

**ESTUDIO DEL MÉTODO DE DESTILACIÓN MEMBRANARIA AL VACÍO PARA
LA EXTRACCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS.**

FREDY WSBALDO BARÓN NÚÑEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**ESTUDIO DEL MÉTODO DESTILACIÓN MEMBRANARIA AL VACÍO PARA LA
EXTRACCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS.**

FREDY WSBALDO BARÓN NÚÑEZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el Título de
Ingeniero Químico**

Director:

CARLOS JESÚS MUVDI NOVA

Ing. Químico, MSc., Ph.D.

Codirector

CRISÓSTOMO BARAJAS

Ing. Químico, M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A DIOS, por ser la guía en este camino, el soporte en las dificultades, la lucidez en tiempos de confusión y la fuerza en momentos de debilidad.

A mis Padres, por su incondicional apoyo, paciencia, esfuerzo e invaluable enseñanza. A Yesid, Chavi y Toño por las travesuras y experiencias compartidas. A Paola por su picardías y a Melanie por ser un angelito en nuestras vidas.

A Walter, Angel, Daniel y Clara por las noches de 'incansable estudio'. A Kathe, Dally, Jeje, Aleja, Vivis, Syndy, Julian, Said, Anita, Karlita, Alex, Carlos, Norida, Anderson, Dlusu, Saya, Ari, Nicolls, Angelita, Tata, Ricardo y todos aquellos con quien compartí esta etapa de mi vida; por la amistad brindada, ser cómplices de gratos momentos y estar presente en los más agradables recuerdos.

To Aleksandra, for her unconditional love, support and patience. For being guilty of the most special and happiest memories under the hardest conditions.

Fredy Wsbaldo Barón Núñez

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por la sabiduría y luz concedida.

A mi familia por su constante apoyo y soporte.

A la Universidad Industrial de Santander las oportunidades brindadas.

A la Escuela Ingeniería Química por su inigualable enseñanza.

Al profesor CARLOS JESÚS MUVDI NOVA. Por su apoyo y enseñanza en este proceso de Investigación.

Al profesor CRISÓSTOMO BARAJAS FERREIRA. Por sus importantes recomendaciones.

Al Semillero de Investigación AICT (Agro Industria Ciencia y Tecnología) por formarme como investigador.

Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de alimentos. CICTA. Por el acogimiento y apoyo brindado.

Tabla de Contenido

Introducción.....	13
1. Metodología.....	21
1.1. Mejora del modelo planteado por Benavides-Prada y Guevara-Lastre....	21
1.2. Estudio Experimental de la técnica de destilación membranaria al vacío con soluciones ideales.....	25
1.3. Análisis de los efectos de la colmatación (estudio experimental con soluciones reales).....	26
1.4. Métodos experimentales y de análisis.....	27
1.4.1. Montaje experimental	27
1.4.2. Análisis de las muestras	28
2. Análisis de resultados.....	30
2.1. Mejora del modelo planteado por Benavides-Prada & Guevara-Lastre ...	30
2.2. Estudio experimental de la técnica de destilación membranaria al vacío con soluciones ideales.....	32
2.3. Análisis de los efectos de la colmatación (estudio experimental con soluciones reales).....	35
Conclusiones	41
Recomendaciones	42
Bibliografía.....	43
Anexos	46

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de flujo para la producción en continuo de etanol mediante la implementación de técnicas de separación membranarias.....	17
Figura 2. Perfiles de concentración durante el proceso de destilación membranaria al vacío.....	19
Figura 3. Etapas metodológicas propuestas para este trabajo.....	21
Figura 4. Dependencia de la viscosidad del agua y del etanol con respecto a la temperatura.....	23
Figura 5. Diagrama del piloto de destilación membranaria al vacío.....	28
Figura 6. Curva de calibración de la fracción molar de etanol Vs índice de refracción.	29
Figura 7. Fracción másica de etanol en el lado del permeado Vs. Temperatura de alimentación. Fracción de etanol en la alimentación: 0,21% molar. Velocidad de alimentación: 1,587 m/s. Presión: 2000 Pa. Membrana 3MC. (Lawson & Lloyd, 1996).....	30
Figura 8. Flux molar de agua (a) y etanol (b) Vs Temperatura de alimentación. Fracción de alimentación: 0,09 % molar. Velocidad de alimentación: 2,65 m/s. Presión: 2000 Pa. Membrana PVDF. (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003)	31
Figura 9. Temperatura del fluido de alimentación Vs. Longitud de la membrana. Fracción másica de etanol en la alimentación: 0,21 % molar. Temperatura de alimentación: 31°C. Presión: 2000 Pa.....	32
Figura 10. Fracción másica etanol Vs. Velocidad lineal de alimentación. Fracción de alimentación: 0,09 % molar. Temperatura: 30°C. Presión: 2000 Pa. Membrana PVDF (Izquierdo Gil & Jonsson, 2003).	32
Figura 11. Fracción molar de etanol en el lado del permeado Vs. Temperatura de alimentación. Diámetro de poro: 0,2 μm (a) y 0,45 μm (b).....	33
Figura 12. Flux molar total Vs. Temperatura de alimentación. Diámetro de poro: 0,2 μm (a) y 0,45 μm (b).....	34
Figura 13. Flux de total Vs Fracción molar de etanol en el permeado para las condiciones evaluadas en la etapa de estudio con soluciones ideales.....	35
Figura 14. Variación del flux total a través de la membrana con respecto al tiempo de destilación.....	37

Figura 15. Variación del flux total a través de la membrana con respecto al tiempo de destilación usando mezclas clarificadas.38

Figura 16. Variación del flux total a través de la membrana con respecto al tiempo de destilación usando diferentes ciclos de presurización: 1 y 15 minutos por cada 5 ml de permeado (a) y 5 minutos por cada 10 minutos de destilación.....40

Lista de Tablas

Tabla 1. Mejores condiciones para el proceso de destilación membranaria al vacío.....	36
--	----

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Modelo matemático planteado por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010.....	46
--	----

Nomenclatura

$$q = \text{Flux de calor} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

$$h = \text{Coeficiente de transferencia de energía} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}} \right]$$

$$T = \text{Temperatura} [\text{k}]$$

$$N = \text{Flux molar} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

$$\lambda = \text{Calor latente} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$$

$$\text{Nu} = \text{Número de Nusselt} [\text{adimensional}]$$

$$D_h = \text{Diametro hidráulico} [\text{m}]$$

$$k = \text{Conductividad térmica} \left[\frac{\text{J}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}} \right]$$

$$\text{Re} = \text{Número de Reynolds} [\text{Adimensional}]$$

$$\text{Pr} = \text{Número de Prandtl} [\text{Adimensional}]$$

$$L = \text{Longitud de la membrana} [\text{m}]$$

$$\mu = \text{Viscosidad} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$$

$$C_p = \text{Capacidad calorífica} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

$$\rho = \text{Densidad} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$A = \text{Área de la membrana} [\text{m}^2]$$

$$n = \text{flujo molar} \left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$$

Subíndices

f = Seno del fluido de alimentacion

1 = Interface líquido membrana

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA DESTILACIÓN MEMBRANARIA AL VACÍO PARA LA EXTRACCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS.*

AUTOR: Fredy Wsbaldo Barón Núñez**

PALABRAS CLAVE: Destilación con membranas al vacío, Bioetanol, Membranas, Técnicas no convencionales de separación.

Descripción:

Este trabajo plantea el estudio de la técnica de destilación por membranas al vacío (DMV) como técnica promisoría para la integración del proceso de separación y fermentación en la industria del Bioetanol.

Una mejora del modelo planteado por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010 fue realizada, adicionando el cálculo de las propiedades fisicoquímicas e incluyendo los fenómenos de polarización por temperatura y la pérdida de energía por evaporación.

La Destilación membranaria al vacío logró ser aplicada a condiciones de temperatura (30, 40 y 50 °C) y presión moderadas (0,11; 0,20 y 0,30 atm). La técnica se estudió experimentalmente utilizando soluciones ideales etanol-agua y caldos de fermentación (soluciones reales), obteniendo un flux total de $0,47 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y una fracción molar de etanol de 0,0943 y 0,25 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y una fracción molar de etanol de 0,0774, respectivamente.

El impacto de la colmatación también fue estudiado, encontrándose un efecto significativo de la presión (de vacío) sobre este fenómeno; principalmente debido a la biomasa presente en la solución. Pruebas experimentales muestra que al aplicar ciclos de presurización/despresurización permite disminuir la colmatación sobre la membrana estabilizando el flujo a través de la membrana y la concentración en el permeado.

Es importante señalar que este es el primer trabajo donde se estudia la DMV utilizando presiones de vacío moderadas y el efecto de la colmatación al utilizar soluciones provenientes de caldos de fermentación.

*Tesis de grado.

** Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Grupo CICTA, Director: Carlos Jesús Mundi Nova, Codirector: Crisóstomo Barajas.

ABSTRACT

TITLE: APPLICATION OF VACUUM MEMBRANE DISTILLATION FOR ETHANOL EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS.*

AUTHOR: Fredy Wsbaldo Barón Núñez**

KEYWORDS: Vacuum membrane distillation, Bioethanol, Membranes, non conventional separation techniques.

CONTENT:

This paper focuses on the application of vacuum membrane distillation (VMD) as a promising technique for the integration of the process of separation and fermentation in the bioethanol industry.

An improvement of the model proposed by Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010 was performed by adding the calculation of the physicochemical properties and including polarization phenomena temperature and energy loss by evaporation.

Vacuum membrane distillation managed to be applied to moderate temperature (30, 40 and 50 °C) and pressure (0.11, 0.20 and 0.30 atm) conditions. The technique was studied experimentally using ethanol-water solutions and fermentation broths, obtaining a total flux of $0.47 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ and a molar fraction of 0.0943 ethanol and 0, 25 $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ and a mole fraction of ethanol de0, 0774, respectively.

The impact of fouling was also studied, having the pressure (vacuum) a significant effect on this phenomenon, mainly due to the biomass in the solution. Experimental evidence shows that by applying cycles of pressurization / depressurization helps to reduce the membrane fouling, stabilizing the flow through the membrane and concentration in the permeate.

Importantly, this is the first study which examines the DMV using moderate vacuum pressures and the effect of fouling when using solution from fermentation broths.

*Degree work

** Physical-chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, Food Science and Technology Research Center, Director: Carlos Jesús Muvdi Nova, Codirector : Crisóstomo Barajas.

Introducción

El bioetanol es uno de los combustibles renovables más utilizados en el mundo. Este interés ha sido estimulado por la creciente preocupación de disminuir el impacto ambiental generado por el uso de combustibles fósiles (Cardona & Sánchez, 2007), (Lin & Tanaka, 2006). Dada la importancia de este biocombustible, la optimización de su producción han sido de gran interés para la comunidad científica (Cardona & Sánchez, 2007). A la fecha se ha estudiado sobre todos los aspectos relacionados con su producción: selección de materias primas (Lin & Tanaka, 2006), microorganismos usados (Mariscal-Moreno, 2011), (Madigan, Martinko, & Parker, 2002), técnicas de extracción, preconcentración y deshidratación (Garhyan & Elnashaie, 2004)

La producción de bioetanol se realiza utilizando procesos anaerobios fermentativos. Estos procesos son discontinuos debido al fenómeno de inhibición por producto (Cardona & Sánchez, 2007). Una vez se llega a una concentración específica para cada microorganismo, el proceso se detiene al imposibilitarse la ejecución de las funciones biológicas de los mismos; para la *Saccharomyces Cerevisiae*, el contenido de etanol debe ser inferior al 4 -7% molar (Mariscal-Moreno, 2011) (Drapcho, Nhuan, & Walker, 2008).

La producción de etanol en continuo representa una oportunidad de mejora, ya que permite la producción de etanol durante más tiempo y paralelamente favorecería el aumento de la biomasa (lo que también permitiría aumentar la producción de etanol) (Garhyan & Elnashaie, 2004), (Nguyena, Aureseniaa, Kosugeb, Tana, & Brondiala, 2011); disminuyendo los tiempos de carga y descarga y el tamaño de los equipos (Cardona & Sánchez, 2007). Para conseguir este objetivo hay que resolver el problema de inhibición por producto. Para lograrlo, la integración de la etapa de fermentación y de separación es la mejor opción (Garhyan & Elnashaie, 2004), (Mahecha-Botero, Garhyan, & Elnashaie, 2005), (Cardona & Sánchez, 2007). La clave está en encontrar una técnica de separación que permita la extracción *in situ* del etanol tan pronto este se vaya produciendo. Diferentes técnicas se han utilizado para este fin, siendo la

fermentación al vacío (Nguyena, Aureseniaa, Kosugeb, Tana, & Brondiala, 2011) y los métodos de separación con membranas los más estudiados (Chapman, Oliveira, Livingstona, & Lia, 2008) (Lewandowicz, Białas, Marczewski, & Szymanowska, 2011), (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003).

La fermentación al vacío fue estudiada por Nguyena, *et al.*, 2011, donde lograron la producción continua de etanol al inmovilizar la levadura dentro de una torre de destilación, a una temperatura de 33 °C y una presión de 0,062 atm. Con este sistema pudieron operar por más de 120 h obteniendo una corriente de destilado libre de azúcares y biomasa de 14 %molar de etanol a una velocidad de $1,08 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

Por otra parte, las técnicas de separación con membranas se caracterizan por la utilización de una barrera selectiva que separa dos fases, el permeado y el retenido; teniendo mayoritariamente los compuestos de interés en el lado del permeado (Geankoplis, 1998). Dependiendo de la aplicación y de los compuestos a trabajar se manejan membranas diferentes, según: 1) las propiedades químicas (hidrofílicas o hidrófobas, depende del material), 2) el mecanismo de separación (diferencias de potencial químico, de presiones parciales, de concentración, potenciales electrostáticos, entre otros), 3) la configuración (planas, tubulares, fibra hueca, entre otros) (Baker, 2004).

La Figura 1 representa en forma general la posible implementación de una técnica de separación con membranas para la extracción continua de etanol.

Las técnicas membranarias son técnicas no convencionales de separación, siendo consideradas tecnologías limpias, de fácil escalado (cuasilineal) y de bajo consumo energético (Baker, 2004). En contraste con esto, esta tecnología presenta dificultades de carácter técnico, entre ellos: la selección de materiales, los respectivos procesos de fabricación, los costos y el fenómeno de colmatación (García-Payo, 1998).

Dado el potencial de esta tecnología, se han realizado estudios y desarrollos tecnológicos para la solución de dichos inconvenientes; lo cual se evidencia en la

utilización creciente de estos dispositivos en la industria actual. De las dificultades presentadas, la colmatación es la que más dedicación requiere ya que es un fenómeno presente en todas las aplicaciones con membranas. La presencia de material particulado que se adhiere y/o queda atrapado en los poros de las membranas, así como la posible interacción de los compuestos a separar con el material de la membrana, son las causas más frecuentes de colmatación (Howell, Sanchez, & Field, 1993).

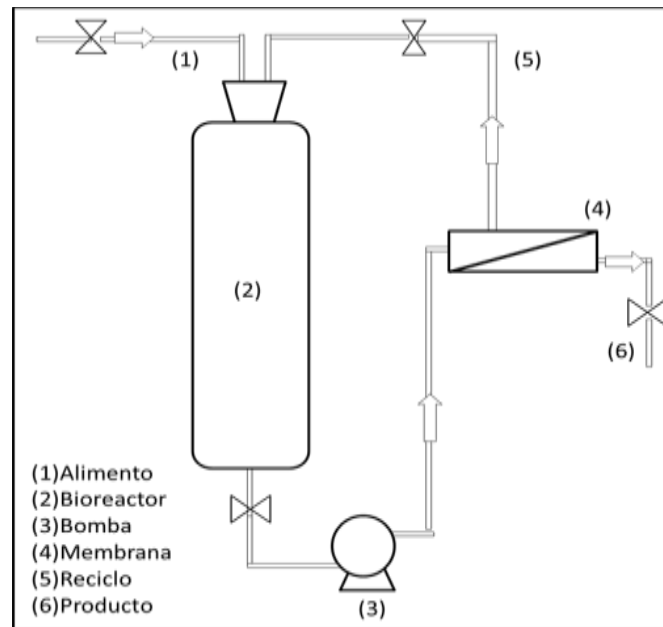


Figura 1. Diagrama de flujo para la producción en continuo de etanol mediante la implementación de técnicas de separación con membranas. Fuente: El Autor

Con el fin de disminuir la colmatación, se deben elegir cuidadosamente las condiciones de trabajo (presión transmembranaria, la temperatura, régimen de flujo, material de la membrana) (Izquierdo-Gil, Fernández-Pineda, & Lorenz, 2008). Además, una vez se presenta la colmatación, se pueden utilizar distintos procedimientos que permitan la recuperación de la membrana colmatada; desde el lavado con agua, el arrastre en contraflujo o “*backflushing*”, así como la limpieza química de la membrana (Qaisrani & Samhaber, 2011) (Zsirai, Buzatu, Aerts, & Judd, 2012) (Baker, 2004).

De las técnicas de separación con membranas, la pervaporación (PV) ha sido una de las más estudiadas para la recuperación de bioetanol. Esta técnica utiliza

membranas densas (no porosas) (Chapman, Oliveira, Livingstona, & Lia, 2008) (Baker, 2004). La separación se presenta debido a una diferencia en el potencial químico a cada lado de la membrana que permite el paso de ciertos compuestos desde el alimento hacia el permeado por difusión (Bowen, Noble, & Falconer, 2004). Se obtienen flux a través de la membrana del orden de $4,8 \times 10^{-3} \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ con niveles de etanol de 61% molar, a una temperatura de 30 °C y presión de 0,01-0,03 atm (Gómez-Osorio, 2011) (Bowen, Noble, & Falconer, 2004).

La PV tiene una amplia popularidad debido a la alta selectividad que presenta, pero su principal desventaja son los bajos valores de flux (incrementando la superficie membranaria requerida y así los costos).

Otra técnica que puede ser utilizada (pero menos estudiada) es la destilación membranaria (DM). Esta técnica, a diferencia de la pervaporación, utiliza membranas de micro y ultrafiltración. La transferencia se lleva a cabo por evaporación debido a la diferencia en presiones parciales de los compuestos volátiles a cada lado de la membrana. La membrana funciona como medio para fijar la interface de intercambio (Gani, Soni, Abildskov, & Jonsson, 2009). Las membranas deben ser hidrófobas, de tal manera que no permita el paso de la solución acuosa.

La DM tiene variantes en función del medio con el cual se colecta el permeado, siendo estas con “*gap*” de aire (Alkudhiri, Darwish, & Hilal, 2012), de contacto directo (corriente líquida) (Cerneaux, Struzynska, Kujawski, Persin, & Larbot, 2009), (Lewandowicz, Białas, Marczewski, & Szymanowska, 2011), con gas de arrastre (Xie, Duong, Hoang, Nguyen, & Bolto, 2009) y al vacío (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003) (Sarti, Gostoli, & Banini, 1993) (Lawson & Lloyd, 1996).

Este trabajo se interesó en la destilación membranaria al vacío (DMV). Esta técnica utiliza bajas presiones del lado del permeado, disminuyendo la presión parcial de los compuestos volátiles, los cuales atravesarán la membrana en forma de vapor. Dicho fenómeno es representado en la Figura 2.

Con respecto a DMV se han publicado varios trabajos, enfocados principalmente en la separación de etanol a partir de soluciones ideales etanol-agua (principales compuestos volátiles presentes en los caldos de fermentación). De dichos trabajos se obtuvieron valores de concentración de etanol en el permeado entre el 9 y 18 %molar; valores bajos comparados con los que se pueden obtener porPV, pero con flux entre $0,60$ y $0,20 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, los cuales son significativamente superiores que los obtenidos porPV.

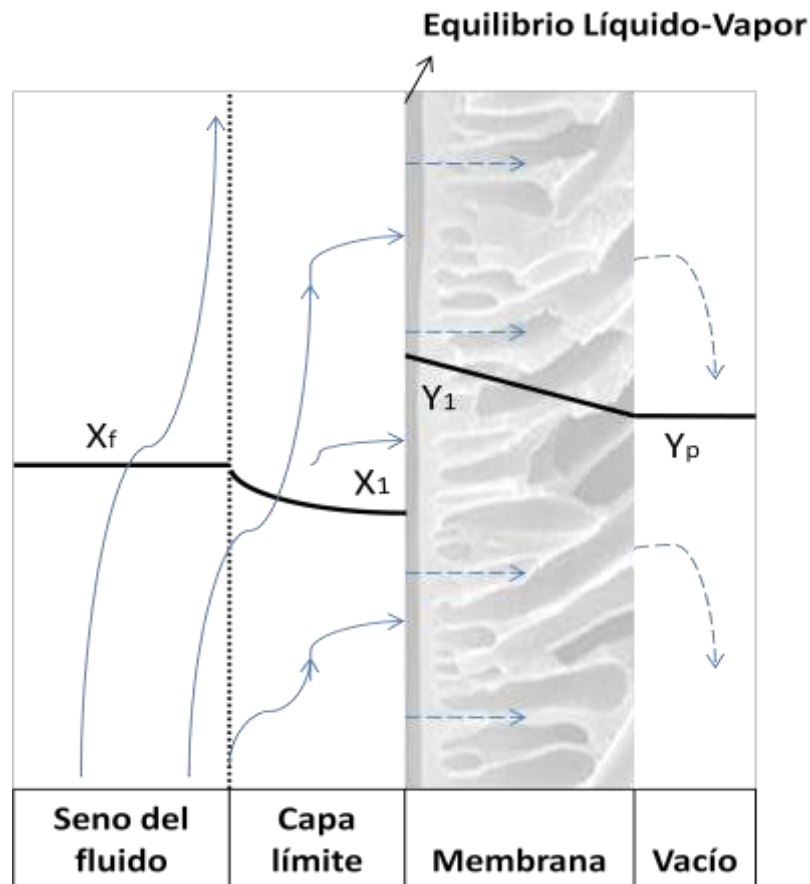


Figura 2. Perfiles de concentración durante el proceso de destilación membranaria al vacío. Fuente: El Autor

Dichos trabajos fueron realizados a presiones absolutas bajas, $0,02$ y $0,06 \text{ atm}$ (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003), (Sarti, Gostoli, & Banini, 1993), temperaturas desde los 30°C a los 70°C (Lawson & Lloyd, 1996) y partiendo de soluciones diluidas, $0,09$ y $2,1 \text{ \%molar}$ (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003), (Lawson & Lloyd, 1996). Los materiales hidrófobos utilizados fueron polipropileno (PP), polifluoruro de vinilideno (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), en configuraciones de membranas

planas (Lawson & Lloyd, 1996) (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003), y de fibra hueca (Sarti, Gostoli, & Banini, 1993). A partir de estos trabajos experimentales Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010 realizaron un modelamiento que logró predecir satisfactoriamente dichos datos experimentales bajo esas condiciones y analizaron la significancia de las variables del proceso sobre las variables de respuesta: concentración de etanol en destilado y flux a través de la membrana.

En el caso de la aplicación de la destilación membranaria al vacío para la extracción *in situ* de etanol, el fenómeno de colmatación podría presentarse debido a la obstrucción de los poros por parte de las levaduras y la adición de compuestos solubles (sacáridos y polisacáridos presentes en el medio) y biomasa sobre la membrana. Cualquiera de estas causas puede conducir a una disminución significativa del flux, así como influir en la selectividad de la membrana. Es importante resaltar que este es el primer estudio de la aplicación de destilación membranaria al vacío para la recuperación de etanol a partir de soluciones reales de un medio de fermentación, a presiones de vacío moderadas.

Para realizar este estudio se plantearon dos objetivos: el primero fue el mejoramiento del modelo matemático propuesto por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010 para el análisis de los fenómenos de transferencia presentes durante el proceso de separación. El segundo fue diseñar un piloto para el estudio de la técnica de DMV acoplado un módulo de membrana plana y utilizando presiones de vacío y temperaturas moderadas; tanto para soluciones ideales (etanol-agua) como para reales (caldo de fermentación).

1. Metodología

En la Figura 3 se pueden apreciar las etapas metodológicas propuestas para el desarrollo de este trabajo.

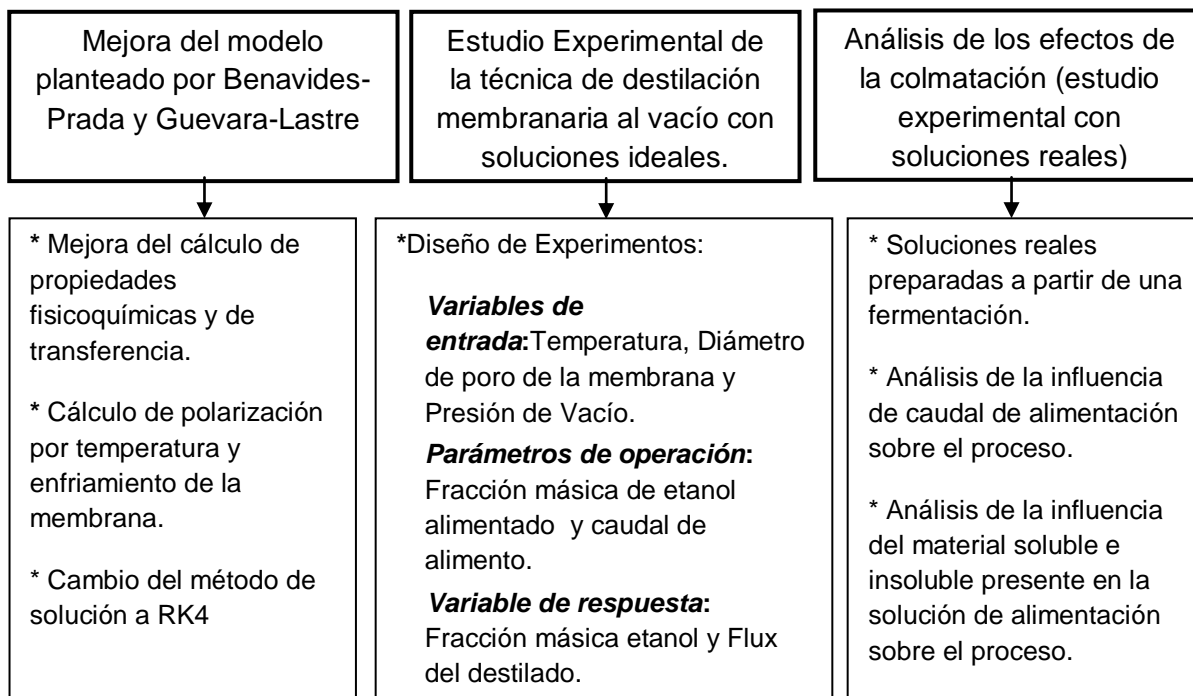


Figura 3. Etapas metodológicas propuestas para este trabajo. Fuente: El Autor

1.1. Mejora del modelo planteado por Benavides-Prada & Guevara-Lastre

El trabajo realizado por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010 fue un planteamiento matemático en el que se simuló el proceso de destilación membranaria al vacío (breve resumen disponible en el Anexo 1). El presente trabajo consideró la adición de los siguientes aspectos en el anterior modelo:

Consideración I: Se asume la existencia de una diferencia de temperatura entre el seno del fluido y la interface líquido-membrana.

Justificación: Los compuestos volátiles al pasar a fase vapor, requieren de un flujo de energía que debe ser suministrada por el líquido. Este flujo de energía induciría la formación de un gradiente de temperatura entre el seno del fluido de alimentación y la interface líquido-membrana. Esta diferencia de temperatura es conocida como polarización por temperatura (Pangarkar, Sane, Parjane, Abhang,

& Guddad, 2010). Dicho fenómeno puede llegar a tener una influencia negativa en el proceso de DMV (disminución en el flujo de permeado) (Babu, Rastogi, & Raghavarao, 2008).

Para la evaluación de la polarización por temperatura, se realizó el análisis de la transferencia de calor entre el seno del fluido y la interface líquido-membrana mediante la ley de enfriamiento de Newton (Bird, Stewart, & Lightfoot, 2002). Dicho flux de calor debe ser equivalente al calor necesario para la evaporación de los compuestos volátiles.

$$q = -h(T_1 - T_f) = \sum_i N_i * \lambda_i \quad ; i = \text{etanol y agua} \quad (1)$$

Donde q es el flux de calor a través de la interface, T_1 y T_f la temperatura en la interface líquido-membrana y el seno del fluido respectivamente, N_i flux molar, λ_i el calor latente y h el coeficiente de transferencia de energía. h Se puede calcular a partir del número adimensional de Nusselt (Mc Cabe, Smith, & Harriot, 1995):

$$Nu = h \frac{Dh}{k} \quad (2)$$

Donde, Dh es el diámetro hidráulico, k la conductividad térmica del fluido y Nu es el número de Nusselt, el cual se puede calcular en función del régimen de flujo (Mengual, Khayet, & Godino, 2004):

Régimen Laminar: $Re < 2100$

$$Nu = 1,86 \left(Re * Pr * \frac{Dh}{L} \right)^{0,33} \left(\frac{\mu_f}{\mu_1} \right)^{0,14} \quad (3a)$$

Régimen Transitorio: $2100 < Re < 10\ 000$

$$Nu = 0,116 Pr^{0,33} (Re^{2/3} - 125) \left(1 + \left(\frac{Dh}{L} \right)^{2/3} \right) \left(\frac{\mu_f}{\mu_1} \right)^{0,14} \quad (3b)$$

Régimen Turbulento: $Re > 10\ 000$

$$Nu = 0,023 Pr^{0,33} Re^{0,8} \left(\frac{\mu_f}{\mu_1} \right)^{0,14} \quad (3c)$$

Donde, Re es el número de Reynolds, Pr el número de Prandtl, L la longitud de la membrana, μ_f y μ_1 la viscosidad en el seno del fluido y en la interface líquido-membrana respectivamente.

Consideración II: Se asume significativa la dependencia con respecto a la temperatura de las propiedades fisicoquímicas, tales como: densidad (ρ), viscosidad (μ), capacidad calórica (C_p), conductividad térmica (k), calor latente (λ). Todas fueron calculadas con correlaciones experimentales tomadas del manual del Ingeniero Químico (Perry & Green, 2007).

Justificación: Dicha dependencia fue considerada debido al cambio significativo en el valor de estas propiedades para el rango de temperaturas al que se validó el modelo (de 25°C a 74°C). A manera de ejemplo se observa en la Figura 4 la variación de la viscosidad del agua y del etanol con respecto a la temperatura. Se puede apreciar una disminución del 58% en el valor de dicha propiedad.

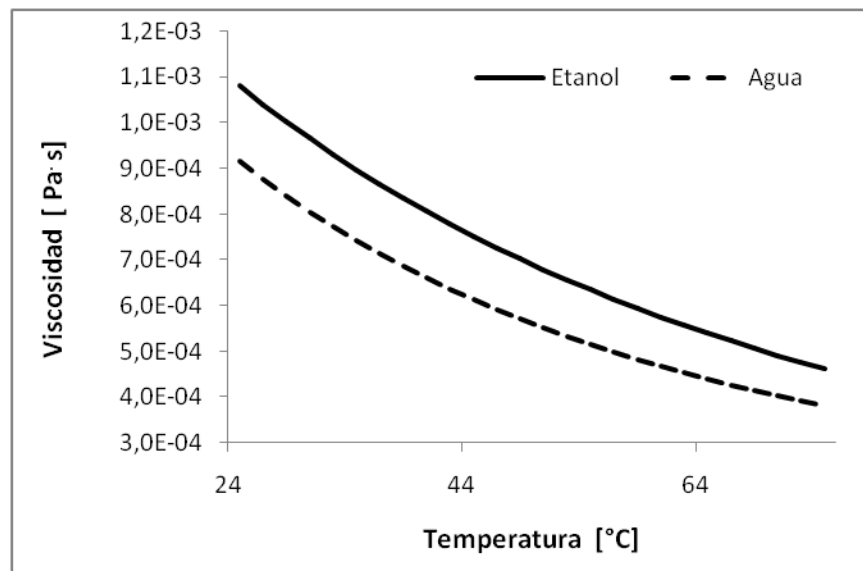


Figura 4. Dependencia de la viscosidad del agua y del etanol con respecto a la temperatura. Fuente: El Autor

Consideración III: Se asume significativo el enfriamiento del seno del fluido de alimentación debido a la evaporación del agua y etanol.

Justificación: Dicho fenómeno, disminuiría el flux a través de la membrana, debido a la disminución de la temperatura del líquido de alimentación (Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010)

Para esto se realizó el balance de energía en el lado del retenido (por donde pasa la alimentación), calculando la variación de la temperatura (T_f) con respecto al área membranaria (A):

$$\frac{dT_f}{dA} = \frac{\sum_i N_i * \lambda_i}{\sum_i n_i * \overline{Cp}_i} \quad ; i = \text{etanol y agua} \quad (4)$$

Donde, n_i es el flujo molar de cada componente en el lado del retenido y \overline{Cp}_i es la capacidad calorífica promedio.

Por último, se realizaron otras dos mejoras: Se mejoró el cálculo del número de Sherwooden función del régimen de flujo y se modificó el método de solución de las ecuaciones diferenciales (se cambiaron los balances discretos realizados por un método de integración numérica tipo Runge-Kutta 4^{to} Orden).

El cálculo del número de Sherwood (Sh), el cual es necesario para la determinación del coeficiente de transferencia de masa de etanol en la capa límite de líquido, se calculó con una correlación semi-empírica en función del régimen de flujo (Gani, Soni, Abildskov, & Jonsson, 2009), dicha mejora se realiza ya que el rango de validación del modelo (Reynolds entre 50 a 2700) incluye régimen transitorio, el cual no había sido incluido.

Régimen Laminar: $Re < 2100$

$$Sh = 1,86 \left(Re * Sc * \frac{Dh}{L} \right)^{0,33} \left(\frac{\mu_f}{\mu_1} \right)^{0,14} \quad (5a)$$

Régimen Transitorio: $2100 < Re < 10\ 000$

$$Sh = 0,116 Sc^{0,33} \left(Re^{\frac{2}{3}} - 125 \right) \left(1 + \left(\frac{Dh}{L} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \left(\frac{\mu_f}{\mu_1} \right)^{0,14} \quad (5b)$$

Régimen Turbulento: $Re > 10\ 000$

$$Sh = 0.023 Sc^{0,33} Re^{0,8} \left(\frac{\mu_f}{\mu_1} \right)^{0,14} \quad (5c)$$

Donde, Sc es el numero adimensional de Schmidt.

En cuanto al método de solución, se optó por implementar un método numérico de integración tal como Runge-Kutta de cuarto orden (RK4) que facilita la adaptación del modelo a diferentes geometrías, tanto rectangulares, como cilíndricas y esféricas. Además, RK4 ofrece una mejor solución numérica comparada con otros métodos numéricos de solución (Chapra & Canale, 2009).

1.2. Estudio Experimental de la técnica de destilación membranaria al vacío con soluciones ideales.

Se realizó el estudio de la técnica de destilación membranaria al vacío con soluciones ideales etanol-agua utilizando un piloto laboratorio (diseñado e implementado durante este proyecto).

Para la realización de las pruebas se utilizó un diseño de experimentos factorial multinivel con duplicado. Las variables a considerar fueron:

- Temperatura: Niveles de 30, 40 y 50 °C, según valores de fermentación encontrados en la literatura (Benjaphokee, Hasegawa, Yokota, & Asvarak, 2012) (Mariscal-Moreno, 2011) (Drapcho, Nhuan, & Walker, 2008)). Esta variable influye sobre el flux a través de la membrana (Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010) y la velocidad de producción de etanol (Madigan, Martinko, & Parker, 2002).
- Presión: Niveles de 0,11; 0,2 y 0,3 atm. Valores bajos de presión representan, a nivel industrial, altos costos y dificultades técnicas para asegurar dichas presiones. Valores altos de presión requieren de altas temperaturas para que la separación ocurra (Smith, 2005). Es la primera vez que se utilizan estas presiones (moderadas) de vacío para el estudio de esta técnica de separación.

- Con respecto al diámetro de poro, al espesor y la porosidad de la membrana, estos están sujetos a los valores establecidos por los fabricantes. Se utilizaron membranas hidrófobas de PTFE de diámetro de poro de 0,2 y 0,45 μm ; diámetros ya utilizados en DMV (Diban, Voinea, Urtiaga, & Ortiz, 2009) (Zhi-Ping, Chun-Yan, Dian-Zhong, & Wen-Fang, 2011). Adicionalmente, estas membranas presentan espesores de 240 y 220 μm y porosidades de 72 y 74 % respectivamente.

La concentración de etanol en la alimentación se fijó en 4,16 %molar (10% p/p); valor cercano a la concentración de inhibición (Mariscal-Moreno, 2011) (Drapcho, Nhuan, & Walker, 2008).

Las variables de respuesta fueron el flux molar total y la concentración de etanol en el permeado.

1.3. Análisis de los efectos de la colmatación (estudio experimental con soluciones reales).

Para la realización de esta etapa se tomaron las mejores condiciones de trabajo obtenidas de la etapa anterior (temperatura, presión de vacío y diámetro de poro) para analizar el fenómeno de colmatación y su influencia sobre el flux de permeado y la selectividad de la membrana.

Las soluciones reales se obtuvieron de una fermentación en *batch*, utilizando como fuente de carbono jarabe de glucosa, suministrado por la empresa Promitec S.A.S. La fermentación se realizó de acuerdo al protocolo establecido para el laboratorio de procesos de la Escuela de Ingeniería Química UIS. La solución obtenida fue caracterizada, encontrando un contenido de etanol de 8,1 %p/p (3,3 %molar), sólidos insolubles (biomasa) de 0,298 %p/p y sólidos solubles (azúcares) de 10 °Brix. Para garantizar la misma concentración de etanol usada con soluciones ideales, esta se ajustó a 10 %p/p (4,16 %molar) adicionando etanol grado analítico.

Para el análisis del fenómeno de colmatación, se trabajó considerando las siguientes variables: caudal de alimentación, presencia (y ausencia) de biomasa, y presión de vacío (Zsirai, Buzatu, Aerts, & Judd, 2012) (Lewandowicz, Białas, Marczewski, & Szymanowska, 2011).

Las pruebas realizadas se llevaron a cabo de la siguiente manera:

- Se estudió la variación del flux con respecto al tiempo, usando soluciones reales a diferentes caudales (0,2 y 0,6 gpm).
- Se estudió la variación del flux con respecto al tiempo, usando soluciones reales sin biomasa a 0,6 gpm (caudal que presentó menor colmatación de la membrana). La biomasa se retiró por centrifugación a 4000 rpm durante 12 minutos.
- Finalmente se estudió la influencia de la presión (de vacío) sobre la colmatación de la membrana. Para esto se realizaron pruebas en las que se interrumpía el vacío (el lado del permeado se llevó a presión atmosférica) por periodos de tiempo de 1, 5 y 15 min, sin detener el flujo de alimentación (Zsirai, Buzatu, Aerts, & Judd, 2012).

Las variables de respuesta fueron el flux molar total y la concentración de etanol en el permeado.

1.4. Métodos experimentales y de análisis

1.4.1. Montaje experimental

La Figura 5 esquematiza el piloto implementado. La solución acuosa es continuamente alimentada al cárter membranario (1) por una bomba centrífuga (2) desde el tanque de alimentación (3) de 1,2 L, el cual cuenta con agitación magnética y control *feedback* de temperatura. El cárter membranario circular, con profundidad de 0,4 cm, aloja membranas planas circulares Whatman® de diámetro efectivo 3,45 cm. El flujo es fijado entre 0,2 y 0,6 gpm por una válvula (4) y medido con un rotámetro tipo flotador (5). El destilado es dirigido por una bomba de vacío (6) a un condensador de serpentín (7), refrigerado con una solución

acuosa de etilenglicol al 27%p/p (-6 °C), el líquido condensado es colectado en una trampa (8) de 100 mL acoplado al condensador

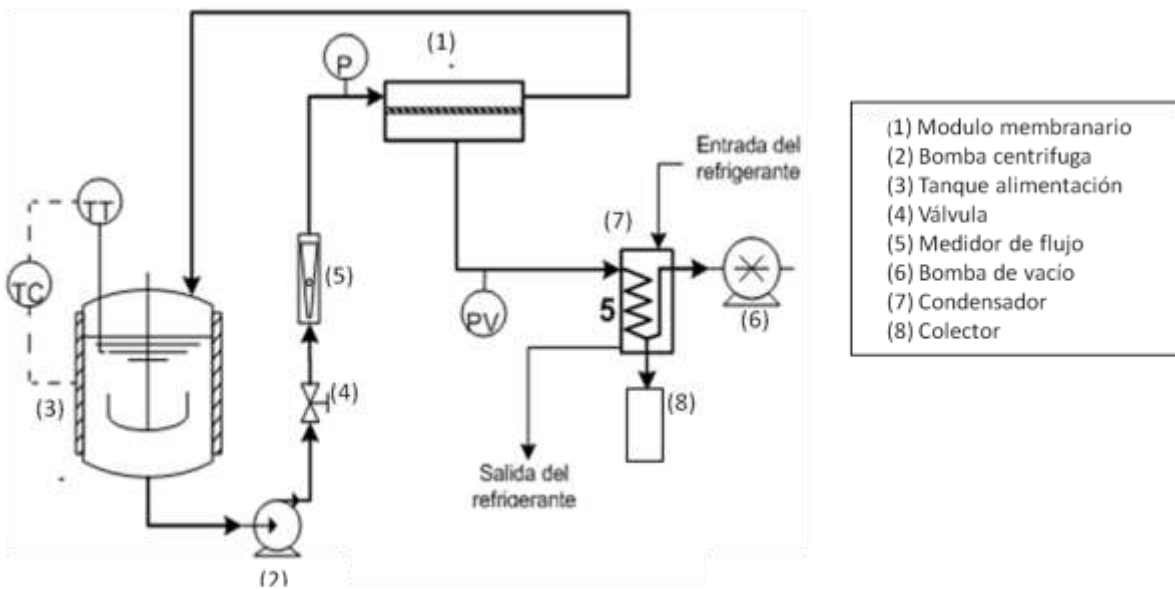


Figura 5. Diagrama del piloto de destilación membranaria al vacío. Fuente: El Autor

1.4.2. Análisis de las muestras

Flux de permeado:

Se determinó pesando la solución obtenida al final de cada prueba con una balanza de precisión y dividiendo dicho peso entre el tiempo total de la prueba y la superficie membranaria.

Concentración de etanol:

La concentración de etanol en soluciones etanol-agua (es el caso del permeado y de las soluciones de alimentación ideales) se determinó utilizando un refractómetro digital PAL-RI, ATAGO®. Se construyó la curva de calibración de la concentración de etanol en función del índice de refracción. En la Figura 6 se puede apreciar la relación lineal entre estas variables.

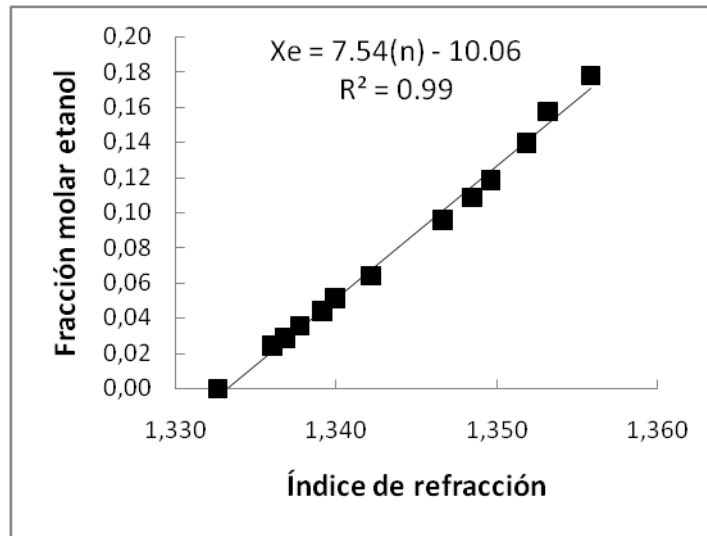


Figura 6. Curva de calibración de la fracción molar de etanol Vs índice de refracción. Fuente: El Autor

Para el caso de soluciones reales, la concentración de etanol se determinó por análisis HPLC, UFLC de marca SHIMADZU referencia LC-20AD.

2. Análisis de resultados

2.1. Mejora del modelo planteado por Benavides-Prada & Guevara-Lastre

Después de implementar las mejoras planteadas al modelo de Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010, se estableció la importancia de dichas mejoras:

Consideración I: Al adicionar el fenómeno de polarización por temperatura al modelo y comparar los resultados obtenidos, no se observaron cambios significativos en las predicciones de este; la diferencia de temperatura entre el seno del fluido y la interface líquido-membrana resultó ser en promedio de $4,25 \times 10^{-5} \%$ del valor de la temperatura en el seno del líquido. Esto permite concluir que efectivamente el fenómeno de polarización por temperatura no es significativo para el proceso (en las condiciones de validación). Es decir, la capa límite del líquido no presenta una resistencia significativa a la transferencia de energía durante el proceso.

Consideración II: al incluir en el modelo la variación de las propiedades fisicoquímicas con respecto a la temperatura se logró mejorar la capacidad de predicción con respecto a la concentración de etanol en el destilado. La Figura 7 muestra que el nuevo modelo se aproxima en tendencia a los valores experimentales.

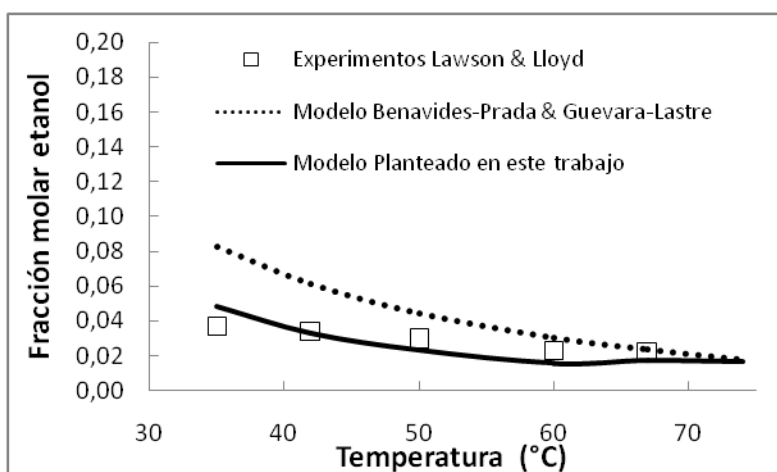


Figura 7. Fracción másica de etanol en el lado del permeado Vs. Temperatura de alimentación. Fracción de etanol en la alimentación: 0,21% molar. Velocidad de alimentación: 1,587 m/s. Presión: 2000 Pa. Membrana 3MC. (Lawson & Lloyd, 1996) Fuente: El Autor

Con respecto al flux a través de la membrana, la mejora no presentó cambio significativo (ver Figura 8).

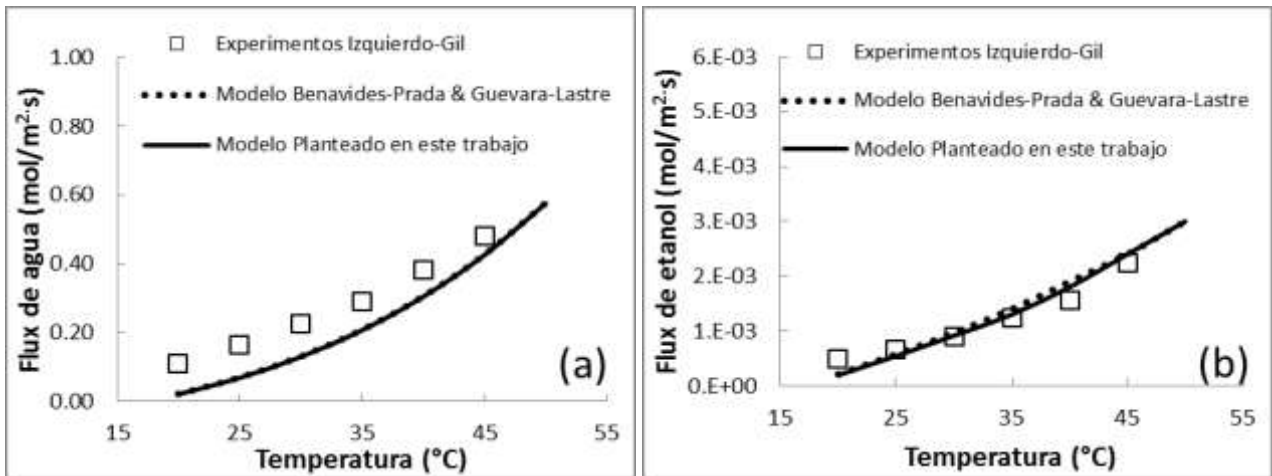


Figura 8. Flux molar de agua (a) y etanol (b) Vs Temperatura de alimentación. Fracción de alimentación: 0,09% molar. Velocidad de alimentación: 2,65 m/s. Presión: 2000 Pa. Membrana PVDF. (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003) Fuente: El Autor

Consideración III: después de realizar el balance de energía, se encontró que el enfriamiento del fluido, al perder energía por la evaporación, no es significativo para los valores reportados por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010. Pero es a resaltar que todos estos trabajos utilizaron membranas pequeñas (longitud a recorrer por el fluido inferior a 15 cm) cuya la longitud no superaba los 15 cm. A manera de análisis exploratorio, se pudo apreciar que para membranas industriales (en promedio 2m de longitud), se presentaría un enfriamiento considerable (35%) que afectaría el desempeño del proceso (ver Figura 9).

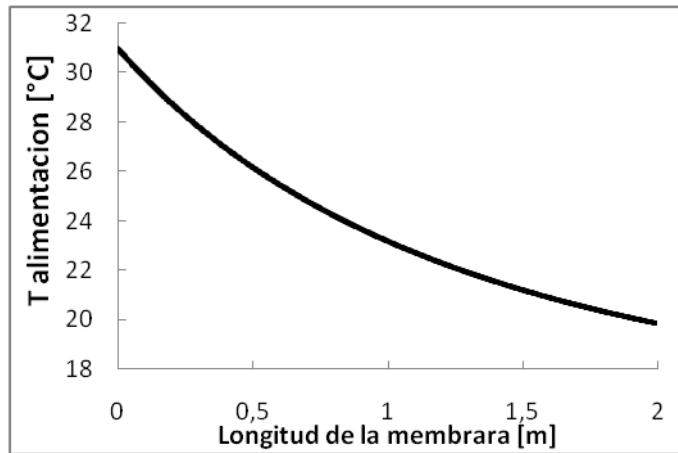


Figura 9. Temperatura del fluido de alimentación Vs. Longitud de la membrana. Fracción másica de etanol en la alimentación: 0,21 %molar. Temperatura de alimentación: 31°C. Presión: 2000 Pa. Fuente: El Autor

Por último, la mejora en el cálculo de las números adimensionales mejoró la predicción de la fracción molar de etanol en el permeado y su dependencia con el régimen de flujo, tal y como se puede observar en la Figura 10.

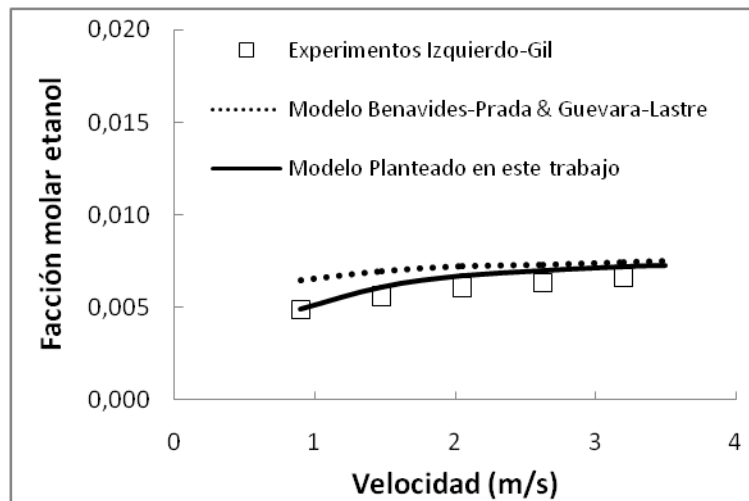


Figura 10. Fracción másica etanol Vs. Velocidad lineal de alimentación. Fracción de alimentación: 0,09 %molar. Temperatura: 30°C. Presión: 2000 Pa. Membrana PVDF (Izquierdo Gil &Jonsson, 2003). Fuente: El Autor

2.2. Estudio experimental de la técnica de destilación membranaria al vacío con soluciones ideales.

Antes de analizar estos resultados es importante señalar que para la membrana de 0,2 μm , a una presión de 0,3 atmno hubo permeado, y para la membrana de diámetro de poro de 0,45 μm , a una presión de 0,11 atm, se presentó filtración de

la solución de alimentación (gradiente de presión cercano a la presión de intrusión de dicha membrana -0,9 atm-); para todas las temperaturas evaluadas. Tampoco hubo permeado para las condiciones de temperatura de 30 °C y presiones de 0,2 y 0,3 atm; esto se puede explicar considerando que a presiones mayores, se requieren mayores temperaturas para lograr la volatilización de los compuestos (presión de vapor interfase > presión parcial lado del permeado).

La Figura 11 muestra el comportamiento de la fracción molar de etanol en el permeado Vs la temperatura de alimentación, para las condiciones estudiadas. De estos resultados no se logró percibir una influencia significativa de las variables del proceso sobre la concentración de etanol en el permeado. Es a resaltar que en promedio, se obtuvieron permeados 2.5 veces más concentrados que la concentración de alimentación.

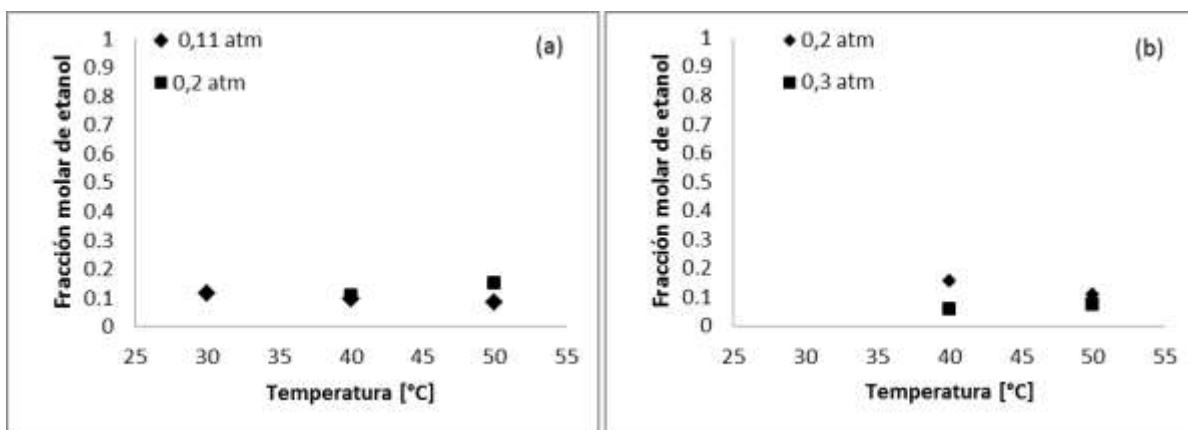


Figura 11. Fracción molar de etanol en el lado del permeado Vs. Temperatura de alimentación. Diámetro de poro: 0,2 μm (a) y 0,45 μm (b). Fuente: El Autor

En la Figura 12 se observa el comportamiento del flux de etanol a través de la membrana Vs la temperatura de alimentación, para las tres presiones (de vacío) y los diámetros de poro estudiados.

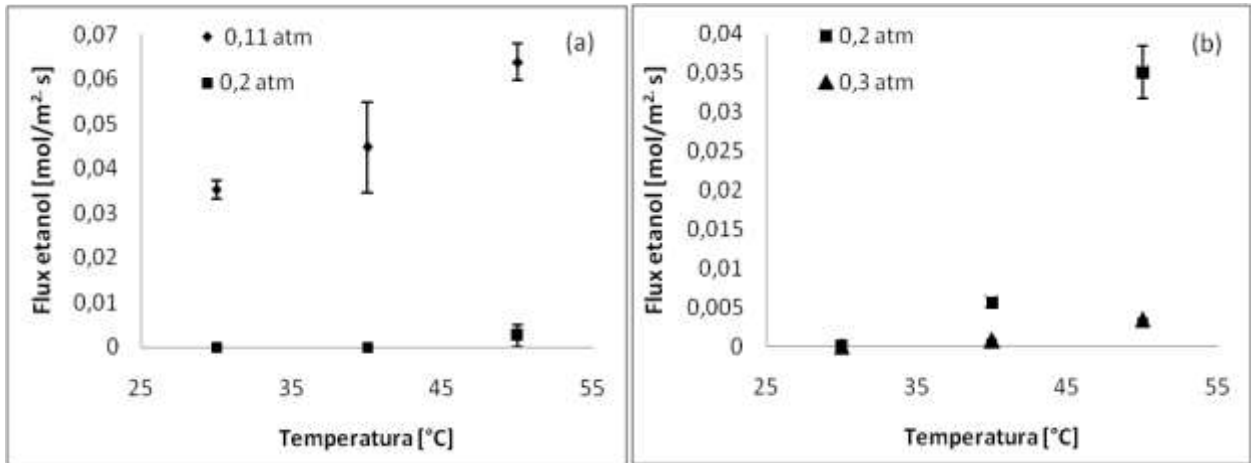


Figura 12. Flux molar total Vs. Temperatura de alimentación. Diámetro de poro: 0,2 μm (a) y 0,45 μm (b). Fuente: El Autor

De esta figura se puede apreciar que el flux aumenta con la temperatura, que disminuye con la presión y que aumenta con el diámetro de poro de la membrana. Estos comportamientos ya habían sido observados teóricamente por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010, pero a presiones significativamente inferiores a las estudiadas en este trabajo (0,02 y 0,06 atm) (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003) (Lawson & Lloyd, 1996) (Sarti, Gostoli, & Banini, 1993) (Soni, Abildskov, Jonsson, & Gani, 2008).

Lo importante de estos resultados está en mostrar por primera vez, la posibilidad de llevar a cabo la técnica de DMV, a presiones de vacío moderadas (0,11 a 0,3 atm); haciéndola más atractiva para aplicaciones industriales (el aseguramiento de bajas presiones a nivel industrial puede convertirse en una tarea costosa y de alta dificultad técnica).

Es a señalar que el modelo matemático presentado anteriormente fue adaptado a la geometría del cárter membranario y utilizado para las condiciones experimentales planteadas en este trabajo. El modelo no logró predecir los valores experimentales encontrados. Este modelo indicaba que a las condiciones de vacío trabajadas (0,11; 0,2 y 0,3 atm), no hay flux a través de la membrana ya que no se supera la presión parcial necesaria para la volatilización de los compuestos; esto es contrario a lo encontrado experimentalmente. Una posible explicación es que el

modelo asume que del lado del permeado solo se encuentran los volátiles que hayan pasado a través de la membrana. En la realidad al trabajar con presiones de vacío moderadas, la presencia de aire en el compartimento del permeado no es despreciable y disminuye la presión parcial de los compuestos volátiles, posibilitando el flujo a través de la membrana. Se propone seguir trabajando en el modelo para que pueda ser validado a estas condiciones de trabajo.

2.3. Análisis de los efectos de la colmatación (estudio experimental con soluciones reales).

Para el análisis con soluciones reales se seleccionaron las 4 mejores condiciones encontradas en la etapa anterior (mayores concentraciones y flux total en el permeado). La Figura 13 presenta el flux molar total Vs la fracción molar de etanol para las condiciones utilizadas en la etapa anterior. Las mejores condiciones se listan en la Tabla 1.

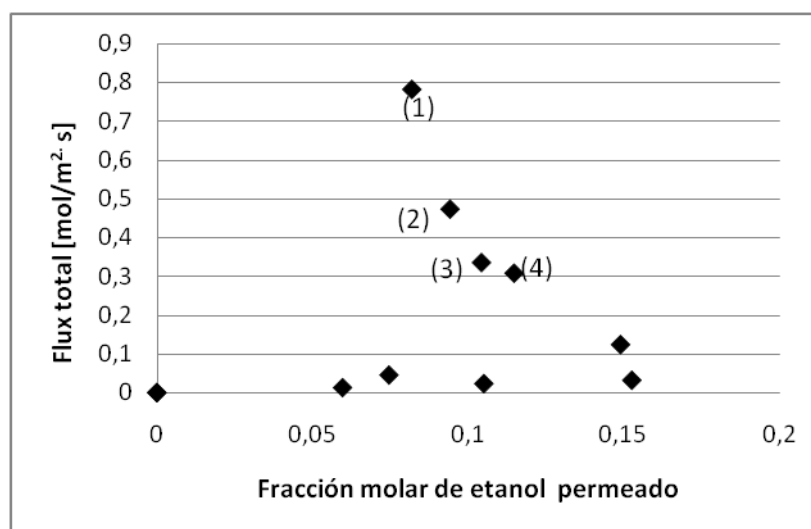


Figura 13. Flux de total Vs Fracción molar de etanol en el permeado para las condiciones evaluadas en la etapa de estudio con soluciones ideales. Fuente: El Autor

De estas cuatro condiciones se descartaron las condiciones (1) y (3), ya que utilizaban temperaturas de 50°C (temperaturas de fermentación solo referenciadas en artículos de investigación y no en aplicaciones industriales). Entre las condiciones (2) y (4), se optó por la (2) porque, a pesar de producir un permeado

16% menos concentrado, ofrece un 21 % más en el valor del flux de total de permeado (con respecto a la condición 4).

Tabla 1. Mejores condiciones para el proceso de destilación membranaria al vacío

#	Diámetro de poro [μm]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Presión [atm]	Fracción Molar Etanol	Flux Total [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$]
1	0,20	50	0,11	0,0820	0,7808
2	0,20	40	0,11	0,0943	0,4724
3	0,45	50	0,20	0,1044	0,3349
4	0,20	30	0,11	0,1149	0,3075

Fuente: El Autor

La Figura 14 muestra la variación del flux total de permeado con respecto al tiempo utilizando soluciones reales, para los dos caudales de alimentación estudiados. Ambos presentaron un porcentaje de pérdida de flux de permeado significativo al cabo los 380 minutos de la prueba (87% para 0,6 gpm y 92% para 0,2 gpm de alimentación); de forma más rápida para 0,2 gpm. Es importante mencionar que al final de las pruebas se pudo observar la formación de una capa sobre la superficie de la membrana; dicha capa era fácilmente removible al enjugarse con agua destilada. Estos resultados dan prueba de la colmatación de la membrana.

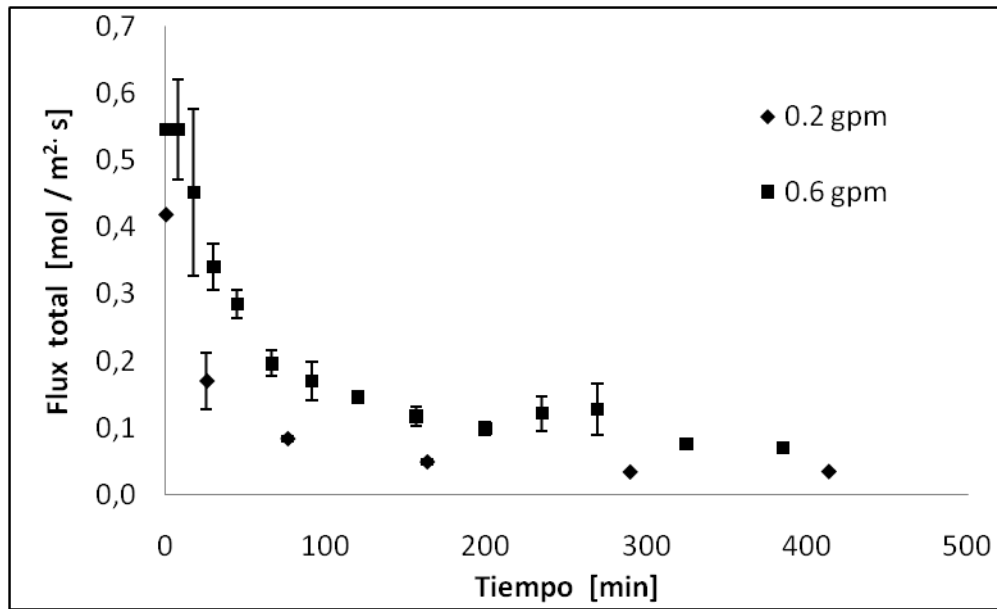


Figura 14. Variación del flux total a través de la membrana con respecto al tiempo de destilación. Temperatura: 40°C, Presión: 0,11 atm. Concentración alimentación: 4,16 %molar. Caudal: 0,6 gpm. Diámetro de poro: 0,2 μ m. Fuente: El Autor

Una hipótesis que explicaría dicho fenómeno es la posible obstrucción de los poros por el material insoluble (biomasa) y soluble (azúcares) que se encuentran sobre la superficie y el interior de los poros de la membrana; formando una capa que impediría el flujo normal de los compuestos a través de ella.

Además de la pérdida de flux, la concentración de etanol en el permeado también se vio afectada; para el caudal de 0,2 gpm fue de 0,67% molar y para 0,6 gpm fue de 2,77 % molar. Ambos valores están por debajo de la concentración de etanol del alimento (4,16 % molar). Esto se podría explicar, considerando que la capa adyacente formada por la biomasa y los azúcares es más selectiva al agua; favoreciendo el paso de esta, en detrimento del flujo de etanol. Esta conclusión se refuerza al observar que la concentración en el permeado, a 0,2 gpm de alimentación, es inferior a la obtenida a un caudal de alimentación de 0,6 gpm (mayor colmatación con el caudal de alimentación más pequeño).

Con estos resultados se quiso evaluar el proceso utilizando soluciones reales clarificadas. Esto con el objetivo de determinar el efecto que tenía sobre el proceso el eliminar la mayor parte del material insoluble (manteniendo el contenido

de compuestos solubles - azúcares). Para estas pruebas, se seleccionó el caudal de 0,6 gpm.

La Figura 15 muestra el comportamiento del flux total a través de la membrana en función del tiempo, utilizando una solución real clarificada. De esta figura se observa que no hay una disminución apreciable del flux de permeado; en promedio, fue similar al obtenido con soluciones ideales. Además, no se observó la formación de la capa adyacente a la membrana. Esto permite concluir que dicha capa solo se forma debido a la presencia de la biomasa en la solución. Esta se aglutina sobre la superficie membranaria a medida que se concentra en la capa límite de líquido cuando el agua y el etanol atraviesan la membrana (en forma de vapor).

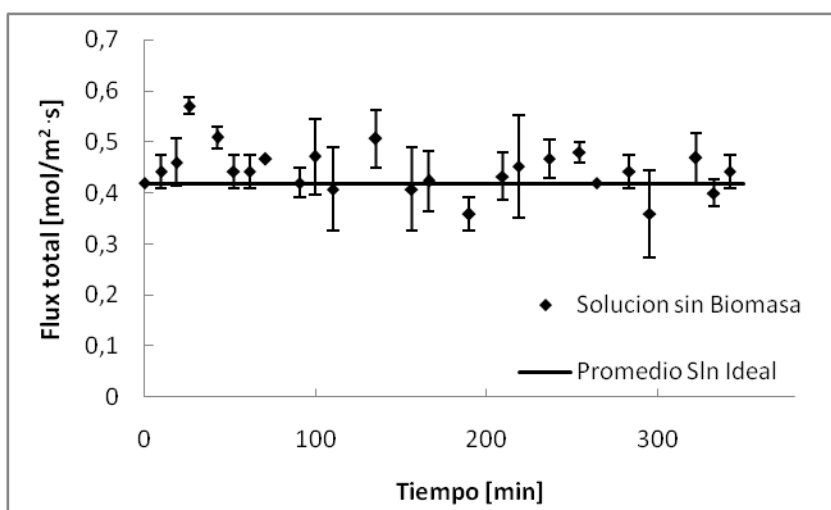


Figura 15. Variación del flux total a través de la membrana con respecto al tiempo de destilación usando mezclas clarificadas. Temperatura: 40°C, Presión: 0,11 atm. Concentración alimentación: 4,16 %molar. Caudal: 0,6 gpm. Diámetro de poro: 0,2 µm. Fuente: El Autor

En relación a la concentración de etanol en el permeado, esta fue de 13,5 %molar (3,24 veces más concentrado que la concentración de alimentación). Valor que supera al encontrado con soluciones ideales (9,43% molar). Esto se debe a la disminución de la presión de vapor (a la misma temperatura) debido a la presencia de azúcares y otros compuestos solubles en la solución.

Estos resultados dejan entrever una solución a la problemática de colmatación si se considera la separación de la biomasa, mediante una prefiltración del medio de fermentación (aumento en costos) o la utilización de levaduras inmovilizadas (menor rendimiento por disminución de la actividad enzimática) (Plessas, Bekatorou, Koutinas, Soupioni, Banat, & Marchant, 2007).

Según lo reportado por (Lewandowicz, Białas, Marczewski, & Szymanowska, 2011) (quienes trabajaron con destilación membranaria de contacto directo utilizando soluciones reales), la presión de vacío podría ser la causante de la colmatación de la membrana (sus estudios no presentan colmatación significativa).

Para verificar dicha hipótesis se realizaron dos pruebas experimentales, que consistían en eliminar el vacío del lado del permeado, mientras se mantenía el flujo del lado de la alimentación.

La Figura 16 resume los resultados obtenidos para estos experimentos. La Figura 16(a) muestra la primera prueba que consistió en eliminar el vacío del lado del permeado, manteniéndolo a la P_{atm} durante 1 minuto cada vez que se colectaban 5 mL de destilado. Durante ese tiempo se observó una disminución del flux de permeado (pero a una velocidad de colmatación inferior a la evidenciada si no se hubiese aplicado la presurización). Posteriormente, se cambió la frecuencia y se optó por eliminar el vacío del lado del permeado, manteniéndolo a la P_{atm} durante 15 minutos cada 5 mL de permeado colectado. La figura muestra que el flux se recupera gradualmente, llegando a estabilizarse en un valor superior (pérdida del 28% del flux de permeado inicial). Esto indica que la presión (de vacío) tiene un efecto significativo sobre la colmatación.

Con el objetivo de lograr operar el sistema sin suspender la destilación durante tanto tiempo (15 min) y sin permitir la colmatación significativa de la membrana, se realizó una última prueba en la que se eliminó el vacío y se mantuvo el compartimiento del permeado a la P_{atm} durante 5 minutos por cada 10 minutos de destilación. La Figura 16(b) muestra como con este ciclo, se logró estabilizar el proceso con una pérdida de flux de permeado del 41 %.

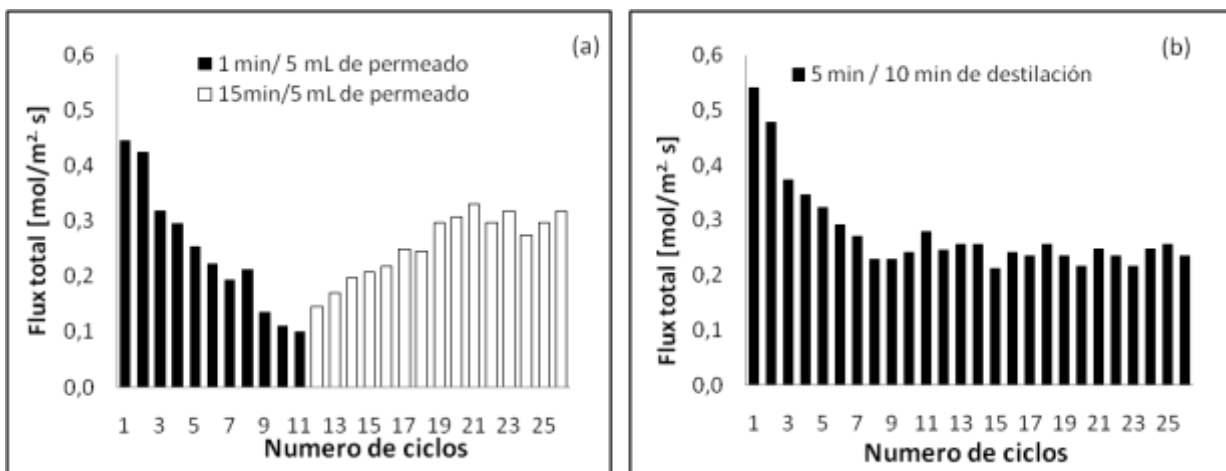


Figura 16. Variación del flux total a través de la membrana con respecto al tiempo de destilación usando diferentes ciclos de presurización: 1 y 15 minutos por cada 5 ml de permeado (a) y 5 minutos por cada 10 minutos de destilación. Temperatura: 40°C, Presión: 0,11 atm. Concentración alimentación: 4,16 %molar. Caudal: 0,6 gpm. Diámetro de poro: 0,2 μ m. Fuente: El Autor

Con respecto a la concentración de etanol en la última prueba, el sistema se estabilizó a partir del ciclo 10 en un valor promedio de 7,74 %molar, (11 % menos del valor promedio con soluciones ideales (9,43 %molar) pero superior en 2,6 veces el valor obtenido cuando no se presurizaba el sistema (2,77 %molar)).

Estos resultados muestran que ante la ausencia de vacío, la capa colmatante (biomasa) formada sobre la membrana disminuye al ser solubilizada y arrastrada por la corriente de alimentación. Esto deja pensar en la posibilidad de disminuir dicho impacto mediante la implementación de una estrategia de ciclos de presurización/despresurización del sistema (similar a la estrategia de retroflujo implementada para sistemas membrenarios con altas velocidades de colmatación). (Zsirai, Buzatu, Aerts, & Judd, 2012)

Conclusiones

- Se mejoró satisfactoriamente el modelo para la transferencia de masa y de energía en la destilación con membranas al vacío utilizando soluciones ideales etanol-agua. Esto para las condiciones de validación establecidas por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010. Pero no se pudo ampliar este rango de validación a las condiciones experimentales trabajadas en el presente estudio. Esto debido a que las consideraciones tenidas en cuenta por el modelo no se aplican en su totalidad al presente trabajo.
- Se logró establecer que el proceso de destilación membranaria al vacío puede llevarse a cabo a presiones moderadas (0,11 – 0,3 atm). El proceso fue satisfactorio a excepción de las pruebas llevadas a cabo a presiones de 0,2 y 0,3 atm, a 30 °C, para las cuales no hubo flux a través de la membrana. Se obtuvieron permeados promedio de 2,5 veces más concentrados que la concentración de alimentación
- Se evidenció la influencia significativa de la biomasa sobre el fenómeno de colmatación. Impacto que se disminuyó gracias a la implementación de ciclos de presurización.

Recomendaciones

- Continuar con la mejora del modelo matemático, considerando la presencia de aire en el lado del permeado a presiones moderadas de trabajo.
- Realizar un estudio más exhaustivo con el fin de optimizar los ciclos de presurización/despresurización para disminuir el impacto de la biomasa sobre la colmatación de la membrana.
- Integrar la técnica de destilación membranaria al vacío a un proceso de fermentación para el análisis del impacto de la técnica en la separación de etanol en continuo.

Bibliografía

- A general model for membrane-based separation processes 2009 *Computers and Chemical Engineering* 33: 644–659
- Alkhudhiri, A., Darwish, N., & Hilal, N. (2012). Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* , 287: 2–18.
- Ammonia removal by sweep gas membrane distillation 2009 *Water Research* 43: 1693 – 1699
- Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production 2011 *Journal of Membrane Science* 375: 212–219
- Babu, B. R., Rastogi, N., & Raghavarao, K. (2008). Concentration and temperature polarization effects during osmotic membrane distillation. *Journal of Membrane Science* , 322: 146–153.
- Baker, R. W. (2004). En *MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS Second Edition* (págs. 3-6, 133-139, 253-258, 357-369, 500- 509,). John Wiley & Sons Ltd.
- Bandini, S., Saavedra, A., & Sarti, G. C. (1997). Vacuum Membrane Distillation: Experiments and Modeling. *AIChE Journal* , 43, 398-408.
- Benavides-Prada, O. A., & Guevara-Lastre, C. A. (2010). Planteamiento de un modelo matemático para la transferencia de masa en el proceso de concentración de etanol utilizando destilación con membranas. *Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Ingeniero Químico* . Escuela Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2002). En *Fenómenos de Transporte, Segunda Edición* (págs. 291-293). John Wiley & Sons, Inc.
- Bowen, T. C., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (2004). Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *Journal of Membrane Science* , 245: 1–33.
- Chapra, S. C., & Canale, R. P. (2009). En *Numerical Methods for Engineers. Sixth Edition* (págs. 709-753). McGraw-Hill.
- Characterisation of three hydrophobic porous membranes used in membrane distillation: Modelling and evaluation of their water vapour permeabilities 2002 *Journal of Membrane Science* 203: 15–27
- Comparison of various membrane distillation methods for desalination using hydrophobic ceramic membranes 2009 *Journal of Membrane Science* 337: 55–60
- Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation 2. Theory analysis of critical operating conditions and experimental confirmation 2011 *Desalination* 267: 147–153

Drapcho, C. M., Nhuan, N. P., & Walker, T. H. (2008). *Biofuels Engineering Process Technology*. McGraw-Hill.

Efficacy of relaxation, backflushing, chemical cleaning and clogging removal for an immersed hollow fibre membrane bioreactor 2012 *Water Research* 46: 4499–4507

Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation 1993 *Journal of Membrane Science* 80: 21-33

Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities 2007 *Bioresource Technology* 2415–2457

García-Payo, M. d. (1998). DESTILACIÓN EN MEMBRANAS DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE ALCOHOLES. *Tesis Doctoral*. Madrid, España: Departamento de Física Aplicada I. Universidad Complutense de Madrid.

Garhyan, P., & Elnashaie, S. S. (2004). Static/Dynamic Bifurcation and Chaotic Behavior of an Ethanol Fermentor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 1260-1273.

Geankopolis, C. (1998). En C. J. Geankopolis, *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias* (págs. 425-473, 833-883).

Gómez-Osorio, M. A. (2011). Planteamiento de un modelo matemático para el análisis del proceso de pervaporación utilizado de la concentración de alcohol carburante. *Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Ingeniero Químico*. Escuela Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander.

Highly efficient bioethanol production by a *Saccharomyces cerevisiae* strain with multiple stress tolerance to high temperature, acid and ethanol 2012 *New Biotechnology* Volume 29, Number 3

Howell, J., Sanchez, V., & Field, R. (1993). En *Membranes in Bioprocessing: Theory and applications* (págs. 36-37). Elsevier Applied Biotechnology Series.

Izquierdo-Gil, M. A., & Jonsson, G. (2003). Factors affecting flux and ethanol separation performance in vacuum membrane distillation (VMD). *Journal of Membrane Science*, 113-130.

Izquierdo-Gil, M., Fernández-Pineda, C., & Lorenz, M. (2008). Flow rate influence on direct contact membrane distillation experiments: Different empirical correlations for Nusselt number. *Journal of Membrane Science*, 321: 356–363.

Kamalesh, K. W. (1992). En *Membrane Handbook Second Edition* (pág. 278). New York: Chapman & Hall.

Lawson, K. W., & Lloyd, D. R. (1996). Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 120: 111 -121.

- Lin, Y., & Tanaka, S. (2006). Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology* , 69: 627–642.
- Madigan, M. T., Martinko, J. M., & Parker, J. (2002). *Biología de los microorganismos*. BROCK. Illinois: PEARSON. Prentice Hall.
- Mahecha-Botero, A., Garhyan, P., & Elnashaie, S. S. (2005). Bifurcation, Stabilization, and Ethanol Productivity Enhancement for a Membrane Fermentor. *Mathematical and Computer Modelling* , 41: 391-406.
- Mariscal-Moreno, J. P. (2011). *Evaluación y selección de microorganismos para la producción de etanol a nivel industrial*. Tesis para título de Magister en Ingeniería Química, Manizales, Colombia.
- McCabe, W., Smith, J., & Harriot, P. (1995). En *OPERACIONES UNITARIAS EN INGENIERIA QUÍMICA* (págs. 331-334). Editorial Mac Graw Hill.
- Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation2008*Journal of Membrane Science* 318: 5–37
- Mengual, J., Khayet, M., & Godino, M. (2004). Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation. *International Journal of Heat and Mass Transfer* , 47: 865–875.
- Modeling and analysis of vacuum membrane distillation for the recovery of volatile aroma compounds from black currant juice2008*Journal of Membrane Science* 442-455
- Perry, R. H., & Green, D. W. (2007). En *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition* (págs. 96, 100, 153, 155, 313). McGraw Hill.
- Qaisrani, T., & Samhaber, W. (2011). Impact of gas bubbling and backflushing on fouling control and membrane cleaning. *Desalination* , 266: 154–161.
- Smith, J., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005). En *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Séptima Edición* (págs. 223-224). Mc Graw-Hill.
- The Heat and Mass Transfer Phenomena in Vacuum Membrane Distillation for Desalination2010*International Journal of Chemical and Biological Engineering* 3:1
- Use of *Saccharomyces cerevisiae* cells immobilized on orange peel as biocatalyst for alcoholic fermentation2007*Bioresource Technology* 98: 860–865
- Vacuum fermentation integrated with separation process for ethanol production2011*Biochemical Engineering Journal* 55; 208– 214
- Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: Experimental study and mass transfer modeling2009*Journal of Membrane Science* 326: 64–75

Anexo A. Modelo matemático planteado por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010

Para el modelo matemático se plantean las siguientes consideraciones:

- Transferencia de masa en estado estacionario.
- La temperatura en la interfase líquido-membrana, que es la temperatura de alimentación. No se tendrá en cuenta el fenómeno de polarización de temperatura (fenómeno que consiste en la formación de un gradiente de temperatura en la capa límite de líquido (García-Payo, 1998)).
- En la interfase líquido-membrana se realiza la evaporación de los compuestos volátiles; allí se alcanza el equilibrio líquido-vapor (Gani, Soni, Abildskov, & Jonsson, 2009).
- El transporte de masa a través de la membrana está dado por el fenómeno difusivo de Knudsen. Se desprecia la difusión molecular en el material de la membrana y los efectos viscosos al interior de los poros (Gani, Soni, Abildskov, & Jonsson, 2009) (Geankoplis, 1998).
- Los flujos de vapor de agua y etanol a través de la membrana son independientes, en este sentido; no hay interacción entre las moléculas de ambas sustancias (Martínez, Florido-Díaz, Hernández, & Prádanos, 2002).
- Se considera una distribución homogénea de los poros en toda la superficie la membrana (Martínez, Florido-Díaz, Hernández, & Prádanos, 2002).

A partir de las consideraciones anteriores, se procede a describir las ecuaciones que representan la transferencia de masa en el proceso.

1. Balance de masa

En el proceso de destilación con membranas al vacío, el balance de masa para cada uno de los componentes está dado por medio de las siguientes ecuaciones diferenciales (Gani, Soni, Abildskov, & Jonsson, 2009):

$$\text{Para el lado de la alimentación: } \frac{dn_{f,k}}{dz} = -N_k w \quad ; k = i, j \quad (1)$$

$$\text{Para el lado del permeado: } \frac{dn_{p,k}}{dz} = N_k w \quad ; k = i, j \quad (2)$$

Donde $n_{f,k}$ y $n_{p,k}$ son los flujos molares de cada componente en el lado de la alimentación y en el permeado respectivamente; z es la longitud y w el ancho de la membrana.

2. Transferencia de masa en la capa límite de líquido.

El flujo de etanol a través de la capa límite se presenta gracias al gradiente de fracción molar existente entre la corriente principal de alimentación y la interfase líquido membrana. La ecuación que representa el transporte de masa es la siguiente:

$$N_i = \frac{(X_{if} - X_{i1})}{R_l} \quad (3)$$

Donde, N_i es el flujo de etanol, X_{if} y X_{i1} son las fracciones molares en el seno de alimentación y en la interfase líquido-membrana respectivamente. R_l es la resistencia al transporte en la capa límite:

$$R_l = \frac{1}{\rho * K_l} \quad (4)$$

Donde, ρ es la densidad molar promedio de la mezcla y K_l es el coeficiente de transferencia de masa del etanol en la capa límite de líquido, el cual, está definido por la ecuación 5:

(5)

$$K_l = \frac{D_{ea} * Sh}{Dh}$$

Donde, D_{ea} es la difusividad del etanol en el agua (Bird, Stewart, & Lightfoot, 2002), Dh es el diámetro hidráulico de la membrana y Sh es el número de Sherwood. Este número adimensional se puede determinar por medio de una correlación semi-empírica entre el número de Reynolds (Re) y el número de Schmidt (Sc) (Kamalesh, 1992).

(6)

$$Sh = 0,032 * Re^{0,8} * Sc^{0,33}$$

3. Transferencia de masa a través de la membrana.

La transferencia de masa se presenta gracias al gradiente de presión parcial existente a cada lado de la membrana, el cual es la fuerza impulsora para el transporte, debido a que en la interfase líquido-membrana ocurre la vaporización.

$$N_k = \frac{(P_{k1} - P_{kp})}{R_{mk}} ; K = i, j$$

(7)

Donde, N_k es el flux para cada componente, P_{k1} y P_{kp} son las presiones parciales, tanto para el etanol como para el agua, en la interfase líquido-membrana y en el lado del permeado respectivamente, R_{mk} es la resistencia al transporte a través de la membrana para el etanol y el agua.

$$R_{mk} = \frac{\sqrt{M_k}}{K_m}$$

(8)

Donde, K_m es el coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana y M_k es el peso molecular de cada componente.

A través de la membrana, la transferencia de masa está dada únicamente por fenómeno difusivo de Knudsen; el cual, se presenta cuando las interacciones de moléculas-pared de la membrana, son más significativas que las interacciones molécula-molécula. Investigaciones anteriores (Izquierdo-Gil & Jonsson, 2003), han demostrado que el mecanismo difusivo de Knudsen es de mayor relevancia

en el proceso de destilación con membranas, comparado con otros fenómenos difusivos.

El mecanismo de difusión se refleja en la determinación del coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana. Para una difusión del tipo Knudsen, K_m se representa por medio de la siguiente ecuación (Bandini, Saavedra, & Sarti, 1997).

$$K_m = \frac{4 \cdot \varepsilon \cdot dp}{3 \cdot \tau \cdot Em \cdot \sqrt{2\pi \cdot R \cdot T}} \quad (9)$$

El coeficiente de transferencia de masa a través de la membrana es igual tanto para el etanol como para el agua, debido, a que solo depende de la temperatura (T), y de las características geométricas de la membrana: porosidad (ε), tortuosidad (τ), diámetro de lo poro (dp) y espesor (Em). R es la constante universal de los gases. La tortuosidad se determinó por medio de la siguiente relación (García-Payo, 1998).

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \quad (10)$$

Las presiones parciales, en la interfase líquido-membrana y en el permeado, se pueden expresar de la siguiente manera (Diban, Voinea, Urtiaga, & Ortiz, 2009):

$$P_{k1} = \gamma_k \cdot p_k^S \cdot X_{k1} \quad (11)$$

$$P_{kp} = Y_{kp} \cdot P_p \quad (12)$$

Donde γ_k es el coeficiente de actividad y p_k^S la presión de saturación. Y_{kp} es la fracción molar en el lado del permeado y P_p la presión de vacío.

El coeficiente de actividad, tanto para el etanol y como para el agua, se cálculo utilizando el método NRTL (Sarti, Gostoli, & Banini, 1993).

$$\ln \gamma_l = x_k^2 \left[\tau_{kl} \left(\frac{G_{kl}}{x_l + x_k G_{kl}} \right)^2 + \frac{\tau_{lk} G_{lk}}{(x_k + x_l G_{lk})^2} \right] \quad (13)$$

Las presiones de saturación se obtuvieron por medio de la ecuación de Antoine (Smith, Van Ness, & Abbott, 2005).

$$P_k^S = \exp\left(A_k - \frac{B_k}{T+C_k}\right) \quad (14)$$

Todas las propiedades fisicoquímicas de los compuestos se tomaron del manual del ingeniero químico (Perry & Green, 2007).

Para la solución del modelo matemático se siguió el diagrama de flujo mostrado en la Ilustración 1; donde se utiliza MATLAB 6.2 como herramienta computacional.

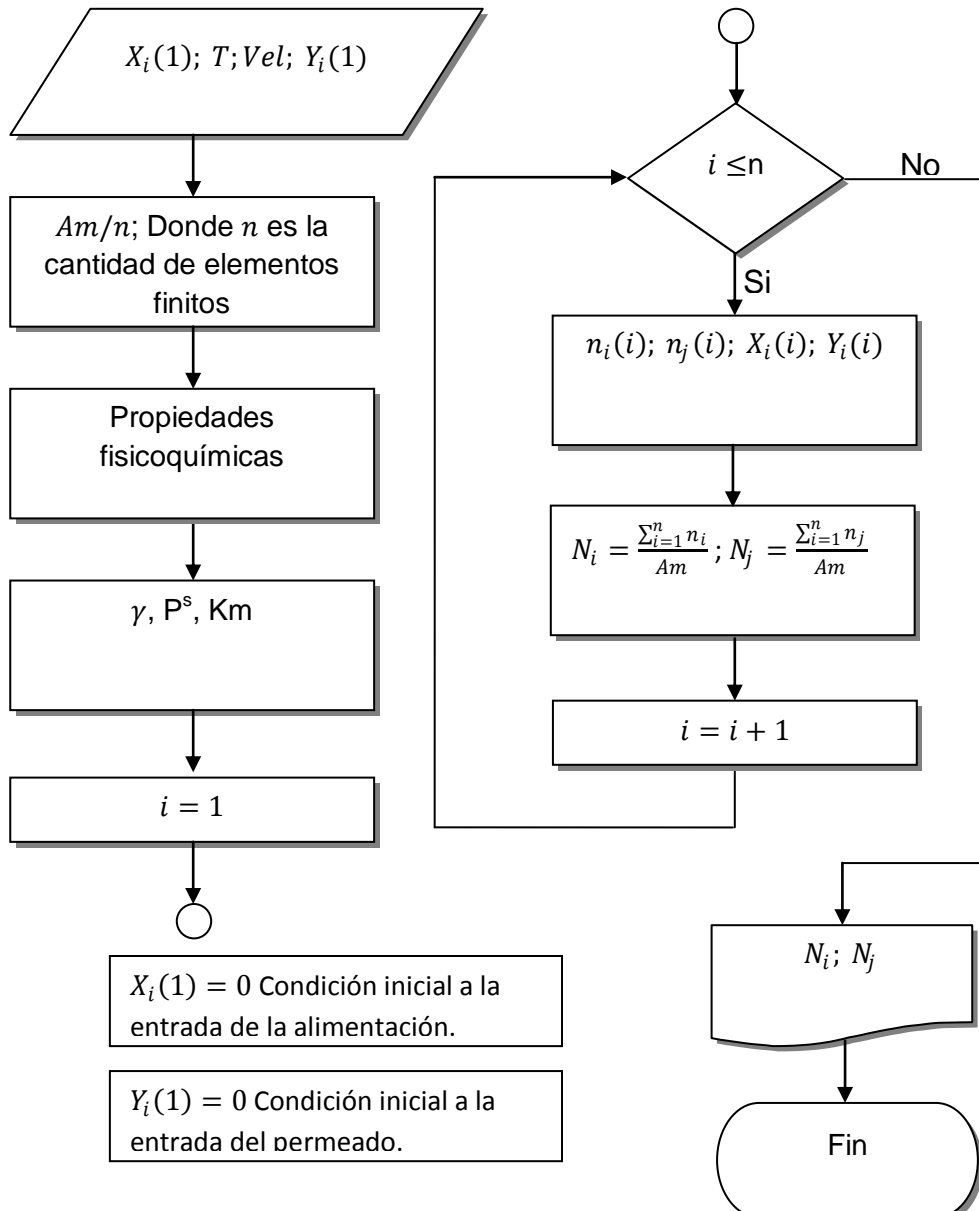


Ilustración 1 . Diagrama de flujo del modelo planteado por Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010. Fuente: Benavides-Prada & Guevara-Lastre, 2010