

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química



Presentación de trabajo final de grado para optar al título de
Ingeniero Químico

Maridian José Kadomatsu Hermosa

Perfil de concentración en la pervaporación de etanol-agua utilizando las ecuaciones de Maxwell-Stefan

José Kadomatsu
Edelira Velázquez Christian E. Schaerer

Facultad de Ciencias Químicas
Carrera de Ingeniería Química

6 de diciembre de 2010

Índice

- 1 **Objetivos**
- 2 Resumen
- 3 Introducción
- 4 Ecuaciones de Maxwell-Stefan
- 5 Aproximación numérica de ecuaciones
- 6 Resultados Numéricos
- 7 Conclusiones

Objetivos de la Tesis

Objetivo General

- Simular el proceso de pervaporación de la mezcla azeotrópica etanol-agua.

Objetivos específicos

- Realizar la deducción de las ecuaciones de Maxwell-Stefan, y su forma para los procesos de pervaporación de mezclas binarias partiendo de la termodinámica de los procesos irreversibles.
- Optimizar el proceso de pervaporación de la mezcla binaria en estudio, mediante el desarrollo de un algoritmo numérico en Matlab® y el análisis de los resultados obtenidos.

Objetivos de la Tesis

Objetivo General

- Simular el proceso de pervaporación de la mezcla azeotrópica etanol-agua.

Objetivos específicos

- Realizar la deducción de las ecuaciones de Maxwell-Stefan, y su forma para los procesos de pervaporación de mezclas binarias partiendo de la termodinámica de los procesos irreversibles.
- Optimizar el proceso de pervaporación de la mezcla binaria en estudio, mediante el desarrollo de un algoritmo numérico en Matlab® y el análisis de los resultados obtenidos.

Objetivos de la Tesis

Objetivo General

- Simular el proceso de pervaporación de la mezcla azeotrópica etanol-agua.

Objetivos específicos

- Realizar la deducción de las ecuaciones de Maxwell-Stefan, y su forma para los procesos de pervaporación de mezclas binarias partiendo de la termodinámica de los procesos irreversibles.
- Optimizar el proceso de pervaporación de la mezcla binaria en estudio, mediante el desarrollo de un algoritmo numérico en Matlab® y el análisis de los resultados obtenidos.

Índice

- 1 Objetivos
- 2 Resumen**
- 3 Introducción
- 4 Ecuaciones de Maxwell-Stefan
- 5 Aproximación numérica de ecuaciones
- 6 Resultados Numéricos
- 7 Conclusiones

Resumen

- Se dedujo la ecuación de Maxwell-Stefan para la difusión multicomponente
- Fue determinado el perfil de concentración del agua en la pervaporación del azeótropo **Etanol-Agua**
- Se probó la estabilidad y confiabilidad de la ecuación aproximada por Método de Volumen Finito (FVM)
- Se presenta posibles alternativas para la optimización del proceso, en base al análisis de los resultados
- Se desarrolló un algoritmo matemático en formato Matlab® para el fenómeno de difusión binaria a través de membranas no porosas

Resumen

- Se dedujo la ecuación de Maxwell-Stefan para la difusión multicomponente
- Fue determinado el perfil de concentración del agua en la pervaporación del azeótropo **Etanol-Agua**
- Se probó la estabilidad y confiabilidad de la ecuación aproximada por Método de Volumen Finito (FVM)
- Se presenta posibles alternativas para la optimización del proceso, en base al análisis de los resultados
- Se desarrolló un algoritmo matemático en formato Matlab® para el fenómeno de difusión binaria a través de membranas no porosas

Resumen

- Se dedujo la ecuación de Maxwell-Stefan para la difusión multicomponente
- Fue determinado el perfil de concentración del agua en la pervaporación del azeótropo **Etanol-Agua**
- Se probó la estabilidad y confiabilidad de la ecuación aproximada por Método de Volumen Finito (FVM)
- Se presenta posibles alternativas para la optimización del proceso, en base al análisis de los resultados
- Se desarrolló un algoritmo matemático en formato Matlab® para el fenómeno de difusión binaria a través de membranas no porosas

Resumen

- Se dedujo la ecuación de Maxwell-Stefan para la difusión multicomponente
- Fue determinado el perfil de concentración del agua en la pervaporación del azeótropo **Etanol-Agua**
- Se probó la estabilidad y confiabilidad de la ecuación aproximada por Método de Volumen Finito (FVM)
- Se presenta posibles alternativas para la optimización del proceso, en base al análisis de los resultados
- Se desarrolló un algoritmo matemático en formato Matlab® para el fenómeno de difusión binaria a través de membranas no porosas

Resumen

- Se dedujo la ecuación de Maxwell-Stefan para la difusión multicomponente
- Fue determinado el perfil de concentración del agua en la pervaporación del azeótropo **Etanol-Agua**
- Se probó la estabilidad y confiabilidad de la ecuación aproximada por Método de Volumen Finito (FVM)
- Se presenta posibles alternativas para la optimización del proceso, en base al análisis de los resultados
- Se desarrolló un algoritmo matemático en formato Matlab[®], para el fenómeno de difusión binaria a través de membranas no porosas

Índice

1 Objetivos

2 Resumen

3 Introducción
Pervaporación
Difusión

4 Ecuaciones de Maxwell-Stefan

5 Aproximación numérica de ecuaciones

6 Resultados Numéricos

7 Conclusiones

Pervaporación

Características de la operación

- es un proceso de separación de líquidos miscibles mediante el empleo de membranas selectivamente permeables
- la alimentación se encuentra en contacto con un lado de la membrana, y el permeado es retirado en forma de vapor desde el otro
- con las condiciones de presión moderadas ($2 \sim 6 \text{ atm}$) en la alimentación, la fuerza motriz es el vacío en el lado del permeado
- la separación es función directa de la razón difusividad y solubilidad relativa en la membrana
- es capaz de separar mezclas de puntos de ebullición muy próximos o azeotrópicas

Pervaporación

Características de la operación

- es un proceso de separación de líquidos miscibles mediante el empleo de membranas selectivamente permeables
- la alimentación se encuentra en contacto con un lado de la membrana, y el permeado es retirado en forma de vapor desde el otro
- con las condiciones de presión moderadas ($2 \sim 6 \text{ atm}$) en la alimentación, la fuerza motriz es el vacío en el lado del permeado
- la separación es función directa de la razón difusividad y solubilidad relativa en la membrana
- es capaz de separar mezclas de puntos de ebullición muy próximos o azeotrópicas

Pervaporación

Características de la operación

- es un proceso de separación de líquidos miscibles mediante el empleo de membranas selectivamente permeables
- la alimentación se encuentra en contacto con un lado de la membrana, y el permeado es retirado en forma de vapor desde el otro
- con las condiciones de presión moderadas ($2 \sim 6 \text{ atm}$) en la alimentación, la fuerza motriz es el vacío en el lado del permeado
- la separación es función directa de la razón difusividad y solubilidad relativa en la membrana
- es capaz de separar mezclas de puntos de ebullición muy próximos o azeotrópicas

Pervaporación

Características de la operación

- es un proceso de separación de líquidos miscibles mediante el empleo de membranas selectivamente permeables
- la alimentación se encuentra en contacto con un lado de la membrana, y el permeado es retirado en forma de vapor desde el otro
- con las condiciones de presión moderadas ($2 \sim 6 \text{ atm}$) en la alimentación, la fuerza motriz es el vacío en el lado del permeado
- la separación es función directa de la razón difusividad y solubilidad relativa en la membrana
- es capaz de separar mezclas de puntos de ebullición muy próximos o azeotrópicas

Pervaporación

Características de la operación

- es un proceso de separación de líquidos miscibles mediante el empleo de membranas selectivamente permeables
- la alimentación se encuentra en contacto con un lado de la membrana, y el permeado es retirado en forma de vapor desde el otro
- con las condiciones de presión moderadas ($2 \sim 6 \text{ atm}$) en la alimentación, la fuerza motriz es el vacío en el lado del permeado
- la separación es función directa de la razón difusividad y solubilidad relativa en la membrana
- es capaz de separar mezclas de puntos de ebullición muy próximos o azeotrópicas

Módulo de pervaporación



Figura: Vistas de una unidad de pervaporación

Esquematización del proceso

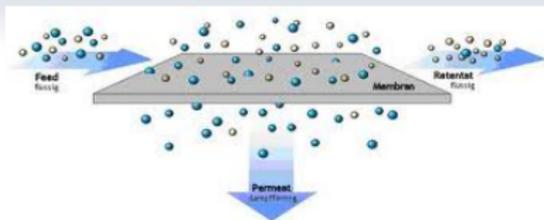
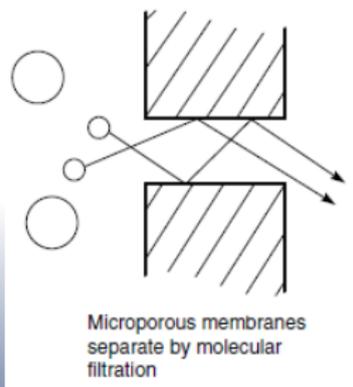


Figura: Proceso de separación esquemático

Modelos que explican el fenómeno de separación

Modelo de flujo a través de poros

- no puede explicar el fenómeno de separación selectiva
- es válido para filtraciones



Modelos que explican el fenómeno de separación

Modelo de solución-difusión

- actualmente es el modelo aceptado para procesos como la ósmosis inversa, permeado de gases y pervaporación

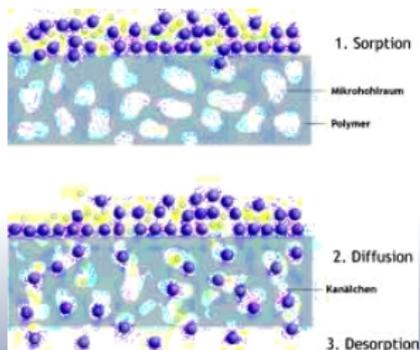


Figura: Fenómenos implicados según este modelo

Destilación por membranas o Pervaporación?

Pervaporación

- la membrana es densa y no porosa
- la membrana sufre imbibición
- transporte selectivo por solubilidad y difusión

Destilación por membranas

- la membrana es porosa
- los poros de la membrana no se mojan con los líquidos
- transporte en fase vapor por los poros de la membrana

Destilación por membranas o Pervaporación?

Pervaporación

- la membrana es densa y no porosa
- la membrana sufre imbibición
- transporte selectivo por solubilidad y difusión

Destilación por membranas

- la membrana es porosa
- los poros de la membrana no se mojan con los líquidos
- transporte en fase vapor por los poros de la membrana

Destilación por membranas o Pervaporación?

Pervaporación

- la membrana es densa y no porosa
- la membrana sufre imbibición
- transporte selectivo por solubilidad y difusión

Destilación por membranas

- la membrana es porosa
- los poros de la membrana no se mojan con los líquidos
- transporte en fase vapor por los poros de la membrana

Destilación por membranas o Pervaporación?

Pervaporación

- la membrana es densa y no porosa
- la membrana sufre imbibición
- transporte selectivo por solubilidad y difusión

Destilación por membranas

- la membrana es porosa
- los poros de la membrana no se mojan con los líquidos
- transporte en fase vapor por los poros de la membrana

Destilación por membranas o Pervaporación?

Pervaporación

- la membrana es densa y no porosa
- la membrana sufre imbibición
- transporte selectivo por solubilidad y difusión

Destilación por membranas

- la membrana es porosa
- los poros de la membrana no se mojan con los líquidos
- transporte en fase vapor por los poros de la membrana

Destilación por membranas o Pervaporación?

Pervaporación

- la membrana es densa y no porosa
- la membrana sufre imbibición
- transporte selectivo por solubilidad y difusión

Destilación por membranas

- la membrana es porosa
- los poros de la membrana no se mojan con los líquidos
- transporte en fase vapor por los poros de la membrana

Ventajas del proceso de pervaporación

- Consumo energético inferior al 83 % respecto a la destilación extractiva¹
- Unidades de membranas son independientes
- No requiere el uso de solventes
- Es amigable con el ambiente

¹500Btu/L contra 3000Btu/L

Ventajas del proceso de pervaporación

- Consumo energético inferior al 83 % respecto a la destilación extractiva¹
- Unidades de membranas son independientes
- No requiere el uso de solventes
- Es amigable con el ambiente

¹500Btu/L contra 3000Btu/L

Ventajas del proceso de pervaporación

- Consumo energético inferior al 83 % respecto a la destilación extractiva¹
- Unidades de membranas son independientes
- No requiere el uso de solventes
- Es amigable con el ambiente

¹500Btu/L contra 3000Btu/L

Ventajas del proceso de pervaporación

- Consumo energético inferior al 83 % respecto a la destilación extractiva¹
- Unidades de membranas son independientes
- No requiere el uso de solventes
- Es amigable con el ambiente

¹500Btu/L contra 3000Btu/L

Difusión

La difusión molecular describe el movimiento relativo de cada molécula en una mezcla, inducida por gradientes de concentración, presión, temperatura y campos de fuerzas externas, causando movimientos aleatorios irregulares.

Enfoque de Fick de la difusión binaria

La descripción más clásica del fenómeno de difusión lo constituyen las Leyes de Fick de la difusión binaria²

Ecuación de Fick de la difusión binaria

$$J_A = -cD_{AB}\nabla x_A \quad \text{primera Ley} \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB}\nabla^2 c_A \quad \text{segunda Ley} \quad (2)$$

Donde J_A es la densidad de flujo molecular; c es la concentración molar; D_{AB} es la difusividad de la sustancia A en B ; x_A es la fracción molar del componente A y c_A es la concentración molar del componente A

²Adolf Eugen Fick (1829-1901)

Características del enfoque de Fick

Características del enfoque de Fick

- ⇒ el transporte molecular de materia ocurre por un gradiente de concentración
- ⇒ directa proporcionalidad entre el flujo y la concentración
- ⇒ no dedujo la ecuación que lleva su nombre

la difusión puede deberse a presiones, calor, campos de fuerzas, etc.

Características del enfoque de Fick

Características del enfoque de Fick

- ⇒ el transporte molecular de materia ocurre por un gradiente de concentración
- ⇒ directa proporcionalidad entre el flujo y la concentración
- ⇒ no dedujo la ecuación que lleva su nombre

razonable aproximación para variadas situaciones comunes, más, experimentalmente muy simplista, ej.: medios porosos

Características del enfoque de Fick

Características del enfoque de Fick

- ⇒ el transporte molecular de materia ocurre por un gradiente de concentración
- ⇒ directa proporcionalidad entre el flujo y la concentración
- ⇒ no dedujo la ecuación que lleva su nombre

Postuló las leyes de la difusión binaria por analogía con la conducción de calor, no por experimentación

Características del enfoque de Maxwell-Stefan

Bases

- Maxwell las sugirió para mezclas binarias en base a la teoría cinética de los gases
 - Stefan las generalizó para describir difusión en mezclas gaseosas multicomponentes
 - Se ha demostrado que para líquidos y polímeros las ecuaciones siguen siendo válidas, más las difusividades dependen fuertemente de las concentraciones
- ⇒ Las difusividades de Maxwell-Stefan son difíciles de medir debido a que es necesario contar con mediciones de la actividad en función de la concentración^a

^auna de las razones por la que no ha sido muy popular

Características del enfoque de Maxwell-Stefan

Bases

- Maxwell las sugirió para mezclas binarias en base a la teoría cinética de los gases
 - Stefan las generalizó para describir difusión en mezclas gaseosas multicomponentes
 - Se ha demostrado que para líquidos y polímeros las ecuaciones siguen siendo válidas, más las difusividades dependen fuertemente de las concentraciones
- ⇒ Las difusividades de Maxwell-Stefan son difíciles de medir debido a que es necesario contar con mediciones de la actividad en función de la concentración^a

^auna de las razones por la que no ha sido muy popular

Características del enfoque de Maxwell-Stefan

Bases

- Maxwell las sugirió para mezclas binarias en base a la teoría cinética de los gases
 - Stefan las generalizó para describir difusión en mezclas gaseosas multicomponentes
 - Se ha demostrado que para líquidos y polímeros las ecuaciones siguen siendo válidas, más las difusividades dependen fuertemente de las concentraciones
- ⇒ Las difusividades de Maxwell-Stefan son difíciles de medir debido a que es necesario contar con mediciones de la actividad en función de la concentración^a

^auna de las razones por la que no ha sido muy popular

Características del enfoque de Maxwell-Stefan

Bases

- Maxwell las sugirió para mezclas binarias en base a la teoría cinética de los gases
 - Stefan las generalizó para describir difusión en mezclas gaseosas multicomponentes
 - Se ha demostrado que para líquidos y polímeros las ecuaciones siguen siendo válidas, más las difusividades dependen fuertemente de las concentraciones
- ⇒ Las difusividades de Maxwell-Stefan son difíciles de medir debido a que es necesario contar con mediciones de la actividad en función de la concentración^a

^auna de las razones por la que no ha sido muy popular

Características del enfoque de Maxwell-Stefan

Ecuaciones de Maxwell-Stefan

$$\sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{x_\alpha x_\beta}{D_{\alpha\beta}} (v_\alpha - v_\beta) =$$
$$- \left(\frac{\partial \ln a_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) \nabla x_\alpha - x_\alpha \left(\frac{\bar{V}_\alpha}{RT} \right) \nabla p$$
$$- \rho_\alpha \mathbf{g}_\alpha + \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^N \rho_\beta \mathbf{g}_\beta \quad (3)$$

Características del enfoque de Maxwell-Stefan

tipos de difusión considerados en la ecuación

- difusión de concentración, en función de las actividades químicas
- difusión de presión
- difusión debido a campos de fuerza

$$- \left(\frac{\partial \ln a_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) \nabla x_\alpha$$

Características del enfoque de Maxwell-Stefan

tipos de difusión considerados en la ecuación

- difusión de concentración, en función de las actividades químicas
- difusión de presión
- difusión debido a campos de fuerza

$$-x_{\alpha} \left(\frac{\bar{V}_{\alpha}}{RT} \right) \nabla p$$

Características del enfoque de Maxwell-Stefan

tipos de difusión considerados en la ecuación

- difusión de concentración, en función de las actividades químicas
- difusión de presión
- difusión debido a campos de fuerza

$$-\rho_{\alpha}\mathbf{g}_{\alpha} + \omega_{\alpha} \sum_{\beta=1}^N \rho_{\beta}\mathbf{g}_{\beta}$$

Índice

1 Objetivos

2 Resumen

3 Introducción

4 Ecuaciones de Maxwell-Stefan

Deducción de las ecuaciones

Adecuación de las ecuaciones al sistema de interés

Ecuación del sistema en estudio en estado estacionario

5 Aproximación numérica de ecuaciones

6 Resultados Numéricos

7 Conclusiones

Fundamentos

Consideraciones

- las fuerzas impulsoras son deducidas de la termodinámica de los procesos irreversibles
- 2 miembros, uno, de las fuerzas impulsoras y la relación de éstas con los flujos, en la otra
- los términos correspondientes a los flujos, deducidos mediante análisis de la mecánica de las colisiones moleculares

$$T \frac{D\hat{S}}{DT} = \frac{D\hat{U}}{Dt} + \rho \frac{D\hat{V}}{Dt} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{G}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \nabla \omega_{\alpha} \quad (4)$$

Fundamentos

Consideraciones

- las fuerzas impulsoras son deducidas de la termodinámica de los procesos irreversibles
- 2 miembros, uno, de las fuerzas impulsoras y la relación de éstas con los flujos, en la otra
- los términos correspondientes a los flujos, deducidos mediante análisis de la mecánica de las colisiones moleculares

$$\sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{x_\alpha x_\beta}{D_{\alpha\beta}} (v_\alpha - v_\beta) = - \left(\frac{\partial \ln a_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) \nabla x_\alpha - x_\alpha \left(\frac{\bar{V}_\alpha}{RT} \right) \nabla p \quad (5)$$

Fundamentos

Consideraciones

- las fuerzas impulsoras son deducidas de la termodinámica de los procesos irreversibles
- 2 miembros, uno, de las fuerzas impulsoras y la relación de éstas con los flujos, en la otra
- los términos correspondientes a los flujos, deducidos mediante análisis de la mecánica de las colisiones moleculares

$$\begin{array}{l} \text{Razón de cambio} \\ \text{del Momentum de} \\ \text{la especie } \alpha \text{ por} \\ \text{unidad de volumen} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Cantidad promedio de} \\ \text{Momentum intercambia-} \\ \text{do en una colisión} \end{array} \times \begin{array}{l} \text{Número de coli-} \\ \text{siones } \alpha - \beta \text{ por} \\ \text{unidad de tiempo y} \\ \text{volumen} \end{array}$$

Fundamentos

Consideraciones

- las fuerzas impulsoras son deducidas de la termodinámica de los procesos irreversibles
- 2 miembros, uno, de las fuerzas impulsoras y la relación de éstas con los flujos, en la otra
- los términos correspondientes a los flujos, deducidos mediante análisis de la mecánica de las colisiones moleculares

$$-\nabla F_{\alpha} \propto (x_{\alpha} x_{\beta}, (v_{\alpha} - v_{\beta}))$$

$$\mathbf{d}_{\alpha} = -f_{\alpha\beta} x_{\alpha} x_{\beta} (v_{\alpha} - v_{\beta}) = -\frac{x_{\alpha} x_{\beta} (v_{\alpha} - v_{\beta})}{D_{\alpha\beta}}$$

Sistema Agua-Etanol-Membrana

Ecuación para el componente H_2O

$$\frac{x_1 x_2}{D_{12}} (v_1 - v_2) + \frac{x_1 x_m}{D_{1m}} (v_1 - v_m) = -x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right) \nabla x_1 - x_1 \left(\frac{\bar{V}_\alpha}{RT} \right) \nabla p$$

$$\frac{x_2 N_1 - x_1 N_2}{cD_{12}} + \frac{N_1}{cD'_{1m}} = - \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \frac{dx_1}{dz}$$

$$N_1 \left(\frac{x_2}{cD_{12}} + \frac{1}{cD'_{1m}} \right) - N_2 \left(\frac{x_1}{cD_{12}} \right) = -\Gamma \frac{dx_1}{dz}$$

Flujo en estado estacionario

Pasos para la obtención

- Iniciar la ecuación de continuidad para la concentración del H_2O
- Igualar a cero el término temporal y reemplazar N_1
- Ordenar términos

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -(\nabla \cdot N_1)$$

Flujo en estado estacionario

Pasos para la obtención

- Iniciar la ecuación de continuidad para la concentración del H_2O
- Igualar a cero el término temporal y reemplazar N_1
- Ordenar términos

$$0 = \nabla \left[-c\Gamma \left(\frac{D_{12}D'_{1m}}{(1-x_1)D'_{1m} + D_{12}} \right) \nabla x_1 + N_2 \frac{x_1}{cD_{12}} \right]$$

Flujo en estado estacionario

Pasos para la obtención

- Iniciar la ecuación de continuidad para la concentración del H_2O
- Igualar a cero el término temporal y reemplazar N_1
- Ordenar términos

$$\nabla \left(N_2 \frac{x_1}{cD_{12}} \right) = \nabla \left[c\Gamma \left(\frac{D_{12}D'_{1m}}{(1-x_1)D'_{1m} + D_{12}} \right) \nabla x_1 \right] \quad (6)$$

Índice

- 1 Objetivos
- 2 Resumen
- 3 Introducción
- 4 Ecuaciones de Maxwell-Stefan
- 5 Aproximación numérica de ecuaciones**
 - Método de Volumen Finito
 - Generación de la malla
 - Discretización
- 6 Resultados Numéricos
- 7 Conclusiones

Principios y fundamentos

Principios y fundamentos

- encontrar la solución de un problema complicado reemplazándolo por uno más simple
- en la mayoría de los casos de resolución por el FVM, la solución aproximada es mejorada, gastando únicamente esfuerzo computacional
- una vez escrito un programa general de computación, el mismo puede ser utilizado para la resolución de cualquier problema simplemente cambiando los datos de entrada

Principios y fundamentos

Principios y fundamentos

- encontrar la solución de un problema complicado reemplazándolo por uno más simple
- en la mayoría de los casos de resolución por el FVM, la solución aproximada es mejorada, gastando únicamente esfuerzo computacional
- una vez escrito un programa general de computación, el mismo puede ser utilizado para la resolución de cualquier problema simplemente cambiando los datos de entrada

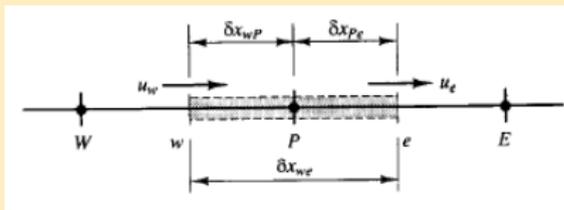
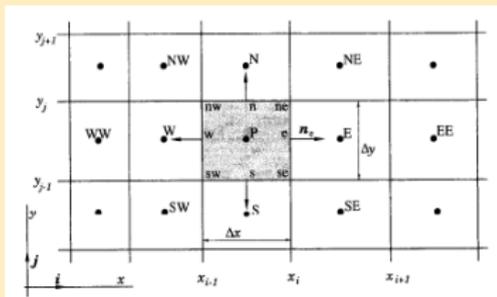
Principios y fundamentos

Principios y fundamentos

- encontrar la solución de un problema complicado reemplazándolo por uno más simple
- en la mayoría de los casos de resolución por el FVM, la solución aproximada es mejorada, gastando únicamente esfuerzo computacional
- una vez escrito un programa general de computación, el mismo puede ser utilizado para la resolución de cualquier problema simplemente cambiando los datos de entrada

Generación de la malla

Convención utilizada en *Dinámica de Fluidos Computacional (CFD)*



donde "P" es punto nodal general; "W" y "E" son los nodos "oeste" y "este" respectivamente; la cara "oeste" del volumen de control es denotada como "w" y la "este" por "e"; como δx_{WP} y δx_{PE} son identificadas las distancias entre los nodos W y P, y entre P y E respectivamente; como δx_{WP} y δx_{PE} las distancias entre las caras y el nodo P; el ancho del volumen de control es $\Delta x = \delta x_{we}$ y u_w y u_e son las velocidades del fluido en la cara w y e respectivamente

Discretización

⇒ El paso clave del método es la integración de la ecuación o ecuaciones de interés sobre el volumen de control para producir una ecuación discretizada en su punto nodal P .

Discretización de la ecuación

$$\nabla \left(N_2 \frac{x_1}{cD_{12}} \right) = \nabla \left[c\Gamma \left(\frac{D_{12}D'_{1m}}{(1-x_1)D'_{1m} + D_{12}} \right) \nabla x_1 \right] \quad (7)$$

$$\frac{d}{dx} (\rho u A \phi) = \frac{d}{dx} \left(\Gamma_T A \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (8)$$

$$(\rho u \phi)_e - (\rho u \phi)_w = \left(\Gamma_T \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \left(\Gamma_T \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \quad (9)$$

Métodos para la aproximación

Método Diferencial Upwind y de Diferencia Central

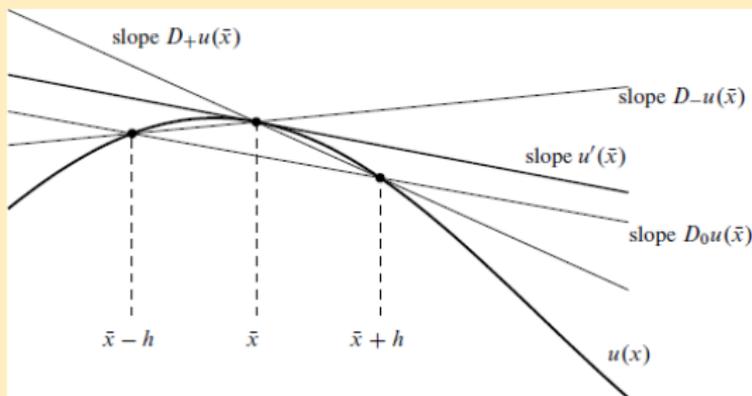


Figura: Aproximaciones en el punto x por los métodos considerados

Método Diferencial Upwind

Consideraciones Generales

$$\phi_w = \phi_W \quad y \quad \phi_e = \phi_P \quad (10)$$

$$F_w = (\rho u)_w \quad y \quad F_e = (\rho u)_e \quad (11)$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w}{\delta X_{WP}} \quad y \quad D_e = \frac{\Gamma_e}{\delta X_{PE}} \quad (12)$$

Ecuación Final

$$F_e \phi_e - F_w \phi_w = D_e (\phi_E - \phi_P) - D_w (\phi_P - \phi_W) \quad (13)$$

Método de Diferencia Central

Consideraciones Generales

$$\phi_e = (\phi_P + \phi_E) / 2 \quad y \quad \phi_w = (\phi_W + \phi_P) / 2 \quad (14)$$

$$F_w = (\rho u)_w \quad y \quad F_e = (\rho u)_e \quad (15)$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w}{\delta X_{WP}} \quad y \quad D_e = \frac{\Gamma_e}{\delta X_{PE}} \quad (16)$$

Ecuación Final

$$\frac{F_e}{2} (\phi_P + \phi_E) - \frac{F_w}{2} (\phi_W + \phi_P) = D_e (\phi_E - \phi_P) - D_w (\phi_P - \phi_W) \quad (17)$$

Resolución de las Ecuaciones

Por cualquiera de los métodos citados, se obtienen ecuaciones de la forma

$$A \times X = B$$

donde A es la matriz de coeficientes de todos los x_1 (de cada nodo en la malla), los cuales a su vez son dependientes de x_1 ; X es el vector que contiene los x_1 de cada nodo que componen la malla discretizada y B es el vector resultado de las condiciones de frontera.

Sistema de ecuaciones en forma matricial para malla de 5 nodos

$$1e^{-7} \times \begin{pmatrix} 0,118 & -0,039 & 0 & 0 & 0 \\ -0,039 & 0,091 & -0,051 & 0 & 0 \\ 0 & -0,051 & 0,152 & -0,100 & 0 \\ 0 & 0 & -0,101 & 0,319 & -0,219 \\ 0 & 0 & 0 & -0,101 & 0,818 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_{11} \\ x_{12} \\ x_{13} \\ x_{14} \\ x_{15} \end{pmatrix} = 1e^{-7} \times \begin{pmatrix} 0,0093 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0,4308 \end{pmatrix}$$

Índice

1 Objetivos

2 Resumen

3 Introducción

4 Ecuaciones de Maxwell-Stefan

5 Aproximación numérica de ecuaciones

6 Resultados Numéricos

Funciones y variables implicadas

Definición de las condiciones operativas para la simulación

Análisis de los resultados obtenidos

Observaciones finales del análisis

7 Conclusiones

Determinación de las funciones y variables implicadas

Funciones de x_1

- factor termodinámico Γ , según modelo *NRTL*
- coeficientes de difusividad $D_{\alpha\beta}$

$$1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} = \Gamma = 1 - 2x_1(1 - x_1) \left(\frac{t_{21} G_{21}^2}{S_1^3} + \frac{t_{12} G_{12}^2}{S_2^3} \right)$$

$$S_1 = x_1 + (1 - x_1)G_{21}$$

$$S_2 = (1 - x_1) + x_1 G_{12}$$

$$G_{12} = e^{(-a_{12}t_{12})}$$

$$G_{21} = e^{(-a_{12}t_{21})}$$

Determinación de las funciones y variables implicadas

Funciones de x_1

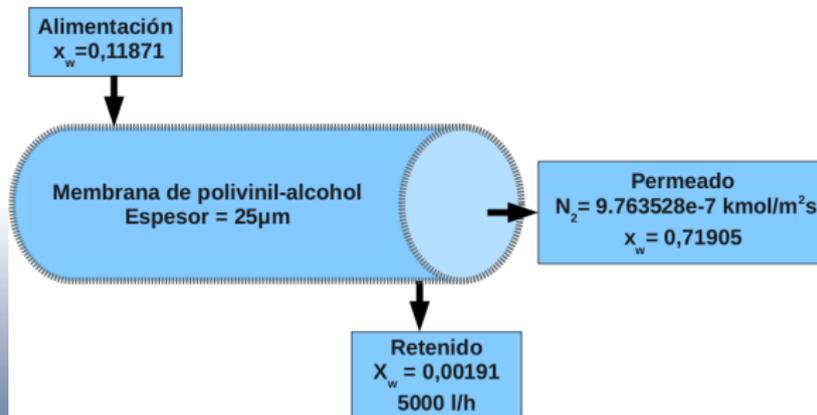
- factor termodinámico Γ , según modelo *NRTL*
- coeficientes de difusividad $D_{\alpha\beta}$

$$D_{12} = D_{O_{21}}^{x_1} D_{O_{12}}^{1-x_1} \quad D_{1m} = D_w \exp^{\gamma_w \omega_w}$$

Condiciones operativas del proceso a simular

Datos de la alimentación, permeado y retenido

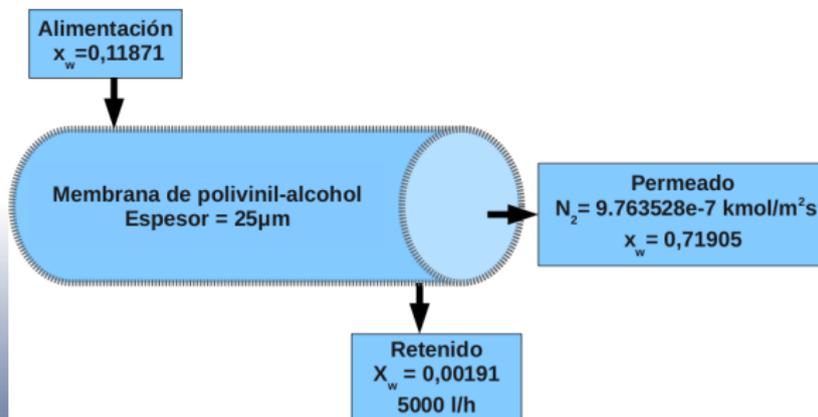
- Alimentación → 95 % etanol (masa)
- Permeado → > 99,9 % etanol (masa)
- Retenido → < 50 % etanol (masa)



Condiciones operativas del proceso a simular

Datos de la alimentación, permeado y retenido

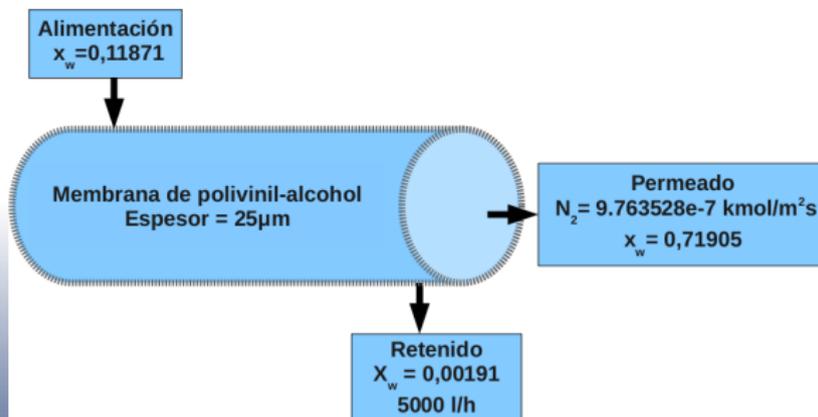
- Alimentación → 95 % etanol (masa)
- Permeado → > 99,9 % etanol (masa)
- Retenido → < 50 % etanol (masa)



Condiciones operativas del proceso a simular

Datos de la alimentación, permeado y retenido

- Alimentación → 95 % etanol (masa)
- Permeado → > 99,9 % etanol (masa)
- Retenido → < 50 % etanol (masa)



Perfil de x_1 según métodos y número de nodos

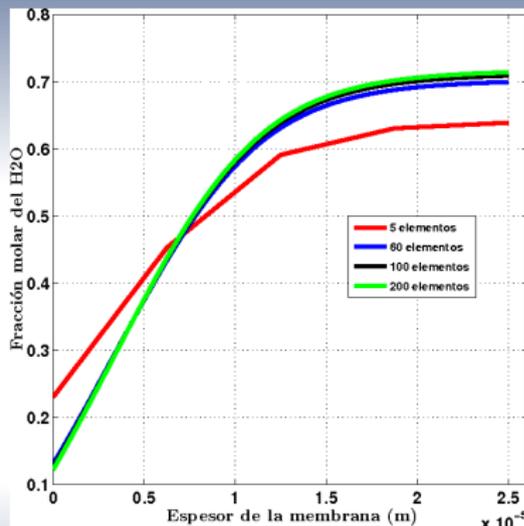
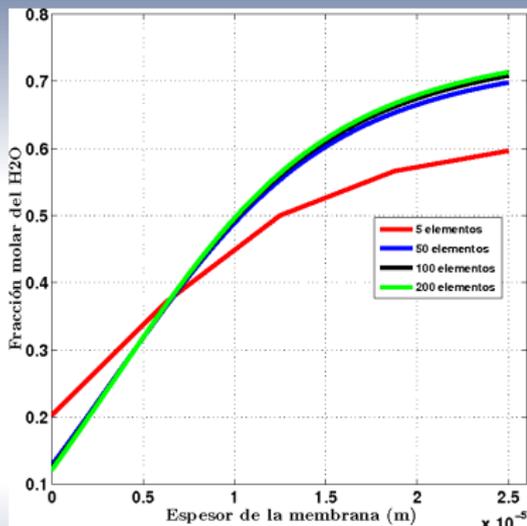


Figura: perfil por método de diferencia Central y diferencial Upwind

⇒ con mallas de < 100 VC, condiciones de frontera erradas

⇒ no se distinguen diferencias entre 100 y 200 VC

Perfil de x_1 según métodos y número de nodos

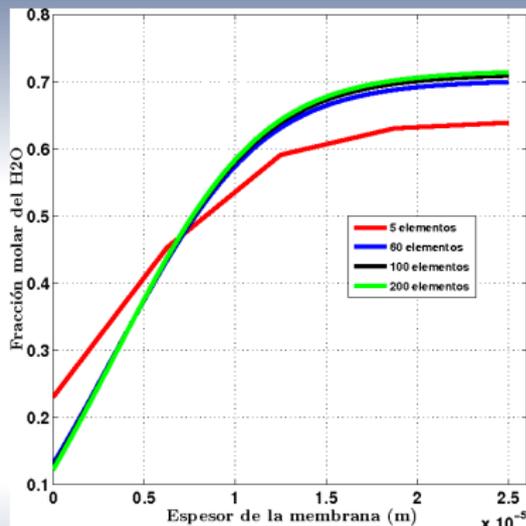
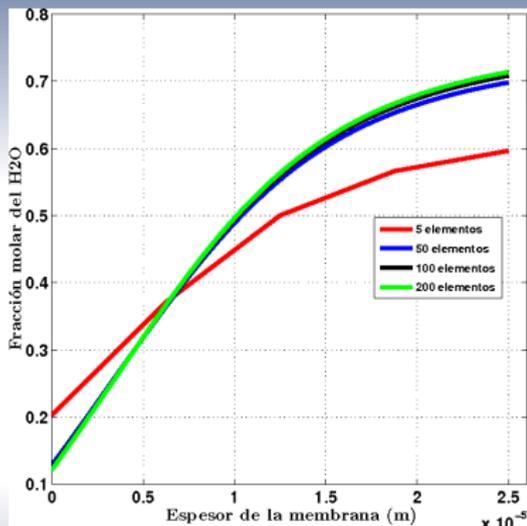


Figura: perfil por método de diferencia Central y diferencial Upwind

- ⇒ con mallas de < 100 VC, condiciones de frontera erradas
- ⇒ no se distinguen diferencias entre 100 y 200 VC

Comportamiento del error según el método

⇒ el error está definido como la diferencia entre el valor iterado y el valor obtenido de la ecuación

⇒ la línea recta descendente indica la convergencia del método

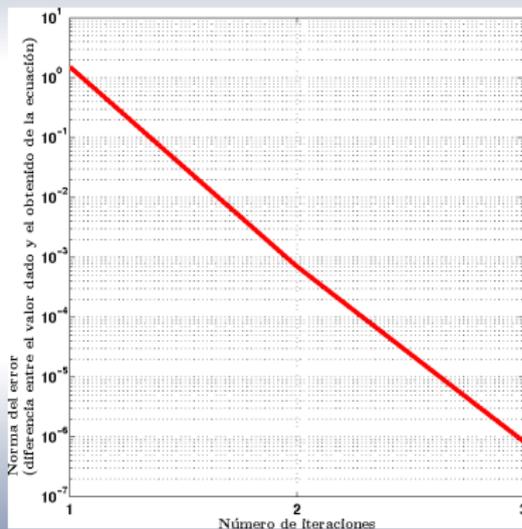
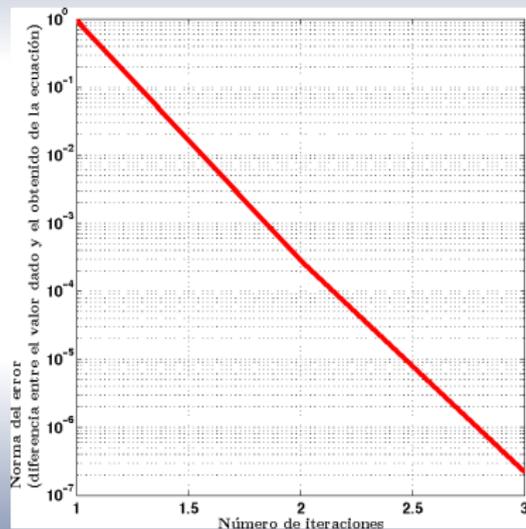


Figura: Error por el método de diferencia Central y diferencial Upwind

Comportamiento del error según el método

- ⇒ el error está definido como la diferencia entre el valor iterado y el valor obtenido de la ecuación
- ⇒ la línea recta descendente indica la convergencia del método

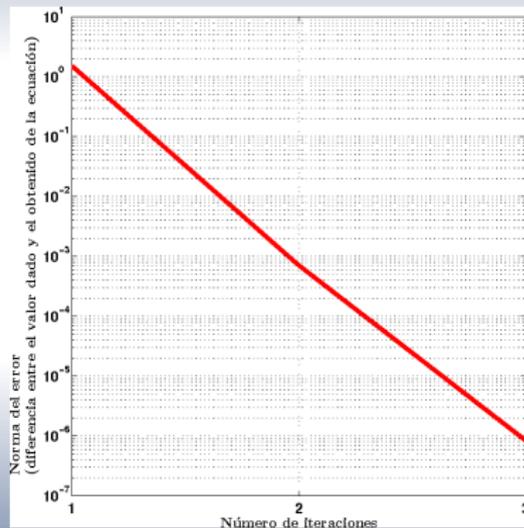
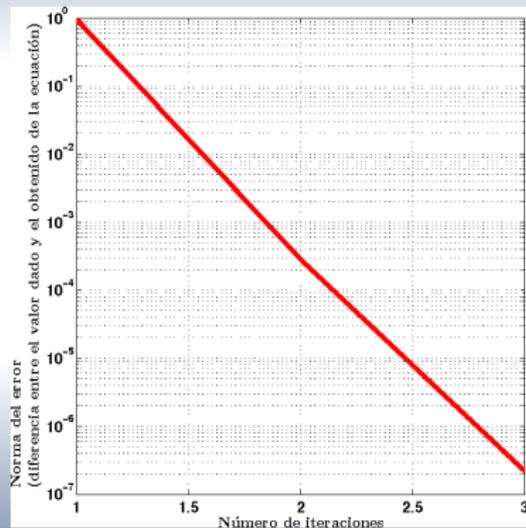


Figura: Error por el método de diferencia Central y diferencial Upwind

Número de Péclet local según el método

⇒ relación de la velocidad de transporte convectivo y el difusivo, o el producto del número de Reynolds (Re) por el de Schmidt (Sc)

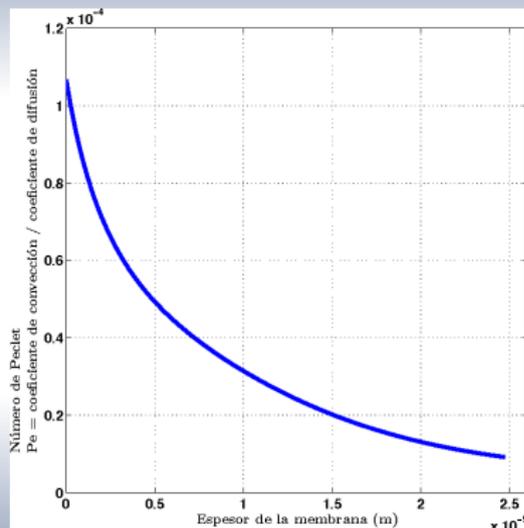
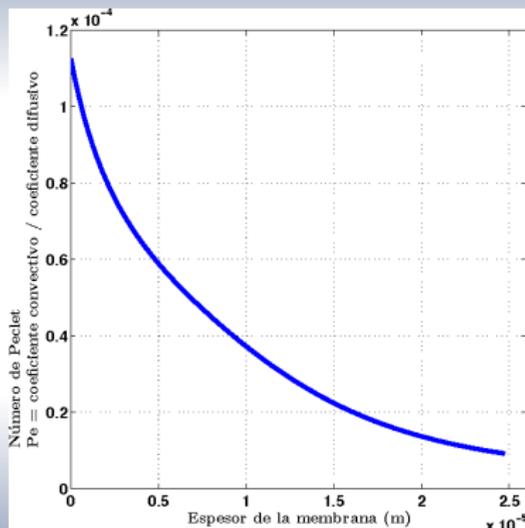


Figura: Número de Péclet método de diferencias Central y diferencial Upwind

Fracción molar para valores de convección variados

⇒ el perfil de x_1 en el espesor de la membrana se linealiza

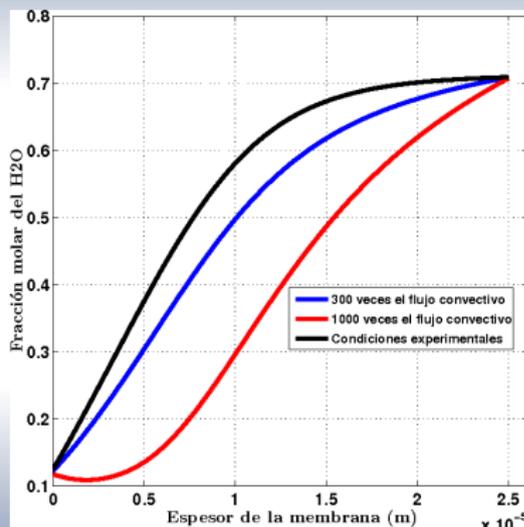
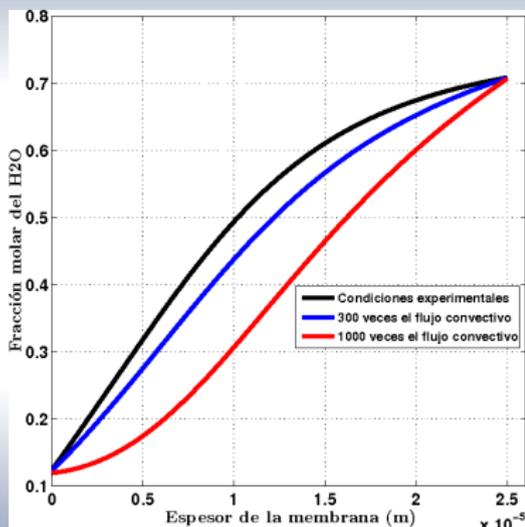


Figura: Perfil de x_1 por el método de diferencia Central y Upwind

Número de Péclet local para convección cero

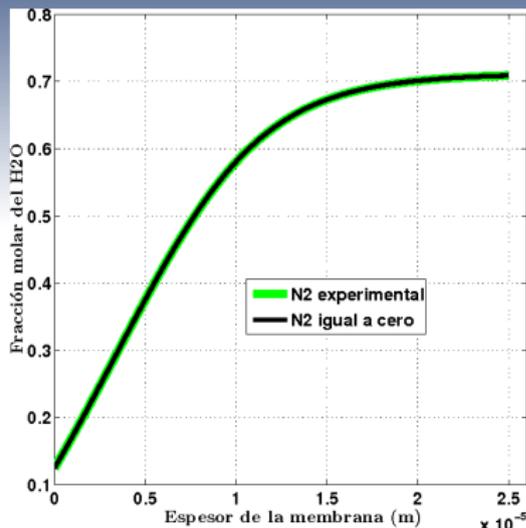
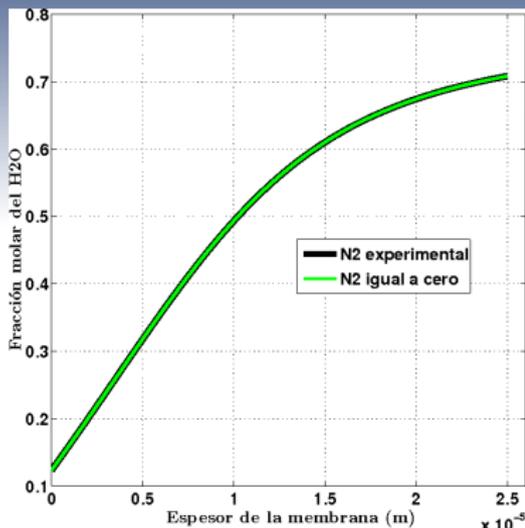


Figura: Número de Péclet sin flujo convectivo, por el método de diferencia Central y diferencial Upwind

⇒ no es apreciable diferencia significativa alguna

Número de Péclet local para valores de convección elevados

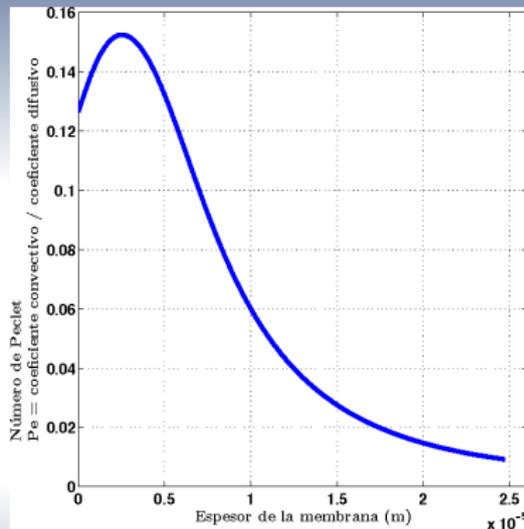
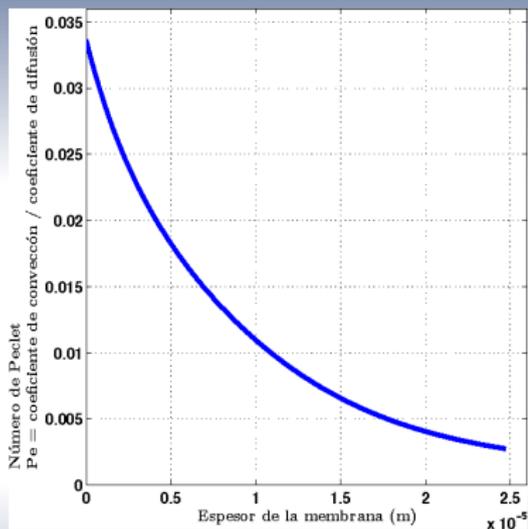


Figura: Número de Péclet por el método diferencial Upwind - 300 y 1000 veces el flujo convectivo

⇒ A partir de 1000 veces el flujo convectivo, en ambos métodos la curva del número de Péclet local presenta un máximo

Comportamiento del error para valores de convección elevados

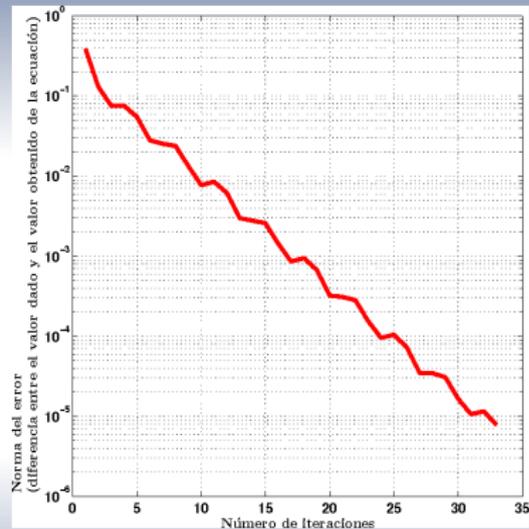
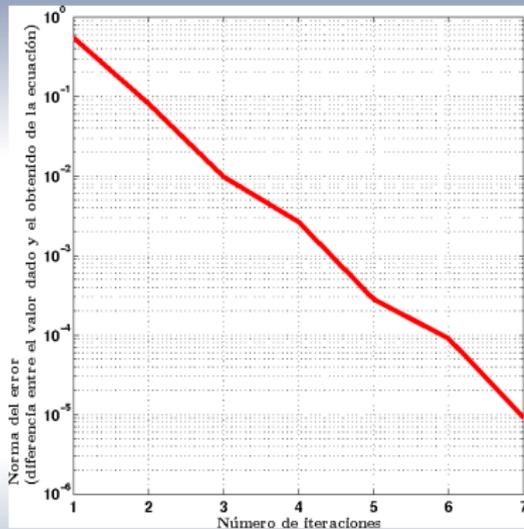


Figura: Método de diferencia central - Variación del error a través de la membrana con un flujo convectivo (a) 300 veces superior y (b) 1000 veces superior.

Comportamiento del error para valores de convección elevados

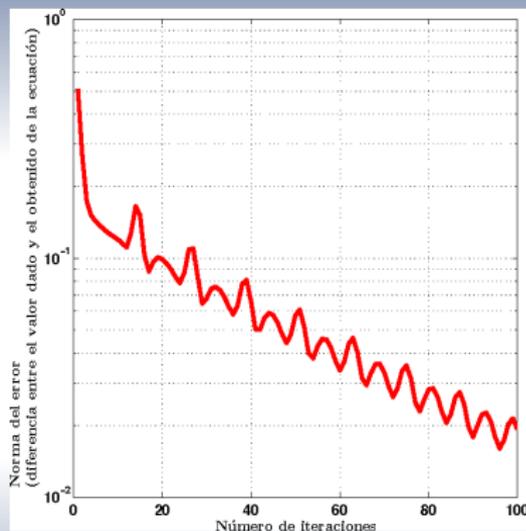
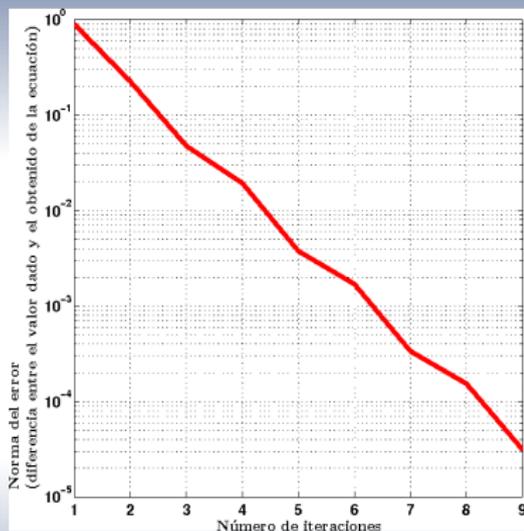


Figura: Método diferencial upwind - Variación del error a través de la membrana con un flujo convectivo (a) 300 veces superior y (b) 1000 veces superior.

Perfil de x_1 aumento del flujo convectivo y disminución del espesor

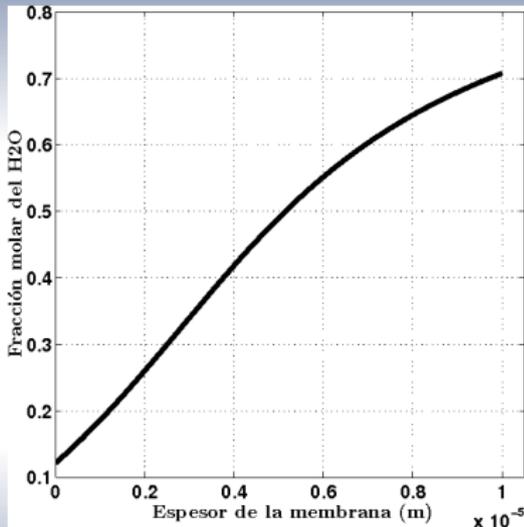
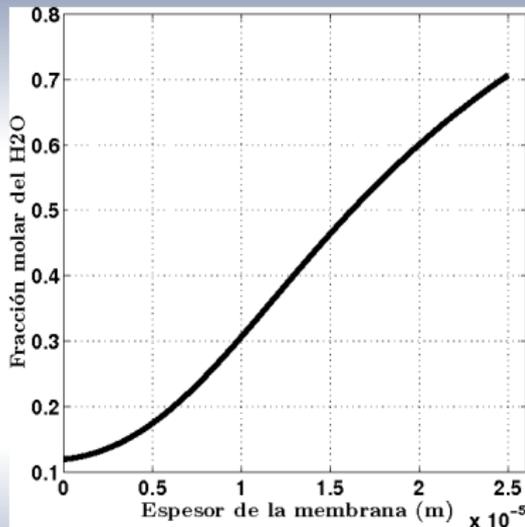


Figura: Método de diferencia central - Variación de x_1 a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25 \mu\text{m}$ (b) $10 \mu\text{m}$.

Perfil de x_1 aumento del flujo convectivo y disminución del espesor

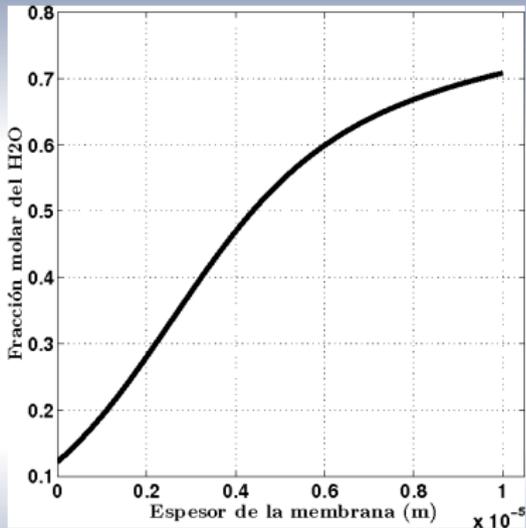
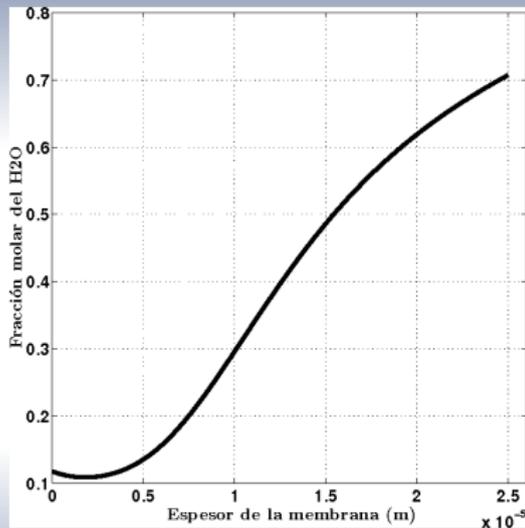


Figura: Método diferencial upwind - Variación de x_1 a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25 \mu\text{m}$ (b) $10 \mu\text{m}$.

Error con el aumento del flujo convectivo y disminución del espesor

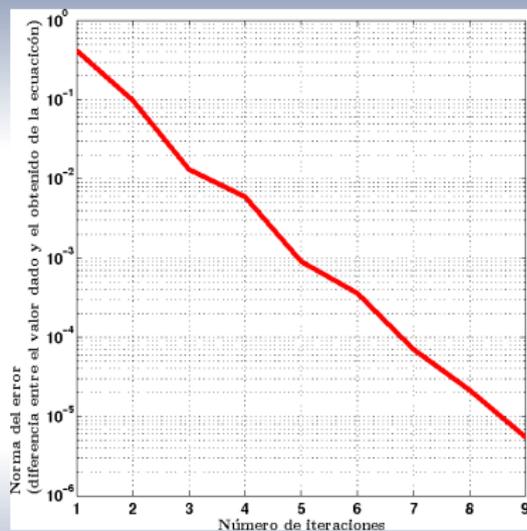
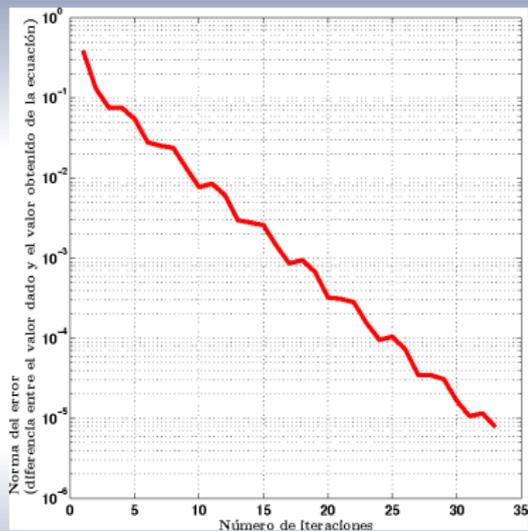


Figura: Método de diferencia central - Variación del error con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu\text{m}$ (b) $10\mu\text{m}$.

Error con el aumento del flujo convectivo y disminución del espesor

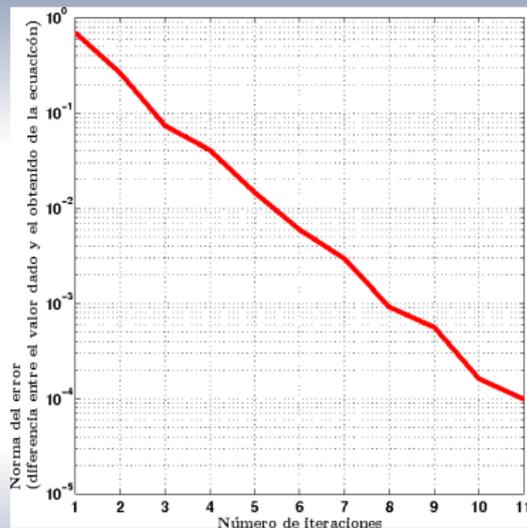
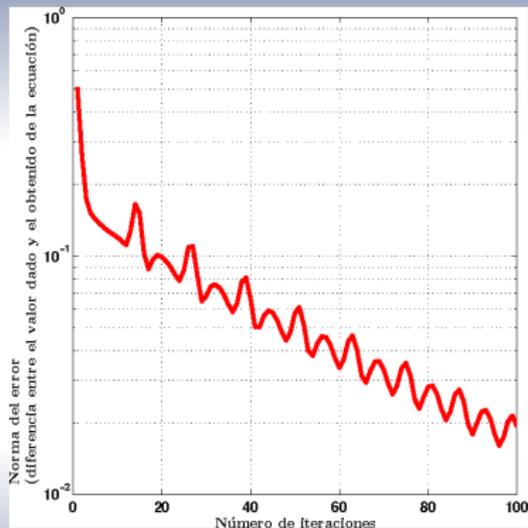


Figura: Método diferencial upwind - Variación del error con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu m$ (b) $10\mu m$.

Número de Péclet local con aumento del flujo convectivo y disminución del espesor

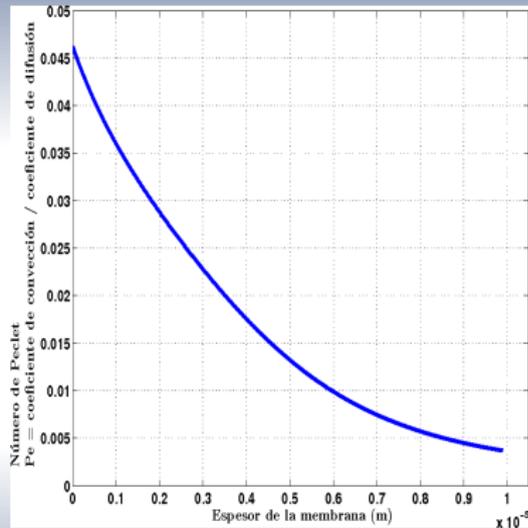
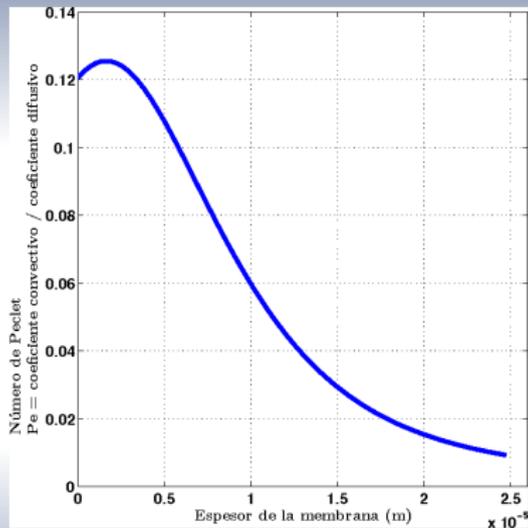


Figura: Método de diferencia central - Variación de número de Péclet a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu m$ (b) $10\mu m$.

Número de Péclet local con aumento del flujo convectivo y disminución del espesor

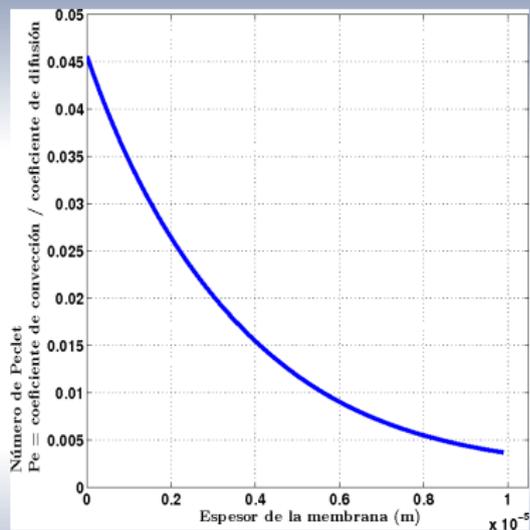
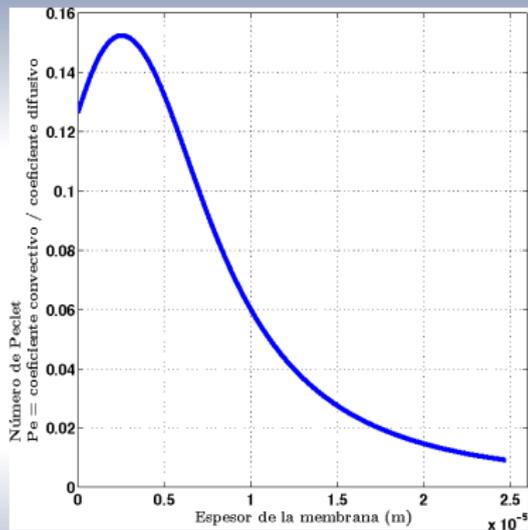


Figura: Método diferencial upwind - Variación de número de Péclet a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu m$ (b) $10\mu m$.

Análisis de los resultados

Puntos resaltantes

- ⇒ Es de observar que quizás la factibilidad de aumentar el flujo convectivo en 300 o 1000 veces es escasa, más, analizando estos casos límites, se prueba la estabilidad del método numérico. En los escenarios considerados, el método comprobó ser estable
- ⇒ El perfil de concentración en el caso experimental, presenta una forma logarítmica, con lo que se tiene un cierto grado de seguridad en que el permeado cumpla con la concentración de salida.
- ⇒ el flujo convectivo es totalmente despreciable para las condiciones experimentales
- ⇒ se valida la decisión de no considerar la difusión de presión
- ⇒ se comprueba que la fuerza motriz del proceso (en condiciones experimentales), lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado

Análisis de los resultados

Puntos resaltantes

- ⇒ Es de observar que quizás la factibilidad de aumentar el flujo convectivo en 300 o 1000 veces es escasa, más, analizando estos casos límites, se prueba la estabilidad del método numérico. En los escenarios considerados, el método comprobó ser estable
- ⇒ El perfil de concentración en el caso experimental, presenta una forma logarítmica, con lo que se tiene un cierto grado de seguridad en que el permeado cumpla con la concentración de salida.
- ⇒ el flujo convectivo es totalmente despreciable para las condiciones experimentales
- ⇒ se valida la decisión de no considerar la difusión de presión
- ⇒ se comprueba que la fuerza motriz del proceso (en condiciones experimentales), lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado

Análisis de los resultados

Puntos resaltantes

- ⇒ Es de observar que quizás la factibilidad de aumentar el flujo convectivo en 300 o 1000 veces es escasa, más, analizando estos casos límites, se prueba la estabilidad del método numérico. En los escenarios considerados, el método comprobó ser estable
- ⇒ El perfil de concentración en el caso experimental, presenta una forma logarítmica, con lo que se tiene un cierto grado de seguridad en que el permeado cumpla con la concentración de salida.
- ⇒ el flujo convectivo es totalmente despreciable para las condiciones experimentales
- ⇒ se valida la decisión de no considerar la difusión de presión
- ⇒ se comprueba que la fuerza motriz del proceso (en condiciones experimentales), lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado

Análisis de los resultados

Puntos resaltantes

- ⇒ Es de observar que quizás la factibilidad de aumentar el flujo convectivo en 300 o 1000 veces es escasa, más, analizando estos casos límites, se prueba la estabilidad del método numérico. En los escenarios considerados, el método comprobó ser estable
- ⇒ El perfil de concentración en el caso experimental, presenta una forma logarítmica, con lo que se tiene un cierto grado de seguridad en que el permeado cumpla con la concentración de salida.
- ⇒ el flujo convectivo es totalmente despreciable para las condiciones experimentales
- ⇒ se valida la decisión de no considerar la difusión de presión
- ⇒ se comprueba que la fuerza motriz del proceso (en condiciones experimentales), lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado

Análisis de los resultados

Puntos resaltantes

- ⇒ Es de observar que quizás la factibilidad de aumentar el flujo convectivo en 300 o 1000 veces es escasa, más, analizando estos casos límites, se prueba la estabilidad del método numérico. En los escenarios considerados, el método comprobó ser estable
- ⇒ El perfil de concentración en el caso experimental, presenta una forma logarítmica, con lo que se tiene un cierto grado de seguridad en que el permeado cumpla con la concentración de salida.
- ⇒ el flujo convectivo es totalmente despreciable para las condiciones experimentales
- ⇒ se valida la decisión de no considerar la difusión de presión
- ⇒ se comprueba que la fuerza motriz del proceso (en condiciones experimentales), lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado

Índice

1 Objetivos

2 Resumen

3 Introducción

4 Ecuaciones de Maxwell-Stefan

5 Aproximación numérica de ecuaciones

6 Resultados Numéricos

7 **Conclusiones**

Conclusiones del estudio

Trabajos Futuros

Conclusiones del estudio

Conclusiones finales

La aproximación numérica por el método de volumen finito demostró ser adecuada para su aplicación a las ecuaciones de Maxwell-Stefan deducidas, basado esto en el comportamiento del error para las condiciones experimentales.

Se determinó la factibilidad de aumentar la velocidad de permeado y mantener las características del flujo experimental (perfil de concentración), mediante la disminución del espesor de la membrana. La explicación a esto es la reducción del número de Péclet local.

Se comprobó que la fuerza motriz en el proceso, lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado.

Conclusiones del estudio

Conclusiones finales

La aproximación numérica por el método de volumen finito demostró ser adecuada para su aplicación a las ecuaciones de Maxwell-Stefan deducidas, basado esto en el comportamiento del error para las condiciones experimentales.

Se determinó la factibilidad de aumentar la velocidad de permeado y mantener las características del flujo experimental (perfil de concentración), mediante la disminución del espesor de la membrana. La explicación a esto es la reducción del número de Péclet local.

Se comprobó que la fuerza motriz en el proceso, lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado.

Conclusiones del estudio

Conclusiones finales

La aproximación numérica por el método de volumen finito demostró ser adecuada para su aplicación a las ecuaciones de Maxwell-Stefan deducidas, basado esto en el comportamiento del error para las condiciones experimentales.

Se determinó la factibilidad de aumentar la velocidad de permeado y mantener las características del flujo experimental (perfil de concentración), mediante la disminución del espesor de la membrana. La explicación a esto es la reducción del número de Péclet local.

Se comprobó que la fuerza motriz en el proceso, lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado.

Trabajos futuros

Trabajos futuros

- ⇒ determinar la influencia de la difusión de presión;
- ⇒ considerar el gradiente térmico en la membrana y su influencia en la velocidad de permeado;
- ⇒ desarrollar un modelo matemático para la difusión en 2 dimensiones, considerando membranas anisotrópicas;
- ⇒ y verificar el perfil de concentración del retenido, desde su ingreso al módulo de pervaporación hasta su salida

Trabajos futuros

Trabajos futuros

- ⇒ determinar la influencia de la difusión de presión;
- ⇒ considerar el gradiente térmico en la membrana y su influencia en la velocidad de permeado;
- ⇒ desarrollar un modelo matemático para la difusión en 2 dimensiones, considerando membranas anisotrópicas;
- ⇒ y verificar el perfil de concentración del retenido, desde su ingreso al módulo de pervaporación hasta su salida

Trabajos futuros

Trabajos futuros

- ⇒ determinar la influencia de la difusión de presión;
- ⇒ considerar el gradiente térmico en la membrana y su influencia en la velocidad de permeado;
- ⇒ desarrollar un modelo matemático para la difusión en 2 dimensiones, considerando membranas anisotrópicas;
- ⇒ y verificar el perfil de concentración del retenido, desde su ingreso al módulo de pervaporación hasta su salida

Trabajos futuros

Trabajos futuros

- ⇒ determinar la influencia de la difusión de presión;
- ⇒ considerar el gradiente térmico en la membrana y su influencia en la velocidad de permeado;
- ⇒ desarrollar un modelo matemático para la difusión en 2 dimensiones, considerando membranas anisotrópicas;
- ⇒ y verificar el perfil de concentración del retenido, desde su ingreso al módulo de pervaporación hasta su salida

Perfil de concentración en la pervaporación de etanol-agua

¿acotaciones,
dudas,
preguntas?

GRACIAS POR LA ATENCIÓN

Bibliografía

 Baker, R. W.; Membrane Technology and Applications, 2nd edition. Wiley 2004.

 Bird, R. B.; Fenómenos de Transporte, 2da Edición, Editorial Limusa Wiley, 2007. Capítulos 17 y 24.

 Bloch, R., Kedem, O., Vofsi, D.; Ion Specific Polymer Membrane, Nature 199, 802 (1963).

 Bloch, R.; Hydrometallurgical Separations by Solvent Membranes, in Proceedings of Membrane Science and Technology, J.E. Flinn (ed.), Columbus Laboratories of Battelle Memorial Institute, Plenum Press, pp. 171 a 187 (1970)

 Bosse, D.; Diffusion, Viscosity, and Thermodynamics in Liquid Systems, Tesis Doctoral, pp. 10 (2005).



Gardner, C.R., Weinstein, J.N., and Caplan, S.R.; Transport Properties of Charge-mosaic Membranes, Desalination 12, 19 (1973)



Gliozzi, A.; Carriers and Channels in Artificial and Biological Membranes, in Bioener- getics and Thermodynamics, A. Braibanti (ed.), D. Reidel Publishing Co., New York, pp. 299 a 353 (1980).



Hirahara, K., Takahashi, S.-I., Iwata, M., Fujimoto, T., and Miyaki, Y.; Artificial Membranes from Multiblock Copolymers (5), Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 305, 25 (1986).



Huang, T. C., Lin Y.-L., and Chen, C.-Y.; Selective Separation of Nickel and Copper from Complexing Solution by Cation-exchange Membrane, J. Membr. Sci. 37, 131 (1988).



Itou, H.; Artificial Membranes from Multiblock Copolymers (6), Ind. Eng. Chem. 983, 27 (1988).



Perry, R. H., Green, D. W.; Manual del Ingeniero Químico séptima Edición, Volumen II. Editorial McGraw-Hill (2001), Capítulo 13.



Shean, G. M., Sollner, K.; Carrier Mechanisms in the Movement of Ions Across Porous and Liquid Ion Exchanger Membranes, Ann. N.Y. Acad. Sci. 137, 759 (1966).



Sollner, K.; Uber Mosaik Membranen, Biochem Z. 244, 370 (1932).



Vásquez, C., Ruiz, C., Arango, D., Caicedo, R., Sánchez, M., Ríos, L., y Restrepo, G. ; Producción de etanol absoluto por destilación extractiva combinada con efecto salino. Universidad Nacional de Colombia.



Weinstein, J. N., Caplan, S. R.; Charge-mosaic Membranes: Dialytic Separation of Electrolytes from Nonelectrolytes and Amino Acids, Science 296, 169 (1970).