

SII 2016, 5º Simposio Argentino de Informática Industrial

## Análisis económico/ambiental de tecnologías de tratamiento y recuperación de solventes

Danilo A. Figueroa P., Aldo Vecchiatti y José Espinosa

INGAR, Instituto de Desarrollo y Diseño, Avellaneda 3657, Santa Fe  
<http://www.ingar.santafe-conicet.gov.ar>

**Resumen.** Usualmente, en industrias como la farmacéutica el manejo de solventes genera corrientes residuales que necesitan una adecuada disposición. Como alternativa a la disposición convencional en un incinerador de solventes se considera el diseño de dos tecnologías de tratamiento de solventes. La primera alternativa consiste de una etapa de destilación donde se concentra el solvente y posteriormente se envía a incineración; dado que el destilado es más concentrado en solvente su poder calorífico es mayor por tanto puede ser utilizado como combustible en un horno en una planta de cemento. La segunda alternativa contempla la recuperación del solvente mediante el proceso híbrido destilación/pervaporación en donde la pervaporación alcanza la deshidratación final del solvente. En este caso sería posible la reducción de la compra de solvente fresco. Finalmente mediante un análisis económico y ambiental se concluye que ambas alternativas logran beneficios pero la tecnología más atractiva es la que considera la pervaporación.

### 1 Introducción

Los solventes orgánicos son usados ampliamente en la industria farmacéutica para llevar a cabo procesos de reacción y la cristalización de productos, siendo inevitable la generación de efluentes de solventes residuales. Luis y col. [1] demostraron que el análisis de ciclo de vida (LCA) puede ser usado como una herramienta para determinar cuál es la mejor tecnología de tratamiento de solventes residuales desde un punto de vista medioambiental e incluso como una herramienta de toma de decisiones a priori [2]. Cuestiones tales como: la minimización de residuos peligrosos, emisiones, insumos, y requerimientos energéticos son de suma importancia en la gestión óptima de solventes residuales [3,4].

La incineración es la opción más evidente si se evalúa el uso de solventes residuales como combustibles para la producción de vapor y electricidad. En ese caso, la incineración de solventes residuales convencional y la incineración en un horno de cemento son alternativas que merecen mucha atención [3,5].

La recuperación de solventes, por otra parte, reduce el consumo de materias primas; en donde la destilación por lotes es una operación clave en la recuperación de solventes. Sin embargo, es importante destacar que los procesos híbridos que comprenden tecnologías de destilación y separación por membrana como pervaporación

últimamente están surgiendo como opciones muy adecuadas, sobre todo debido a que la capacidad de separación de las tecnologías de membrana es independiente del equilibrio de fases. Por lo tanto, el proceso híbrido es capaz de romper azeótropos de las corrientes residuales que poseen esta naturaleza a la vez que se reduce la demanda de energía en la tarea de destilación. Por otra parte, los procesos de separación por destilación que son controlados por puntos pinch tangenciales también son candidatos a ser reemplazados por un proceso híbrido. Urtiaga y col. [6] han demostrado la viabilidad técnica de la recuperación de alcohol isopropílico (IPA) mediante el proceso híbrido de destilación/pervaporación. Koczca y col. [7] realizaron comparaciones económicas en el estado del arte entre las alternativas híbridas en la recuperación de tetrahidrofurano (THF) a partir de mezclas binarias y ternarias que demuestran los beneficios económicos de procesos híbridos que incluyen pervaporación. Slater y col. [8] propusieron la integración de la pervaporación con la destilación a volumen constante para la recuperación y reutilización de THF. Estos autores evaluaron la eficacia de la tecnología propuesta recurriendo a un análisis que tenga en cuenta tanto los aspectos económicos como también los ambientales. Aplicado a la mezcla de THF-metanol, Luis y col. [9] realizaron un análisis exhaustivo en términos del impacto ambiental y del consumo energético mediante la simulación de las alternativas de la destilación a varias presiones, la destilación/pervaporación y la incineración; concluyendo que el proceso híbrido puede ser considerado realmente como una alternativa destacada frente a las otras tecnologías debido al ahorro de materiales y energía esperado en un escenario global. Sin embargo, costos de inversión no son incluidos en su análisis. Se obtuvieron diseños cuasi-óptimos de alternativas tecnológicas con procesos híbridos recurriendo a modelos conceptuales [10-12] y también se realizaron análisis ambientales mediante técnicas de LCA [13,14].

Este trabajo consiste en la evaluación económica empleando un enfoque de diseño conceptual, en el que se contemplaron las siguientes alternativas: 1) destilación/incineración en un horno de cemento y 2) destilación/pervaporación. A continuación, por medio de técnicas de LCA, se estimó el impacto ambiental sobre salud humana, los ecosistemas y los recursos naturales de los diseños cuasi-óptimos obtenidos, utilizando como datos de entrada los resultados obtenidos en la evaluación económica. Como caso de estudio se considera una corriente de solvente residual que consiste en una mezcla de IPA-agua, la cual posee tanto un azeótropo como un punto de inflexión en el diagrama líquido-vapor, aunque la metodología se puede extender a cualquier mezcla de varios componentes.

## **2 Métodos**

### **2.1 Planteamiento del problema y descripción del proceso**

En alternativa 1 una alimentación fresca (5 ton/día de 27% p/p de IPA) es concentrada mediante destilación por lotes con el fin de obtener una composición cercana a la del azeótropo IPA-agua. Luego, el destilado se envía a incineración en una planta de cemento mientras que el residuo del fondo de columna se desvía a una instalación de disposición biológica en el lugar. Por otra parte, en la Alternativa 2, el alcohol

es recuperado en un proceso de dos etapas compuesto por una columna de destilación y una unidad de pervaporación, ambas unidades adecuadamente operadas de manera discontinua. Como en la Alternativa 1, el residuo de la columna también es enviado a tratamiento biológico. Las principales especificaciones de proceso son: i) la concentración de alcohol en el rehervidor al final operación debe ser inferior a 1% p/p, ii) en el caso de recuperación del solvente, la concentración final de alcohol en el tanque de producto debe ser superior a 99.8 % p/p. En cuanto a la primera alternativa el proceso óptimo consiste en concentrar la alimentación fresca a una concentración cercana de la composición azeotrópica con el fin de obtener una mezcla de un valor calorífico por encima de 5.500 kcal /kg; de esta manera se evita el gasto de combustible adicional en el horno de la planta de cemento. Adicionalmente, se esperan ahorros debido a una disminución los costos de transporte dado por una reducción del volumen a ser transportado [15].

Se considera que la columna de destilación puede funcionar 20 horas al día, el consumo de las 4 horas restante es para el llenado, puesta en marcha y el vaciado de la columna. La principal variable de optimización es la recuperación por paso de alcohol en el primer corte  $\sigma_{IPA}^D$ .

**Tabla 1.** Valor calorífico inferior de la alimentación concentrada (83% p/p IPA)

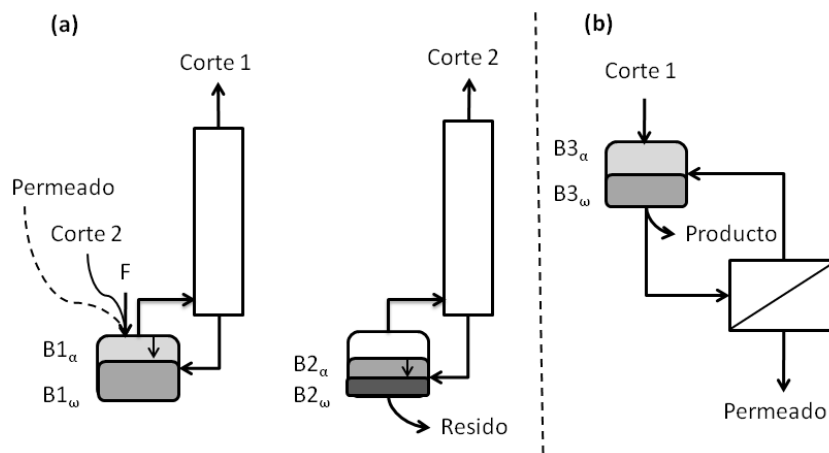
Calor de combustión IPA (kcal/kg)	7201
Calor latente agua (kcal/kg)	539
Valor calorífico inferior 83% IPA	5976.83
Valor calorífico inferior 17% agua	-91.63
Valor calorífico inferior 83:17 mezcla	6068.46

La Tabla 1 muestra el valor calorífico inferior que corresponde a una mezcla de 60% en mol (83 % p/p) de IPA, valor que es adoptado como objetivo para la composición del destilado durante el primer corte. Tenga en cuenta que la composición azeotrópica es del 69,75% en mol (88,5 % p/p). El primer corte es seguido por un segundo corte que funciona a relación de reflujo constante (0.5) con el fin de lograr una composición de IPA menor al 1% p/p en el rehervidor al final del lote. Para evitar pérdidas de alcohol este corte intermedio es reciclado para el siguiente lote, como se muestra en la Figura 1a.

La Figura 1b muestra la secuencia de operación correspondiente a la alternativa de destilación/pervaporación. La secuencia para la columna de destilación es muy similar a la alternativa de destilación seguida de incineración. En este caso el primer corte se envía a la unidad de membrana. Cabe anotar, que tanto el segundo corte y el permeado de la unidad de membrana deben ser reciclados al rectificador en el siguiente lote para evitar pérdidas de IPA.

La obtención de un diseño cuasi-óptimo para esta alternativa es más complejo que para la alternativa destilación/incineración ya que deben determinarse los valores óptimos para un mayor número de variables. Las variables de optimización principales son: i) la recuperación por paso de  $\sigma_{IPA}^D$  en el primer corte, ii) fracción de destilado molar  $x_{IPA}^D$  en el primer corte, iii) el tiempo de procesamiento de la destilación  $t_D$ , iv) el tiempo de procesamiento de la pervaporación  $t_M$ , y v)  $P_p$  presión del permeado o

nivel de vacío. Con el fin de reducir el espacio de búsqueda se asume que la relación de reflujo del segundo corte es de 0.5. La presión del permeado en 1,5 kPa [6]. Los tiempos de operación para tareas de destilación y deshidratación se establecen en 16 y 20 horas, respectivamente. El tiempo total de ciclo es de 24 horas con un horizonte temporal de 360 días/año.



**Fig. 1.** Secuencia de operación correspondiente a las alternativas: (a) destilación/incineración y (b) destilación/pervaporación.

## 2.2 Modelo conceptual para la destilación por lotes

En este trabajo, una operación cuasi-óptima del rectificador por lotes se estima basada en un modelo conceptual de la operación. Los principales suposiciones del modelo conceptual son: (i) el rectificador tiene un número infinito de etapas y (ii) las variaciones instantáneas de las moles retenidas en los platos son despreciables. Salomone y col. [16] y Espinosa y Marchietti [17] ofrecen una descripción más extendida del modelo. Al mismo tiempo, la teoría de Pinch permite estimar el rendimiento rectificador instantánea a cualquiera composición de destilado constante [18-20] o a una relación de reflujo constante [20,21]. Para este fin, la geometría del perfil de composición interna se aproxima ya sea por la linealización del perfil en las cercanías a los puntos pinch o mediante la resolución de las ecuaciones de pinch para un valor límite de composición de destilado. Recientemente para mezclas altamente no ideales se aplicaron modelos conceptuales que incorporaron el efecto de los puntos pinch tangenciales [22-24] y las fronteras de destilación [25-28] sobre la factibilidad del producto y la demanda de energía. El modelo conceptual se implementa en el ambiente de programación Borland Delphi [29], en tanto que para el dimensionamiento de la columna se emplea la herramienta de dimensionamiento incorporada en Aspen [30].

### 2.3 Modelo conceptual para el sistema de pervaporación

Como se muestra en la Figura 1b, el sistema de membranas está formado por un tanque de alimentación, la unidad de membrana en sí y una bomba de recirculación. Para el caso de la deshidratación de IPA con la ayuda de una membrana hidrofílica, el producto se obtiene en el tanque de alimentación al final de la operación. Mientras que la alimentación a la unidad de membrana aumenta su contenido de alcohol con el tiempo, la fuerza impulsora para la separación disminuye. Por lo tanto, los módulos de pervaporación deben ser dispuestos en paralelo para maximizar la fuerza de impulsora durante el ciclo del proceso.

En este trabajo, para la membrana comercial CMC-CF-23 (Celfa) fue adoptado el modelo semi-empírico desarrollado por Urtiaga y col. [6] basado en la ley de Fick con parámetros de difusividad dependientes de la concentración. Los principales supuestos para el modelo conceptual son: i) el transporte de masa se produce por un mecanismo de solución-difusión-desorción, ii) el pseudo estado estacionario de los perfiles de composición y temperatura se alcanza en la unidad de membrana para cada composición de la alimentación instantánea, y iii) la geometría del módulo no se tiene en cuenta. Cabe notar, que todos los supuestos mencionados, que son válidos a nivel de diseño conceptual, deben ser removidos durante la etapa de diseño detallado.

El modelo fue implementado en el software de simulación orientado a ecuaciones gPROMS [31]. Para cada alternativa analizada, se calcula el número de módulos (17,5 m<sup>2</sup> cada uno) requeridos para conseguir una fracción en peso final de alcohol de 0.998, el tiempo de operación se fijó en 20 horas. Vale la pena destacar que el subsistema vacío/refrigeración ha sido optimizado para cada tarea de purificación. En este subsistema se optimizaron las dimensiones y las condiciones de operación del sistema de condensación del permeado al vacío, acoplado a un sistema de refrigeración por compresión de vapor, teniendo en cuenta los costos de inversión y operación de toda la unidad de membrana que incluye a este subsistema, una descripción más detallada de este proceso se puede ver en Sosa y col. [11].

### 2.4 Evaluación económica y ambiental

Las cifras económicas fueron calculadas teniendo en cuenta los costos de inversión y operación estimados sobre una base anual (el procedimiento detallado puede encontrarse en el material suplementario de Meyer y col. [12]). Además de los costos de operación, en la alternativa de incineración se tuvieron en cuenta los costos de transporte en 22.7 U\$\$/ton para cubrir una distancia de 220km y los costos de incineración en 150U\$\$/ton mientras que para todas las alternativas el costo del tratamiento biológico de aguas residuales en 650U\$\$/tonO<sub>2</sub>.

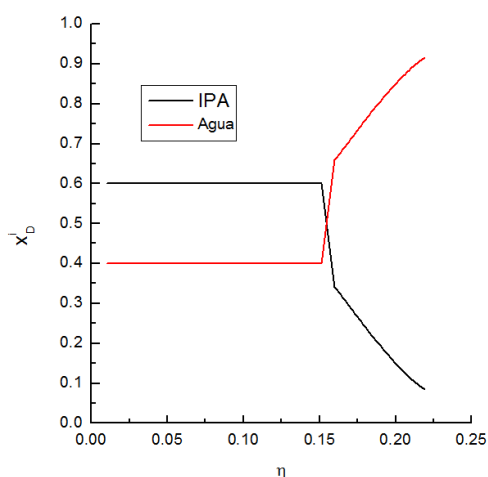
Por otro lado el análisis ambiental fue asistido mediante el uso del software SimaPro 7.3 [32]. El objetivo de la evaluación del ciclo de vida es evaluar el impacto ambiental de las dos alternativas estudiadas en un año de funcionamiento. Junto con las dos alternativas, el tratamiento de aguas residuales y la producción disolvente se incluyeron en el LCA. Los valores óptimos para los servicios, es decir, agua de enfriamiento, electricidad y vapor necesario para las operaciones de destilación y perva-

poración se utilizan como datos de entrada para llevar a cabo el análisis del medio ambiente mediante LCA [9]. Los inventarios correspondientes a la incineración del primer corte de la etapa de destilación en la Alternativa 1 y el tratamiento de los residuos de las columnas en ambas alternativas se calcularon con la ayuda de Ecosolvent v.1.0.1, un software libre de LCA desarrollado por Capello y col. [14,31]. Para la alternativa que implica la incineración, se estudiaron dos modelos diferentes: un horno de cemento [3] y un incinerador de residuos de disolvente [5]. El inventario de datos para estas unidades se calculó considerando una corriente con la misma concentración del corte 1, pero calculado sobre una base anual. También se consideraron las cargas ambientales de 29 viajes al año para tener en cuenta el coste del transporte desde la fábrica farmacéutica de la planta de incineración. La evaluación del impacto ambiental se llevó a cabo utilizando el método v.1.04 Receta de 2008 de SimaPro 7.3 [33]. La Receta 2008 comprende dos conjuntos de categorías de impacto con conjuntos asociados de los factores de caracterización. La mayoría de estas categorías de impacto de nivel medio son convertidas y agregadas en las siguientes tres categorías a un nivel más general.

### 3 Discusión y resultados

#### 3.1 Optimización de la alternativa 1 destilación/incineración

La Figura 2 muestra como resultado a la composición instantánea del destilado versus el avance de rectificación para un valor de la fracción de recuperación por paso del 84%. Nótese que mientras composición de destilado es constante a un valor de 0.6 esta corresponde al primer corte, en tanto que el segundo corte corresponde a la sección variable en la composición.



**Fig. 2.** Composición de destilado instantánea versus avance de rectificación.

La estrategia elegida para esta alternativa consistió en fijar la composición de destilado en 0.6 molar (apta para incinerar en un horno de cemento) y variar de forma paramétrica la fracción de recuperación por paso de alcohol entre el 84 y un 98%. En la Tabla 2 puede observarse como resultado el valor de las principales variables de diseño de la columna destilación y los gastos operacionales asociados.

**Tabla 2.** Variables de diseño y operación para diferentes fracciones recuperaciones por paso de alcohol en el primer corte.

Dimensión y servicios	Fracción de recuperación por paso (%)				
	84	88	92	96	98
Área condensador (m <sup>2</sup> )	1.84	1.78	1.74	1.72	1.83
Área evaporador (m <sup>2</sup> )	1.40	1.35	1.33	1.31	1.39
Volumen tanque (m <sup>3</sup> )	7.9	7.7	7.5	7.3	7.2
Altura columna (m)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Diámetro columna (m)	0.3048	0.3048	0.3048	0.3048	0.3048
Agua enfriamiento (m <sup>3</sup> /año)	15212	14682	14424	14238	15105
Vapor (kg/año)	578661	558486	548671	541583	574571

Analizando el costo por tonelada de solvente que se muestra en la Tabla 3, se aprecia una leve tendencia con un mínimo de 626.2 U\$S/ton IPA correspondiente a una fracción de recuperación del 96%. No obstante no es una variación muy significativa respecto de su orden de magnitud. Téngase en cuenta que el costo de tratamiento convencional es mucho mayor al compararse con el obtenido para cualquiera de las alternativas mencionadas; dado por un mayor volumen del solvente residual a ser dispuesto o tratado.

**Tabla 3.** Costos de inversión y operación para diferentes fracciones de recuperación por paso de alcohol en el primer corte.

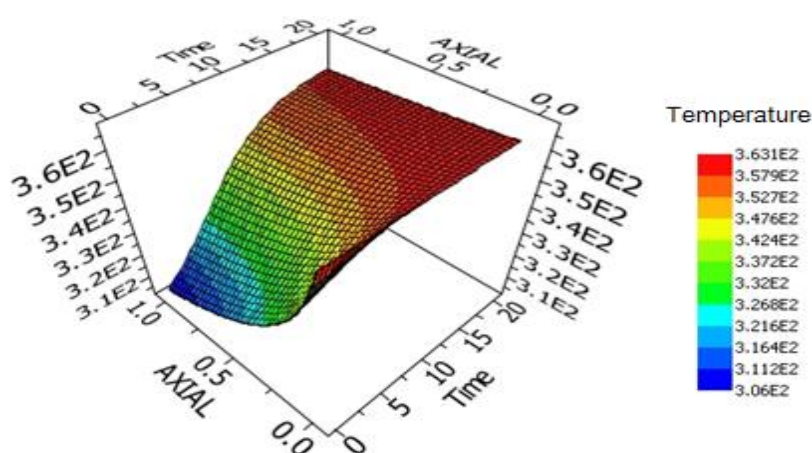
Costo (U\$S/año)	Fracción de recuperación por paso (%)				
	84	88	92	96	98
Inversión Columna	64897	64613	64348	64084	64030
Servicios	16079	15519	15247	15050	15966
Disposición residuos	19186	19186	19186	19186	19186
Transporte	10756	10756	10756	10756	10756
Incineración	85500	85500	85500	85500	85500
Generales	102580	102420	102270	102130	102100
Total	298998	297994	297307	296706	297538
Por tonelada (U\$S/ton IPA)	631	629	627.5	626.2	628

### 3.2 Optimización de la alternativa destilación/pervaporación

Dado que la variación del costo total en la alternativa 1 respecto de la fracción recuperación por paso no es muy amplia, para este caso esta variable se fijó en un valor

de 92%. No obstante se analizó una variación paramétrica de la composición de destilado en el intervalo [0.6-0.675]; la importancia de este análisis radica en capturar el “trade-off” característico entre procesos híbridos.

Los resultados de la simulación de la unidad de membrana se muestran en la en la Figura 3, en donde se observa el perfil de temperatura del retenido a lo largo de la unidad de membrana y el tiempo. Puede observarse que los gradientes de temperatura se reducen drásticamente en el tiempo debido a una disminución de la fuerza impulsora conforme la composición de agua en el retenido disminuye y se alcanza el nivel de pureza requerido de IPA.



**Fig. 3.** Evolución de la temperatura del retenido a lo largo de la unidad de la unidad de la membrana y del tiempo. La máxima temperatura de operación se fija en 90°C.

En la Tabla 4 se muestran finalmente los costos de inversión y de operación de la tecnología híbrida. En donde puede observarse que conforme la composición del destilado disminuye también lo hacen los costos inversión de la columna, en cambio los costos de inversión de la unidad de pervaporación incrementan; este comportamiento ocurre de manera similar para los costos de operación; lo anteriormente mencionado refleja claramente el “trade-off” del proceso destilación/membranas. En la Tabla 4 puede observarse un valor cuasi-óptimo de 860 US\$/ton IPA para una fracción molar de destilado de 0.65. Este costo de recuperación es un 28% más bajo que el de compra de solvente fresco. Para este caso, si se recupera y se reutiliza el solvente en la planta, se esperaría una reducción de costos en la compra de solvente fresco, contribuyendo a la economía y la sostenibilidad del proceso. El reflujo parcial de solvente, considerando la incineración de la fracción no recuperada, es un caso para analizar en trabajos futuros

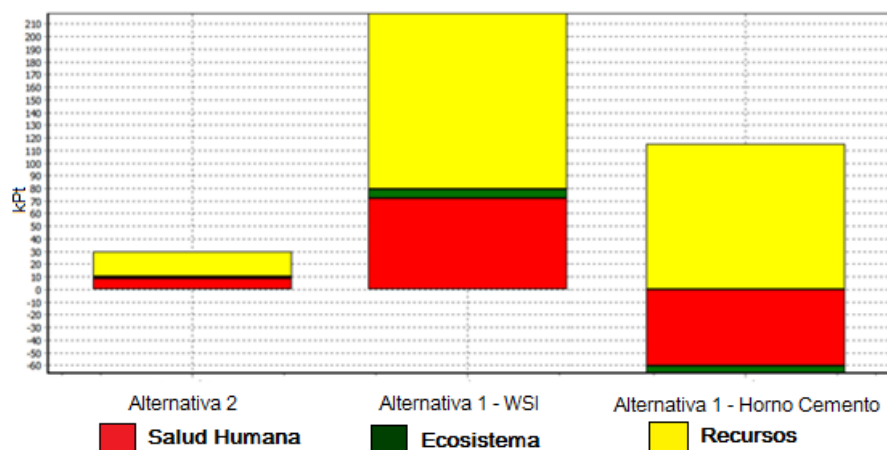


**Tabla 4.** Costos de inversión y operación para diferentes composiciones molares del destilado en el primer corte.

Costo (US\$/año)	Composición del destilado			
	0.6	0.625	0.65	0.675
Inversión unidad pervaporación	126678	125938	113874	113139
Inversión columna	64585	66070	72674	87271
Servicios columna	16442	16470	16239	17412
Disposición residuos	19188	19188	19188	19188
Servicios unidad pervaporación	11193	10358	9592	8789
Reemplazo de membrana	5308	5308	4423	4423
Generales	173077	173493	170448	178181
Total	416471	416825	406440	428403
Por tonelada (US\$/ton IPA)	880	881	859	906

### 3.3 Impacto en el medio ambiente

La Figura 4 muestra el impacto ambiental en una única ponderación que genera cada alternativa expresado en “eco-points” (Pt) respecto de las siguientes categorías generales: (a) daños a la salud humana, (b) el daño a los ecosistemas y la diversidad, (c) deterioro de la disponibilidad de recursos; en donde la alternativa 1 destilación/incineración considero dos opciones de incineración, en un incinerador convencional (WSI) y en un horno de cemento.

**Fig. 4.** Impacto ambiental como resultado del LCA para las alternativas 1 y 2.

La alternativa 1 que contempla la opción de usar un incinerador convencional, es la que conlleva un mayor impacto sobre el medioambiente en todas las categorías. La

opción que emplea la incineración en un horno de cemento muestra beneficios a la salud humana y la calidad del ecosistema, pero tiene un alto impacto en el consumo de recursos naturales; esto se explica dado que el solvente se usa como reemplazo de combustible en un horno de cemento, y por tanto, se evitan las emisiones (e. g. material particulado) del combustible reemplazado (e.g. carbón), pero aún se debe considerar el gasto de recursos naturales en la producción del solvente. Por otro lado, la alternativa de destilación/pervaporación se destaca por que su impacto en todas las categorías es muy reducido debido a que evita la compra de solvente fresco y por ende todo el impacto asociado a la fabricación de solvente.

## 4 Conclusiones

Mediante un enfoque conceptual se obtienen diseños cuasi-óptimos de tecnologías de tratamiento de solventes residuales considerando los procesos destilación/incineración y destilación/pervaporación. Para cada alternativa, se implementan y resuelven modelos de simulación de los procesos de destilación y pervaporación por lotes en el software Borland Delphi, y el entorno de programación gPPROMS, respectivamente. Aplicado a la mezcla IPA-agua, fueron determinados valores cuasi-óptimos para la fracción recuperación por paso de IPA y la composición de destilado correspondientes a cada alternativa.

A partir del análisis de las cifras económicas, se concluye que la recuperación del solvente a través del proceso híbrido es la mejor opción, debido principalmente a los ahorros esperados en la compra de solvente fresco.

El análisis se complementa con una evaluación ambiental mediante un LCA, siendo los datos de entrada los obtenidos en la etapa de diseño conceptual. Referidos al impacto ambiental ponderando el daño a los ecosistemas, la salud humana y el deterioro de la disponibilidad de recursos, la alternativa que involucra la recuperación del solvente es la que conlleva a un impacto total más reducido, esto debido a que principal impacto al medio ambiente se produce durante la producción de solventes. Finalmente, la mejor opción es la recuperación de solvente considerando que la reducción del consumo de los recursos naturales es un factor importante.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con fondos del proyecto PIP 688 de CONICET.

## Referencias

1. P. Luis, A. Amelio, S. Vreysen, V. Calabro, B. Van der Bruggen, Life cycle assessment of alternatives for waste-solvent valorization: batch and continuous distillation vs incineration, *Int. J. Life Cycle Assess.* 18 (2013) 1048–1061

2. A. Amelio, G. Giuseppe, S. Vreysen, P. Luis, B. Van der Bruggen, Guidelines based on life cycle assessment for solvent selection during the process design and evaluation of treatment alternatives, *Green Chem.* 16 (2014) 3045-3063
3. C. Seyler, S. Hellweg, M. Monteil, K. Hungerbühler, Life cycle inventory for use of waste solvent as fuel substitute in the cement industry: a multi-input allocation model, *Int. J. Life Cycle Assess.* 10(2) (2004) 120-130
4. C. Seyler, C. Capello, S. Hellweg, C. Bruder, D. Bayne, A. Huwiler, K. Hungerbühler, Waste-solvent management as an element of green chemistry: a comprehensive study on the Swiss chemical industry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7700-7709
5. C. Seyler, T.B. Hofstetter, K. Hungerbühler, Life cycle inventory for thermal treatment of waste solvent from chemical industry: a multi-input allocation model, *J. Clean Prod.* 13 (2005) 1211-1224
6. A.M. Urtiaga, E.D. Gorri, I. Ortiz, Pervaporative recovery of isopropanol from industrial effluents, *Sep. Purif. Technol.* 49 (2006) 245-252
7. K. Koczka, J. Manczinger, P. Mizsey, Z. Fonyo, Novel hybrid separation processes based on pervaporation for THF recovery, *Chem. Eng. Process.* 46 (2007) 239-246
8. C.S. Slater, M.J. Savelski, T.M. Moroz, M.J. Raymond, Pervaporation as a green drying process for tetrahydrofuran recovery in pharmaceutical synthesis, *Green Chem. Lett. Rev.* 5(1) (2012) 55-64
9. P. Luis, A. Amelio, S. Vreysen, V. Calabro, B. Van der Bruggen, Simulation and environmental evaluation of process design: Distillation vs. hybrid distillation-pervaporation for methanol/tetrahydrofuran separation, *Applied Energy*, 113 (2014) 565-575
10. M. Skiborowski, A. Harwardt, W. Marquardt, Conceptual design of distillation based hybrid separation processes, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 4 (2013) 45-68
11. M.A. Sosa, D.A. Figueroa Paredes, J.C. Basílico, B. Van der Bruggen, J. Espinosa, Screening of pervaporation membranes with the aid of Conceptual Models: an application to bioethanol production, *Sep. Purif. Technol.* 146 (2015) 326-341
12. R. Meyer, D.A. Figueroa Paredes, M. Fuentes, A. Amelio, B. Morero, P. Luis, B. Van der Bruggen, J. Espinosa, Conceptual model-based optimization and environmental evaluation of waste solvent technologies: Distillation/incineration versus distillation/pervaporation, *Sep. Purif. Technol.* 158 (2016) 238-249
13. T.B. Hofstetter, C. Capello, K. Hungerbühler, Environmentally preferable treatment options for industrial waste solvent management, a case study of a toluene containing waste solvent, *Process Saf. Environ.* 81(3) (2003) 189-202
14. C. Capello, S. Hellweg, B. Badertscher, H. Betschart, K. Hungerbühler, Environmental assessment of waste-solvent treatment options, Part I: The Ecosolvent tool, *J. Ind. Ecol.* 11(4) (2007) 26-38
15. I.M. Smallwood, *Solvent recovery handbook*, McGraw-Hill, New York, 1993
16. H.E. Salomone, O.J. Chiotti, O.A. Iribarren, Short-cut design procedure for batch distillations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(1) (1997) 130-136
17. J. Espinosa, J.L. Marchetti, Conceptual modeling and referential control applied to batch distillations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6000-6009
18. H. Offers, R. Duessel, J. Stichlmair, Minimum energy requirements of distillation processes, *Comput. Chem. Eng.* 19(Suppl) (1995) S247-S252
19. S. Brueggemann, J. Oldenburg, W. Marquardt, Combining conceptual and detailed methods for batch distillation process design, *Proceedings of FOAPD*; Floudas, C. A.; Agrawal, R., Eds.; Elsevier: New York, 2004; pp 247-250

20. J. Espinosa, S. Brueggemann, W. Marquardt, Application of the rectification body method to batch rectification, ESCAPE-15; Puigjaner, L., Espuña, A., Eds.; Elsevier: New York, 2005; p 757
21. J. Espinosa, E. Salomone, Minimum reflux for batch distillations of ideal and nonideal mixtures at constant reflux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2732
22. A. Lucia, A. Amale, R. Taylor, Distillation pinch points and more, *Comput. Chem. Eng.* 32 (2008) 1342–1364
23. K.A. Torres, J. Espinosa, Incorporating tangent pinch points into the conceptual modeling of batch distillations: Ternary mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(2) (2009) 857-869
24. K.A. Torres, J. Espinosa, The influence of tangent pinch points on the energy demand of batch distillations: development of a conceptual model for binary mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 6260-6275
25. L.J. Krolikowski, Determination of distillation regions for non-ideal ternary mixtures, *AIChE J.* 52 (2005) 532
26. S. Brueggemann, W. Marquardt, Conceptual design of distillation processes for mixtures with distillation boundaries: I. Computational assessment of split feasibility, *AIChE J.* 6 (2011) 1526
27. S. Brueggemann, W. Marquardt, Conceptual design of distillation processes for mixtures with distillation boundaries: II. Optimization of recycle policies, *AIChE J.* 6 (2011) 1540
28. K.A. Torres, J. Espinosa, Incorporating pinch distillation boundaries into the conceptual modeling of batch distillations: Ternary mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 15448-15455
29. Borland Delphi 3, Copyright 1997 Borland International, Inc., Scotts Valley, CA, 1997
30. Aspen Distil & Aspen Hysys Version 8 User Manual, 2014
31. gPROMS User Manual, Process Systems Enterprise Ltd., 1998
32. PréConsultants, 2001, SimaPro , 5th edition (Amersfoort)
33. C. Capello, S. Hellweg, K. Hungerbühler, Environmental assessment of waste-solvent treatment options, Part II: General rules of thumb and specific recommendations, *J. Ind. Ecol.* 12(1) (2008) 111–127