para representar la variación de la permeabilidad con la presión y la composición (como lo hace Chern, 1985).

Chen et al. (1994) proponen un modelo aproximado para separaciones multicomponentes y patrón de flujo en contracorriente. En este modelo la diferencia en la presión parcial de cada componente a través de la membrana es constante a lo largo de la longitud del equipo. Suposiciones generales del modelo: la permeabilidad de cada componente en la mezcla es la misma del componente puro y no es afectada por la presión o la composición, caída de presión despreciable en las corrientes de alimentación y permeado, las corrientes de alimentación y permeado están en flujo pistón. Suposiciones específicas del modelo: se trabaja con una composición promedio entre las de la alimentación y el residuo del lado de la alimentación y se considera que los gradientes de concentración de la corriente de permeado son despreciables.

Sarma et al. (1994) desarrollaron un modelo simplificado para separaciones multicomponentes con membranas tipo fibra hueca. El patrón de flujo es flujo cruzado en contracorriente, se considera el efecto de caída de presión dentro de la fibra (por medio de la ecuación de Hagen-Poiseuille, Pan (1983, 1986)) y se supone una relación lineal entre las composiciones locales de las corrientes de alimentación y residuo. Las suposiciones generales del modelo son: la permeación a través de la membrana depende de la composición local del permeado pero no de la composición global del permeado, la alimentación en el lado de la carcasa no experimenta caída de presión, la presión del permeado puede describirse por la ecuación de Hagen-Poiseuille, la alimentación esta en flujo pistón sin mezclado axial, la selectividad de los gases es constante y no es afectada por la presión o composición, la deformación de la fibra debido al flujo o la presión es despreciable.

4.3. Resolución del Conjunto de Ecuaciones Diferenciales por Medio de un Runge-Kutta de Cuarto Orden en Forma Unidimensional (a lo largo del elemento)

Shindo et al. (1985) desarrollaron modelos rigurosos para el cálculo en sistemas de permeación multicomponente para 5 patrones de flujo (mezcla completa, cocorriente, contracorriente, flujo cruzado y mezcla en un solo lado) pero sin tomar en cuenta los efectos de caída de presión. Las suposiciones de estos autores son: las velocidades de permeación obedecen la Ley de Fick, la permeabilidad de cada componente es la misma que la del componente puro, y es independiente de la presión, el espesor de membrana efectivo es constante a lo largo del elemento, los gradientes de concentración en la dirección de la permeación son despreciables, las caídas de presión de las corrientes de alimentación y permeado son despreciables, las corrientes de alimentación y permeado son flujo pistón excepto en el patrón de mezcla completa y en la corriente de permeado en el patrón de flujo cruzado. En este trabajo la temperatura es constante a lo largo del elemento.

Li et al. (1990) desarrollaron modelos rigurosos para el cálculo en sistemas de permeación multicomponente para 5 patrones de flujo (mezcla completa, cocorriente, contracorriente, flujo cruzado y mezcla en un solo lado) pero sin tomar en cuenta los efectos de caída de presión. Las suposiciones de estos autores son: todos los componentes de la corriente de alimentación son permeables, la permeabilidad de cada componente es la misma que la del componente puro, y es independiente de la presión, las caídas de presión de las corrientes de alimentación y permeado son despreciables a lo largo de la trayectoria del flujo y la difusión a través de la trayectoria es insignificante comparada con la que ocurre en el seno del fluido. En este trabajo la temperatura es constante y las ecuaciones son básicamente las mismas que las del trabajo de Shindo et al. (1985).

5. ALGUNOS ASPECTOS DE INTERÉS

5.1 Ecuaciones para Describir la Transferencia de Masa

Stern et al. (1965) plantean que a una $T < T_g$ la transferencia de masa no puede describirse tan solo por un proceso de difusión activada (Ley de Fick) pues también actúan otros mecanismos.

Toi et al. (1982) plantean que el comportamiento de los gases en polímeros cauchosos puede describirse por las leyes de Fick y Henry, no así para polímeros vítreos donde debe aplicarse el modelo de adsorción en modo dual para evaluar la solubilidad y la difusividad.

5.2 Efectos Calóricos en la Permeación de Gases

Cornelissen (1993) plantea que en la permeación de gases, muchos gases tienden a disminuir su temperatura, fenómeno relacionado con el efecto Joule-Thomson, lo cual refleja el comportamiento no-ideal del gas. El calor requerido para que el proceso de permeación local ocurra isotérmicamente es suministrado por el residuo el cual se va enfriando; como resultado, el proceso de permeación global (a través del módulo) no es isotérmico y como el funcionamiento de la membrana depende de la temperatura, este fenómeno debe ser tomado en cuenta para el diseño de instalaciones industriales. Da una ecuación para calcular la temperatura final del permeado en módulos de tejido espiral. También encuentra que los valores de los coeficientes de Joule-Thomson no deben usarse en el contexto de la separaciones gaseosas por permeación.

5.3 La Permeabilidad como una Función de la Temperatura

Brubakery Kammermeyer (1952) estudian el efecto de la temperatura en la permeabilidad. En un cierto rango de temperatura se cumple que

$$Q_i = Q_{i_0} \times \exp\left(\frac{-E_Q}{R \cdot T}\right)$$

pero cuando se grafica Q_i vs $\frac{1}{T}$ algunos gases

tienen una pendiente positiva, otros negativa y otros constante dependiendo de los valores relativos de E_D y, energías de activación para la difusión y la solubilidad respectivamente. Además plantean que el comportamiento de un mismo gas puede variar cuando se cambia el polímero.

También se comentó anteriormente en el trabajo de Stern et al. (1965) que la permeabilidad usualmente aumenta con la temperatura de acuerdo a la expresión:

$$Q_i = Q_{i_0} \times \exp\left(\frac{-E_Q}{R \cdot T}\right)$$

donde E_Q es la energía de activación de la permeación y Q_{i_0} es el factor pre-exponencial, siempre que se esté a una temperatura mayor a Tg.

MacLean et al. (1983) establecen la dependencia de la permeabilidad con la temperatura de acuerdo a la ecuación:

$$Q_i = Q_{i_0} \times \exp\left(\frac{-E_Q}{R \cdot T}\right)$$

donde E_c Q_{i_c} son coeficientes de correlaciones determinadas a partir de datos de laboratorio y pruebas de campo. El término exponencial $\frac{-E_Q}{R \cdot T}$ está relacionado con las energías de activación para la solubilidad gas-polímero y la difusividad. Estos coeficientes son únicos para cada especie gaseosa y cada polímero. También dicen que la permeabilidad de una especie puede ser afectada por las otras especies de la mezcla. Recomiendan las ecuaciones de Weller y Steiner (1950b) para analizar la influencia de las variables de operación.

bas de campo. El término exponencial $\frac{-E_Q}{R \cdot T}$ está rela-

cionado con las energías de activación para la solubilidad gas-polímero y la difusividad. Estos coeficientes son únicos para cada especie gaseosa y cada polímero. También dicen que la permeabilidad de una especie puede ser afectada por las otras especies de la mezcla. Recomiendan las ecuaciones de Weller y Steiner (1950b) para analizar la influencia de las variables de operación.

6. CONCLUSIONES

Los modelos revisados usan la teoría solución-difusión para describir la permeación de gases en membranas poliméricas no porosas. En esta teoría se considera que los gases se disuelven en la membrana para

luego difundir a través del espesor de la misma tratando de disminuir el gradiente de potencial químico que existe a cada lado de la membrana debido a la diferencia de presión. Por lo tanto, para usar esta teoría se necesita resolver ecuaciones diferenciales para modelar las solubilidades de los gases en el polímero y otras ecuaciones para simular la difusividad de los gases a través del polímero. Existe un consenso entre los diferentes autores consultados en que la difusividad puede representarse por la Ley de Fick. Sin embargo, a la hora de evaluar la solubilidad existen discrepancias, algunos autores usan la Ley de Henry mientras otros usan el modelo de adsorción dual, de acuerdo a la revisión realizada en este trabajo se concluye que cuando el polímero está en estado cauchoso puede utilizarse la Ley de Henry, pero cuando el polímero está en estado vítreo debe recurrirse a otros modelos, uno de ellos es el de adsorción dual.

En la mayoría de los trabajos de modelaje matemático se considera que las permeabilidades de los gases en la mezcla son las mismas que las de los componentes puros, pero se ha demostrado la dependencia de las permeabilidades con la concentración usando el modelo de adsorción dual. Adicionalmente, en los experimentos sobre recuperación de H_2 y separación de gases comentan sobre las diferencias entre las permeabilidades de los componentes puros (polares y no polares) y de los componentes en la mezcla debido a la plastificación de la membrana por gases como el CO_2 y el H_2S .

Todos los autores consultados suponen comportamiento de gas ideal, pero los procesos comerciales de separaciones gaseosas por membranas trabajan a altas presiones (1000-1500 psig) por lo que deben usarse los coeficientes de fugacidad para tomar en cuenta el comportamiento no-ideal de la fase gaseosa. Se ha demostrado que cuando se trabaja con gases polares, la ecuación de Peng-Robinson da resultados más ajustados a la realidad.

Cornelissen (1993) demuestra teóricamente que el proceso de permeación no es isotérmico y como la permeabilidad varía con la temperatura deben incluirse los balances de energía en las simulaciones de estos procesos.

Por facilidad se evalúa la caída de presión dentro de las fibras (corriente de alimentación) por medio de la ecuación de Hagen-Poiseuille, pero conviene utilizar el Método Racional para obtener mayor precisión.

En referencia a los patrones de flujo considerados en los diferentes modelos matemáticos se recomienda hacer énfasis en el patrón de flujo cruzado, el cual simula adecuadamente los módulos tejido espiral y cualquier tipo de módulo que use membranas asimétricas, debido

a que este tipo de membranas permite altos flujos y altas selectividades lo que las a convertido en una de las más utilizadas en el mercado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONSON, C.A.; GARDNER, R.J.; KING, C.F.; KO, D.Y. Analysis of gas separation by permeation in hollow fibers, *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.*, 16, 4, p. 463-469, 1977.
- BOUCIF, N.; SENGUPTA, A.; SIRKAR, K.K. Fiber gas permeator with countercurrent or cocurrent flow: solutions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, p. 217-228, 1986.
- BRUBAKER, D.W.; KAMMERMEYER, K. Separation of gases by means of permeable membranes, *Ind. Eng. Chem.*, 44, p. 1465-1474, 1952.
- BRUBAKER, D.W.; KAMMERMEYER, K. Separation of gases by plastic membranes: Permeation rates and extent of separation, *Ind. Eng. Chem.*, 46, p. 733-742, 1954.
- CHEN, H.; JIANG, G.; XU, R. An approximate solution for countercurrent gas permeation separating multicomponent mixtures. *J. Membrane Ski.*, 95, p. 11-19, 1994.
- CHERN, R. T.; KOROS, W.J.; FEDKIW, P.S. Simulation of a hollow-fiber gas separator: the effects of process and design variables, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 24, p. 1015-1022, 1985.
- CORNELISSEN, A. E. Heat effect in gas permeation, with special reference to spiral-wound modules, *J. Membrane Ski.*, 76, p. 185-192, 1993.
- FLEMING, G.K.; DUPUIS, G.E. Hydrogen membrane recovery estimates. *Hydrocarbon Processing*, April, p. 61-64, 1993.
- GIGLIA, S.; BIKSON, B.; PERRIN, J.E.; DONATELLI A.A. Mathematical and experimental analysis of gas separation by hollow fiber membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, p. 1239-1248, 1991.
- HOGSETT, J.E.; MAZUR, W.H. Estimate membrane system area. *Hydrocarbon Processing*, August, p. 52-54, 1983.
- KROVVIDI, K.R.; KOVVALI, A.S.; VEMURY, S.; KHAN, A.A. Approximate solutions for gas permeators separating binary mixtures, *J. Membrane Ski.*, 66, p. 103-118, 1992.
- LI, K.; ACHARYA, D.R.; HUGHES, R. Mathematical modeling of multicomponent membrane permeators, *J. Membrane Ski.*, 52, p. 205-219, 1990.
- MACLEAN, D.L.; STOOKEY, D. J.; METZGER, T.R. Fundamentals of gas permeation. *Hydrocarbon Processing*, August, p. 47-51, 1983.
- MCCANDLESS, F.P. Iterative solution of multicomponent permeator model equations, *J. Membrane Ski.*, 48, p. 115, 1990.
- PAN, C. Y.; HABGOOD, H.W. Gas separation by permeation. Part I. Calculation methods and parametric analysis, *Can. J. Chem. Eng.*, 56, p. 197-209, 1978a.
- PAN, C.Y.; HABGOOD, H.W. Gas separation by permeation. Part II. Effect of permeate pressure drop and choice of permeate pressure, *Can. J. Chem. Eng.*, 56, p. 210-217, 1978b.
- PAN, C. Y. Gas separation by permeators with high-flux asymmetric membranes, *AIChE J.*, 29, 4, p. 545-552, 1983.
- PAN, C. Y. Gas separation by high-flux, asymmetric hollow fiber membrane, *AIChE J.*, 32, 12, p. 2020-2027, 1986.
- PETTERSEN, T; LIEN, K.M. A new robust design model for gas separating membrane modules, based on analogy with counter-current heat exchangers. *Comp. Chem. Eng.*, 18, 5, p. 427-439, 1994.
- RAUTENBACH, R.; DAHM, W. Simplified calculation of gas-permeation hollow-fiber modules for the separation of binary mixtures, *J. Membrane Ski.*, 28, p. 319-327, 1986.
- RUNHONG Q.; HENSON, M.A. Approximate modeling of spiral-wound gas permeators. *J. Membrane Ski.*, 121, p. 11-24, 1996.
- SALTONSTALL, C.W. Calculation of the membrane area required for gas separations, *J. Membrane Ski.*, 32, p. 185-193, 1987.
- SARMA, A.; VEMURY, S.; ADMASSU, W. Modeling of multicomponent countercurrent gas permeators. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, p. 896-903, 1994.
- SHINDO, Y; HAKUTA, Y; YOSHITOME, H.; INOUE, H. Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation, *Sep. Ski. Technol.*, 20, p. 445-459, 1985.

- SMITH, S.W.; FREEMAN, B.D.; HALL, C.K. Analytical gas-permeation models for binary mixtures separation using membrane modules. Febrero, 1995. <http://turbo.che.ncsu.edu/smithsw/perm/perm.html>
- STERN, S.A.; SINCLAIR, T.F.; GARIES, P.J.; VAHLDIECK, N.R; MOHR, RH. Helium recovery by permeation, *Ind. Eng. Chem.* , 57, p. 49, 1965.
- THUNDYIL, M.J.; KOROS, W.J. Mathematical modeling of gas separation permeators - for radial crossflow, countercurrent and cocurrent hollow fiber membrane modules, *J. Membrane ScL*, 125, p.275-291, 1997.
- TOI, K.; MOREL, G.; PAUL, D.R. Gas sorption and transport in poly(phenylene oxide) and comparisons with other glassy polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* , 27, p. 2997-3005, 1982.
- WELLER, S.; STEINER, W.A. Engineering aspects of separation of gases. *Chem. Eng. Progress*, 46, 11, p. 585-590, 1950a.
- WELLER, S.; STEINER, WA. Separation of gases by fractional permeation through membranes. *J. Appl. Phys.* , 21, April, p. 279-283, 1950b.