

PROCESOS PARA PURIFICACIÓN DE PROPANO COMO REFRIGERANTE R290

RAINIER MALDONADO ¹, ANDREA ANGULO ², KATHERINE CIVAL ², RICARDO GARCÍA ², MARIANNE SUÁREZ ²

¹ Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, Universidad Simón Bolívar.

e-mail: rmaldonado@usb.ve

² Coordinación de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar

Recibido: mayo 2013

Recibido en forma final revisado: noviembre 2013

RESUMEN

El empleo de propano como refrigerante está incrementándose constantemente. En este proyecto se estudió la factibilidad de aumentar la pureza de una corriente de propano líquido, libre de olefinas, a 303 K y 1240 kPa, con el propósito de ser usado como refrigerante R290. Se evaluaron las ecuaciones modelo para los siguientes procesos: destilación, separación por membranas inorgánicas porosas y lecho fijo de adsorción. La separación por destilación es factible para un 90% de recuperación del propano. El arreglo de columnas en secuencia indirecta con integración térmica presenta un consumo de calor menor que el de la secuencia directa. En una de las columnas es necesario emplear rellenos en lugar de platos para estandarizar sus dimensiones. También es posible aumentar la pureza del propano por combinación de los procesos de pervaporación y adsorción en fase líquida, separando los componentes más livianos mediante permeación a través de membranas porosas bajo régimen de flujo tipo Knudsen, y removiendo el contenido de componentes más pesados mediante adsorción en un lecho fijo isotérmico de partículas de zeolitas ZSM5. Bajo esta combinación de procesos la recuperación de propano está alrededor del 80%. La calidad y producción del propano dependen de la porosidad del material de la membrana, del área de permeación que se emplee, y del empleo de partículas adsorbentes con bajas limitaciones de difusión interna.

Palabras clave: Adsorción en lecho fijo, Destilación, Membranas porosas, Pervaporación, Refrigerante R290.

PROCESSES FOR PURIFICATION OF PROPANE AS REFRIGERANT R290

ABSTRACT

The use of propane as refrigerant is becoming more common. The feasibility of increasing the purity of a liquid olefin-free propane stream, at 303 K and 1240 kPa, was studied in this project, in order to obtain propane as refrigerant R290. The model equations for the following processes were evaluated: Distillation, separation using inorganic porous membranes and fix-bed adsorption. The separation by distillation is feasible, with a 90% recovery of the propane. The heat consumption for the indirect arrangement of the columns is lower than the corresponding for the direct sequence. The thermal integration of the columns decreases the global heat consumption. In one the columns becomes necessary the use of packing instead of trays, in order to standardize its dimensions. It is also possible to increase the purity of the propane by combination of pervaporation and liquid phase adsorption, separating the lighter components by permeation through porous membranes under Knudsen flow pattern, and removing the content of the heavier components in a fix bed of ZSM5 zeolites. Under that combination of processes the propane recovery is about 80%. The purity and production of the propane are result of the porosity and the permeation surface size used for the membrane module, and of the use of adsorbent particles without internal mass transfer limitations.

Keywords: Distillation, Fix bed adsorption, Pervaporation, Porous membranes, R290 Refrigerant.

INTRODUCCIÓN

El propano es uno de los hidrocarburos más utilizado en la industria como refrigerante (R290) debido a su alta entalpía de vaporización y su baja temperatura de saturación a bajas presiones, por lo que su capacidad de retirar calor

es notable (Granryd, 2001). Los hidrocarburos poseen una gran ventaja sobre los refrigerantes tradicionales, como los cloro flúor carbonados (CFC), ya que poseen un potencial de agotamiento del ozono muy reducido y una menor contribución al calentamiento global (Ryan & Liddcoat, 1987). Mientras más puro esté el propano, mayor será su

capacidad para retirar calor, ya que si se encuentra mezclado con hidrocarburos más pesados, estos pueden causar una disminución en la eficiencia de refrigeración del propano. Por otro lado, si el propano se encuentra combinado con compuestos más livianos, el volumen ocupado por la mezcla aumentaría porque dichos componentes son más volátiles y estarían en fase gaseosa. Es en estas afirmaciones que radica la importancia de purificar el propano lo máximo posible.

El propano líquido obtenido como subproducto del procesamiento del petróleo (LPG), se caracteriza por presentar un contenido de alquenos. Pero si es obtenido del gas natural (LNG) sólo está mezclado con alcanos. En el presente trabajo se plantea purificar una corriente líquida de 97,4% molar de propano (LNG) hasta 99,5%, por separación de los componentes más livianos (etano) y más pesados (n-butano e iso-butano) que constituyen la mezcla. El producto obtenido como R290 debe ser suministrado como líquido a 25°C. Para ello se plantean tres procesos de separación: destilación, separación con membranas y adsorción. Estos dos últimos con materiales porosos (sílicas, alúminas o zeolitas) de propiedades reportadas en la literatura.

La destilación por columnas constituye el método de separación más utilizado en la industria petrolera para la separación de hidrocarburos con volatilidades diferentes. Sin embargo, cuando se requieren separar moléculas con tamaños y polaridades muy parecidas, la destilación deja de ser un método viable. El nivel de purificación propuesto es elevado y por lo tanto se desea saber si la destilación es energéticamente y económicamente factible. Además, se desea conocer el perfil de presión y las dimensiones de la torre para manejar un flujo de producción de planta comercial, operando por debajo del régimen de inundación. En las décadas recientes, el desarrollo tecnológico de membranas como proceso de separación ha cobrado particular fuerza. Una membrana semipermeable, es una barrera permeable para ciertos componentes de una mezcla. El uso de las membranas puede reducir por un factor de 6 a 10 el consumo energético cuando se las compara con las separaciones térmicas (Koros, 2004). La adsorción de lecho fijo es una operación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren a la superficie de un sólido adsorbente donde quedan retenidos, generando así un efluente con un contenido reducido de los componentes que se desean remover. El fluido es alimentado continuamente por el lecho de adsorbente hasta que éste se satura (Coulson & Richardson, 1991). En el presente trabajo se emplean las ecuaciones de transporte de masa que modelan la purificación de la corriente de propano mediante los procesos de destilación, separación por membranas

y adsorción, con el fin de elegir el método y el material conveniente para lograr la purificación deseada.

MARCO TEÓRICO

Diseño de columnas de destilación para separación de hidrocarburos. La destilación es una técnica de separación de mezclas basada en la diferencia de volatilidad de los componentes del fluido que se desea separar. Una columna de destilación es el ente físico que promueve la transferencia de masa entre la fase líquida y vapor para que ocurra la separación deseada, y por ello debe estar constituida internamente por el tipo de plato, de relleno o de empaque adecuado (Seader & Henley, 1998).

Para el diseño previo de las columnas se emplean métodos aproximados o cortos conocidos como métodos de Fenske, Underwood y Gilliland (método FUG). La ecuación de Fenske permite calcular la distribución con un reflujo máximo. Además, se puede calcular el número mínimo de etapas de equilibrio de fases del sistema. El método de Underwood se emplea para calcular el reflujo mínimo. Los métodos cortos son útiles para estudios preliminares del diseño de las columnas. Los métodos rigurosos son en cambio los que se emplean para el diseño real. Las separaciones de mezclas multi-componentes requieren de la evaluación de los balances de masa y energía, y de las relaciones termodinámicas que describen cada etapa de equilibrio líquido-vapor de la columna. Para llegar a la convergencia de las ecuaciones anteriores, se conoce un algoritmo de cálculo conocido como Inside-Out, cuyas variables de iteración son los parámetros en las ecuaciones aproximadas para las propiedades termodinámicas: composiciones, temperatura y flujos (Seader & Henley, 1998).

Para hidrocarburos livianos menores a 10 carbonos, la ecuación de estado Peng-Robinson (Peng & Robinson, 1976) predice con pequeño margen de error las propiedades del sistema líquido-vapor, fallando sólo cerca del punto crítico (Moreno, 2011).

Para separar más de un componente en forma razonablemente pura a partir de una mezcla multicomponente, se requerirá un total de $n-1$ fraccionadores para lograr la separación completa de un sistema de n componentes (Treybal, 1988). En la separación de la corriente original en tres corrientes producto mediante el uso de columnas de destilación, es posible la combinación de las mismas en secuencia directa o indirecta. En la secuencia directa se separa primero el componente más volátil en la primera columna, y en la indirecta se separa en cambio el componente más pesado

(Smith, 2005). En las Figura 1 se representan las dos alternativas, mostrando los principales componentes de cada corriente en el procesamiento de una mezcla original de etano (C2), propano (C3), iso-butano (iC4) y normal butano (nC4).

La caída de presión en la columna y el cálculo de su diámetro deben hacerse mediante el uso de correlaciones que mejor

se adapten a su hidrodinámica. Para el dimensionamiento de la altura de la columna se determina el número de platos, utilizándose un criterio de espaciamiento estándar entre los mismos. Si se trata de relleno, se determina la altura de relleno equivalente a un plato teórico (HETP) y para hallar la altura de la torre se efectúa el producto del número de etapas por la altura equivalente (Seader & Henley, 1998).

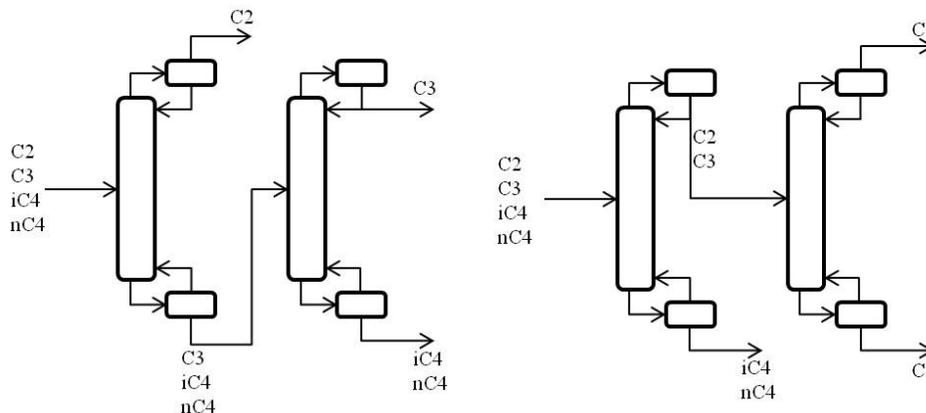


Figura 1. Esquemas de destilación para purificación de propano. Secuencia directa (izquierda) y secuencia indirecta (derecha)

La segunda ley de la termodinámica permite comprobar la factibilidad de un proceso de separación con el cálculo del trabajo adiabático irreversible mínimo. Aquí se comparan el trabajo real que requiere el sistema con el trabajo ideal de proceso reversible (Smith *et al.* 1988).

Membranas porosas. Las membranas que se utilizan para operaciones unitarias de separación pueden ser poliméricas o inorgánicas. Las del tipo poliméricas son las más utilizadas, pero muchas veces no cumplen con los requerimientos estructurales y funcionales de muchos de los campos potenciales de aplicación de estas tecnologías en la industria de proceso (Caro *et al.* 2000). En nuestro caso, el estudio de materiales de membranas se enfocará en materiales inorgánicos. Las cerámicas porosas pueden clasificarse según su tamaño de poro promedio, siendo de interés, para las separaciones que nos interesan, las membranas meso-porosas y micro-porosas, las primeras presentan un diámetro de poro entre 2nm y 50nm, y las segundas un diámetro menor a 2nm. Entre estos materiales se encuentran la γ -alúmina, sílicas y zeolitas.

Los materiales cerámicos tienen la ventaja de ser estables a altas temperaturas y de no deformarse ante condiciones de operación extremas. Tienen una alta selectividad y permeabilidad, y en la industria se utilizan para obtener un producto de mayor pureza que el que se podría obtener empleando otro método de separación, además de implicar

una menor cantidad de energía suministrada (Lin, 2001). Flujo a través de una membrana por pervaporación. En una membrana, el flujo másico que se obtiene por la permeación a través del medio poroso, se conoce como “permeado”, y la parte de la mezcla que no difundió a través de la membrana como “retenido”. Una corriente de fluido inerte alimentada en el lado permeado, o corriente de “arrastre”, puede favorecer la transferencia de los componentes a través de la membrana por disminución de la concentración de los mismos en el lado permeado. En la Figura 2 se muestra un sistema de membranas, la corriente de arrastre es opcional. La pervaporación posee diversas aplicaciones en la industria, tales como son la remoción de agua en solventes orgánicos o en muestras de solventes, deshidratación de alcoholes, separación de mezclas orgánicas y separación de ácidos. Es un proceso de separación en el cual uno o más componentes de una mezcla líquida, difunden a través de una membrana selectiva, evaporándose a baja presión en el lado del permeado (Shin-Ling *et al.* 2008).

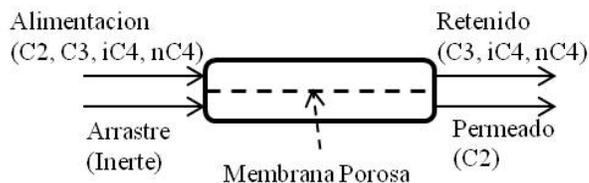


Figura 2. Esquema de un sistema de separación por membranas

El modelo de Knudsen es aplicable para membranas en las cuales el diámetro de poro es mucho menor que el camino medio libre de las moléculas, por lo que las colisiones entre las moléculas y el sólido a través del cual difunde un componente son dominantes frente a las colisiones molécula-molécula. Cuando el número de Knudsen, Ecuación (1), se encuentra en el rango 10-100, el flujo a través de un sólido puede ser caracterizado como de tipo Knudsen (Cussler, 1997; Myers & Prautsnitz, 1962).

$$Kn = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_{kn}^2 \cdot P \cdot d_0} \quad (1)$$

donde:

- d_{kn} : diámetro cinético (m)
- d_0 : diámetro del poro (m)
- k_B : constante de Boltzman ($J \cdot K^{-1}$)
- Kn: número de Knudsen
- P: presión del sistema (Pa)
- T: temperatura (K)

El flujo por difusión tipo Knudsen a través de los poros de un sólido puede calcularse de la siguiente manera:

$$N_i^{Kn} = -\frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \frac{d_0}{3RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \nabla f_i \quad (2)$$

donde:

- M_i : peso molecular del componente i ($kg \cdot kmol^{-1}$)
- N_i^{Kn} : flujo del componente i que permea por área de membrana ($kmol \cdot m^2 \cdot s^{-1}$)
- R: constante universal de los gases ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
- ε : porosidad de la membrana
- τ : tortuosidad de la membrana
- ∇f_i : gradiente de fugacidad del componente i entre el retenido y el permeado de la membrana ($Pa \cdot m^{-1}$)

Para la pervaporación el gradiente de fugacidades de cada componente, corresponden a la fase líquida en el retenido y a la del gas en el permeado (Mc Cabe *et al.* 2007).

$$\nabla f_i = \frac{\gamma_i \cdot x_i P_i^v - y_i P_p}{\delta} \quad (3)$$

donde:

- P_i^v : presión de vapor del componente i a la temperatura de operación (Pa)
- P_p : presión de vapor del permeado (Pa)
- x_i : composición en el retenido
- y_i : concentración del componente i en el permeado.
- γ_i : coeficiente de actividad del componente i en la alimentación.
- δ : grosor de la membrana (m)

El producto permeado se encuentra a presiones iguales o menores a la atmosférica, por lo cual el coeficiente de fugacidad en esta fase se aproxima al valor de uno.

A partir de un balance de masa, es posible relacionar la composición del permeado con el flujo permeado:

$$y_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (4)$$

donde:

- N_i : flujo del componente i que permea por área de membrana ($kmol \cdot m^2 \cdot s^{-1}$)

La selectividad de la separación por membrana puede definirse de la siguiente manera (Seader & Henley, 1998).

$$\alpha_{a,b} = \frac{y_{a,p} / x_{a,f}}{y_{b,p} / x_{b,f}} \quad (5)$$

donde:

- $x_{i,f}$: fracción molar del componente en la alimentación
- $y_{i,p}$: fracción molar del componente en el permeado
- $\alpha_{a,b}$: selectividad de la separación del componente a respecto al componente b

Lecho de adsorción. La afinidad de una especie química (adsorbato), hacia una partícula sólida (adsorbente) puede determinar la selectividad de la separación de una mezcla líquida o gaseosa. Las fuerzas de interacción adsorbato-adsorbente pueden ser de diferente índole, que van desde la similitud del tamaño de la molécula del adsorbato con los poros de sólido, hasta fuerzas de enlace covalente. La magnitud de esta energía de adsorción aumenta cuando mayor es la afinidad de la especie química que se adsorbe en los sitios activos del sólido.

Las ecuaciones para la transferencia de masa en la adsorción en un lecho fijo se obtienen planteando un balance de masa del adsorbato en una sección diferencial de la longitud del lecho (Seader & Henley, 1998):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_b \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} = -u_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + D_{im} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (6)$$

donde:

- Ci: composición del adsorbato i ($mol \cdot m^{-3}$)
- D_{im} : coeficiente de difusión del adsorbato en el líquido ($m^2 \cdot s^{-1}$)
- q_i : concentración de adsorbato en el sólido ($mol \cdot kg^{-1}$)
- t: tiempo (s)
- u_z : velocidad intersticial ($m \cdot s^{-1}$)
- z: longitud del lecho (m)

ε_b : porosidad del lecho
 ρ_b : densidad del lecho (kg.m⁻³)

Si no existen limitaciones cinéticas para la difusión del adsorbato dentro de la partícula sólida, entonces su concentración en el sólido está en equilibrio con el fluido desde donde se transfiere. Las curvas de equilibrio de adsorción, o isothermas de adsorción, pueden clasificarse según la naturaleza de la adsorción. La isoterma de Langmuir (1916) permite hallar la fracción de sitios ocupados del medio adsorbente por el soluto, cuando sólo ocurre adsorción en monocapa. En el caso de adsorción simultánea de varios componentes, la ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + \sum K_i P_i} \quad (7)$$

donde:

K_i : constante de equilibrio de adsorción a la temperatura correspondiente (Pa⁻¹)
 P_i : presión parcial del componente i en la mezcla (Pa)
 θ_i : fracción de sitios activos en el adsorbente ocupados por el adsorbato

La constante de equilibrio de adsorción depende de la temperatura, y puede relacionarse mediante la expresión de Arrhenius (Levine, 2008)

$$K_i = K_{oi} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_{ADS}}{RT}\right)} \quad (8)$$

donde:

K_{oi} : constante de adsorción a las condiciones estándar (Pa⁻¹)
 ΔH_{ADS} : calor de adsorción (J.mol⁻¹)

La cantidad del componente i adsorbida sobre el sólido puede determinarse a partir de la fracción de sitios ocupados y la máxima cantidad del componente i que es posible adsorber:

$$q_i = q_i^{sat} \cdot \theta_i \quad (9)$$

donde:

q_i : concentración de adsorbato en el sólido (mol.kg⁻¹)
 q_i^{sat} : concentración de saturación de adsorbato en el sólido (mol.kg⁻¹)

Para el estudio de lechos adsorbentes, siempre que la relación de diámetro de tubo a diámetro de partícula sea mayor a 8, es aplicable la ecuación de Ergun (1952), que permite conocer la caída de presión en el mismo.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu \cdot v_0(1 - \varepsilon_b)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_b^3} + \frac{1.75\rho_f \cdot v_0^2(1 - \varepsilon_b)}{d_p \cdot \varepsilon_b^3} \quad (10)$$

donde:

d_p : diámetro de la partícula (m)
 L : longitud del lecho (m)
 v_0 : velocidad superficial de fluidización (m.s⁻¹)
 ρ_f : densidad del fluido (kg.m⁻³)
 ΔP : caída de presión en el lecho (Pa)
 μ : viscosidad del fluido (Pa.s)

METODOLOGIA DE ESTUDIO

Se considerará que la corriente de propano a purificar se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, al igual que el producto resultante obtenido como R290. En la Tabla 1 se presentan las propiedades físicas del propano y las características de la corriente a purificar.

Tabla 1. Propiedades de la corriente a purificar

Temperatura (K)	303	
Presión (kPa)	1240	
Composición molar	Etano	0,0141
	Propano	0,9736
	Iso-butano	0,0102
	n-Butano	0,0015

La Tabla 2 muestra las propiedades de los componentes (Krauss & Stephan, 1998). La relación de volatilidades a 303 K y 1240 kPa para los componentes claves etano/propano y propano/iso-butano son 3,04 y 2,24 respectivamente. Se tomó como base de cálculo un flujo de proceso de 100 kmol/h (1,22 kg/s).

En los cálculos y análisis, la temperatura de la corriente procesada no debe exceder de temperatura ambiente (303 K) para evitar la volatilización del producto. La presión de esta corriente debe estar por encima de su presión de vapor a temperatura ambiente (aproximadamente 1076 kPa). Esto para evitar la necesidad de re-comprimir el producto principal. Las corrientes ricas en etano y butanos, obtenidas como subproductos, son de valor comercial. La economía del proceso, se analiza cualitativamente, pues se da más peso a los costos de operación por consumo de energía, respecto al capital de inversión por dimensiones de los equipos.

Destilación. En el presente estudio se quieren separar tres componentes (propano, etano e iso-butano). Por esta razón será necesario emplear dos fraccionadores para la separación.

Se analizó el comportamiento de la combinación de dos columnas en secuencias directa (separación del etano en primer lugar) e indirecta (se retiran los butanos primero). Las propiedades termodinámicas se modelaron con la ecuación de estado de Peng & Robinson (1976). La temperatura del

tope de las columnas se fijó alrededor de 35°C, de manera de poder usar agua ambiente como fluido de enfriamiento. Para la simulación del proceso se utilizó el paquete computacional Pro/II con Provision®.

Tabla 2. Propiedades de los componentes de la corriente a purificar

Nombre	Fórmula	Masa Molar	Punto de Ebullición Normal (K)	Temperatura Crítica (K)	Presión Crítica (kPa)	Presión de Vapor a 303 K ¹ (kPa)
Etano	C ₂ H ₆	30,07	184,5	305,4	4870	4728,4
Propano	C ₃ H ₈	44,10	231,0	369,9	4250	1075,5
Iso-butano	C ₄ H ₁₀	58,12	261,4	407,9	3640	402,7
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58,12	272,6	425,2	3800	281,5

¹ Obtenida por la ecuación de estado de Peng & Robinson (1976)

Para modelar las columnas, primero se emplearon evaluaciones por métodos cortos FUG. Una vez lograda la especificación de pureza del producto, se tomó el número de etapas mínimas por Fenske, como referencia para el número de etapas teóricas evaluadas por métodos rigurosos. Luego, el número de etapas de equilibrio en las torres de destilación, y la etapa óptima de alimentación, se determinó por minimización de la energía consumida.

Se calculó el trabajo mínimo adiabático irreversible, con el propósito de verificar la factibilidad del esquema de destilación simulada.

Una vez encontrado el esquema que presenta menor consumo de calor, se dimensionaron las torres para una operación de 80% de la condición de inundación, y se evaluó la caída de presión en cada columna. Se evaluaron platos y rellenos como elementos de contacto dentro de la columna. Para el caso de columnas de platos, se estimó una eficiencia global de separación según la correlación de O'Connell (1946). Se seleccionó entre platos o empaques, según la relación altura-diámetro de columna resultante, de manera tal de cumplir con los valores referenciales reportados en las heurísticas (Turton *et al.* 1998). Para esta evaluación se tomó un flujo de 1,582 kg/s, representativo de una producción comercial de planta.

Separación con membranas. Por el tamaño molecular de cada uno de los componentes de la mezcla, se propone separar la especie más pequeña (etano) a través de un tamiz molecular. Por ello se estudió la separación del etano mediante el proceso de pervaporación con transferencia de masa por difusión de Knudsen, con varios tipos de zeolitas (Ze-A Na/Ca/K/Na, Ze-X Na/Ca/Sr/Ba, Ze-Y Na/K, Modernita Ag, Silicalito, ZSM-5 Na) sílicas (RD, ID) y alúminas (granular, gel) según su diámetro de poro. Para el cálculo de los flujos de Knudsen es necesario conocer el

diámetro cinético de cada molécula que compone la mezcla. Las Tablas 3 y 4 muestran los diámetros.

Se verificó que el número de Knudsen, Ecuación (1), para la difusión del etano y propano en los materiales estudiados, se encontrara en el rango 10-100 correspondiente a este tipo de mecanismo de difusión.

Tabla 3. Diámetros cinéticos de las moléculas (d_m) (Ruthven & Parent, 2002)

Compuesto	d_m (m)
Etano	3,80.10 ⁻¹⁰
Propano	4,30.10 ⁻¹⁰
Butano	4,30.10 ⁻¹⁰
Iso-butano	5,00.10 ⁻¹⁰

Tabla 4. Diámetros de poro para distintos materiales (D_p) (Ruthven & Parent, 2002)

Cerámica		D_p (m)
Ze-A	Na	3,8.10 ⁻¹⁰
	Ca	4,4.10 ⁻¹⁰
	K	2,9.10 ⁻¹⁰
Ze-X	Na	8,4.10 ⁻¹⁰
	Ca	8.10 ⁻¹⁰
	Sr, Ba	8.10 ⁻¹⁰
Ze-Y	Na	8.10 ⁻¹⁰
	K	8.10 ⁻¹⁰
Modernita	Ag	7.10 ⁻¹⁰
Silicalito	-	6.10 ⁻¹⁰
ZSM-5	Na	6.10 ⁻¹⁰
Sílica	RD	22.10 ⁻¹⁰
	ID	140.10 ⁻¹⁰
Alúmina	Granular	177.10 ⁻¹⁰
	Gel	35.10 ⁻¹⁰

La Ecuación (2) de difusión de Knudsen, se resolvió junto con los balances de masa de los flujos en la membrana, para determinar el flujo y composición del producto obtenido. Para el permeado se tomó una presión de 100 kPa, presión cercana a la ambiental, para evitar la necesidad de generar vacío. La presión del producto retenido debe estar por encima de la presión del vapor de propano a temperatura ambiente, 303 K. Se calculó la pureza deseada en la corriente de producto retenido según el área de membrana. Se considera un espesor de membrana de 5×10^{-6} m, con una relación de porosidad/tortuosidad de 10. Por su espesor, esta membrana debe estar soportada sobre otro material de mayor espesor que le brinde la resistencia mecánica necesaria para soportar la diferencia de presión. Para el presente caso se supone despreciable el efecto de este soporte sobre el flujo de masa del permeado. Por la afinidad química de los hidrocarburos que forman la mezcla líquida, se considera que ésta se comporta como una solución ideal.

Se calculó la selectividad de la separación según la Ecuación (5).

Adsorción en lecho fijo. Una vez que se retira el etano por pervaporación a través de una membrana porosa, es necesario disminuir la cantidad de iso-butano presente en el propano líquido a fin de alcanzar la pureza deseada. La energía de adsorción del iso-butano sobre sílicas y zeolitas, es mayor cuando se la compara con la del propano. Esta diferencia de afinidad puede permitir una separación por adsorción preferencial del butano. Se estudió el caso de adsorción sobre un lecho fijo de 1m de longitud, de partículas de adsorbente de 2,5mm, con 0,1m/s de velocidad lineal para el flujo de 100 kmol/h de la mezcla líquida. Se resolvió la Ecuación (6) del transporte de masa para la adsorción del butano, ignorando limitaciones cinéticas en la transferencia de masa, considerando así que la cantidad de iso-butano y propano adsorbida en el sólido viene dada según la isoterma de Langmuir (1916). La caída de presión en el lecho se evaluó con la Ecuación (10). Los cálculos pertinentes se realizaron en Matlab®.

En la Tabla 5 se presentan las energías de adsorción para el propano sobre Zeolita 13X y para el iso-butano sobre Zeolita 5M, dadas por Granato *et al.* (2010) y Jiang *et al.* (2001),

respectivamente. Se muestran también los parámetros de Langmuir (1916) necesarios para la determinación de la fracción de sitios ocupados en el sólido (Muthanna *et al.* 2012).

Tabla 5. Parámetros para isoterma de Langmuir (1916) del propano y el iso-butano sobre Zeolita 5M

Compuesto	K_{oi} (kPa ⁻¹)	q_i^{sat} (mol.kg ⁻¹)	ΔH_{ADS} (kJ.kmol ⁻¹)
Propano	4,4.10 ⁻³	2,101	-2587
Iso-butano	0,227	2,549	-9062

RESULTADOS Y DISCUSION

Destilación. El modelado con el método FUG, para la obtención de una corriente de propano 99,5% molar, arroja un número mínimo de etapas teóricas y reflujos mínimos reportados en la Tabla 6. Estos resultados corresponden para una relación de flujo producto/alimentación de 90%.

Con los resultados obtenidos por el método FUG se modelaron las columnas con métodos rigurosos. Para seleccionar un esquema de menor consumo energético, se calcularon los calores requeridos en los rehervidores en función del número de platos. La Figura 3 muestra, para el esquema de secuencia indirecta, los valores del consumo de calor de las columnas en función del número de platos. El resultado mostrado corresponde a un flujo de 100 kmol/h de corriente procesada, y una producción aproximada de propano de 90 kmol/h con pureza de 99,5% molar.

Al aumentar el número de etapas de equilibrio es menor el calor requerido en el re-hervidor. Como criterio para la selección del número de etapas teóricas en los esquemas de destilación estudiados, se eligió el número máximo de etapas para el cual el consumo de calor tiende a un valor constante dentro un margen del 2%. En la Tabla 7 se muestran las etapas de equilibrio y los calores requeridos correspondientes. Basados en el consumo de calor, se escoge la secuencia indirecta como el esquema más apropiado. En este esquema la recuperación de la corriente de propano es del 89,1%.

Tabla 6. Etapas mínimas de equilibrio y reflujo mínimo obtenidos para los esquemas de destilación por métodos cortos FUG

Columna	Secuencia Directa			Secuencia Indirecta		
	I	II	Total	I	II	Total
Etapas Mínimas de Equilibrio	4,50	6,14	10,64	5,56	4,56	10,12
Relación de Reflujo Mínimo	6,53	0,438	-	0,052	20,56	-

Tabla 7. Requerimientos energéticos en las columnas por cada 100kmol/h procesado

Columna	Secuencia Directa			Secuencia Indirecta		
	I	II	Total	I	II	Total
Etapas de equilibrio	13	22	35	14	21	35
$Q_{\text{condensador}}$ (kW)	141	623	764	424	262	686
$Q_{\text{rehervidor}}$ (kW)	141	624	765	408	236	645

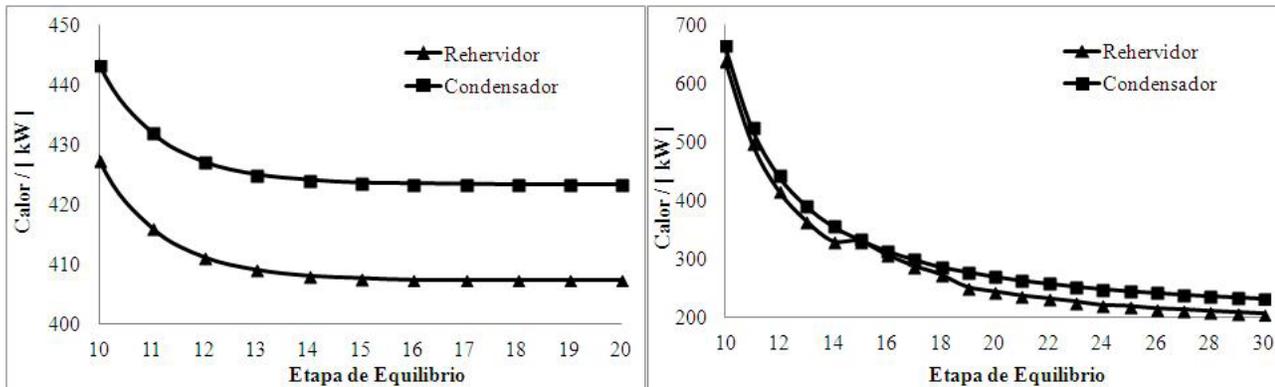


Figura 3. Calores del re-hervidor y condensador para la primera (izquierda) y segunda (derecha) columna en secuencia indirecta

La relación óptima económica del reflujo respecto al reflujo mínimo debe estar en el rango 1,2 – 1,5 (Turton *et al.* 1998). Los resultados de la simulación de la secuencia indirecta arrojan valores de 1,87 y 3,00, respectivamente para la primera y segunda columna. Estos reflujo son mayores a los reportados en las heurísticas, porque se está dando más importancia a la disminución del consumo de calor en el proceso, respecto a la altura de columna requerida.

En la búsqueda de la economía del proceso, el agua debe ser el fluido de enfriamiento en los condensadores. Para ello es necesario que la corriente de tope, rica en etano, se obtenga en fase gaseosa para evitar el uso de refrigerantes de baja temperatura. De esta manera, para la operación de los condensadores es necesario un consumo de agua de enfriamiento de 30,8 kg/s por cada 100 kgmol/h de alimentación, asumiendo 25°C y 30°C como temperaturas de entrada y descarga del agua. En los re-hervidores, se requiere un consumo de vapor de agua 15 psig, de 0,0174 kg/s.

La integración térmica de las dos columnas representa una optimización en el consumo energético. En la Figura 4 se muestra un esquema del acoplamiento térmico por combinación de las columnas en secuencia indirecta, donde se integran el condensador de la primera columna con el re-hervidor de la segunda. Con ello se reduce el requerimiento

externo de calor para el re-hervidor de la segunda columna, utilizando como fuente de calor la corriente del vapor de tope de la primera columna. Para lograr la integración es necesario que la presión de operación de la primera columna sea mayor al de la segunda, de tal manera que se favorezca el gradiente térmico de la transferencia de calor. Por lo cual en este esquema se requiere de una bomba que aumente la presión a la entrada de la primera columna y de una válvula entre las columnas para regular la diferencia de presión entre ambas.

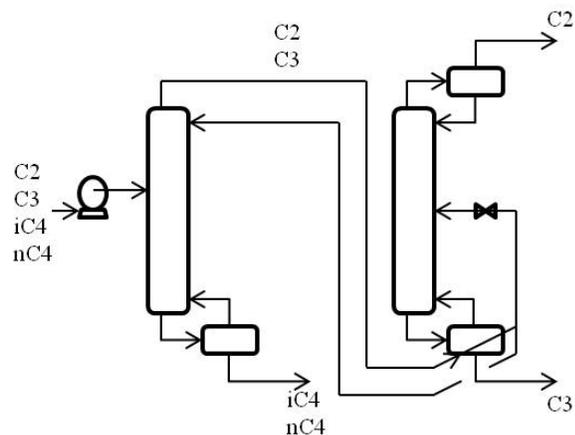


Figura 4. Purificación de la corriente de propano por destilación de columnas en secuencia indirecta con integración térmica

Una vez que se aumenta la presión de operación en la primera columna en 26 kPa, para obtener un gradiente térmico mínimo de 5 K entre el vapor de tope de la primera columna y el líquido de fondo de la segunda, es entonces posible una integración térmica de la secuencia indirecta. Esto elimina el requerimiento calórico del re-hervidor de la segunda columna, lo cual disminuye el consumo de calor del proceso en 236 kW por cada 100 kmol/h procesado. La bomba requerida en el esquema implica un consumo de 0,086 kW (para un 100% de eficiencia de la bomba) en el incremento de presión necesaria, lo que representa un requerimiento de energía muy bajo, comparado con la disminución del consumo de calor resultante por la integración térmica.

Para verificar la factibilidad del proceso de destilación simulado, se calculó el trabajo ideal requerido en el proceso y se comparó con el trabajo requerido según el balance de energía del esquema de destilación. Esto arrojó una pérdida de trabajo de 3,24kW. Esta pérdida de trabajo en el proceso real se incrementará por las pérdidas de presión del fluido a través de los equipos y pérdidas de calor al ambiente.

Para dimensionar las torres del arreglo por secuencia indirecta, se fijó un porcentaje de inundación del 80% y un flujo operacional de 1,582 kg/s. Primero se estudió el diseño para torres de platos. La eficiencia de los platos, estimada según la correlación de O'Connell (1946), es de aproximadamente 0,7 para la primera columna y 0,65 para la segunda. Se obtuvo que la relación entre la longitud y el diámetro (L/D) para cada columna es de 17,9 y 28,8 respectivamente, considerando un espaciamiento de 0,5 m. La relación L/D para la segunda torre es mayor a la recomendada por heurísticas (Turton *et al.* 1998). Se diseñó empleando relleno como agente de contacto en esta columna. Se eligió anillos Rasching de cerámica de Norton. Fueron analizados diferentes tamaños y se seleccionó aquel que requiriese un menor volumen de empaque y altura para la torre, cumpliendo con los límites de la relación (L/D), y verificando que el diámetro de la torre fuese 15 veces mayor al tamaño del empaque (Turton *et al.* 1998). Se eligió el empaque de 19,059 mm de diámetro, para un relleno de 8 m de altura y 1,2 m de diámetro.

Para el esquema de destilación diseñado se reporta en la Figura 5 los perfiles de temperatura y presión a lo largo de las columnas. La columna 1 es una columna de platos con eficiencia de 70% y 0,5 m de espaciado entre platos. La columna 2 es una torre con anillos Rasching de relleno.

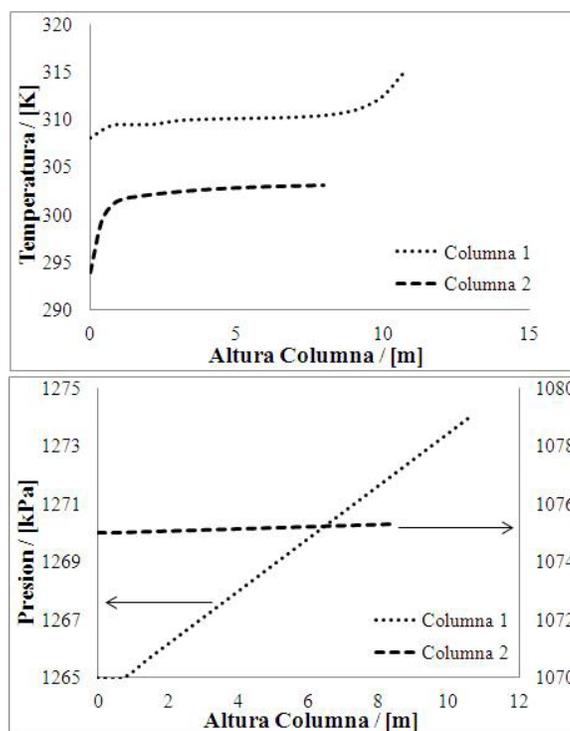


Figura 5. Perfiles de temperatura y presión de las columnas en secuencia indirecta con integración térmica. Tope Columna = 0 m

Purificación con membranas. Cuando una mezcla de componentes permea a través de una membrana porosa, el componente con menor diámetro cinético se transfiere preferencialmente, siempre y cuando la transferencia esté bajo un régimen de difusión tipo Knudsen. Se calcularon los números de Knudsen (Ecuación 1) para los hidrocarburos de la mezcla a separar, para diferentes materiales porosos a 303 K y un rango de presión desde la presión de vapor del componente (condición de la alimentación) a presión atmosférica (presión de permeado).

En la Figura 6 se presentan los números de Knudsen para los distintos diámetros de poro de los materiales estudiados (Tabla 4). Se observa que para un diámetro de poro de 0,05 nm el número de Knudsen cae en el rango entre 10 y 100, indicando un diámetro de poro óptimo, a una temperatura de 303 K, para la selectividad de la separación por este mecanismo de difusión. Esto determina que para la separación de la mezcla etano/propano, la membrana debe ser una zeolita, entre las cuales las tipos Ze-A Ca, Ze-A Na, ZSM-5 Na y el silicalito presentan un diámetro de poro cercano a 0,05 nm. El efecto de la temperatura en el número de Knudsen es despreciable a presión atmosférica (lado permeado). Del lado de la alimentación (vapor), una disminución de la temperatura de 20 K, permite que se desarrolle un régimen de flujo tipo Knudsen a través de poros de hasta 0,08 nm.

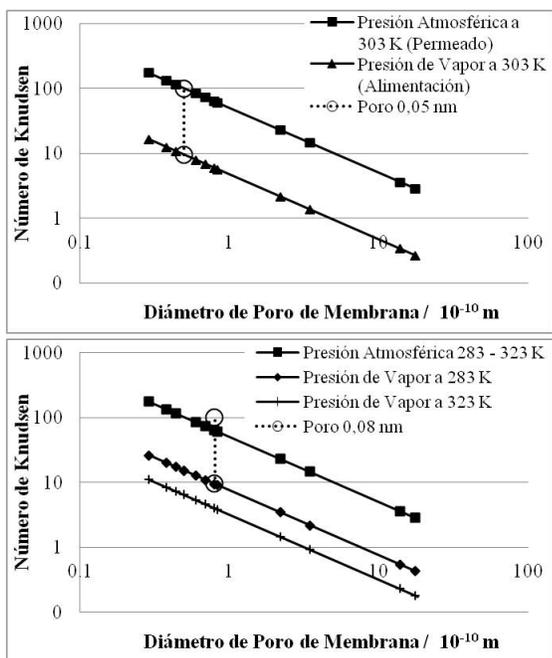


Figura 6. Número de Knudsen de la difusión del propano para distintos diámetros de poro

Seleccionando un diámetro de poro de 0,5nm para el material de la membrana, con los balances de masa por componente, se calculó la composición de propano en la corriente del retenido, variando el área de membrana. Estos resultados se muestran en la Figura 7. La selectividad de la separación del etano respecto al propano se muestra en la Figura 8.

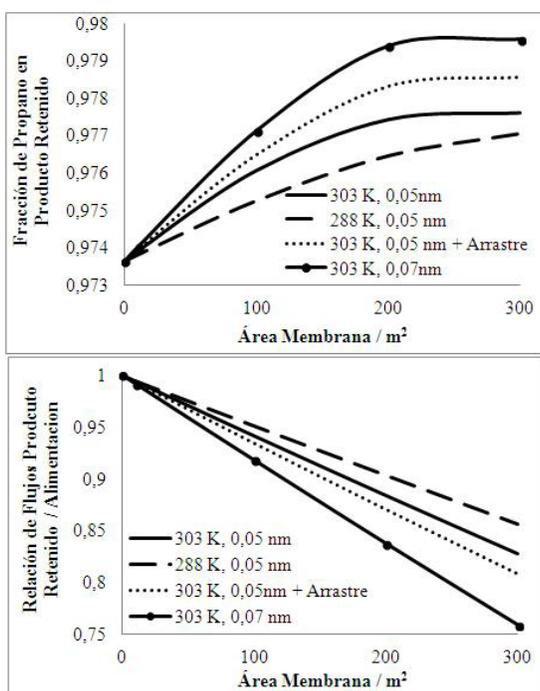


Figura 7. Calidad y fracción del producto obtenido por pervaporación en función del área de membrana

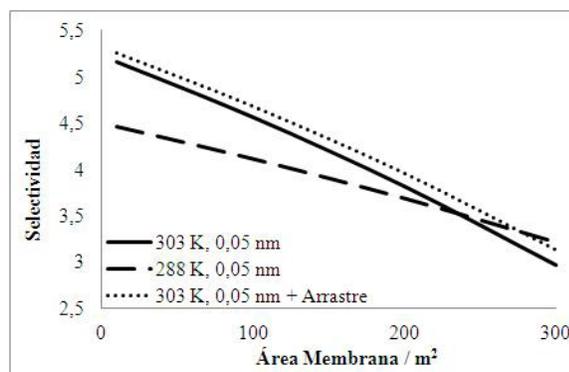


Figura 8. Selectividad de la separación del etano por pervaporación en función del área de membrana

Como puede observarse en las Figura 7, la pureza del propano obtenido aumenta con el área de transferencia, convergiendo en un valor alrededor de los 200m². Al aumentarse el área es mayor la pérdida del producto retenido, por el aumento del flujo permeado. Una remoción significativa de etano implica una recuperación de propano alrededor del 85%.

El incremento de temperatura de operación favorece la permeancia, obteniéndose una mayor pureza del propano retenido, con una disminución de su caudal.

Un efecto térmico a considerar es la disminución de temperatura de la mezcla líquida por la volatilización de los componentes que permean. Cuando se resuelve el balance energía para un temperatura de alimentación de 303 K, y una separación por pervaporación para poro 0,05 nm, se obtiene un disminución de 15,6 K en la temperatura de la corriente. El efecto de este cambio de temperatura puede verse en la Figura 7 (288 K), en la cual se aprecia una disminución importante en pureza del propano obtenido como corriente de retenido, debido a la disminución del flujo permeado.

A mayor diámetro de poro, el flujo de los componentes que permean aumenta, con preferencia del etano, por su menor tamaño molecular, favoreciéndose así la pureza del propano en la corriente retenida. La selectividad de la separación puede verse desfavorecida con la variación del diámetro de poro, por la influencia del tipo de régimen de difusión. A mayor tamaño de poro el flujo tipo viscoso comienza a tener influencia en el régimen de transferencia de masa (número de Knudsen menor a 10). A menores diámetros de poro el efecto de la difusión superficial por adsorción de los componentes en la superficie del sólido domina el fenómeno (número de Knudsen mayor a 100). La contabilización de este último efecto en el modelado de la transferencia, es posible con ensayos experimentales de permeación, que permitirían estudiar la influencia de las características del material en su interacción con las especies permeantes.

Trabajar con presiones de vacío del lado del permeado favorece la permeancia, pero implica un consumo energético para generar dicha presión. Otra manera de disminuir la presión parcial de los permeantes es con la inyección de un gas inerte del lado del permeado que funcione como corriente de arrastre. En las Figuras 7 y 8 se ve el efecto de una inyección de 100 kmol/h de gas inerte en el permeado, resultando en una mayor pureza del propano retenido, con una disminución de su caudal. El uso de un gas inerte pudiera ser costoso o contaminar el producto permeado.

La pureza obtenida por permeación del etano no alcanza a la especificación deseada, puesto que es necesario retirar el butano que queda retenido usando otro mecanismo de separación. En la Figura 9 se representan las concentraciones del etano y butanos en la corriente de producto retenido. Para alcanzar mayor pureza del propano, se prefieren mayores áreas de transferencia, lo cual implica una disminución de su producción. Puesto que el subproducto obtenido como corriente de permeado también es de valor comercial, la selección del material a utilizar y de las condiciones de operación queda a criterio de una evaluación de optimización económica entre calidad y cantidad de los productos.

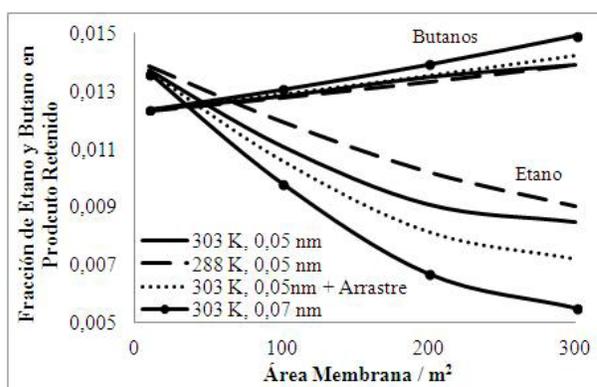


Figura 9. Composiciones de etano y butanos en la corriente retenida en función del área de membrana

Purificación por adsorción en lecho fijo. Luego de remover el etano por pervaporación, es necesario retirar el contenido de iso-butano en la corriente de propano resultante. Esta separación es posible por la mayor atracción que ciertos sólidos tienen por el iso-butano respecto del propano. A pesar de que el propano es una molécula de menor tamaño, y por lo tanto puede difundir con mayor rapidez dentro de la estructura porosa de un sólido, es una especie química que presenta menor energía de adsorción. Esto hace posible la separación de estos dos componentes, siempre que el trayecto del poro del sólido sea mínimo, lo cual se logra con partículas pequeñas o con partículas de sólido inerte (amorfo) recubiertas con una película superficial del material poroso. Esta última configuración permite reducir

la caída de presión que presenta el líquido que atraviesa el lecho, aunque disminuye la capacidad de adsorción del lecho por unidad de volumen.

En la Tabla 5 se observa que la entalpía de adsorción del iso-butano en una zeolita M5 es 3,5 veces mayor a la correspondiente entalpía para el propano.

Para modelar la remoción del iso-butano, por adsorción en zeolitas M5, se resolvió la ecuación de transporte de masa, con el modelo de adsorción de Langmuir (Ecuaciones 6 - 9). El proceso se considera isotérmico a 288 K (temperatura efluente de la per-vaporación). En la Figura 10 se tiene el perfil de concentración del soluto en el fluido de salida del lecho en función del tiempo, para dos temperaturas de operación. A 303 K el tiempo de ruptura para la operación de adsorción es de 785 s, mientras que a 283 K es de 1290 s. Esta diferencia en el tiempo de ruptura se debe a que a menor temperatura, el equilibrio de la adsorción del butano se favorece, aumentando así la capacidad del lecho para retener mayores cantidades de butano, permitiendo operaciones más prolongadas antes de alcanzarse la saturación del adsorbente. Lo pronunciado de las curvas de avance mostradas en la Figura 10 corresponden a un patrón ideal de flujo en pistón, en el cual la dispersión axial es mínima, por la baja difusividad de los componentes en la mezcla líquida, y donde se desprecian las limitaciones de transferencia de masa en la transferencia del soluto (butano) hacia el sólido (zeolita M5). En una operación real, el tiempo de ruptura y las pendientes de las curvas de avance serán menores.

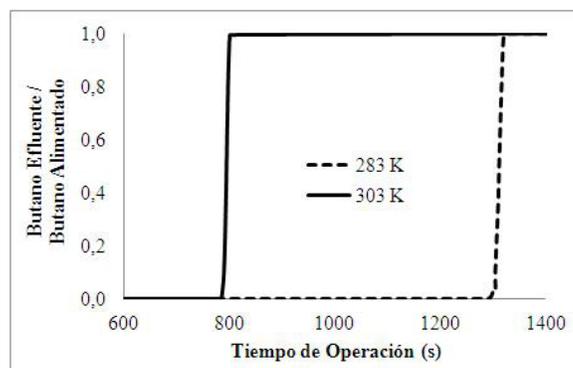


Figura 10. Perfil de concentración del iso-butano en el efluente del lecho de adsorción en función del tiempo

Usando la ecuación de Ergum (Ecuación 10) se determinó que la caída de presión en el lecho es de aproximadamente 55 kPa/m, lo que permite que la corriente procesada permanezca en estado líquido, ya que a la temperatura de operación (288K) la presión de vapor de la mezcla es menor a la presión de descarga del lecho.

El calor liberado por la adsorción en el sólido influye sobre la temperatura del proceso. Para la presente separación, el balance de energía indica una disminución máxima de 1,25 K, en la temperatura del fluido que atraviesa el lecho. Este cambio de temperatura no es significativo, y por lo tanto puede decirse que la adsorción se comporta isotérmicamente. Así, la presión de vapor de la mezcla que se adsorbe también es constante a través del lecho.

Una vez que se alcanza el tiempo de ruptura es necesario regenerar el lecho de adsorción. La regeneración puede hacerse con una corriente de arrastre gaseosa a condiciones ambientales (100kPa y 303K), lo cual puede ser una corriente de inerte como nitrógeno o puede utilizarse el producto permeado de la separación por pervaporación. Esta corriente gaseosa puede contener hasta un 95% de propano, pero su presión total es de 100 kPa, lo cual permite regenerar el lecho por disminución de presión. La convección que genera esta corriente gaseosa promueve la convección del transporte de masa en la desorción del iso-butano, favoreciendo así la rapidez de regeneración del lecho.

La Figura 11 muestra el diagrama de bloques para la combinación de los procesos de pervaporación y

adsorción de lecho fijo a fin de purificar la corriente de propano. En la pervaporación se remueve el etano en fase gaseosa. La corriente líquida retenida se alimenta a una columna rellena con partículas adsorbentes para retener el contenido de butano. La operación de adsorción en lecho fijo opera con una columna adicional donde se regenera el sólido adsorbente, por remoción del adsorbato con una corriente a baja presión. El permeado gaseoso obtenido en la pervaporación puede inyectarse como corriente para regenerar el lecho saturado.

La economía de la combinación de estas separaciones radica en que la operación puede darse a temperatura ambiente y sin necesidad de incremento de presión en el proceso. A pesar de que la producción del propano es menor a la que se puede obtener por destilación, el subproducto obtenido es una mezcla gaseosa de hidrocarburos livianos, que tiene valor comercial.

Una columna con lecho fijo de adsorción integrado con membrana, permitiría separar etano e iso-butano simultáneamente en un mismo equipo. El esquema de esta columna se presenta en la Figura 12. Deben estudiarse las condiciones operacionales y las dimensiones de los equipos para este diseño.

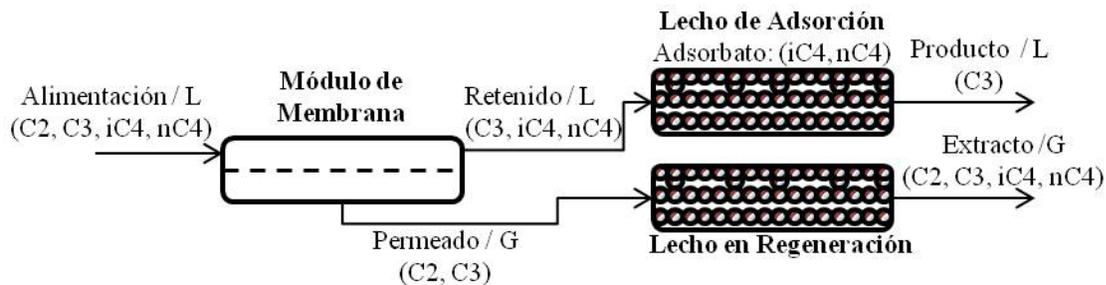


Figura 11. Esquema de procesos de pervaporación y adsorción de presión alternante de lecho fijo para purificación del propano

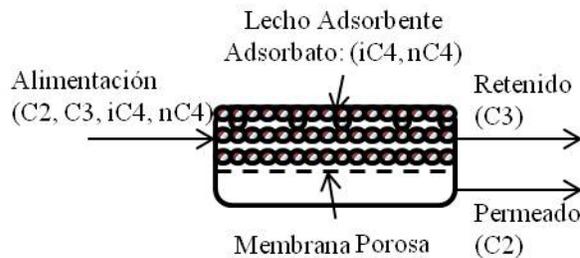


Figura 12. Columna integrada de lecho de adsorción y membrana para la separación simultánea de etano e iso-butano

CONCLUSIONES

La pureza de una corriente de propano, libre de olefinas, puede aumentarse para obtener refrigerante R290 líquido a 25°C, por combinación de columnas de destilación o por combinación de separación por membranas porosas y adsorción en lecho fijo.

La combinación de dos columnas de destilación en secuencia indirecta con integración térmica, empleando agua como fluido de enfriamiento y vapor 15 psig como fuente de calor, es un esquema de separación de bajo consumo energético para la separación planteada, permitiendo una recuperación aproximada del 90% de propano. El uso de dimensiones estándar para el diseño de la segunda columna, la restringe al uso de empaques como elementos de contacto.

Es posible separar el etano contenido en la corriente de propano mediante pervaporación a través de membranas porosas, con producto permeado a presión atmosférica. Para garantizar la separación bajo un régimen de difusión tipo Kudsén, el diámetro de poro del material debe estar entre 0,05 y 0,09 nm. Un diámetro de poro mayor permite una mayor permeación, arriesgando la selectividad de la separación por el efecto de la influencia del mecanismo de difusión tipo viscoso. Un diámetro de poro menor requiere de mayor área de permeación y comprometen la selectividad de la separación por la influencia del mecanismo de difusión por superficie.

Un lecho fijo de partículas de zeolitas ZSM5, permite la adsorción del contenido de iso-butano de la corriente de propano. Deben emplearse partículas de adsorbente sin limitaciones de transferencia interna. La regeneración del lecho puede hacerse por reducción de presión, usando una corriente gaseosa inerte a condiciones ambientales.

La combinación de un módulo de membranas y un lecho fijo de adsorción permite una recuperación del butano alrededor de 80%. La economía de la combinación de estas separaciones radica en que la operación puede darse a temperatura ambiente y sin necesidad de incremento de presión en el proceso.

REFERENCIAS

- CARO, J., NOACK, M., KÖLSH, P., SCHÄFER, R. (2000). Zeolite Membranes – State of their Development and Perspective. *Microporous and Mesoporous Mater.* 38(1); pp. 3-24.
- COULSON, J. M. & RICHARDSON, J. F. (1991). *Chemical Engineering 2*. Inglaterra: Editorial Butterworth – Heinemann. 970-1049.
- CUSSLER, E.L. (1997). *Diffusion mass transfer in fluid systems*. Inglaterra: Cambridge University Press. 427-466.
- ERGUN, S. (1952). Fluid Flow through Packed Columns. *Chem. Eng. Prog* 48 (2); pp. 89-94.
- GRANATO, M., JORGE, M., VLUGT, T., RODRIGUEZ, A. (2010). Diffusion of Propane, Propylene and Isobutane in 13X zeolite by Molecular Dynamics. *Chem. Eng. Sci.* 65 (9); pp. 2656-2663.
- GRANRYD, E. (2001). Hydrocarbons as refrigerants - an overview. *Int J Refrig* 24(1); pp. 15-24.
- JIANG, M., MLADEN, E., MIACHON, S., DALMON, J., KOCIRIK, M. (2001). Diffusion of n-butane, isobutane and ethane in a MFI-zeolite membrane investigated by gas permeation and ZLC measurements. *Sep. Purif. Technol.* 37; pp. 287-295.
- KRAUSS, R. & STEPHAN, K. (1998). Literature survey on thermophysical properties of natural refrigerants. *Proc. IIF/IIR - Gustav Lorentzen Conference*; pp. 441-448.
- KOROS, W. (2004). Evolving beyond the thermal age of separation processes: Membranes can lead the way. *AIChE Journal*. 50 (10); pp. 2326-2334.
- LANGMUIR, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38; pp. 2221-2295.
- LEVINE, I. (2008). *Fisicoquímica 2*, España: McGraw Hill. 379-430.
- LIN, Y. S. (2001). Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective, *Sep. Purif. Technol.* 25; pp 39–55.
- MC CABE, W, SMITH J., HARRIOT, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química*, México: Mc Graw-Hill. 171-175.
- MORENO J. (2011). *Thermodynamics - Kinetics of Dynamic Systems*. Croacia: InTech. 165-178.

- MUTHANNA, J., ABDUL HALIM, A., ABDUL AMIR, H. (2012). Prediction of Multi-component Equilibrium Isotherms for Light Hydrocarbons Adsorption on 5A Zeolite. *Fluid Phase Equilib.* 313; pp. 165-170.
- MYERS, A. & PRAUTSNITZ, J. (1962) Kihara Parameters and Second Virial Coefficients for Cryogenic Fluids and their Mixtures. *AIChE Journal* 9; pp. 5- 11.
- O'CONNELL, H.E. (1946). Plate Efficiency of Fractionating Columns and Absorbers, *Trans. AIChE* 42; pp. 741.
- PENG, D.Y. & ROBINSON, D.B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 1; p. 59.
- RUTHVEN, D.M. & PARENT, Y.O. (2002). *Adsorption: Theory & Practice*. Estados Unidos de América: American Institute Of Chemical Engineers. Course 101.
- RYAN, K.P. & LIDDICOAT, M.I. (1987). Safety considerations regarding the use of propane and other liquefied gases as coolants for rapid freezing purposes. *J. Microsc.* 147; pp. 337-340.
- SEADER J. D. & HENLEY E.J. (1998) *Separation Process Principles*. Estados Unidos de América: Jhon Wiley & Sons. 526-579, 714-879.
- SHIN-LING, W., CHING-THIAN, T., SUBHASH, B. (2008). Membrane Separation Process, Pervaporation through Zeolite Membrane, *Sep. Purif. Technol.* 63; pp. 500-516.
- SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOT, M.M. (1988). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. México: McGraw-Hill. 167-201.
- SMITH, R. (2005). *Chemical Process Design and Integration*. Estados Unidos de América: John Wiley & Sons. 211-232
- TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W.B., SHAELWITZ, J.A. (1998). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Estados Unidos de América: Prentice Hall PTR. 232 – 258.
- TREYBAL, R.E. (1988) *Operaciones de Transferencia de Masa*. México: McGraw-Hill. 478-481.