

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química



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

*Autor:* Maridian José Kadomatsu Hermosa

*Orientador:* María Edelira Velázquez

*Co-orientador:* Christian Emilio Schaerer Serra

TESIS

Presentada en la Facultad de Ciencias Químicas para optar al  
grado de Ingeniero Químico.

CIUDAD UNIVERSITARIA, SAN LORENZO - PARAGUAY

6 DE DICIEMBRE DE 2010

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN  
Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

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

Maridian José Kadomatsu Hermosa

COMISIÓN EXAMINADORA

FIRMA

Higinio Villalba Palacio  
Miembro examinador

: .....

María Edelira Velázquez  
Miembro examinador

: .....

Diana Carolina Centurión Ramírez  
Miembro examinador

: .....

Christian Emilio Schaerer Serra  
Orientador

: .....

NOTA FINAL EXAMEN DE TÍTULO : .....

## RESUMEN

En este trabajo, se simula el perfil de concentración del agua a través del material de separación (membrana no porosa de *polivinil-alcohol*) en la pervaporación del azeótropo *Etanol-Agua*, mediante aproximación numérica de la ecuación de Maxwell-Stefan por el método de volumen finito (FVM). Se desarrolló la deducción completa para una mejor comprensión de sus fundamentos, comparándola con el tratamiento clásico de los fenómenos de difusión basados en la ecuación de Fick. En toda la bibliografía consultada no se encontró ninguna deducción completa, por lo que supuso un desafío adicional. La ecuación resultante entraña dos términos, uno convectivo y el otro difusivo. El sistema de ecuaciones no lineales obtenido, es integrado en el espesor de la membrana.

Consecuentemente, un algoritmo matemático para difusión de mezclas binarias a través de membranas no porosas es presentado, el cual considera términos convectivos y difusivos.

## Summary

In this work, the water concentration profile within the separation material (non-porous *polivinil-alcohol* membrane) in the pervaporation of the azeotropic ethanol-water mixture is simulated by numerical approximation of the Maxwell-Stefan equation, with finite volume method (FVM).

The complete deduction of the equation was made in order to acquire a better knowledge of its basis, comparing it with the classical treatment of the diffusion phenomena based in the Fick equation. In the whole consulted bibliography, the complete deduction wasn't found, so it was an additional challenge.

The resulting equation take into account two terms, the advective and the diffusive. The non-linear system of equation obtained is integrated in the space within the membrane, in its thickness. Consequently, a mathematical model for the diffusion of binaries mixtures through non-porous membrane is presented, which considers advective and diffusive phenomena.

## **DEDICATORIA**

*A mis padres Blanca Hermosa y Toshitaka Kadomatsu, dado que gracias al esfuerzo y sacrificio en financiar toda mi educación, hoy me es posible concluir esta etapa en la vida.*

*A mis hermanos, por el apoyo y todos los momentos compartidos.*

*A mis suegros y todos sus familiares, que me acogieron todos estos años de facultad como un hijo más; en gran medida esta conclusión es posible gracias a ellos.*

*A mi compañera, amiga y esposa Jackeline Karina Dietze Romero, porque gracias al inmenso amor con que ha llenado mi vida desde el momento mismo de habernos conocido, día a día llenó mi corazón y alma con más de la energía y paz que necesitaba.*

*A Dios, por las bendiciones y la vida.*

**TODO LO QUE TENGO, ES LA DICHA DE VIVIR EN ESTE MUNDO CON USTEDES.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A todos mis profesores, en especial a la prof. Edelira Velázquez y el prof. Juan Carlos Martínez, que gracias al ahínco en la enseñanza científica y de valores, mantienen el prestigio de la carrera Ingeniería Química.

Al prof. Christian E. Schaerer por su invaluable ayuda y paciencia para ayudarme con el desarrollo de la tesis, sin su guía me hubiese sido imposible la culminación en este tiempo.

A todos mis maestros, porque gracias a la educación y aliento que todos ellos siempre me han brindado, hoy culmino esta corta etapa de 18 años de aprendizaje, ojalá los siguientes fueran excelentes como ellos.

A todos los compañeros de la carrera, a los cuales aprecio en demasía por toda la amistad y ayuda brindada en estos 6 años de estudio.

A todos los compañeros del LCCA, en especial a Diego Stalder por toda la ayuda brindada, y a Gustavo González por el tiempo y la dedicación a las correcciones de la tesis.

A la Facultad de Ciencias Químicas.  
Y a la Facultad Politécnica por brindarme la posibilidad de desarrollar la presente tesis de grado en el Laboratorio de Computación Científica Aplicada (LCCA).

# ÍNDICE

	página
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>12</b>
1.1. Objetivos . . . . .	13
1.1.1. Objetivo General . . . . .	13
1.1.2. Objetivos Específicos . . . . .	13
1.2. Revisión de Literatura . . . . .	13
1.2.1. Difusión . . . . .	13
1.2.2. Azeotropismo . . . . .	14
1.2.3. Pervaporación - Historia de la pervaporación . . . . .	15
1.2.4. Resolución numérica de ecuaciones - Método de Volumen Finito . . . . .	19
1.2.5. Situación actual del etanol en el Paraguay . . . . .	20
<b>2. Deducción de las ecuaciones de Maxwell-Stefan y su forma final para los procesos de pervaporación</b>	<b>23</b>
2.1. Deducción de la Ecuación de las Fuerzas Impulsoras de Difusión . . . . .	23
2.2. Determinación de la relación entre las fuerzas impulsoras de difusión y el flujo de masa . . . . .	28
2.3. Aplicación de las ecuaciones de Maxwell-Stefan al proceso de pervaporación . . . . .	30
2.4. Adecuación de las ecuaciones de Maxwell-Stefan para el sistema ternario Agua-Etanol-Membrana . . . . .	32
2.5. Obtención de la ecuación de Maxwell-Stefan para flujo en estado estacionario	33
<b>3. Método de Volumen Finito</b>	<b>35</b>
3.1. Metodología de volumen finito . . . . .	35
3.1.1. Consideración del fenómeno convectivo . . . . .	37
3.2. Convección - Difusión en estado estacionario y una dimensión . . . . .	38
3.2.1. Esquema de diferencia central . . . . .	40
3.2.2. Esquema diferencial upwind . . . . .	40
3.3. Exactitud de los métodos considerados . . . . .	42
3.3.1. Esquema diferencial upwind . . . . .	42
3.3.2. Esquema de diferencia central . . . . .	43
<b>4. Resultados Numéricos</b>	<b>45</b>
4.1. Determinación de las funciones y variables implicadas . . . . .	45
4.1.1. Determinación del factor termodinámico $\Gamma$ . . . . .	45
4.1.2. Determinación de los coeficientes de difusividad . . . . .	46

---

4.2. Definición de las condiciones operativas para la simulación . . . . .	47
4.3. Variación de la fracción molar del agua en el espesor de la membrana según los diferentes métodos y número de nodos . . . . .	48
4.3.1. Método de diferencia central . . . . .	48
4.3.2. Método diferencial upwind . . . . .	49
4.4. Comportamiento del error según el método y el número de nodos . . . . .	51
4.5. Comportamiento del número de Péclet local según los métodos numéricos . . . . .	52
4.6. Comportamiento de la fracción molar en el espesor de la membrana para valores de convección variados . . . . .	53
4.6.1. Método de diferencia central . . . . .	53
4.6.2. Método diferencial upwind . . . . .	54
4.7. Comportamiento del número de Péclet local para valores de convección elevados . . . . .	55
4.8. Comportamiento del error para valores de convección elevados . . . . .	56
4.8.1. Método de diferencia central . . . . .	56
4.8.2. Método diferencial upwind . . . . .	57
4.9. Influencia del espesor de la membrana . . . . .	57
4.9.1. Variación de la fracción molar del agua en el espesor de la membrana, con el aumento del flujo convectivo y disminución del espesor . . . . .	58
4.9.2. Comportamiento del número de Péclet local con el aumento del flujo convectivo y disminución del espesor de la membrana . . . . .	59
4.9.3. Comportamiento del error con el aumento del flujo convectivo y disminución del espesor de la membrana . . . . .	61
4.10. Observaciones finales del capítulo . . . . .	62
<b>5. Conclusiones y trabajos futuros . . . . .</b>	<b>63</b>
<b>A. Correlaciones entre las funciones y la variable dependiente . . . . .</b>	<b>64</b>
A.1. Correlación entre la concentración molar de la solución y la fracción molar del agua . . . . .	64
A.2. Correlación entre el factor termodinámico $\Gamma$ y la fracción molar del agua . . . . .	65
<b>B. Algoritmos matemáticos en formato Matlab® . . . . .</b>	<b>66</b>
B.1. Método de diferencia central . . . . .	66
B.2. Método diferencial upwind . . . . .	70
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>75</b>

# LISTA DE FIGURAS

1.1.	Diagrama de fases, azeótropo de punto mínimo de ebullición . . . . .	15
1.2.	Comparación de la separación de mezclas acuosas de etanol, por destilación y por tres membranas de pervaporación: triacetato de celulosa (CTA), una membrana iónica polielectrolítica y polivinil alcohol (PVA) . . . . .	16
3.1.	Convención utilizada usualmente para los métodos de fluido-dinámica computacional . . . . .	36
3.2.	Convención utilizada usualmente para los métodos de fluido-dinámica computacional considerando el fenómeno convectivo . . . . .	38
4.1.	Balance del proceso . . . . .	47
4.2.	Diferencia entre los gráficos obtenidos con (a) 5 y (b) 50 nodos en la malla . . . . .	48
4.3.	Diferencia entre los gráficos obtenidos con (a) 100 y (b)200 nodos en la malla . . . . .	48
4.4.	Comparación de los gráficos con diferentes números de nodos . . . . .	49
4.5.	Diferencia entre los gráficos obtenidos con (a) 5 y (b) 50 nodos en la malla . . . . .	49
4.6.	Diferencia entre los gráficos obtenidos con (a) 100 y (b)200 nodos en la malla . . . . .	50
4.7.	Comparación de los gráficos con diferentes números de nodos . . . . .	50
4.8.	Error empleando 5 nodos con (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind . . . . .	51
4.9.	Error empleando 100 nodos con (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind . . . . .	51
4.10.	Comportamiento del número de Péclet con (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind . . . . .	52
4.11.	Método de diferencia central - Variación de $x_1$ a través de la membrana, (a) sin flujo convectivo y (b) con un diferentes flujos convectivos . . . . .	53
4.12.	Método diferencial upwind - Variación de $x_1$ a través de la membrana, (a) sin flujo convectivo y (b) con un diferentes flujos convectivos . . . . .	54
4.13.	Variación del número de Pe a través de la membrana con un flujo convectivo 300 veces superior (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind . . . . .	55
4.14.	Variación del número de Pe a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind . . . . .	55

4.15. 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. .	56
4.16. Método diferencial upwind - Variación del error a través de la membrana con un flujo convectivo (a) 300 veces superior y (b) 1000 veces superior. .	57
4.17. 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) $25\mu m$ (b) $10\mu m$ . . . . .	58
4.18. Método diferencial upwind - Variación de $x_1$ a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu m$ (b) $10\mu m$ . . . . .	58
4.19. Método de diferencia central - Variación de número de Péclét a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu m$ (b) $10\mu m$ . . . . .	59
4.20. Método diferencial upwind - Variación de número de Péclét a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu m$ (b) $10\mu m$ . . . . .	60
4.21. Método de diferencia central - Variación del error con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu m$ (b) $10\mu m$ . . .	61
4.22. Método diferencial upwind - Variación del error de con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a) $25\mu m$ (b) $10\mu m$ . . .	61
A.1. Correlación cuadrática entre la concentración molar ( $kmol/m^3$ ) y la fracción molar del agua . . . . .	64
A.2. Correlación cúbica entre el factor termodinámico y la fracción molar del agua . . . . .	65

# LISTA DE TABLAS

1.1. Plantas productoras de etanol en el Paraguay, capacidad nominal y producción alcanzada en el año 2007. Fuente: Ministerio de Industria y Comercio, 2008 . . . . .	22
--	----

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

La descripción más clásica del fenómeno de difusión es la de Fick<sup>1</sup>. Él postuló que el flujo difusivo es en el sentido de regiones de mayor a menor concentración. La directa proporcionalidad entre el flujo y la concentración proporciona una razonable aproximación del proceso de difusión para variadas situaciones comunes, más, experimentalmente este postulado es en algunos casos muy simplista. De hecho hay situaciones donde la magnitud del flujo no es totalmente proporcional al gradiente de concentración, o donde el flujo va de regiones de menor a mayor concentración. Por ejemplo, el primer comportamiento ha sido reconocido en medios porosos, mientras que el segundo tipo en mezclas multicomponentes gaseosas, entre otras. Se opta por la utilización de las ecuaciones de Maxwell<sup>2</sup>-Stefan<sup>3</sup> para la simulación del proceso, debido a que constituye la primera descripción exacta del fenómeno de difusión en mezclas multicomponentes.

Existe una falta muy grande en lo que respecta a estudios sobre simulación de las ecuaciones de Maxwell-Stefan<sup>4</sup>, debido al tratamiento especial que requieren por su complejidad. Con el presente trabajo se busca en alguna forma disminuir esa falta.

En lo que respecta a la pervaporación, el proceso es desarrollado ampliamente en otros países, donde el consumo energético de la destilación azeotrópica o la extractiva encarecen bastante el producto. A pesar de esto, el desarrollo de estudios sobre los fenómenos implicados en el mismo encuentran su auge nada más que en años recientes, donde el número de publicaciones científicas acerca del mismo ha crecido apreciablemente.

---

<sup>1</sup> Adolf Eugen Fick (1829-1901) Postuló las leyes de difusión por analogía con la conducción de calor, no por experimentación

<sup>2</sup> J.C. Maxwell, Phil. Mag., XIX, 19-32 (1860); XX, 21-32, 33-36 (1868)

<sup>3</sup> J. Stefan, Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, LXIII(2), 63-124 (1871); LXV(2), 323-363 (1872)

<sup>4</sup> A mathematical and numerical analysis of the Maxwell-Stefan diffusion equations. Boudin, L. et. al., Junio 7, 2010

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Objetivo General

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

### 1.1.2. 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.

## 1.2. Revisión de Literatura

### 1.2.1. Difusión

La difusión molecular describe el movimiento relativo de cada molécula en una mezcla, inducida por su energía térmica, causando movimientos aleatorios irregulares. Más, también puede producirse de gradientes de presión, temperatura, campos de fuerzas externas y gradientes de concentración. Así, el flujo difusivo neto es cuesta bajo el gradiente del potencial; por ejemplo, en el caso de un gradiente de concentración, de regiones de mayor a menor concentración, hasta que el sistema alcance el equilibrio (igualdad de concentración en las regiones iniciales).

En la imagen teórica idealizada, se considera que la especie en difusión viaja con velocidad constante en línea recta, hasta que sufre una colisión con otra molécula, lo cual resulta en un cambio de su velocidad en dirección y magnitud. Estas colisiones causan que las moléculas tengan un movimiento en zig-zag, lo que provoca que la distancia de difusión neta sea únicamente una fracción del espacio total recorrido.

Como el número de colisiones es una función de la densidad, la tasa de difusión en líquidos son mucho más pequeñas que en los gases. Con la disminución de la presión, la tasa de difusión puede incrementarse debido a la reducción del número de colisiones. El mismo efecto puede ser conseguido incrementando la temperatura, debido a que así se incrementa la velocidad molecular.

Las bajas tasas de difusión en mezclas líquidas es aprovechada en variados procesos de ingeniería química. Muy a menudo esta tasa constituye la etapa determinante, como

en sistemas de extracción reactivas. En estos sistemas, por ejemplo, la transferencia de masa puede ser afectada por una alta relación de viscosidades entre soluto y disolvente. Para el modelado de tales operaciones unitarias basadas en las tasas, es indispensable el conocimiento exacto de los coeficientes de difusión, a fin de calcular los flujos difusivos requeridos.

Anteriormente, los coeficientes de difusión no eran considerados importantes, en comparación con otras propiedades como los equilibrios vapor-líquido o las viscosidades. El resultado de esto, es la falta de exactitud de los modelos de difusión, mientras que modelos altamente sofisticados han sido desarrollados para las otras propiedades. Solo recientemente la actitud de los investigadores hacia el desarrollo de los modelos de difusión ha empezado a cambiar, lo cual puede verse en el incremento de publicaciones en este campo [5].

### **Coeficientes de difusión**

Uno de los primeros nombres asociados con la difusión es el de Adolf Eugen Fick. En 1855 él desarrolló una descripción fenomenológica de la difusión en sistemas de mezclas binarias de líquidos. Esta teoría propone que el flujo difusivo de las especies es proporcional a su gradiente de concentración por una constante, a la que denominó *coeficiente de difusión*.

Casi al mismo tiempo, otro enfoque fue publicado, conocido como *el enfoque de Maxwell-Stefan*. Este modelo derivó de la teoría cinética de los gases, y más tarde fue extendida a sistemas líquidos. La misma describe los flujos difusivos en función de los gradientes, en actividades y los coeficientes de difusión de Maxwell-Stefan.

### **1.2.2. Azeotropismo**

Para los rangos de presión bajos o moderados empleados en la mayoría de las aplicaciones industriales, la relación básica entre la composición de la fase líquida ( $x$ ) y vapor ( $y$ ) en equilibrio, se pueden expresar como una función de la presión total del sistema ( $P$ ), la presión de saturación de cada componente puro ( $P^{sat}$ ), y el coeficiente de actividad ( $\gamma$ ) de cada componente  $i$  de la mezcla:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

En sistemas que muestran un comportamiento ideal de la fase líquida, los coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ , son iguales a la unidad y la ecuación anterior se reduce a la ley de Raoult. Para comportamientos no ideales de la fase líquida, se dice que un sistema muestra desvia-

ciones negativas de la Ley de Raoult si  $\gamma_i < 1$  y, al contrario, desviaciones positivas de la ley de Raoult si  $\gamma_i > 1$ .

En sistemas suficientemente no ideales, las desviaciones pueden ser tan grandes que el diagrama *temperatura-composición* puede presentar un valor extremo, tal como se muestra en la siguiente figura

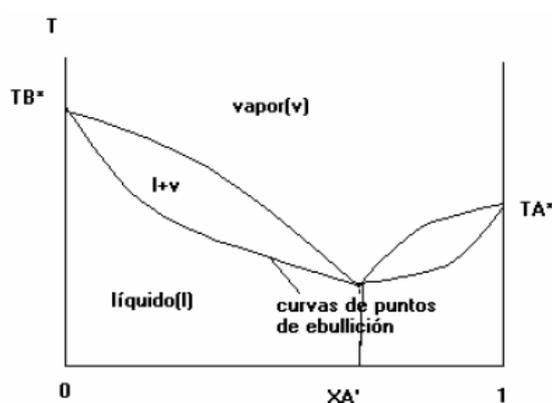


Figura 1.1: Diagrama de fases, azeótropo de punto mínimo de ebullición

La misma corresponde al de la mezcla *etanol – agua*, de nuestro interés. En dicho mínimo, las composiciones, del líquido y el vapor en equilibrio, son idénticas. De esta manera,

$$\gamma_i = x_i$$

para todo  $i = 1, \dots, n$

y en esta condición se dice que el sistema forma un azeótropo (del griego punto de ebullición invariable) [16].

Esta condición de azeotropismo, obliga a la utilización de técnicas especiales de destilación como la Azeotrópica, Extractiva o Reactiva<sup>1</sup>.

De forma a comparar el proceso de destilación con la pervaporación, en la figura (1.2) se muestra el comportamiento de los mismos con diferentes % de etanol.

Se puede observar que todas las membranas tienen un buen desempeño, más la de PVA es la de mejor. La mayor parte de las plantas de pervaporación instaladas hasta hoy se encuentran equipadas con estas membranas, aunque la empresa *Mitsui* del Japón produce membranas de módulos tubulares de zeolitas [1].

### 1.2.3. Pervaporación - Historia de la pervaporación

La pervaporación es un proceso de separación de líquidos miscibles mediante el empleo de membranas selectivamente permeables.

<sup>1</sup>Para mayor información sobre estos tipos especiales de destilación consulte el Manual del Ing. Químico

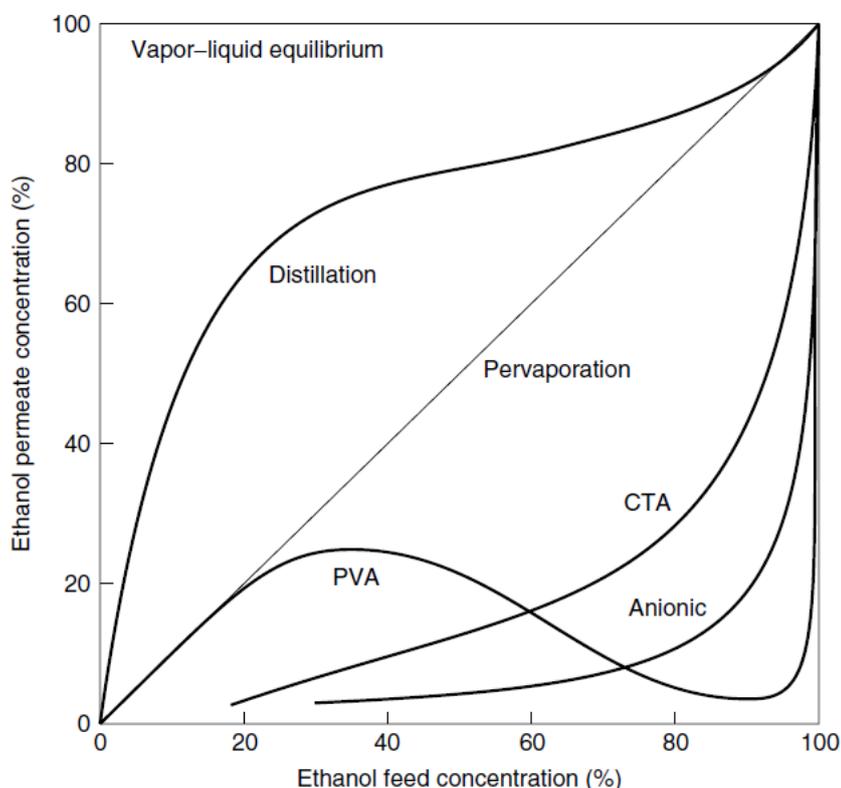


Figura 1.2: Comparación de la separación de mezclas acuosas de etanol, por destilación y por tres membranas de pervaporación: triacetato de celulosa (CTA), una membrana iónica polielectrolítica y polivinil alcohol (PVA)

El transporte a través de la membrana es inducido por la diferencia de presión de vapor entre la solución de alimentación y el permeado en forma de vapor. Esta diferencia de presión de vapor puede ser mantenida en varias formas, a escala de laboratorio, lo más usual es la utilización de bombas de vacío en el lado del permeado. A escala industrial, el vacío en lado del permeado es generado más económicamente mediante la condensación del vapor permeado, esta condensación crea espontáneamente un vacío parcial.

La pervaporación es un proceso relativamente nuevo, que presenta elementos en común con la *ósmosis inversa* y la *separación de gases*. En la pervaporación, una mezcla líquida se encuentra en contacto con un lado de una membrana, y el permeado es retirado en forma de vapor desde el otro.

La fuerza motriz del proceso es la baja presión de vapor en el lado del permeado provocado por el enfriamiento y condensado del permeado.

La separación de los componentes de la mezcla es función directa de la razón de su transporte relativo dentro de la membrana, el cual está determinado por su difusividad y solubilidad en el material de la membrana. Debido a esto, la pervaporación ofrece la posibilidad de separar componentes de mezclas de puntos de ebullición muy próximos o de azeótropos, cuya separación es muy complicada por destilación u otros métodos.

Los orígenes de la pervaporación puede ser remontado al siglo XIX, pero la denominación como tal fue introducida por Kober en 1917 [7, 17, 3, 4].

Binning y colaboradores, entre los años 1958-1961, establecieron los principios y resaltaron su potencial de separación. Estaban interesados en aplicar el proceso a separaciones de mezclas orgánicas. Aunque este trabajo fue seguido en laboratorio y en modelos a escala por varios años, y varias patentes fueron obtenidas, el proceso no fue comercializado debido a que el flujo de permeado era muy bajo para convertirse en un proceso rentable. La tecnología en aquellos tiempos no podía producir membranas de alto rendimiento ni los accesorios requeridos para un proceso comercialmente competitivo [1].

El proceso fue proseguido por la multinacional Monsanto, por Eli Perry y otros. Más de una docena de patentes fueron registradas a nombre de Monsanto entre los años 73 al 80, los cuales cubrían una amplia variedad de aplicaciones<sup>2</sup>, pero ninguna de estas aplicaciones desembocaron en un proceso comercial. Investigaciones académicas sobre pervaporación fueron también llevadas a cabo por Aptel, Neel y otros en la Universidad de Toulouse [9, 15].

Por los años 80, los avances en la tecnología de membranas hicieron posible preparar sistemas de pervaporación económicamente viables. El punto cumbre fue la introducción del primer sistema comercial de pervaporación para la deshidratación de alcohol, por una pequeña compañía de ingeniería alemana, denominada GFT.

Los sistemas de pervaporación están disponibles comercialmente para dos aplicaciones; el primero y más importante es la eliminación del agua de soluciones acuosas concentradas de alcohol.

El líder de este campo es la empresa denominada Sulzer (ex-GFT), la cual instaló la primera planta piloto en 1982 [18].

La alimentación para el proceso consiste en una solución concentrada de etanol, con 10 % aproximadamente de agua. El proceso de pervaporación remueve el agua como permeado, produciendo un residuo de etanol puro, conteniendo menos de 1 % de agua, evitando todos los problemas de la destilación azeotrópica. Desde ese entonces, más de 100 plantas han sido instaladas por Sulzer, así como licencias para esta aplicación [13].

La planta de mayor producción hasta el año 2000 se encuentra en Bethenville, Francia. Fue construida en 1988, y contaba con  $2400m^2$  de membranas, con una capacidad de producción de 5000kg/h de etanol, producción equivalente a una torre de destilación grande (150000litros/día).

La segunda aplicación comercial de la pervaporación es la remoción de trazas de compuestos orgánicos volátiles, más conocidos como VOC (de las siglas en inglés, volatile organics compounds) de aguas contaminadas. Esta tecnología fue desarrollada por Mem-

<sup>2</sup>R.M. Wallace, Concentration of Ions Using Selective Membranes, US Patent 3,454, 490 (July, 1969)

*brane Technology and Research* [6, 12, 20].

Más recientemente, ExxonMobil, construyó una planta piloto de pervaporación para la separación de mezclas de compuestos aromáticos-alifáticos, un problema en las refinerías de petróleo [10, 8].

### **Ventajas del proceso de pervaporación**

Las membranas densas no porosas pueden separar permeantes de tamaño similar si sus concentraciones en el material de la membrana (es decir, sus solubilidades) difieren significativamente. El transporte de masa a través de la membrana no es llevado a cabo por elevadas presiones en el lado de la alimentación, como ocurre con la Ósmosis Inversa y en el proceso de Permeado de Gases por ejemplo, sino que disminuyendo la actividad de los componentes en el lado del permeado.

La utilización de las tecnologías de separación por membranas, son aplicadas tanto para aumentar la concentración del vino, así como para producir el etanol anhidro o absoluto, a partir de soluciones menos concentradas.

La tecnología mayormente empleada actualmente en el país para la producción de etanol absoluto es el de la destilación azeotrópica, tecnología que requiere una inversión económica muy grande en lo que se refiere al equipamiento y al costo operativo, debido al consumo energético y del agente de separación empleado (ciclo-hexano o benceno típicamente).

La pervaporación no presenta inconvenientes en la separación de mezclas azeotrópicas, como la del etanol-agua, y es capaz de producir un producto de 99,5 % a partir de una alimentación de 80 %, o de 99,9 % a partir de 90 %.

En lo que respecta al consumo energético, un promedio 500Btu/L son requeridos, contra 3000Btu/L de la destilación extractiva [1]. Todo esto sin contar con el costo del agente secuestrante empleado (ciclo-hexano o benceno), el cual es elevado y altamente tóxico e inflamable. Como en nuestro país no contamos con fuentes petrolíferas ni destilerías de petróleo en funcionamiento, el costo de la destilación azeotrópica varía linealmente con el del petróleo y sus derivados (ciclo-hexano y benceno en este caso), otro factor a favor de la tecnología de pervaporación.

Otra ventaja decisiva la constituye el hecho de que las unidades de membranas son independientes unas de otras, por lo que en caso de escasez de materia prima solo entrarían en funcionamiento las necesarias, mientras que en la destilación extractiva la capacidad de la torre es siempre la misma, y ponerla en funcionamiento con una alimentación menor al de la capacidad, se traduce en pérdida de economía o eficiencia.

### **Diferencias entre la *Destilación por Membranas y Pervaporación***

El nombre de destilación en membranas debe ser aplicado a los procesos en membranas con las siguientes características:

1. La membrana debe ser porosa, con elevada porosidad. Debe tener una baja conductividad térmica a fin de minimizar las pérdidas de calor por conducción a través de la membrana, y una buena resistencia química, térmica y mecánica que aumente su tiempo de vida.
2. Los poros de la membrana no deben “mojarse” por los líquidos.
3. Dentro de los poros de la membrana no debe producirse condensación capilar.
4. La membrana no debe alterar el equilibrio líquido-vapor de los diferentes componentes.
5. Al menos un lado de la membrana debe estar en contacto directo con el líquido.
6. Para cada componente, la fuerza motriz de este proceso es la diferencia de presiones parciales de vapor entre los lados de la membrana.

A simple vista, se podría pensar que es el mismo proceso que en destilación en membranas, pero en la pervaporación hay un transporte selectivo a través de una matriz polimérica densa, por fenómenos de solubilidad y difusión en ella, mientras que en la destilación en membranas hay un transporte en fase vapor a través de los poros de la membrana.

En contraste con la destilación en membranas, la selectividad en pervaporación está determinada por la absorción selectiva dentro de la membrana y su difusión en ella. Por tanto, la misma depende fuertemente de la composición de la alimentación y del tipo de membrana empleada.

#### **1.2.4. Resolución numérica de ecuaciones - Método de Volumen Finito**

El objetivo de las aproximaciones numéricas es, como su nombre lo dice, el de aproximar la solución o soluciones de ecuaciones diferenciales, por ejemplo, encontrar una función (o alguna aproximación discreta de ésta) que cumpla una relación dada entre varios de sus derivados, en alguna región del espacio o del tiempo, con alguna condición de frontera y a lo largo de su dominio. Generalmente esto constituye un problema difícil, y raramente puede encontrarse una formulación analítica para la solución.

Las herramientas matemáticas existentes no son suficientes para encontrar la solución exacta de la mayoría de los problemas prácticos (y algunas veces, aún soluciones aproximadas). Así, en ausencia de cualquier otro método conveniente para encontrar incluso soluciones aproximadas de un problema dado, se opta por el Método de Volumen Finito (FVM). En la mayoría de los casos de resolución por el FVM, la solución aproximada puede ser mejorada o refinada, gastando únicamente un esfuerzo computacional mayor.

La idea básica de este método es encontrar la solución de un problema complicado reemplazándolo por uno más simple. Debido a esto, únicamente es posible encontrar una solución aproximada, en vez de la solución exacta. El FVM es un método de aproximación numérica de ecuaciones diferenciales que es utilizada para soluciones precisas de problemas de ingeniería complejos. El mismo fue inicialmente desarrollado en 1956 para el análisis de problemas estructurales de aviación.

En la siguiente década las potencialidades del método para la solución de diferentes tipos de problemas ingenieriles y de la ciencia fueron reconocidas. A través de los años, el FVM se ha establecido tan bien que es considerado uno de los mejores métodos para la resolución eficiente de una amplia variedad de problemas prácticos. De hecho, el método se ha convertido en una de las áreas activas de investigación de los matemáticos. Una de las razones principales de la popularidad del método en diferentes campos de ingeniería es que 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.

### **1.2.5. Situación actual del etanol en el Paraguay**

El etanol es una sustancia química presente en estado líquido en condiciones normales de presión y temperatura. No se encuentra libre en la naturaleza, y se lo obtiene por dos métodos, la oxidación del eteno y por fermentación alcohólica de azúcares.

En el proceso industrial de fermentación, se parte de la melaza (jarabe constituido por azúcares no cristalizables, que constituye un residuo del proceso de producción de azúcar), o directamente del mosto, jugo producto del trapichado de la caña de azúcar.

La fermentación alcohólica se lleva a cabo mediante la acción de levaduras sobre el sustrato (azúcares), bajo condiciones controladas de temperatura y pH. Es común llevarla a cabo durante unas 14 horas, o hasta que la concentración de etanol alcance unos 9°GL (grados Gay-Lussac, o concentración volumétrica).

El proceso de separación de las levaduras del vino (producto de la fermentación del sustrato), es llevada a cabo mediante ultracentrifugadoras, las levaduras son retornadas al proceso y el vino transportado a la columna de destilación, donde se aumenta su concentración hasta unos 95 % en peso de etanol (límite de separación, debido a que esa concentración

corresponde al azeótropo de punto de ebullición mínimo, para la mezcla etanol-agua). Más para su mezcla con gasolina el mismo debe de tener una concentración mínima del 99.5 al 99.9 %.

Para conseguir romper la barrera azeotrópica, es necesaria la adición de un agente secuestrante (destilación extractiva), o de un solvente que forme otro azeótropo, pero ternario, más rico en el agua. Todas estas técnicas, como ya se comentó, requieren de un agente auxiliar, que si bien en teoría el mismo es recuperado, en la realidad es necesario ir restituyendo las cantidades perdidas en el proceso, las cuales van a parar a la atmósfera, parte con el agua extraída y una muy pequeña fracción con el producto, contaminándolo.

Aquí se destaca el hecho que los agentes auxiliares empleados para los procesos descritos, contaminan la atmósfera y hacen muy vulnerable al sistema productivo en lo que respecta a la seguridad, pues todos ellos son altamente inflamables y los procesos de transporte y reposición son especialmente susceptibles a provocar accidentes; además hay que considerar el elevado riesgo de salud del empleado expuesto a la tarea, pues estos agentes son altamente nocivos, en especial el benceno, que es un mutagénico de categoría 2.

Este último punto constituye la ventaja decisiva de las tecnologías de separación por membranas, debido a que no generan residuos nocivos ni requieren de solventes ni agentes secuestrantes.

Aunque la producción de etanol en el país es escasa aún, su potencial es realmente alto debido a las características climáticas y propiedades de nuestros suelos. Otro aspecto importante a considerar es la ausencia de explotaciones petrolíferas, lo que impacta en el costo de los combustibles derivados del petróleo, utilizados por la industria y el transporte nacional. Un factor clave para la incentivación de inversiones en área de los biocombustibles lo constituye la búsqueda de alternativas cada vez más económicas para producción de las mismas.

En la actualidad contamos con diversos tipos de tecnologías para la producción y enriquecimiento de los biocombustibles. El Paraguay cuenta con la tecnología de la destilación azeotrópica para la producción de etanol absoluto. La misma requiere un consumo energético muy superior al requerido por la destilación extractiva con una combinación de sal y solvente [19]. A su vez, comparada con la pervaporación, el consumo energético de esta última es alrededor del 17 % más elevado. La disponibilidad del bagazo como fuente energética para la destilación, en cualquiera de sus tipos es una práctica generalizada, más, como en su mayor parte las destilerías forman parte de azucareras, cada empresa debe sacrificar parte de la capacidad de producción de una de ellas, debido a que se requiere de calderas de vapor de capacidades extremadamente elevadas para producir el vapor con la presión y caudal requeridos para suplir ambas necesidades. Por todo esto, y si se desea hacer competitiva la alternativa en nuestro país, se debe apostar por las tecnologías de

menores consumos energéticos.

### Situación del Paraguay productor de etanol

Nuestro país produce etanol por fermentación del mosto de caña de azúcar, de la melaza y del hidrolizado de cereales y la mandioca.

Empresa	Departamento	Capacidad l/año	
		Nominal	Producción 2007
Iturbe	Guairá	20.000.000	12.000.000
AZPA	Guairá	22.000.000	16.000.000
Petropar	Caazapa	36.000.000	20.000.000
Azucarera Friedmann S.A	Guairá	2.500.000	2.200.000
Azucarera Guarambaré S.A	Central	1500.000	700.000
Azucarera La Felsina S.A	Central	1350.000	700.000
Azucarera O.T.I.S.A.		600.000	480.000
Insama S.A	Misiones	700.000	500.000
Censi & Pirotta S.A	Pte. Hayes	400.000	400.000

Tabla 1.1: Plantas productoras de etanol en el Paraguay, capacidad nominal y producción alcanzada en el año 2007. Fuente: Ministerio de Industria y Comercio, 2008

Como puede observarse, ninguna de las grandes productoras consigue llegar a la capacidad nominal de producción. El hecho se debe a factores como la escasez de materia prima, en el caso de las industrias que no se dedican a la producción de azúcar, mientras que las azucareras presentan inconvenientes en lo que respecta a la producción de vapor, pues deben realizar un balance entre la cantidad de vapor requerida para la producción del azúcar y la gran cantidad de vapor que requieren las torres de destilación.

Para la zafra 2009 (abril 2009 a marzo 2010), la DGC estimaba una producción de aproximadamente 150 millones de litros de etanol con una demanda interna de 95 millones de litros, lo que revela que para las mezclas con nafta (al 6%) el país se encuentra autoabastecido, más el porcentaje de mezcla es más bien bajo.

## Capítulo 2

# Deducción de las ecuaciones de Maxwell-Stefan y su forma final para los procesos de pervaporación

### 2.1. Deducción de la Ecuación de las Fuerzas Impulsoras de Difusión

Para la deducción de las ecuaciones de Maxwell-Stefan, se necesita partir de la termodinámica de los procesos irreversibles, por lo que se empieza realizando el *Balance de Entropía de Jaumann*<sup>1</sup> a un volumen de control (desde ahora VC), que en su forma de derivadas sustanciales se presenta así,

$$\rho \frac{D\hat{S}}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{s} + g_s \quad (2.1)$$

Donde  $\hat{S}$  es la *entropía por unidad de masa*;  $\rho$  es la *concentración en masa* en el VC;  $t$  es el tiempo;  $\mathbf{s}$  es el *vector flujo de entropía*; y  $g_s$  es la *generación de entropía* en el volumen de control.

Los términos  $\mathbf{s}$  y  $g_s$  son desconocidos, por lo que para encontrar sus ecuaciones correspondientes al volumen de control, se procede a realizar un *balance de energía interna* en función de la derivada sustancial, de donde se despeja el término de entropía

---

<sup>1</sup>G. A. J. Jaumann, Sitzungsber der Math-Naturwiss. Klasse der kaiserlichen Akad. der Wissenschaften (Wien), 102, Abt. IIa, 385-530 (1911).

$$T \frac{D\hat{S}}{DT} = \frac{D\hat{U}}{Dt} + \rho \frac{D\hat{V}}{Dt} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{G}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \nabla \omega_{\alpha} \quad (2.2)$$

Donde  $\hat{U}$  es la *energía interna por unidad de masa* en el VC;  $\hat{V}$  es el *volumen por unidad de masa* (por definición igual a  $\frac{1}{\rho}$ );  $\bar{G}_{\alpha}$  es la *energía libre molar parcial de Gibbs*;  $M_{\alpha}$  es el *peso molecular* de la especie  $\alpha$ ; y  $\omega_{\alpha}$  es la *saturación* (fracción másica, por definición igual a  $\frac{\rho_{\alpha}}{\rho}$ ) del componente  $\alpha$  en el VC.

Ahora se expresa cada una de las derivadas sustanciales en sus términos constitutivos, definidos mediante balances en el VC

$$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - (\pi : \nabla v) + \sum_{\alpha=1}^N (\mathbf{j}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha}) \quad (2.3)$$

donde  $\mathbf{q}$  es *vector flujo de calor*;  $v$  es la *velocidad media del fluido* en el VC,  $\mathbf{g}_{\alpha}$  es la *fuerza por unidad de masa* que actúa sobre las  $\alpha$  especies, y  $\pi$  es el *tensor de esfuerzo molecular*, definido como,

$$\pi = p + \tau$$

Donde  $p$  es la *presión total* en el VC y  $\tau$  constituye el *tensor esfuerzo viscoso*.

Ecuación global de continuidad

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho(\nabla \cdot v)$$

y como

$$\hat{V} = \rho^{-1}$$

reemplazando y aplicando propiedades de diferenciales

$$\frac{D\hat{V}}{Dt} = (\nabla \cdot v)$$

Donde  $v$  es la *velocidad global* del fluido dentro del VC.

Ecuación de continuidad de la especie  $\alpha$

$$-\rho \frac{D\omega_{\alpha}}{Dt} = (\nabla \cdot \mathbf{j}_{\alpha}) - r_{\alpha}$$

Donde  $\mathbf{j}_{\alpha}$  es la *densidad de flujo másico de la especie  $\alpha$* , y  $r_{\alpha}$  es la *generación de la especie*

$\alpha$  por reacción química, que para el abordaje del estudio será igual a cero.

Ahora, teniendo cada término del lado derecho de la ecuación (2.2), se reemplaza en la misma cada derivada sustancial recién definida, además se multiplica por  $\rho/T$  de manera a obtener por comparación cada uno de los términos correspondientes a  $\mathbf{s}$  y  $g_s$ , luego,

$$\begin{aligned}\rho \frac{D\hat{S}}{Dt} &= \frac{1}{T} [(-\nabla \cdot \mathbf{q}) - (p\nabla \cdot v) - (\tau : \nabla v) + p\nabla \cdot v] + \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} (\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha) + \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^N (\mathbf{j}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha) \\ \rho \frac{D\hat{S}}{Dt} &= -\frac{1}{T} (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \frac{1}{T} (\tau : \nabla v) + \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} (\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha) + \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^N (\mathbf{j}_\alpha \cdot \mathbf{g}_\alpha)\end{aligned}\quad (2.4)$$

Ahora, por propiedades de derivadas

$$\nabla \cdot \frac{\mathbf{q}}{T} = \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{q} + \frac{\mathbf{q}}{T^2} \cdot \nabla T$$

y

$$\nabla \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{1}{T} \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} \mathbf{j}_\alpha \right) = \frac{1}{T} \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} (\nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha) \right) + \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{j}_\alpha \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} \right)$$

Reemplazando estas relaciones y agrupando términos semejantes en la ecuación (2.4) se tiene

$$\rho \frac{D\hat{S}}{Dt} = -\nabla \cdot \frac{1}{T} \left( \mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} \mathbf{j}_\alpha \right) - \frac{\mathbf{q}}{T^2} \cdot \nabla T - \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{j}_\alpha \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} - \frac{1}{T} \mathbf{g}_\alpha \right) - \frac{1}{T} (\tau : \nabla v)$$

Por comparación de la ecuación precedente con la (2.2) se encuentran las expresiones correspondientes a  $\mathbf{s}$

$$\mathbf{s} = \frac{1}{T} \left( \mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} \mathbf{j}_\alpha \right)\quad (2.5)$$

y

$$g_s = - \left( \frac{\mathbf{q}}{T^2} \cdot \nabla T \right) - \left( \frac{1}{T} (\tau : \nabla v) \right) - \sum_{\alpha=1}^N \left( \mathbf{j}_\alpha \cdot \left[ \nabla \left( \frac{1}{T} \frac{\bar{G}_\alpha}{M_\alpha} \right) - \frac{1}{T} \mathbf{g}_\alpha \right] \right)\quad (2.6)$$

El siguiente paso es encontrar todas las fuerzas impulsoras del proceso de difusión implicadas en las ecuaciones de Maxwell-Stefan, para lo cual se parte de la siguiente forma de la ecuación de Gibbs-Duhem,

$$\sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \nabla \left( \frac{1}{T} \frac{\bar{G}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right) - \frac{1}{T} \nabla p + \sum_{\alpha=1}^N \rho_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{1}{T^2} \nabla T = 0 \quad (2.7)$$

Donde  $\bar{H}_{\alpha}$  es la *entalpía molar parcial* de la especie  $\alpha$ .

Se aprovecha el hecho que la sumatoria de todos los términos de la ecuación de Gibbs-Duhem es igual a cero, para sumar términos a la ecuación de (2.6), obteniendo,

$$\begin{aligned} g_s = & \\ & - \left( \mathbf{q} \cdot \frac{1}{T^2} \nabla T \right) \\ & - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{j}_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \cdot \left[ \rho_{\alpha} \nabla \left( \frac{1}{T} \frac{\bar{G}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right) - \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \frac{1}{T} \nabla p + \rho_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{1}{T^2} \nabla T - \rho_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{1}{T^2} \nabla T - \frac{1}{T} \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{T} \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \sum_{\beta=1}^N \rho_{\beta} \mathbf{g}_{\beta} \right] - \frac{1}{T} (\boldsymbol{\tau} : \nabla v) \end{aligned}$$

Donde la adición y sustracción del término  $\rho_{\alpha} \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \frac{1}{T^2} \nabla T$  no afecta a la ecuación por auto-cancelarse ambos; los términos  $\frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \frac{1}{T} \nabla p$  y  $\frac{1}{T} \frac{\rho_{\alpha}}{\rho} \sum_{\beta=1}^N \rho_{\beta} \mathbf{g}_{\beta}$  tampoco contribuyen a la suma, debido a que por definición  $\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{j}_{\alpha} = 0$ ; la razón de la adición del último término radica en que representa a las fuerzas que actúan sobre todas las especies excepto por la  $\alpha$ .

A continuación se definen el conjunto de fuerzas  $(cRT/\rho_{\alpha})\mathbf{d}_{\alpha}$  (con dimensiones  $L/t^2$ ); las  $\mathbf{d}_{\alpha}$  se definen de manera que  $\sum_{\alpha} \mathbf{d}_{\alpha} = 0$ . Así

$$Tg_s = -(\mathbf{q}^{(h)} \cdot \nabla \ln T) - \sum_{\alpha=1}^N \left( \mathbf{j}_{\alpha} \cdot \frac{cRT}{\rho_{\alpha}} \mathbf{d}_{\alpha} \right) - \frac{1}{T} (\boldsymbol{\tau} : \nabla v) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{q}^{(h)} = \mathbf{q} - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \mathbf{j}_{\alpha} \quad (2.9)$$

y

$$\frac{cRT}{\rho_{\alpha}} \mathbf{d}_{\alpha} = T \nabla \left( \frac{1}{T} \frac{\bar{G}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right) + \frac{\bar{H}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \nabla \ln T - \frac{1}{\rho} \nabla p - \mathbf{g}_{\alpha} + \frac{1}{\rho} \sum_{\beta=1}^N \rho_{\beta} \mathbf{g}_{\beta} \quad (2.10)$$

Aquí,  $c$  es la *concentración molar total* en el VC y las  $\mathbf{d}_{\alpha}$  se denominan *Fuerzas impulsoras de difusión*.

Para expresar la ecuación en función de la actividad química, se utiliza la siguiente relación termodinámica,

$$\bar{G}_\alpha = \bar{G}_\alpha^\circ(T) + RT \ln a_\alpha$$

Donde  $\bar{G}_\alpha^\circ(T)$  es la *energía libre molar parcial standart de Gibbs*,  $R$  es la *constante universal de los gases* y  $a_\alpha$  es la *actividad química* del componente  $\alpha$ .

Por propiedades termodinámicas y de diferenciales se expresa que

$$\begin{aligned} T\nabla \left( \frac{\bar{G}_\alpha}{T} \right) &= T\nabla \left( \frac{\bar{G}_\alpha^\circ}{T} \right) + RT\nabla \ln a_\alpha \\ T\nabla \left( \frac{\bar{G}_\alpha}{T} \right) &= \nabla \bar{G}_\alpha^\circ - \bar{G}_\alpha^\circ \nabla \ln T + RT\nabla \ln a_\alpha \\ T\nabla \left( \frac{\bar{G}_\alpha}{T} \right) &= -(T\bar{S}_\alpha^\circ + \bar{G}_\alpha^\circ) \nabla \ln T + RT\nabla \ln a_\alpha \end{aligned} \quad (2.11)$$

Donde se utiliza la relación  $\nabla \bar{G}_\alpha^\circ = (d\bar{G}_\alpha^\circ/dT)\nabla T = -\bar{S}_\alpha^\circ \nabla T$

Se reemplaza esta ecuación en la ecuación (2.10), y además se considera que

$T\bar{S}_\alpha^\circ + \bar{G}_\alpha^\circ = \bar{H}_\alpha^\circ$ , por lo que los términos que contienen a la entalpía se anulan, así tenemos,

$$cRT\mathbf{d}_\alpha = c_\alpha RT\nabla \ln a_\alpha - \omega_\alpha \nabla p - \rho_\alpha \mathbf{g}_\alpha + \omega_\alpha \sum_{\beta=1}^N \rho_\beta \mathbf{g}_\beta$$

Aquí  $c_\alpha$  es la *concentración molar* de la especie  $\alpha$  en el VC, por definición igual a  $cx_\alpha$ .

Ahora se utiliza la relación  $d\bar{G}_\alpha = RTd \ln a_\alpha$  para obtener la forma final de la ecuación de las fuerzas impulsoras por difusión. Se inicia considerando que  $a$  es función de  $x$  y de  $p$  (también lo es de la temperatura pero se considera proceso isotérmico); luego, aplicando la regla de la cadena

$$c_\alpha RT d \ln a_\alpha = cRT \left( \frac{\partial \ln a_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) \nabla x_\alpha + c_\alpha \left( \frac{\partial RT \ln a_\alpha}{\partial p} \right) \nabla p$$

Reemplazando  $RT \ln a_\alpha = \bar{G}_\alpha$ ,

$$c_\alpha RT d \ln a_\alpha = cRT \left( \frac{\partial \ln a_\alpha}{\partial x_\alpha} \right)_{p,T} \nabla x_\alpha + c_\alpha \left( \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial p} \right)_{x_\alpha,T} \nabla p$$

Por termodinámica se tiene que,

$$\left( \frac{\partial \bar{G}_\alpha}{\partial p} \right)_{x_\alpha,T} = \bar{V}_\alpha$$

donde  $\bar{V}_\alpha$  es el volumen molar parcial del componente  $\alpha$  en la solución. Así

$$c_{\alpha}RTd \ln a_{\alpha} = cRT \left( \frac{\partial \ln a_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} \right) \nabla x_{\alpha} + c_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} \nabla p$$

Finalmente se reemplaza esta expresión en la ecuación de las fuerzas impulsoras por difusión, para obtener su forma final,

$$\begin{aligned} cRT \mathbf{d}_{\alpha} &= cRT \left( \frac{\partial \ln a_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} \right) \nabla x_{\alpha} + c_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} \nabla p - \omega_{\alpha} \nabla p - \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} + \omega_{\alpha} \sum_{\beta=1}^N \rho_{\beta} \mathbf{g}_{\beta} \\ cRT \mathbf{d}_{\alpha} &= cRT \left( \frac{\partial \ln a_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} \right) \nabla x_{\alpha} + (c_{\alpha} \bar{V}_{\alpha} - \omega_{\alpha}) \nabla p - \rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} + \omega_{\alpha} \sum_{\beta=1}^N \rho_{\beta} \mathbf{g}_{\beta} \quad (2.12) \end{aligned}$$

Ecuación que constituye la forma deseada de las fuerzas impulsoras de difusión, donde se aprecia que toman en cuenta la *difusión de concentración* ( $\nabla \ln a_{\alpha}$ ); la *difusión de presión* ( $\nabla p$ ); y la *difusión forzada* ( $\rho_{\alpha} \mathbf{g}_{\alpha} + \omega_{\alpha} \sum_{\beta=1}^N \rho_{\beta} \mathbf{g}_{\beta}$ ).

## 2.2. Determinación de la relación entre las fuerzas impulsoras de difusión y el flujo de masa

Haciendo un balance en el volumen de control inicialmente estudiado se tiene que

Suma de Todas las fuerzas actuantes en el Volumen de Control	∝	Tasa de cambio del momentum en el Volumen de control
--	---	--

El momentum puede aumentar o disminuir dentro del volumen de control (VC) debido al movimiento de las moléculas. Dentro del VC las moléculas de la especie  $\alpha$  pueden perder o ganar momentum cada vez que colisionan con moléculas de otras especies (teoría cinética de los gases)[2].

La razón a la cual las moléculas de la especies  $\alpha$  y  $\beta$  colisionan, depende del número de moléculas  $\alpha$  por unidad de volumen ( $c_{\alpha} = cx_{\alpha}$ ), y del número de moléculas  $\beta$  por unidad de volumen ( $c_{\beta} = cx_{\beta}$ ), además de la velocidad del flujo de las moléculas  $\alpha$  y  $\beta$ , las cuales serán representadas como  $v_{\alpha}$  y  $v_{\beta}$ .

Estas velocidades son referenciadas a la velocidad media del fluido en el VC, por lo que  $\sum_{\alpha} v_{\alpha} = 0$ . Claramente, a mayor cantidad de moléculas de ambas especies por unidad de volumen, el número de colisiones aumenta. Así,

El número de colisiones  $\alpha - \beta$  por unidad de volumen y tiempo  $\propto (x_\alpha x_\beta), (v_\alpha v_\beta)$

De forma concisa, analizando todos estos hechos, es posible expresar lo siguiente

Razón de cambio del Momentum de la especie $\alpha$ por unidad de volumen	=	Cantidad promedio de Momentum intercambiado en una colisión	×	Número de colisiones $\alpha - \beta$ por unidad de tiempo y volumen
---	---	---	---	--

Las fuerzas serán representadas por  $F$ , constituyendo  $F|_z$  las fuerzas que entran al volumen de control por su área  $A$  y posición  $z$ ;  $F|_{z+\Delta z}$  las fuerzas que salen del VC por un área igual a  $A$  y posición  $z + \Delta z$ . A continuación se divide por el volumen total y se aplica límite cuando  $z \rightarrow 0$

Fuerza total que actúa sobre las moléculas  $\alpha$  por unidad de volumen en la dirección  $z$  =  $\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{(F_\alpha|_z - F_\alpha|_{z+\Delta z})}{\Delta z}$

Y aquí por definición se tiene

Fuerza total que actúa sobre las moléculas  $\alpha$  por unidad de volumen en la dirección  $z$  =  $-\frac{dF_\alpha}{dz_\alpha}$

Luego se expresa esta relación para las tres dimensiones del VC considerado, teniendo

Fuerza total que actúa sobre las moléculas  $\alpha$  por unidad de volumen en la dirección  $z$  =  $-\nabla F_\alpha$

Combinando todo lo analizado se deduce que,

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

Consecutivamente se convierte esta proporcionalidad en una igualdad mediante la introducción de un factor de proporcionalidad  $f_{\alpha\beta}$ , además se reemplaza  $\nabla F_\alpha$  por  $\mathbf{d}_\alpha$ , luego

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_\alpha &= -f_{\alpha\beta}x_\alpha x_\beta(v_\alpha - v_\beta) \\ \mathbf{d}_\alpha &= -\frac{x_\alpha x_\beta(v_\alpha - v_\beta)}{1/f_{\alpha\beta}} \\ \mathbf{d}_\alpha &= -\frac{x_\alpha x_\beta(v_\alpha - v_\beta)}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Donde se definió el inverso del factor de proporcionalidad como  $\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ , que es la difusividad de Maxwell-Stefan.

Por último se generaliza la ecuación anterior para un sistema de más de 2 componentes,

$$\mathbf{d}_\alpha = -\sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{x_\alpha x_\beta(v_\alpha - v_\beta)}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} \quad (2.14)$$

Utilizando la relación  $\mathbf{j}_\alpha = \rho_\alpha v_\alpha$  se pone la ecuación precedente en función del *flujo másico difusivo* ( $\mathbf{j}_\alpha$ ), además se reemplaza  $\mathbf{d}_\alpha$  por la ecuación (2.13), así,

$$\mathbf{d}_\alpha = -\sum_{\alpha \neq \beta} \frac{x_\alpha x_\beta}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} \left( \frac{j_\alpha}{\rho_\alpha} - \frac{j_\beta}{\rho_\beta} \right) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \quad (2.15)$$

Así, la ecuación (2.15) determina la relación entre las fuerzas impulsoras de difusión y el flujo de masa asociado, para  $N$  componentes difusivos.

### 2.3. Aplicación de las ecuaciones de Maxwell-Stefan al proceso de pervaporación

La consideración de la membrana, empleada para el proceso en estudio, como una de las especies en difusión obliga a introducir algunas consideraciones en el término correspondiente a la difusión forzada, pero antes es necesario tener en cuenta las relaciones siguientes,

$$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{d}_\alpha = 0; \quad \mathcal{D}_{\alpha\beta} = \mathcal{D}_{\beta\alpha}; \quad \sum_{\alpha=1}^N \frac{x_\alpha}{\mathcal{D}_{\alpha\beta}} = 0$$

La primera de estas relaciones se concluye a partir de la definición de las  $\mathbf{d}_\alpha$ , la segunda es una consecuencia de las *Relaciones recíprocas de Onsager*[2], y la tercera es necesaria debido a la introducción de una especie  $\gamma$ , especialmente designada, que para el estudio representará a la membrana.

Ahora, el término de *difusión forzada* está representado por los siguientes componentes,

$$\mathbf{g}_\alpha = \mathbf{g} - \left( \frac{z_\alpha F}{M_\alpha} \right) \nabla \phi + \delta_{\alpha m} \frac{1}{\rho_m} \nabla p \quad (2.16)$$

Aquí  $\mathbf{g}$  es la aceleración gravitacional,  $z_\alpha$  es la carga elemental sobre la especie  $\alpha$ ,  $F$  es la constante de Faraday,  $\phi$  es el potencial electrostático y el subíndice  $m$  en la delta de Kronecker ( $\delta_{\alpha m}$ ) se refiere a cualquier matriz restringida mecánicamente, como en nuestro caso, una membrana selectivamente permeable.

Luego se combina la ecuación (2.16) con la (2.12), así se obtiene lo siguiente para una mezcla de  $N$  especies móviles

$$-\mathbf{d}_\alpha = - \left( \frac{\partial \ln a_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) \nabla x_\alpha - x_\alpha \left( \frac{\bar{V}_\alpha}{RT} \right) \nabla p$$

Donde se omitió el término del *potencial electrostático*, por no estar presente en el proceso de pervaporación en análisis.

Finalmente reemplazamos el término  $\mathbf{d}_\alpha$  y se obtiene de esta forma la ecuación de partida para todos los demás análisis,

$$\sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{x_\alpha x_\beta}{D_{\alpha\beta}} (v_\alpha - v_\beta) = - \left( \frac{\partial \ln a_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) \nabla x_\alpha - x_\alpha \left( \frac{\bar{V}_\alpha}{RT} \right) \nabla p \quad (2.17)$$

Aquí  $\alpha$  se ha elegido como la especie de referencia (como desde el inicio del capítulo), y la fuerza que mantiene estacionaria la membrana, es decir, el último término de la ecuación (2.16), ha dado como resultado la eliminación de la fracción en masa ( $\omega_\alpha$ ) de la expresión para la difusión de presión.

Luego se observa que, desde el punto de vista termodinámico, el número de componentes es el número de especies móviles independientes en las soluciones que bañan a la membrana, debido a que la solución externa es la que determina el estado de la membrana en equilibrio. También se reconoce que, para casi todas las situaciones, no es posible determinar el peso molecular efectivo de la membrana. Por lo tanto, el sistema interno se define como si sólo incluyese las especies móviles, y las fracciones molares de estas especies se definen de manera que su suma sea igual a la unidad (por definición). Sin embargo, debido a que la interacción de cada especie con la membrana constituye la base del proceso de pervaporación, se define lo siguiente,

$$\frac{x_m}{D_{\alpha m}} = \frac{1}{D'_{\alpha m}} \quad (2.18)$$

Así, la ecuación (2.18) completa la especialización de las ecuaciones de Maxwell-Stefan para el transporte en membranas.

## 2.4. Adecuación de las ecuaciones de Maxwell-Stefan para el sistema ternario Agua-Etanol-Membrana

De manera a concluir la adecuación de las ecuaciones de Maxwell-Stefan para el sistema que se estudiará (*Agua-Etanol-Membrana*), se empieza por escribir las ecuaciones correspondientes al sistema *Agua-Etanol*, *Agua-Membrana* y *Etanol-Membrana*, designando los subíndices 1, 2 y  $m$  para el Agua, Etanol y Membrana respectivamente. Así, para el agua,

$$\begin{aligned} \frac{x_1 x_2}{\mathcal{D}_{12}}(v_1 - v_2) + \frac{x_1 x_m}{\mathcal{D}_{1m}}(v_1 - v_m) &= - \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right) \nabla x_1 - x_1 \left( \frac{\bar{V}_\alpha}{RT} \right) \nabla p \\ \frac{x_2 N_1 - x_1 N_2}{c \mathcal{D}_{12}} + \frac{N_1}{c \mathcal{D}'_{1m}} &= - \frac{1}{RT} x_1 \nabla_{T,p} (RT \ln a_1) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Donde se omitió el término que contiene a  $\nabla p$ , debido a que  $\phi$  es muy pequeño para el permeado y además el proceso de pervaporación, se lleva a cabo bajo presiones de salida moderadas [14].

Para el Etanol se tiene

$$\begin{aligned} \frac{x_2 x_1}{\mathcal{D}_{21}}(v_2 - v_1) + \frac{x_2 x_m}{\mathcal{D}_{2m}}(v_2 - v_m) &= - \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} \right) \nabla x_2 - x_2 \left( \frac{\bar{V}_\alpha}{RT} \right) \nabla p \\ \frac{x_1 N_2 - x_2 N_1}{c \mathcal{D}_{21}} + \frac{N_2}{c \mathcal{D}'_{2m}} &= - \frac{1}{RT} x_2 \nabla_{T,p} (RT \ln a_2) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Aquí, se ha reemplazado  $x_\alpha v_\alpha$  por  $N_\alpha/c$ , que es la *densidad de flujo de masa combinada*, y considerando  $v_m$  igual a 0 (la membrana se mantiene estacionaria). Además se aplica la relación  $x_\alpha / \mathcal{D}_\alpha m = 1 / \mathcal{D}'_\alpha m$ , y

$$- \left( \frac{\partial \ln a_\alpha}{\partial x_\alpha} \right) \nabla x_\alpha = - x_\alpha \nabla_{T,p} (\ln a_\alpha) \quad (2.21)$$

donde se ha utilizado la relación anterior como recordatorio que la derivada representa el gradiente de la *energía libre molar parcial de Gibbs*

$$d\bar{G}_\alpha = RT d \ln a_\alpha$$

Cuya composición, temperatura y presión se mantienen constantes.

luego

$$\begin{aligned}
 \frac{x_2 N_1 - x_1 N_2}{c\mathcal{D}_{12}} + \frac{N_1}{c\mathcal{D}'_{1m}} &= -x_1 \nabla_{T,p} \ln a_1 \\
 N_1 \left( \frac{x_2}{c\mathcal{D}_{12}} + \frac{1}{c\mathcal{D}'_{1m}} \right) - N_2 \left( \frac{x_1}{c\mathcal{D}_{12}} \right) &= - \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \frac{dx_1}{dz} \\
 N_1 \left( \frac{x_2}{c\mathcal{D}_{12}} + \frac{1}{c\mathcal{D}'_{1m}} \right) - N_2 \left( \frac{x_1}{c\mathcal{D}_{12}} \right) &= -\Gamma \frac{dx_1}{dz} \tag{2.22}
 \end{aligned}$$

Donde se ha utilizado la identidad que la actividad es el producto del coeficiente de actividad por la fracción molar (saturación molar),  $a_\alpha = \gamma_\alpha x_\alpha$ , y

$$1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} = \Gamma$$

La evaluación del coeficiente de actividad ( $\Gamma$ ) para mezclas líquidas se realizará a partir del modelo *NRTL* [11].

Luego, la ecuación (2.22) es la ecuación de Maxwell-Stefan para la difusión del agua a través de una membrana con permselectividad<sup>2</sup>.

## 2.5. Obtención de la ecuación de Maxwell-Stefan para flujo en estado estacionario

La ecuación de convección-difusión en estado estacionario es obtenida mediante eliminación del término temporal, el cual se define como

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -(\nabla \cdot N_1) \tag{2.23}$$

Ahora reemplazamos (2.22) en (2.23) y obtenemos,

$$\frac{\partial cx_1}{\partial t} = \nabla \left[ -c\Gamma \left( \frac{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}'_{1m}}{(1-x_1)\mathcal{D}'_{1m} + \mathcal{D}_{12}} \right) \nabla x_1 + N_2 \frac{x_1}{c\mathcal{D}_{12}} \right] \tag{2.24}$$

La ecuación (2.24) representa la variación temporal de la concentración del agua en el proceso de pervaporación, partiendo de los razonamientos de la termodinámica de no equilibrio.

---

<sup>2</sup>Que posee la habilidad de seleccionar la sustancia a permear

Finalmente, eliminando el término temporal se obtiene la ecuación de interés para la simulación

$$\nabla \left( N_2 \frac{x_1}{cD_{12}} \right) = \nabla \left[ c\Gamma \left( \frac{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}'_{1m}}{(1-x_1)\mathcal{D}'_{1m} + \mathcal{D}_{12}} \right) \nabla x_1 \right] \quad (2.25)$$

Puede observarse que la ecuación contiene la contribución convectiva en el lado derecho de la igualdad, y la difusiva en el izquierdo.

Ésta es la ecuación a aproximar por el método de volumen finito; la cual define el comportamiento de la solución en el volumen de control considerado (espesor de la membrana).

# Capítulo 3

## Método de Volumen Finito

Los problemas de difusión en una dimensión (como es el caso de la pervaporación), conducen a problemas con valores de frontera o contorno. Las condiciones de contorno se aplican en dos posiciones espaciales distintas: por una parte, puede fijarse la concentración, y por la otra el flujo o la presión. Dado que las condiciones se especifican para dos posiciones diferentes, los problemas no tienen carácter de valor inicial (los cuales poseen un método de resolución numérica). Así, no es posible comenzar en una posición e integrar directamente porque al menos una de las condiciones se especifica en algún otro lugar, y no se tienen condiciones suficientes para iniciar el cálculo. Por ello se han desarrollado métodos especiales para tratar los problemas con valores de frontera, como es el caso de la ecuación a tratar.

### 3.1. Metodología de volumen finito

Para iniciar, se tomará en consideración únicamente el fenómeno difusivo. En el mismo se detallarán todos los pasos de la metodología, de manera a una mejor comprensión del mismo a la hora de introducir el término convectivo a la ecuación.

#### **Paso 1: Generación de la malla**

El primer paso en el FVM consiste en dividir el dominio en volúmenes de control discretos. Para el caso tratado, se designa como  $A$  y  $B$  los puntos que definen el espesor de la membrana, y entre ellos colocaremos un número  $N$  de puntos nodales. Los límites o caras de los volúmenes de control se encuentran posicionados en medio de dos nodos adyacentes, con lo que cada nodo se encuentra cercado por un volumen de control o celda.

De manera que las fronteras físicas coincidan con los límites de los volúmenes de control fronterizos, los mismos son ubicados de manera conveniente para tal caso.

En este punto es apropiado establecer un sistema de notación. La convención usual de la *Dinámica de Fluidos Computacional* (CFD, según sus siglas en inglés) es mostrada a continuación

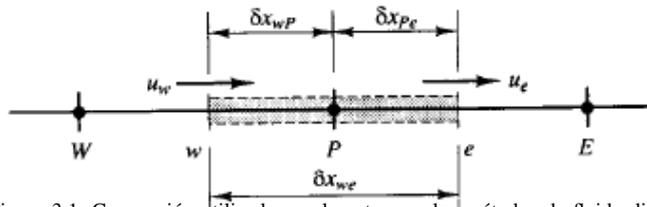


Figura 3.1: Convención utilizada usualmente para los métodos de fluido-dinámica computacional

Un punto nodal general es identificado como “*P*” y sus alrededores, en una geometría unidimensional, los nodos “*oeste*” y “*este*”, son identificados como “*W*” y “*E*” respectivamente. La cara “*oeste*” de un volumen de control es denotada como “*w*” y la “*este*” por “*e*”. La distancia entre los nodos *W* y *P*, y entre *P* y *E*, son identificadas como  $\delta x_{WP}$  y  $\delta x_{PE}$  respectivamente. De manera similar, las distancias entre la cara “*w*” y el punto “*P*” y entre “*P*” y “*e*” son denotadas como  $\delta x_{wP}$  y  $\delta x_{Pe}$  respectivamente; el ancho del volumen de control es  $\Delta x = \delta x_{we}$ .

## Paso 2 : 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*. Para el volumen de control definido en la figura (3.1)

$$\int_{\Delta V} \frac{d}{dx} \left( \Gamma \frac{d\phi}{dx} \right) dV + \int_{\Delta V} S dV = \left( \Gamma A \frac{d\phi}{dx} \right)_e - \left( \Gamma A \frac{d\phi}{dx} \right)_w + \bar{S} \Delta V = 0 \quad (3.1)$$

Aquí *A* es el área de la cara del volumen de control,  $\Delta V$  es el volumen y  $\bar{S}$  es el valor promedio de la fuente *S* sobre el volumen de control. Una característica muy atractiva del FVM es que la ecuación discretizada tiene una interpretación física bien clara. Así, la ecuación anterior establece que el flujo difusivo de  $\phi$  dejando la cara “*este*” menos el flujo difusivo de  $\phi$  entrando en la cara “*oeste*” es igual a la generación de  $\phi$ , es decir, esto constituye una ecuación de balance para  $\phi$  en el volumen de control.

A fin de obtener formas útiles de las ecuaciones discretizadas, el coeficiente de difusión interfacial  $\Gamma$  y el gradiente  $(d\phi/dx)$ , en las caras “*e*” y “*w*”, son requeridos. Siguiendo el método, los valores de  $\phi$  y  $\Gamma$  son definidos y evaluados en los puntos nodales. Para calcular gradientes (y de esta forma los flujos) en las caras de los volúmenes de control,

una distribución aproximada de las propiedades entre los puntos nodales es utilizada. Las aproximaciones lineales parecen ser la manera más simple y obvia de cálculo de los valores interfaciales y de los gradientes. Esta práctica es llamada *diferencia central*. En una malla uniforme, los valores linealmente interpolados para  $\Gamma_e$  y  $\Gamma_w$  están dados por

$$\Gamma_w = \frac{\Gamma_W + \Gamma_P}{2} \quad (3.2)$$

y

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_P + \Gamma_E}{2} \quad (3.3)$$

Y los términos para el flujo difusivo son evaluados como

$$\left( \Gamma A \frac{d\phi}{dx} \right)_e = \Gamma_e A_e \left( \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta x_{PE}} \right) \quad (3.4)$$

$$\left( \Gamma A \frac{d\phi}{dx} \right)_w = \Gamma_w A_w \left( \frac{\phi_P - \phi_W}{\delta x_{WP}} \right) \quad (3.5)$$

El término de fuente,  $S$ , es una función de la variable dependiente. En este caso el FVM aproxima el mismo en forma lineal, como

$$\bar{S} \Delta V = S_u + S_p \phi_P \quad (3.6)$$

La sustitución de las ecuaciones (3.4), (3.5) y (3.6) en la (3.1) da

$$\Gamma_e A_e \left( \frac{\phi_E - \phi_P}{\delta x_{PE}} \right) - \Gamma_w A_w \left( \frac{\phi_P - \phi_W}{\delta x_{WP}} \right) + (S_u + S_p \phi_P) = 0 \quad (3.7)$$

Agrupando términos comunes tenemos

$$\left( \frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} A_e + \frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} A_w - S_p \right) \phi_P = \left( \frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} A_w \right) \phi_W + \left( \frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} A_e \right) \phi_E + S_u \quad (3.8)$$

Esta ecuación, si bien es general, requiere de especial atención a la hora de considerar los nodos límites, es decir, desde el primer hasta el N-ésimo nodo, debido a que la distancia a considerar es la mitad del  $\delta x$  considerado.

### 3.1.1. Consideración del fenómeno convectivo

En los problemas donde la velocidad del flujo del fluido juega un rol importante, se debe considerar los efectos de la convección. La difusión siempre ocurre junto con la convección en la naturaleza. La ecuación de convección-difusión en estado estacionario es derivada de

la ecuación de transporte para una propiedad general  $\phi$ , eliminando el término temporal

$$\nabla (\rho u \phi) = \nabla \left( \Gamma \frac{d\phi}{dx} \right) + S_\phi \quad (3.9)$$

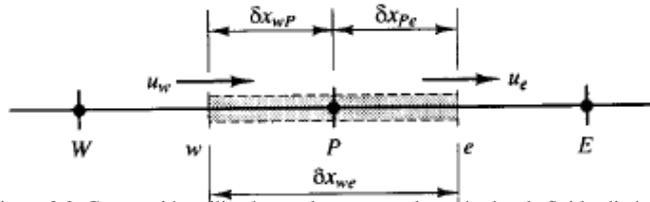


Figura 3.2: Convención utilizada usualmente para los métodos de fluido-dinámica computacional considerando el fenómeno convectivo

Una integración del volumen de control de la figura (3.2)

$$\int_A \mathbf{n} \cdot (\rho \phi u) dA = \int_A \mathbf{n} \cdot (\Gamma \text{grad } \phi) dA + \int_{CV} S_\phi dV \quad (3.10)$$

Donde  $\rho$  y  $u$  son la densidad y la velocidad, respectivamente. Esta ecuación representa el balance del flujo en un volumen de control. El lado izquierdo brinda el flujo convectivo neto y el derecho contiene, el flujo difusivo neto y la generación o destrucción de la propiedad  $\phi$  dentro del volumen de control considerado.

El problema principal en la discretización del término convectivo es el cálculo del valor de la propiedad de transporte  $\phi$  en las caras del volumen de control y su flujo convectivo a través de estos límites.

El proceso de difusión afecta la distribución de una cantidad transportada a lo largo de su gradiente en todas las direcciones, mientras la convección ejerce influencia únicamente en la dirección del flujo. Esta diferencia crucial se manifiesta como un estricto límite superior en el tamaño de la malla, el cual es dependiente de la fuerza relativa de la convección y difusión, para cálculos estables con el método de diferencia central.

### 3.2. Convección - Difusión en estado estacionario y una dimensión

En la ausencia de fuentes, la convección y difusión en estado estacionario de una propiedad  $\phi$  en un flujo unidimensional dado, se encuentran establecidas por

$$\frac{d}{dx} (\rho u \phi) = \frac{d}{dx} \left( \Gamma \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (3.11)$$

Y también considerando que el flujo debe satisfacer la condición de continuidad

$$\frac{d\rho u}{dx} = 0 \quad (3.12)$$

Así, la integración de la ecuación de transporte (3.11) en el volumen de control de la figura (3.2) da

$$(\rho u A \phi)_e - (\rho u A \phi)_w = \left( \Gamma A \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \left( \Gamma A \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \quad (3.13)$$

Y la integración de la ecuación de continuidad (3.12) produce

$$(\rho u A)_e - (\rho u A)_w = 0 \quad (3.14)$$

Para obtener las ecuaciones discretizadas para el problema de convección-difusión, se deben aproximar los términos en la ecuación (3.13). Para ello, por conveniencia se definen las variables  $F$  y  $D$ , para representar el flujo de masa convectivo por unidad de área y la conductancia difusiva, en las caras del volumen de control;

$$F = \rho u \quad y \quad D = \frac{\Gamma}{\delta x} \quad (3.15)$$

Los valores en las caras del volumen de control de las variables definidas en (3.15) pueden ser escritas como

$$F_w = (\rho u)_w, \quad F_e = (\rho u)_e \quad (3.16)$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}}, \quad D_e = \frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} \quad (3.17)$$

Para la metodología empleada, desarrollamos el método asumiendo que  $A_w = A_e = A$ , y empleando el enfoque de *diferencia central* para representar la contribución de los términos difusivos en el lado derecho de la ecuación. La ecuación integrada de convección-difusión (3.13) será escrita como

$$F_e \phi_e - F_w \phi_w = D_e (\phi_E - \phi_P) - D_w (\phi_P - \phi_W) \quad (3.18)$$

y la ecuación de continuidad integrada (3.14) como

$$F_e - F_w = 0 \quad (3.19)$$

También se asume que el campo de velocidad es conocido, lo que permite hallar los valores de  $F_e$  y  $F_w$ , con el fin de calcular la propiedad transportada  $\phi$  en las caras  $e$  y  $w$ . Para esto empleamos los denominados *esquema de diferencia central* y *esquema diferencial upwind*.

### 3.2.1. Esquema de diferencia central

Para una malla uniforme, se representan los valores de la propiedad  $\phi$  en las caras del volumen de control como

$$\phi_e = (\phi_P + \phi_E) / 2 \quad (3.20)$$

$$\phi_w = (\phi_W + \phi_P) / 2 \quad (3.21)$$

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en los términos convectivos de (3.18) produce

$$\frac{F_e}{2} (\phi_P + \phi_E) - \frac{F_w}{2} (\phi_W + \phi_P) = D_e (\phi_E - \phi_P) - D_w (\phi_P - \phi_W) \quad (3.22)$$

Agrupando términos comunes en la ecuación anterior, y sumando la ecuación de continuidad (igual a cero) en el lado derecho tenemos

$$\left[ \left( D_w + \frac{F_w}{2} \right) + \left( D_e - \frac{F_e}{2} \right) + (F_e - F_w) \right] \phi_P = \left( D_w + \frac{F_w}{2} \right) \phi_W + \left( D_e - \frac{F_e}{2} \right) \phi_E \quad (3.23)$$

Luego, de modo a facilitar la notación, se procede a identificar los coeficientes de  $\phi_W$  y  $\phi_E$  como  $a_W$  y  $a_E$ . De esta forma las expresiones del esquema de diferencia central para la ecuación discretizada de convección-difusión son

$$a_P \phi_P = a_W \phi_W + a_E \phi_E \quad (3.24)$$

donde

$a_W$	$a_E$	$a_P$
$D_w + F_w/2$	$D_e - F_e/2$	$a_W + a_E + (F_e - F_w)$

Para resolver problemas de convección-difusión en una dimensión, se escriben las ecuaciones discretizadas en la forma de la ecuación (3.24) para todos los nodos de la malla. Esto produce un conjunto de ecuaciones algebraicas que son resueltas para obtener la distribución de la propiedad transportada  $\phi$ .

### 3.2.2. Esquema diferencial upwind

Una de las mayores inconveniencias con el esquema de diferencia central constituye su inhabilidad de identificar la dirección del flujo. El valor de la propiedad  $\phi$  en la cara

“oeste” es siempre influenciada por  $\phi_P$  y  $\phi_W$  en el esquema anterior. En un flujo altamente convectivo, desde el “oeste” al “este”, el tratamiento con el esquema de diferencia central no es adecuado, debido a que la cara “oeste” del volumen de control recibe una influencia más fuerte desde el nodo  $W$  que del  $P$ . El esquema de diferenciación “upwind” toma en cuenta la dirección del flujo a la hora de determinar el valor en cada cara del volumen de control; así, los valores convectivos de  $\phi$  en las caras de un volumen de control son tomados como iguales al valor del nodo precedente.

Así, cuando el flujo es en la dirección positiva (de izquierda a derecha, o de “oeste” a este), se tiene que  $u_w > 0, u_e > 0, F_w > 0, F_e > 0$ , el esquema “upwind” considera las siguientes igualdades

$$\phi_w = \phi_W \quad y \quad \phi_e = \phi_P \quad (3.25)$$

con esto la ecuación discretizada (3.18) se convierte en

$$F_e \phi_P - F_w \phi_W = D_e (\phi_E - \phi_P) - D_w (\phi_P - \phi_W) \quad (3.26)$$

ecuación que, agrupando términos comunes y sumando y restando  $F_w$ , toma la siguiente forma

$$[(D_w + F_w) + D_e + (F_e - F_w)] = (D_w + F_w) \phi_W + D_e \phi_E \quad (3.27)$$

Ahora, si el flujo es en la dirección negativa,  $u_w < 0, u_e < 0, F_w < 0, F_e < 0$ , el esquema considera

$$\phi_w = \phi_P \quad y \quad \phi_e = \phi_E \quad (3.28)$$

igualdades que aplicándolas en la ecuación discretizada, la misma toma la siguiente forma, luego de agrupaciones de términos comunes y suma-sustracción de  $F_e$ ,

$$[D_w + (D_e - F_e) + (F_e - F_w)] = D_w \phi_W + (D_e - F_e) \phi_E \quad (3.29)$$

Luego, de modo a facilitar la notación, se procede a identificar los coeficientes de  $\phi_W$  y  $\phi_E$  como  $a_W$  y  $a_E$ , así, para la ecuación discretizada se tiene que

$$a_P \phi_P = a_W \phi_W + a_E \phi_E \quad (3.30)$$

donde

	$a_W$	$a_E$	$a_P$
$F_w > 0, F_e > 0$	$D_w + F_w$	$D_e$	$a_W + a_E + (F_e - F_w)$
$F_w < 0, F_e < 0$	$D_w$	$D_e - F_e$	$a_W + a_E + (F_e - F_w)$

### 3.3. Exactitud de los métodos considerados

Para los problemas simples de difusión, aún con mallas “gruesas” se obtiene razonable exactitud en los resultados. Mediante el refinamiento de la misma (que consiste en aumentar el número de volúmenes de control), la exactitud de la solución puede ser mejorada. El refinamiento de la malla es la herramienta principal en el CFD, para mejorar la exactitud de una simulación. Típicamente se procede a “correr” la simulación con una malla gruesa para obtener un panorama general de las características de la solución. Subsecuentemente la malla es refinada, gradualmente hasta que no existan diferencias significativas entre resultados de refinamientos consecutivos. Estos resultados son denominados independientes de la malla.

Ahora se procede a demostrar brevemente las bases teóricas de este método de aumento de la exactitud y a comparar el *orden* de los esquemas de discretización como una medida de sus eficacias.

#### 3.3.1. Esquema diferencial upwind

Se procede a considerar un espacio unidimensional uniformemente espaciado (espaciado un  $\Delta x$ ), para una función  $\phi(x)$ , el desarrollo de la *serie de Taylor* de  $\phi(x + \Delta x)$  alrededor del punto  $i$  en  $x$  es

$$\phi(x + \Delta x) = \phi(x) + \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_x \Delta x + \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right)_x \frac{\Delta x^2}{2} + \dots \quad (3.31)$$

En la notación empleada, se utilizaron valores discretos de  $\phi_P$  y  $\phi_E$  para  $\phi(x)$  y  $\phi(x + \Delta x)$  respectivamente, con esto la ecuación (3.31) es escrita como

$$\phi_E = \phi_P + \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_P \Delta x + \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right)_P \frac{\Delta x^2}{2} + \dots \quad (3.32)$$

ordenando términos tenemos que

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_P = \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} - \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right)_P \frac{\Delta x}{2} - \dots \quad (3.33)$$

es decir

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_P = \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} + \text{términos truncados} \quad (3.34)$$

despreciando los términos truncados, los cuales dependen del factor  $\Delta x$ , se tiene que

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_P \approx \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} \quad (3.35)$$

El error que presenta la aproximación (3.35) es debido a la no consideración de los términos truncados. La ecuación (3.33) refleja que el error por truncado puede ser reducido disminuyendo  $\Delta x$ . En general, los términos truncados en un esquema de diferencia finita contienen el factor  $\Delta x^n$ . La potencia  $n$  de  $\Delta x$  determina la tasa a la cual el error tiende a cero cuando la malla es refinada y es llamada *orden de la aproximación diferencial*. Por esto la ecuación (3.35) es dicha de primer orden con respecto a  $\Delta x$ , pudiendo expresarse como

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_P = \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x) \quad (3.36)$$

Como la ecuación anterior utiliza los valores en los puntos  $E$  y  $P$  (donde  $x_E > x_P$ ) para evaluar el gradiente  $\partial\phi/\partial x$  en  $P$ , la misma es denominada *fórmula de diferencia progresiva* con respecto al punto  $P$ .

De manera similar se halla la *fórmula de diferencia regresiva* para  $\partial\phi/\partial x$  en  $P$ , de

$$\phi(x - \Delta x) = \phi(x) - \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_x \Delta x + \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_x \frac{\Delta x^2}{2} + \dots \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_P = \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x) \quad (3.38)$$

Así las ecuaciones (3.36) y (3.38) son de una exactitud de primer orden. Las fórmulas de diferencia progresiva y regresiva descritas consideran únicamente valores de  $\phi$  en dos puntos. Las mismas constituyen así el *esquema diferencial upwind*.

### 3.3.2. Esquema de diferencia central

Mediante sustracción de la ecuación (3.37) de la (3.38), se obtiene

$$\phi(x + \Delta x) - \phi(x - \Delta x) = 2 \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_P \Delta x + \left(\frac{\partial^3\phi}{\partial x^3}\right)_P \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \quad (3.39)$$

La tercera fórmula para  $\partial\phi/\partial x)_P$  se obtiene ordenando términos de la ecuación (3.39), la cual en su forma final es

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_P = \frac{\phi_E - \phi_W}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (3.40)$$

La ecuación (3.40) utiliza los valores en  $E$  y  $W$  para evaluar el gradiente en el punto medio  $P$ , y es la denominada *fórmula de diferencia central*.

En la ecuación precedente, vemos que el *esquema de diferencia central* es de segundo orden en exactitud. La dependencia cuadrática del error en el espaciamiento de la malla significa que luego de un refinamiento de la misma, el error se reduce en un factor pro-

porcional al cuadrado del  $\Delta x$ . Por lo que el mismo disminuye más rápidamente que en el *esquema diferencial upwind*.

# Capítulo 4

## Resultados Numéricos

Para iniciar la resolución de la ecuación (2.25), se procede a definir todas las funciones, y todas ellas serán puestas en función de la fracción molar del agua ( $x_1$ ). Las condiciones operativas consideradas constituyen datos reales del proceso de pervaporación obtenidos de la bibliografía consultada [1, 14].

Se inicia con la determinación del factor termodinámico, para lo cual se utiliza el método *NRTL*. Existen otros modelos, por lo que la elección del mismo fue debido a que la bibliografía posee los datos necesarios para el desarrollo del mismo con mezclas acuosas de etanol [11].

### 4.1. Determinación de las funciones y variables implicadas

#### 4.1.1. Determinación del factor termodinámico $\Gamma$

El factor termodinámico es determinado por el método *NRTL*, el cual presenta la siguiente forma

$$\Gamma = 1 - 2x_1(1 - x_1) \left( \frac{t_{21}G_{21}^2}{S_1^3} + \frac{t_{12}G_{12}^2}{S_2^3} \right) \quad (4.1)$$

donde se definen las siguientes variables

$$S_1 = x_1 + (1 - x_1)G_{21} \quad S_2 = (1 - x_1) + x_1G_{12}$$

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

Para el sistema en estudio, se considera la mezcla etanol-agua, con los siguientes datos tomados para una temperatura de 40°C [11]

$$t_{12} = -0,02188 \quad t_{21} = 1,6139 \quad a_{12} = 0,2946$$

Reemplazando estos valores y las ecuaciones de las variables en (4.1), la misma queda en función única de la variable dependiente  $x_1$ .

#### 4.1.2. Determinación de los coeficientes de difusividad

Los coeficientes de difusividad son también una función de la concentración o fracción molar (saturación molar), por lo que se procede a determinarlos a partir de los valores de difusividad a dilución infinita ( $D_{O_{\alpha\beta}}$ ), con la fórmula sugerida por Vignes<sup>1</sup>

$$D_{12} = D_{O_{21}}^{x_1} D_{O_{12}}^{1-x_1}$$

luego, la difusividad de Maxwell-Stefan para la mezcla etanol-agua es expresada en función de  $x_1$  considerando los siguientes datos experimentales

$$D_{O_{12}} = 1,7 * 10^{-9} \quad D_{O_{21}} = 1,64 * 10^{-9}$$

todas ellas en unidades del sistema internacional,  $m/s^2$ .

Ahora se procede a determinar el coeficiente de difusividad de cada componente en la membrana utilizada, para lo cual se parte de las difusividades intrínsecas de cada componente en la misma; utilizando al siguiente ecuación exponencial

$$D_{1m} = D_w \exp^{\gamma_w \omega_w}$$

Aquí  $\omega_w$  es la fracción en masa del agua, la cual también es puesta en función de  $x_1$  con datos de concentraciones y densidades de mezclas acuosas de etanol [16], La variable  $\gamma_w$  es experimental y adimensional; la difusividad intrínseca  $D_w$  es expresada en el SI,

$$D_w = 1,49e - 15 \quad \gamma_w = 4,66$$

que es específica para membranas de *polivil-alcohol*.

<sup>1</sup>Vignes, A., "Diffusion in Binary Solutions, Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 189-199 (1966).

## 4.2. Definición de las condiciones operativas para la simulación

El proceso de pervaporación a modelar, es con una alimentación consistente en solución etanol-agua, de composición azeotrópica<sup>2</sup>; un retenido<sup>3</sup> de concentración igual a 99.9 % de etanol empleando una membrana de  $25\mu m$  de *polivinil-alcohol*, con la que se consigue un permeado<sup>4</sup> de aproximadamente 50 % de etanol.

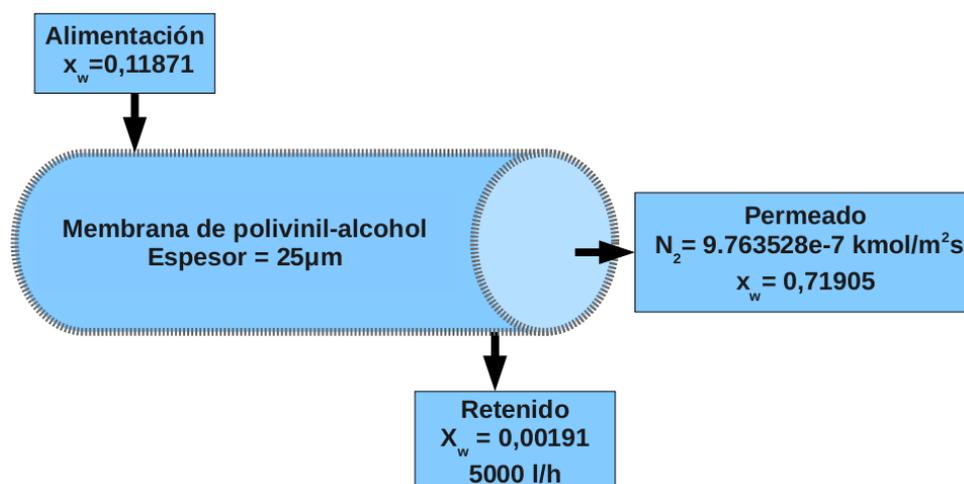


Figura 4.1: Balance del proceso

La Figura (4.1) representa el balance del proceso, y provee los valores iniciales y finales de  $x_1$  y del flujo molar del etanol ( $N_2$ ) a través de la membrana, que constituyen los datos necesarios para el proceso de simulación.

A continuación se procede a analizar la distribución de  $x_1$  en el espesor de la membrana, observando el comportamiento de los métodos numéricos empleados, además de considerar diferentes escenarios para el proceso.

El valor del espesor de la membrana de polivinil-alcohol empleada para las simulaciones es de  $25\mu m$ , que a la hora de analizar su influencia se reducirá a  $10\mu m$ , que es razonable pues en la actualidad se cuenta con materiales más delgados que este último [1].

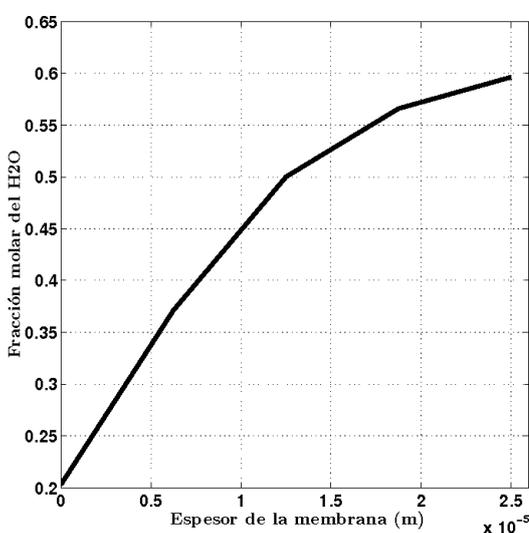
<sup>2</sup>95 % de etanol en masa

<sup>3</sup>Parte de la alimentación, que no es permeada por la membrana

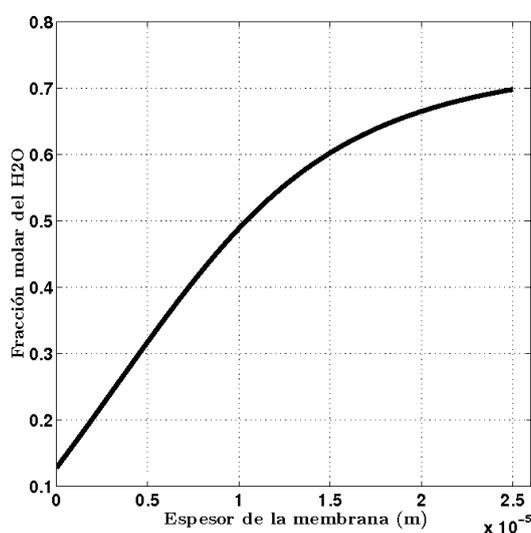
<sup>4</sup>Parte de la alimentación, que se solubiliza en la membrana y la atraviesa

### 4.3. Variación de la fracción molar del agua en el espesor de la membrana según los diferentes métodos y número de nodos

#### 4.3.1. Método de diferencia central

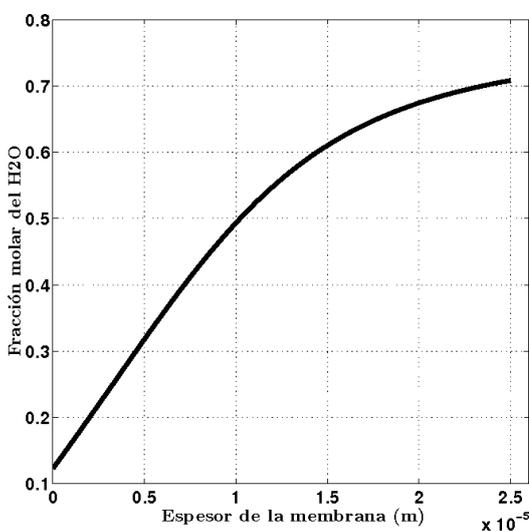


(a) 5 nodos

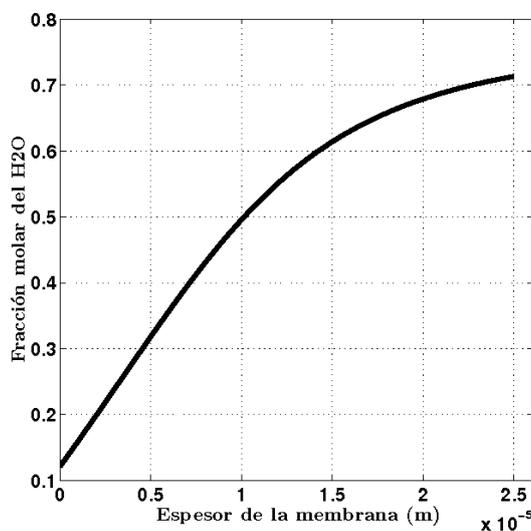


(b) 50 nodos

Figura 4.2: Diferencia entre los gráficos obtenidos con (a) 5 y (b) 50 nodos en la malla



(a) 100 nodos



(b) 200 nodos

Figura 4.3: Diferencia entre los gráficos obtenidos con (a) 100 y (b) 200 nodos en la malla

### 4.3. VARIACIÓN DE LA FRACCIÓN MOLAR DEL AGUA EN EL ESPESOR DE LA MEMBRANA SEGÚN LOS DIFERENTES MÉTODOS Y NÚMERO DE NODOS 49

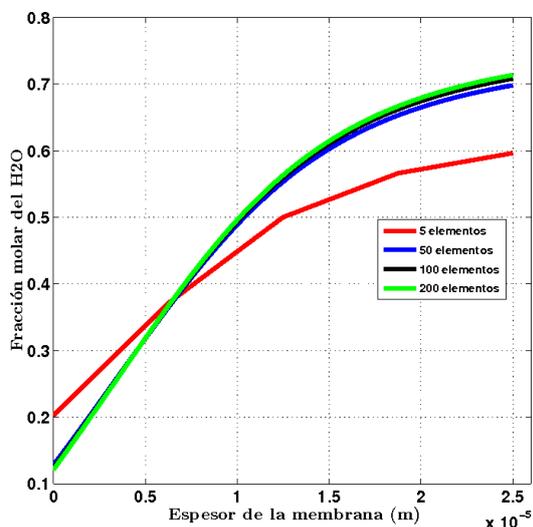


Figura 4.4: Comparación de los gráficos con diferentes números de nodos

Se observa que discretizando la malla en un número menor a 100 volúmenes de control (VC), las condiciones de frontera no son alcanzadas. Mientras que prácticamente no se distinguen diferencias entre una malla de 100 y una de 200 VC, en lo que respecta a la forma de la curva y al cumplimiento de las condiciones de frontera; por esto se considerará la discretización del espesor en 100 VC, en este método.

#### 4.3.2. Método diferencial upwind

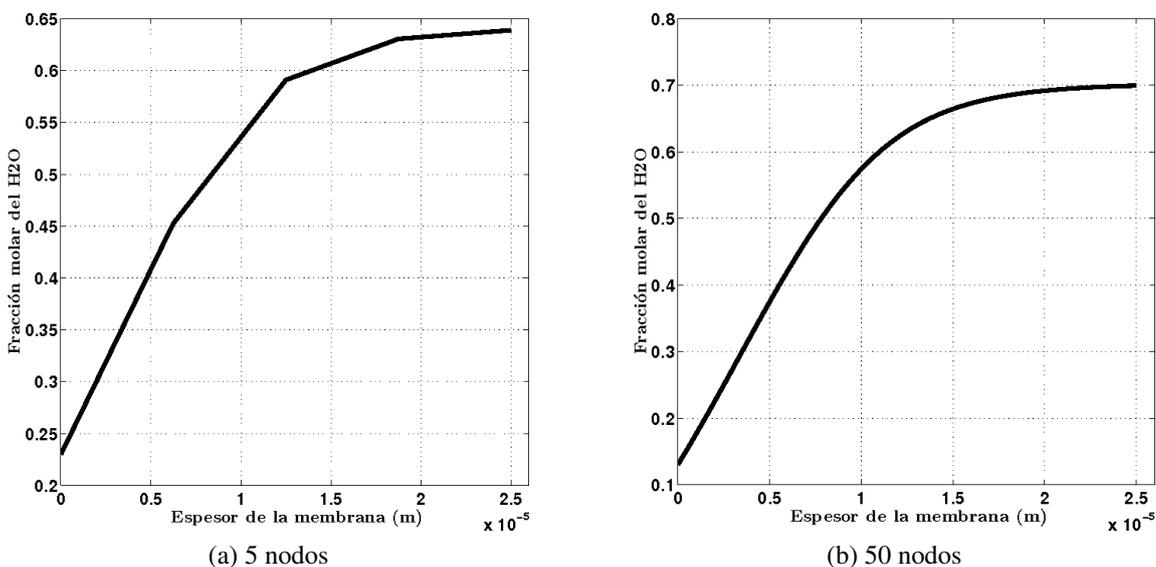


Figura 4.5: Diferencia entre los gráficos obtenidos con (a) 5 y (b) 50 nodos en la malla

### 4.3. VARIACIÓN DE LA FRACCIÓN MOLAR DEL AGUA EN EL ESPESOR DE LA MEMBRANA SEGÚN LOS DIFERENTES MÉTODOS Y NÚMERO DE NODOS 50

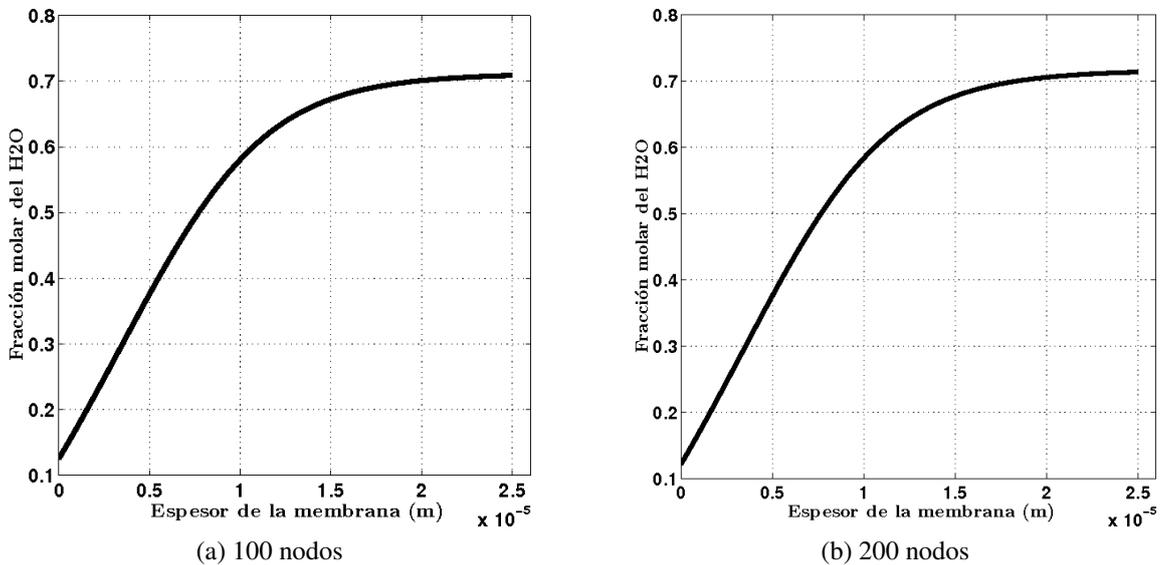


Figura 4.6: Diferencia entre los gráficos obtenidos con (a) 100 y (b) 200 nodos en la malla

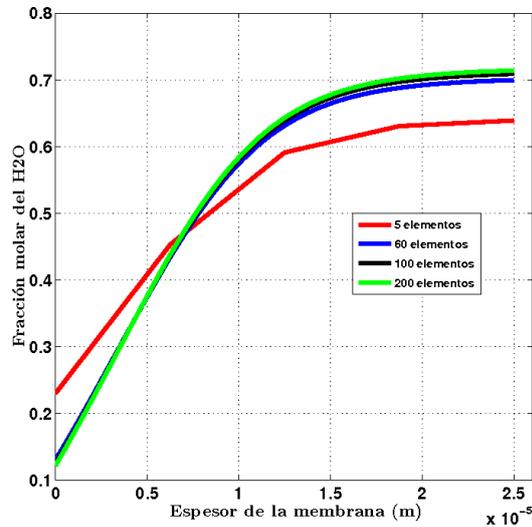


Figura 4.7: Comparación de los gráficos con diferentes números de nodos

Como en el método de diferencia central, se observa el no cumplimiento de las condiciones de frontera para discretizaciones inferiores a 100 VC. De igual manera, no se observan diferencias entre las curvas de 100 y 200 VC, por lo que también en este método se considerará la discretización del espesor en 100 VC.

## 4.4. Comportamiento del error según el método y el número de nodos

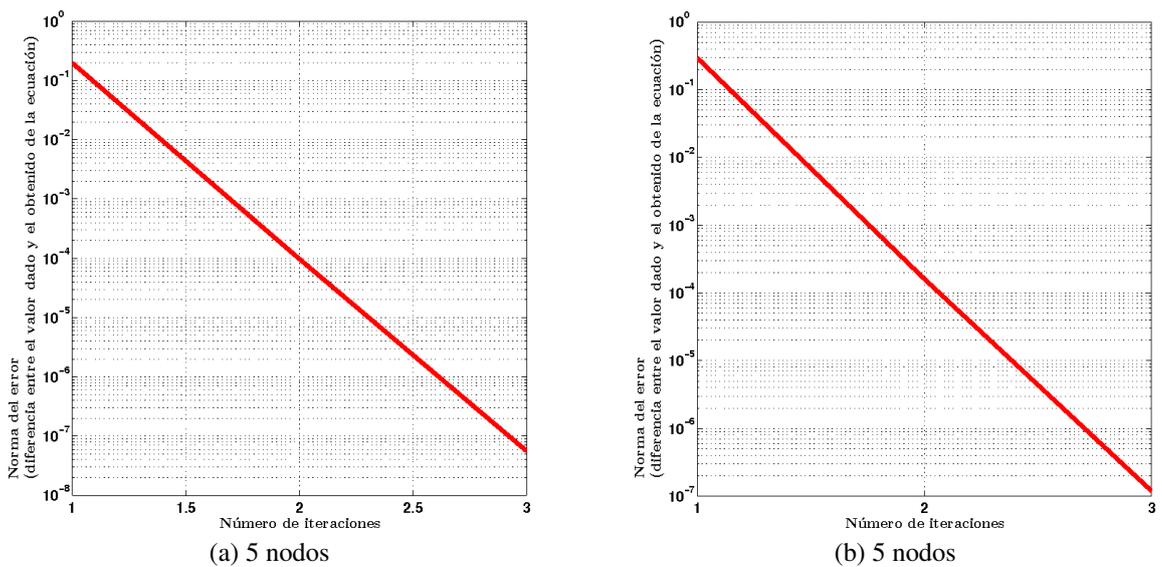


Figura 4.8: Error empleando 5 nodos con (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind

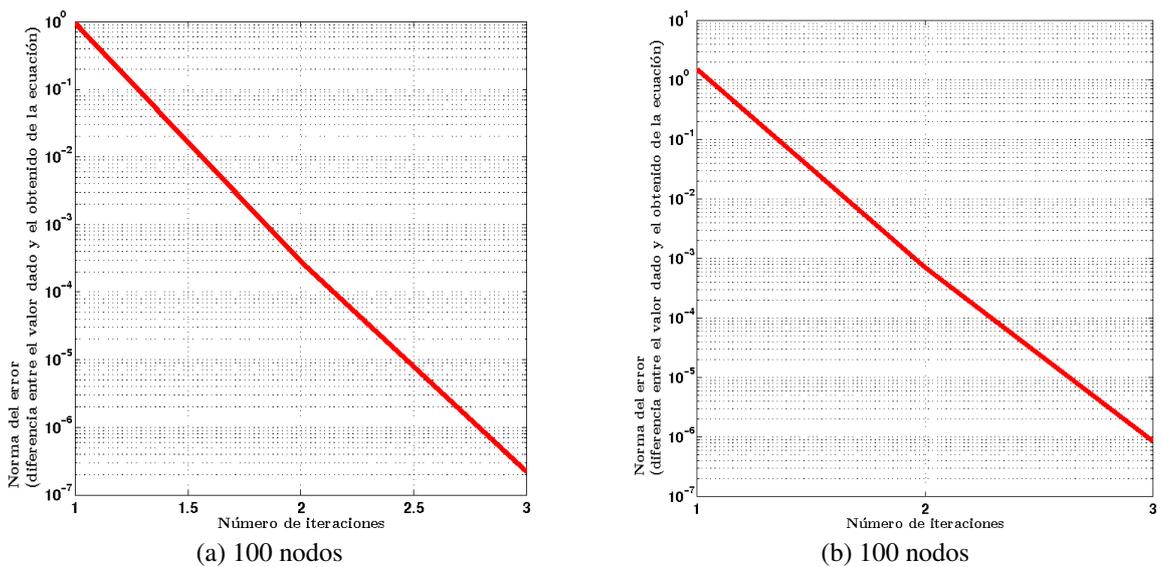


Figura 4.9: Error empleando 100 nodos con (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind

Comparando ambos métodos, no se observan diferencias significativas en el valor del error. El mismo tampoco varía con la cantidad de VC, para las condiciones experimentales definidas.

## 4.5. Comportamiento del número de Péclet local según los métodos numéricos

El número de Péclet ( $Pe$ ) es un número adimensional que consiste en la relación de la velocidad de transporte convectivo y el difusivo, o más comúnmente el producto del número de Reynolds ( $Re$ ) por el de Schmidt ( $Sc$ ). Como se verá en los gráficos, el mismo es muy pequeño para el proceso en estudio, lo que significa que para las condiciones de pervaporación consideradas, el fenómeno convectivo es excesivamente inferior al difusivo.

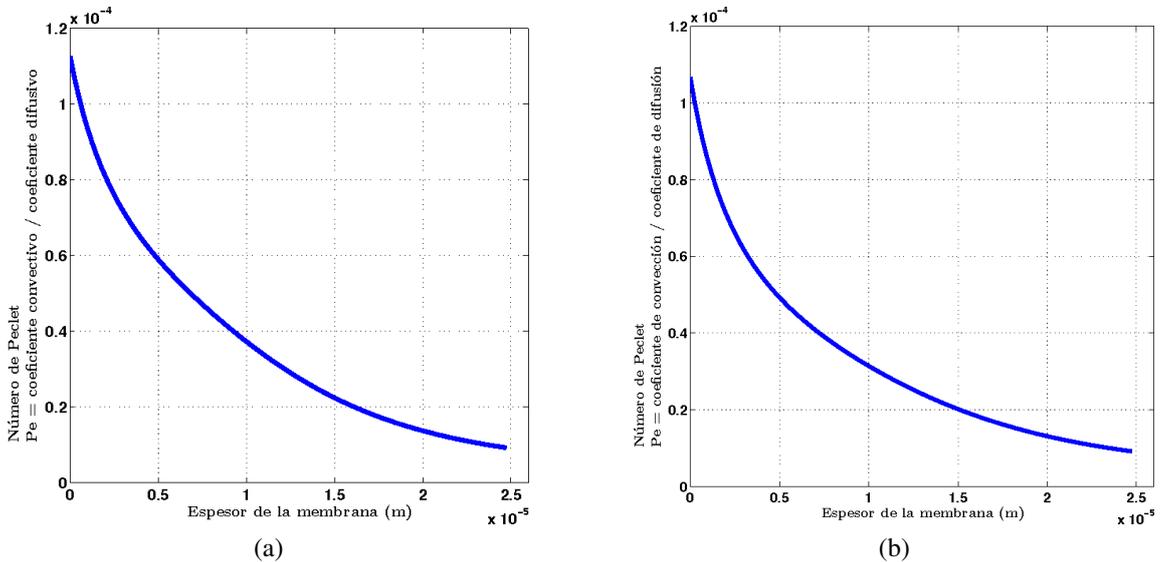


Figura 4.10: Comportamiento del número de Péclet con (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind

La forma de la gráfica, revela que a medida que la mezcla es separada a su paso por la membrana, el número de Péclet disminuye, pues la concentración de agua aumenta a lo largo del espesor de la membrana, con lo que el fenómeno difusivo se incrementa.

Como  $a_E = D_e - F_e/2$ , la contribución convectiva al coeficiente  $a_E$  es negativa; así, en caso que el fenómeno convectivo dominase el proceso,  $a_E$  sería negativo. Dado que  $F_e > 0$  y  $F_w > 0$  (es decir el flujo es unidireccional), para que  $a_E$  sea positivo debe cumplirse la siguiente relación

$$F_e/D_e = Pe < 2$$

Si  $Pe > 2$  el coeficiente  $a_E$  será negativo, con lo que se violaría las condiciones de frontera, resultando en soluciones físicamente imposibles.

## 4.6. Comportamiento de la fracción molar en el espesor de la membrana para valores de convección variados

### 4.6.1. Método de diferencia central

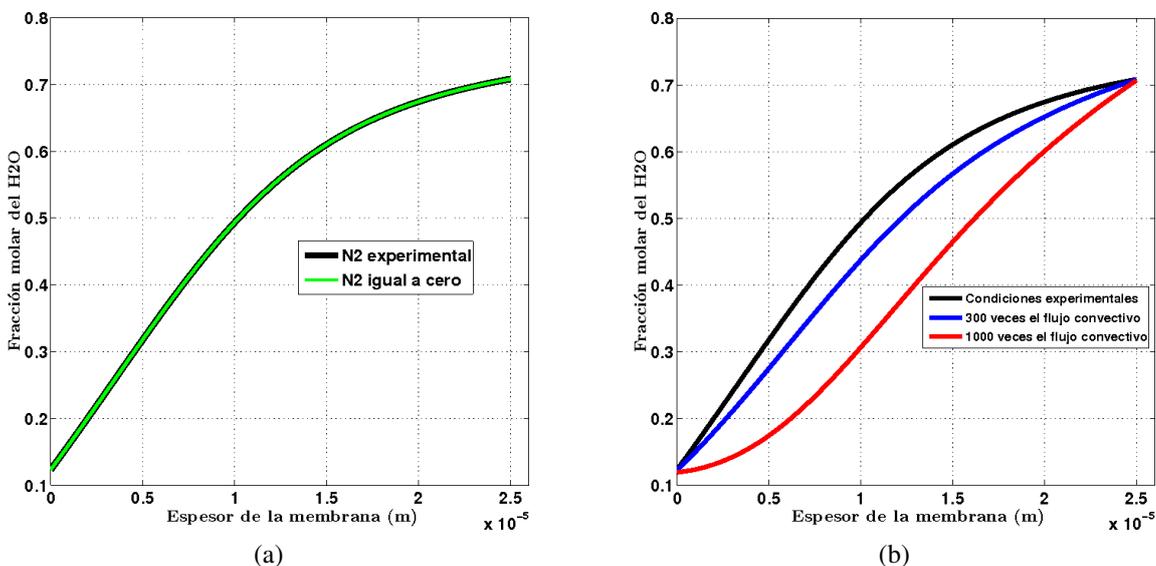


Figura 4.11: Método de diferencia central - Variación de  $x_1$  a través de la membrana, (a) sin flujo convectivo y (b) con un diferentes flujos convectivos

En la Figura (4.11 a), es resaltante el hecho que no existan diferencias en la curva sin el flujo convectivo. En cambio la Figura (4.11b) muestra que a medida que el término convectivo aumenta, la distribución de la fracción molar en el espesor de la membrana se linealiza, presentando una pequeña inflexión descendente al inicio de la misma.

4.6.2. Método diferencial upwind

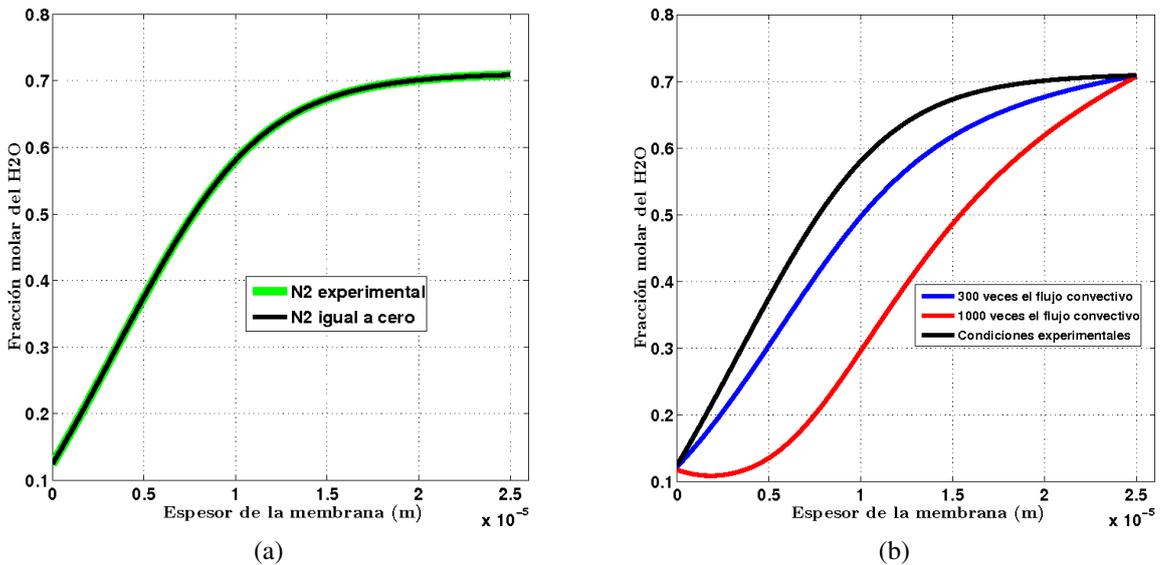


Figura 4.12: Método diferencial upwind - Variación de  $x_1$  a través de la membrana, (a) sin flujo convectivo y (b) con un diferentes flujos convectivos

Con este método también observa que a medida que el término convectivo aumenta, la distribución de la fracción molar en el espesor de la membrana se linealiza, presentando una pequeña inflexión descendente al inicio de la misma, un poco más pronunciada que en el caso del método de diferencia central. En la comparación con el flujo convectivo nulo, tampoco se aprecian diferencias.

### 4.7. Comportamiento del número de Péclet local para valores de convección elevados

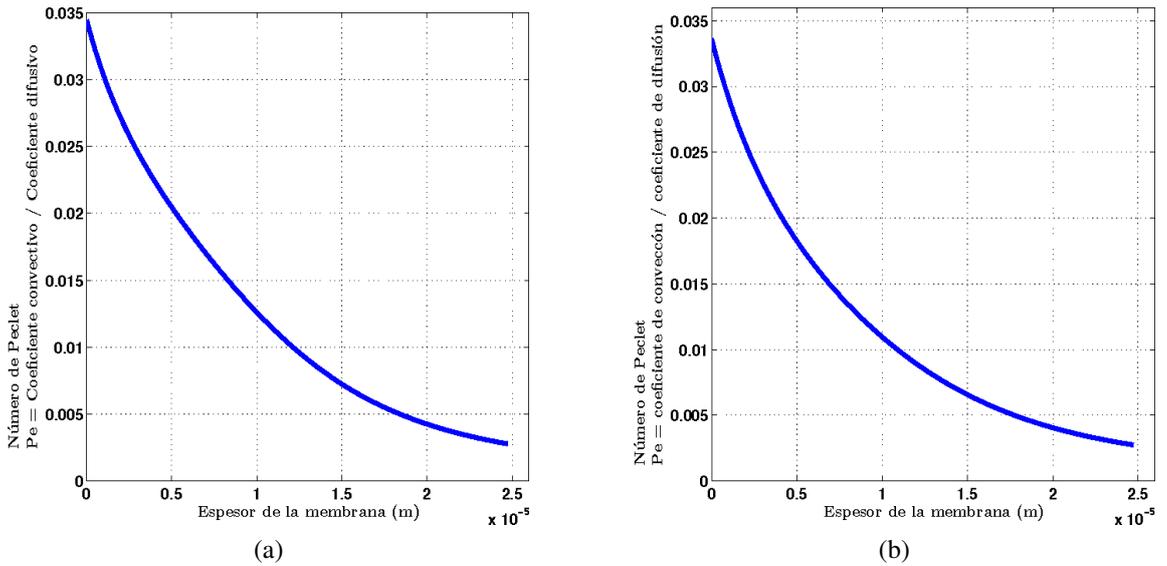


Figura 4.13: Variación del número de  $Pe$  a través de la membrana con un flujo convectivo 300 veces superior (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind

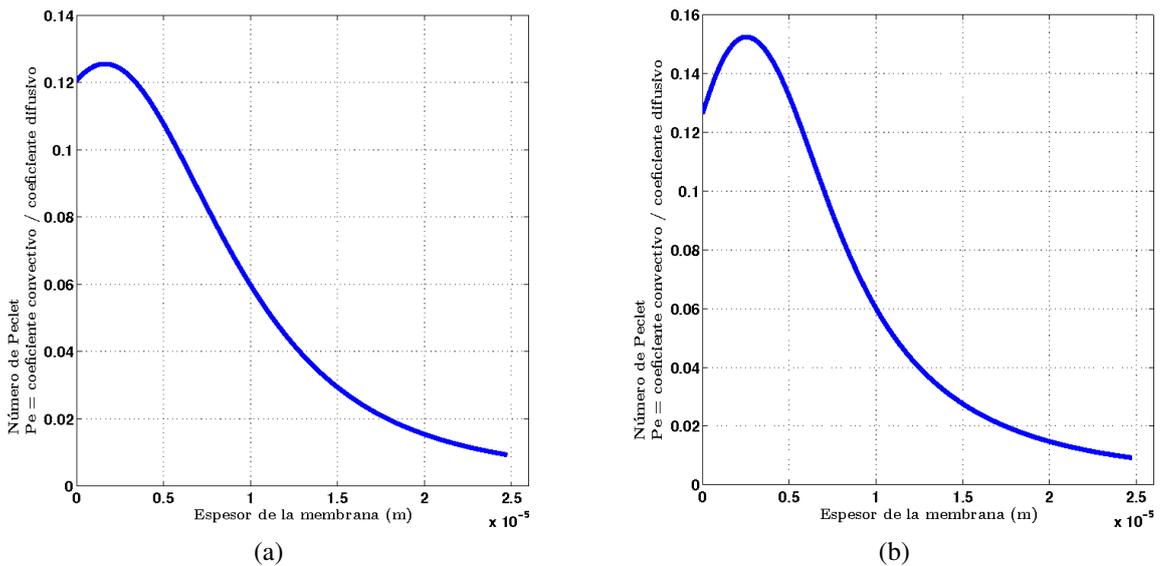


Figura 4.14: Variación del número de  $Pe$  a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior (a) método diferencia central y (b) método diferencial upwind

Se observa que a partir de 1000 veces el flujo convectivo, en ambos métodos, la curva del número de Péclet local presenta un máximo en las proximidades del contacto con la alimentación. Este comportamiento “anormal” es previsible, pues el método empleado presenta una tendencia a la inestabilidad cuando  $Pe \mapsto 2$ .

## 4.8. Comportamiento del error para valores de convección elevados

### 4.8.1. Método de diferencia central

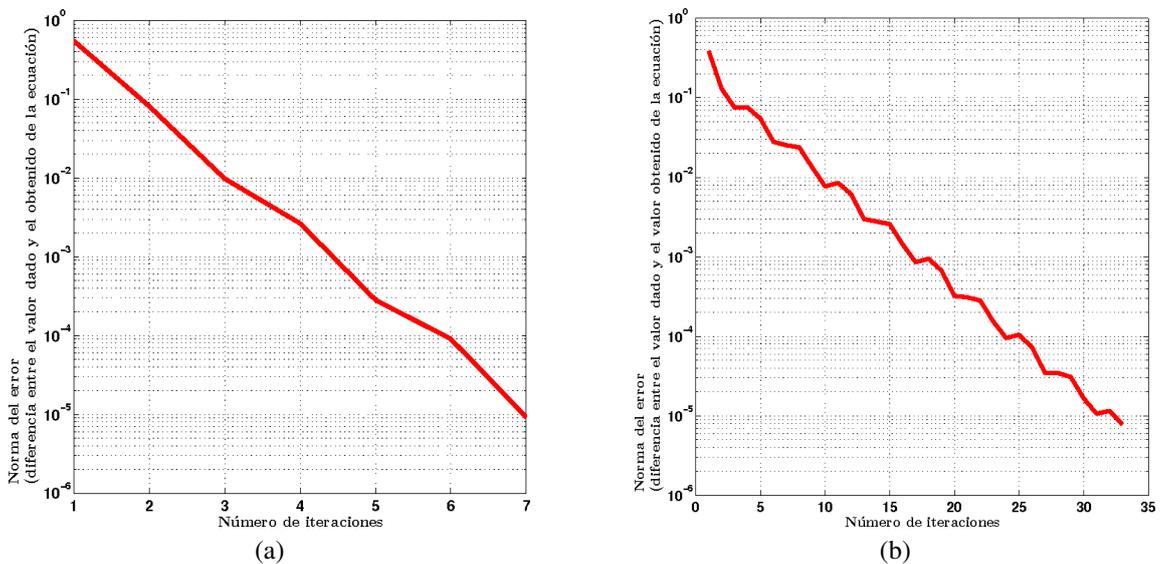


Figura 4.15: Método de diferencia central - Variación del error a través de la membrana con un flujo convectivo (a) 300 veces superior y (b) 1000 veces superior.

En este método, la línea recta que presentaba el gráfico del error con los valores experimentales, se ve distorsionada con el aumento del flujo convectivo, pronunciándose a medida que la convección se incrementa. Además, se requiere un mayor número de iteraciones para obtener el mismo valor del error, pasando de 300 veces a 1000 veces el flujo convectivo.

### 4.8.2. Método diferencial upwind

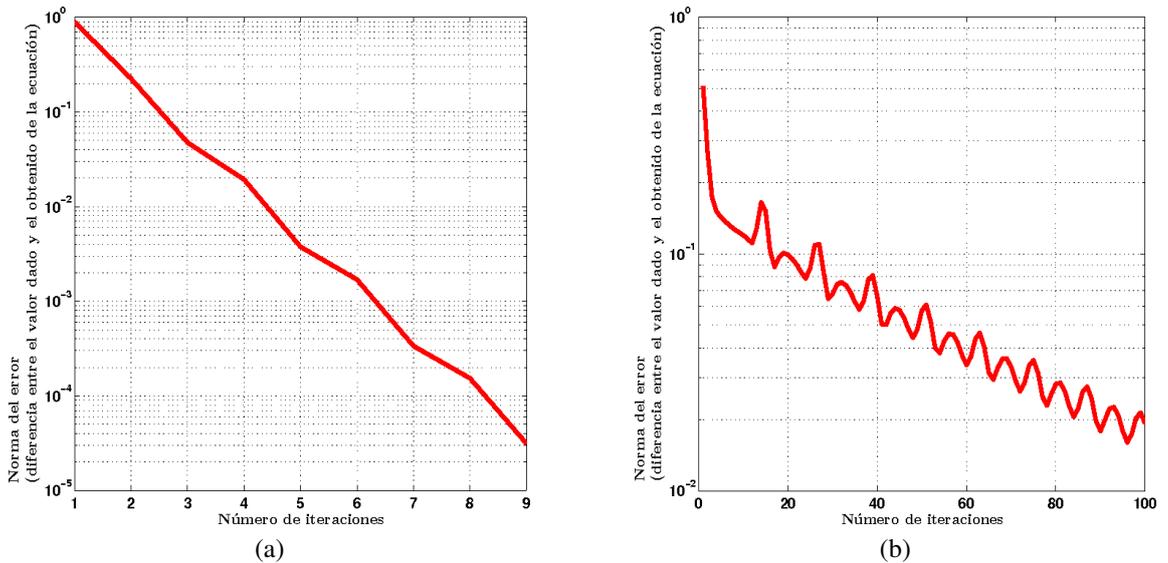


Figura 4.16: Método diferencial upwind - Variación del error a través de la membrana con un flujo convectivo (a) 300 veces superior y (b) 1000 veces superior.

En este método puede observarse que el número de iteraciones requeridas para reducir el valor del error es mucho mayor, y que en el caso de 1000 veces el flujo convectivo, 100 iteraciones no son suficientes para reducirlo al tercer decimal.

## 4.9. Influencia del espesor de la membrana

Para el análisis de la influencia del espesor, se considerará una membrana de  $10\mu m$ .

### 4.9.1. Variación de la fracción molar del agua en el espesor de la membrana, con el aumento del flujo convectivo y disminución del espesor

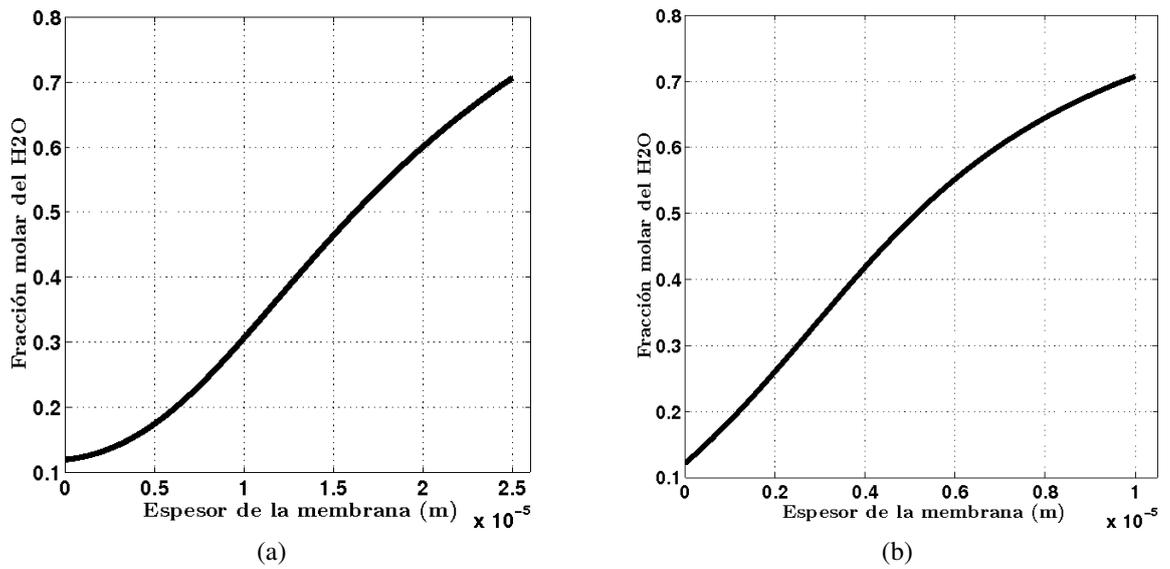


Figura 4.17: Método de diferencia central - Variación de  $x_1$  a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a)  $25\mu\text{m}$  (b)  $10\mu\text{m}$

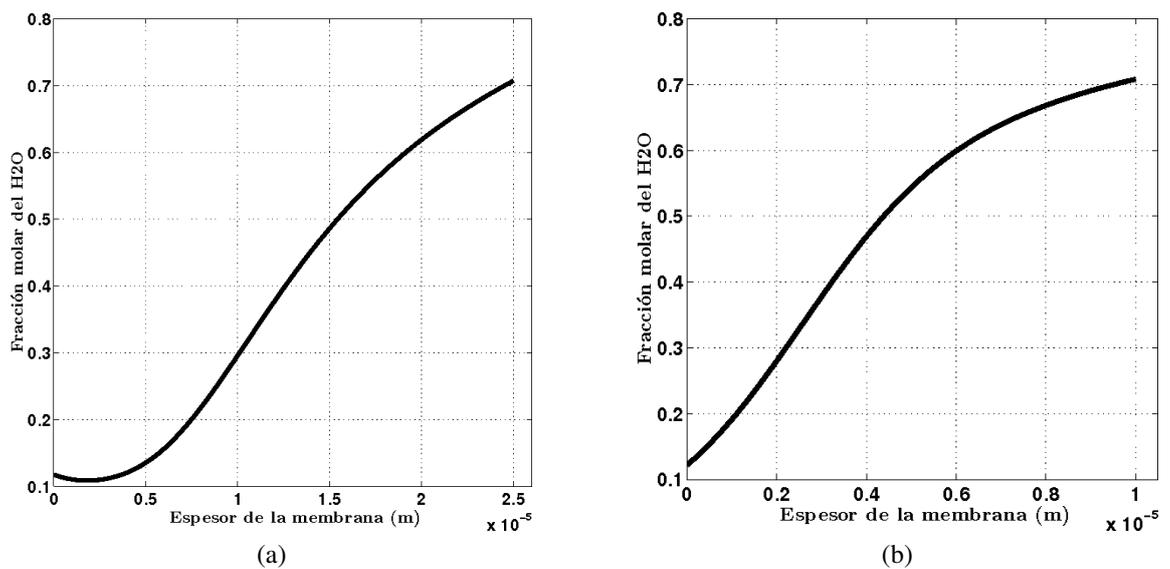


Figura 4.18: Método diferencial upwind - Variación de  $x_1$  a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a)  $25\mu\text{m}$  (b)  $10\mu\text{m}$

En ambos métodos puede observarse una tendencia hacia la restitución de la forma del gráfico con los valores experimentales; en la evolución de  $x_1$  a través del espesor de la

membrana, el mismo va adquiriendo la forma curva hacia el final, además de evitar la pequeña inflexión a inicios del espesor, donde el gráfico del número de Péclet presenta un máximo. A continuación se observará que tal máximo desaparece al considerar la membrana de espesor reducido.

#### 4.9.2. Comportamiento del número de Péclet local con el aumento del flujo convectivo y disminución del espesor de la membrana

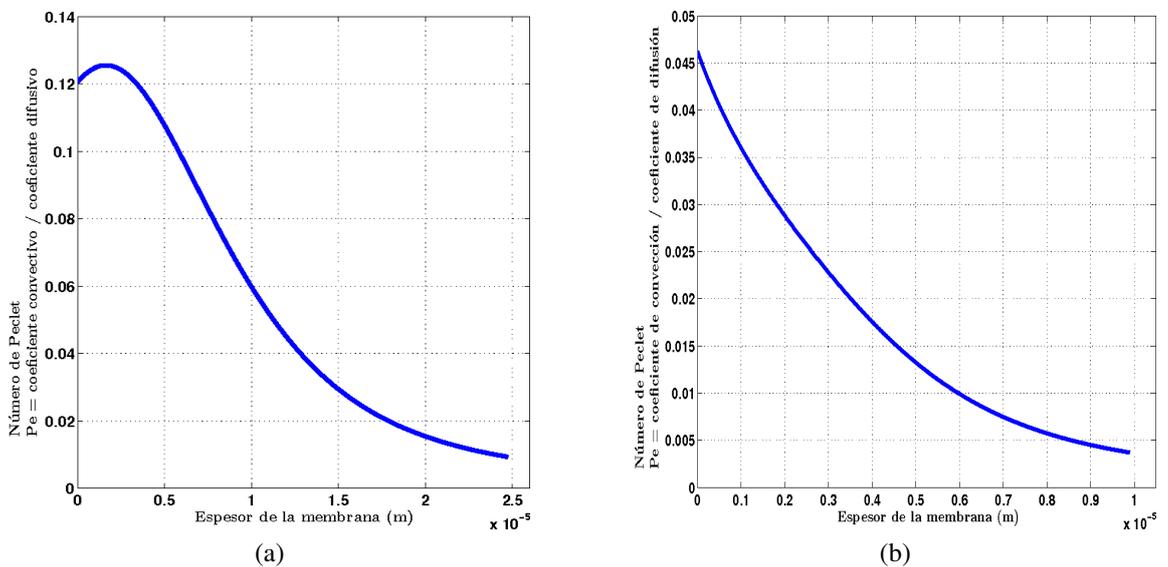


Figura 4.19: Método de diferencia central - Variación de número de Péclet a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a)  $25 \mu\text{m}$  (b)  $10 \mu\text{m}$

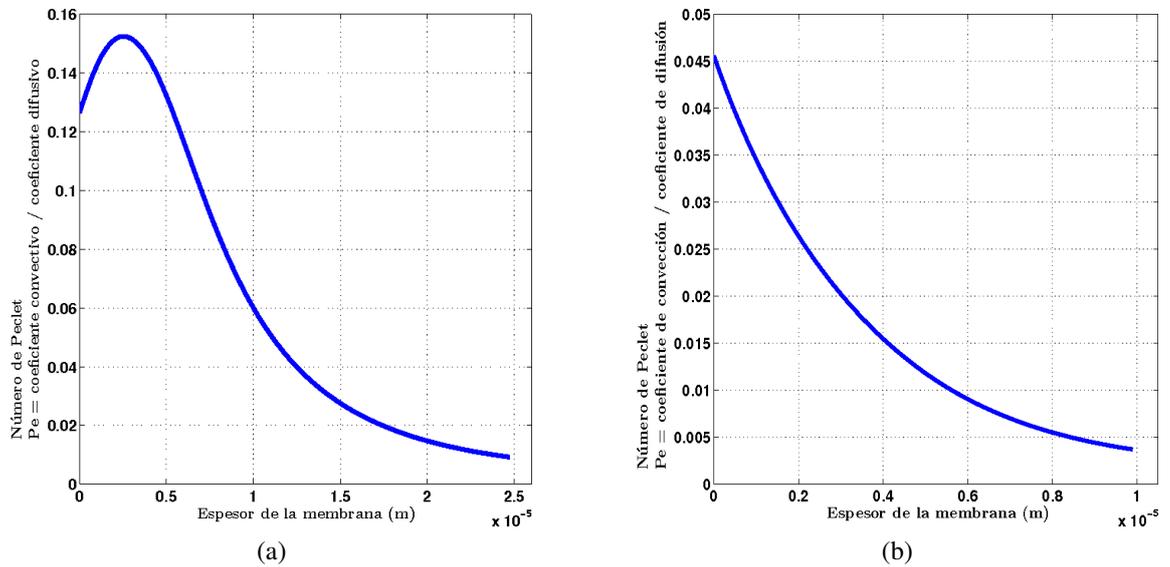


Figura 4.20: Método diferencial upwind - Variación de número de Péclét a través de la membrana con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a)  $25\mu m$  (b)  $10\mu m$

En ambos métodos, se observa que el número de Péclét se reduce prácticamente a la tercera parte con la disminución de  $15\mu m$  del espesor original. Con esto el gráfico ya presenta una forma similar al de las condiciones experimentales. Este comportamiento incrementa la factibilidad de aumentar la velocidad de permeado mediante la disminución del espesor, consiguiendo la misma concentración final.

### 4.9.3. Comportamiento del error con el aumento del flujo convectivo y disminución del espesor de la membrana

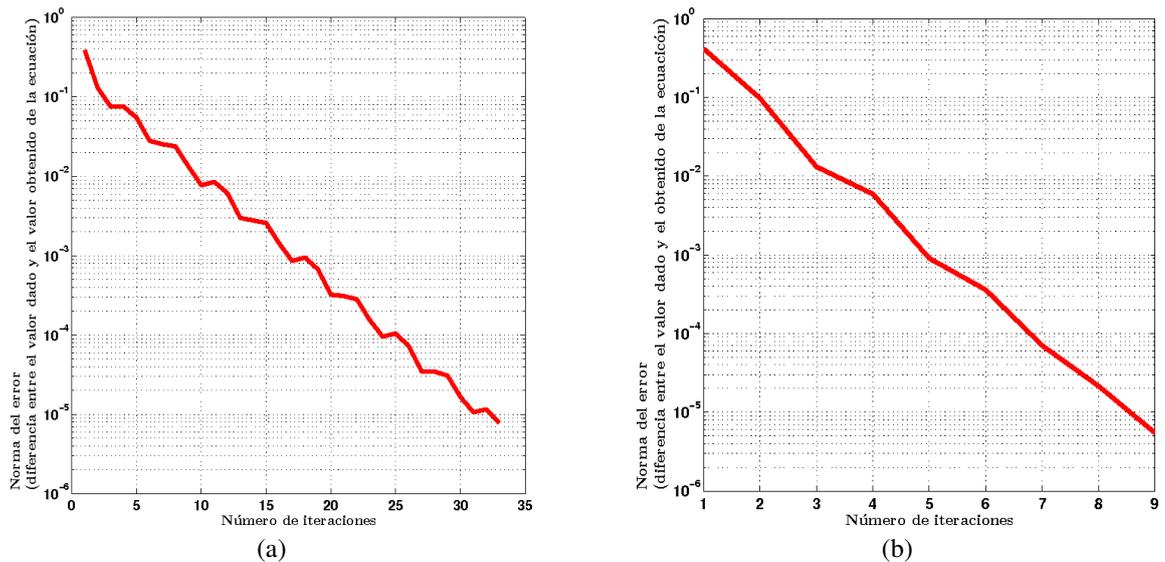


Figura 4.21: Método de diferencia central - Variación del error con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a)  $25\mu m$  (b)  $10\mu m$

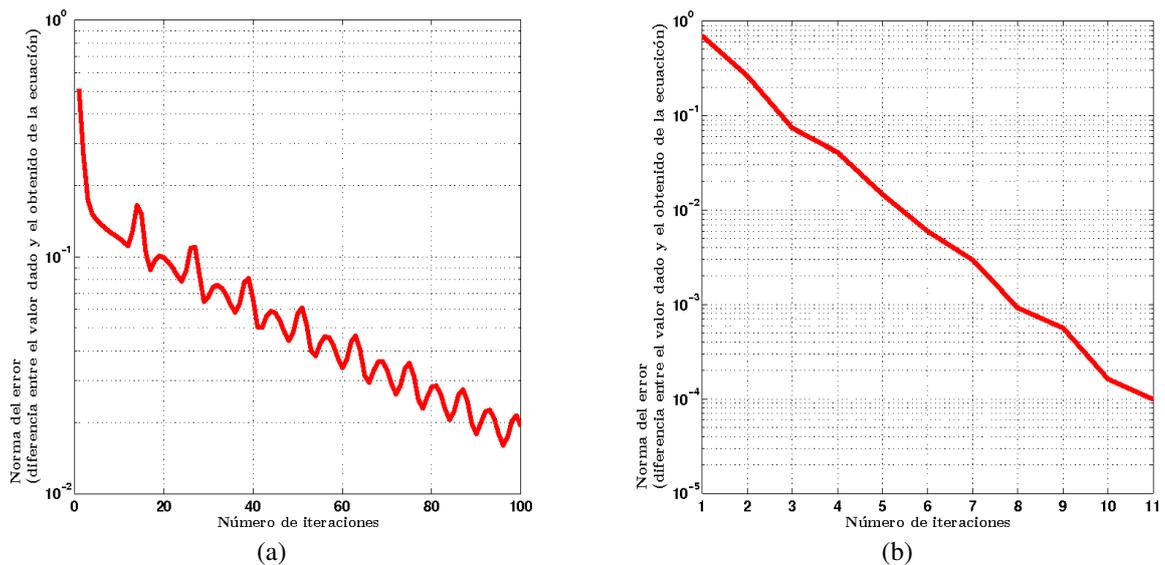


Figura 4.22: Método diferencial upwind - Variación del error de con un flujo convectivo 1000 veces superior, con membrana de espesor (a)  $25\mu m$  (b)  $10\mu m$

Puede observarse el substancial mejoramiento en el gráfico del error, con la disminución de  $15\mu m$  del espesor de la membrana. Esto se traduce en una mayor confiabilidad en el método numérico con los datos en análisis, con todo lo que ello implica. Como lo demostró la ecuación (3.40), en el método de diferencia central el error es de segundo orden, por lo

que luego de igual número de iteraciones el mismo es inferior al conseguido con el método diferencial upwind, cuyo error es de primer orden<sup>5</sup>.

## 4.10. Observaciones finales del capítulo

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. De no ser así, se produciría una disminución en la concentración del agua en el permeado, lo que implicaría un caudal mayor de etanol que debe ser recirculado, y el proceso perdería eficiencia.

Se resalta el hecho que el flujo convectivo es totalmente despreciable para las condiciones experimentales (según Figuras (4.11a) y (4.12a)), pues eliminándolo, no se aprecian diferencias en el perfil de concentración.

Con esto se valida la decisión de no considerar la difusión de presión<sup>6</sup>, y además se comprueba que la fuerza motriz del proceso (en condiciones experimentales), lo constituye el vacío aplicado en el lado del permeado [1].

---

<sup>5</sup>Véase capítulo 3, sección 3

<sup>6</sup>Véase capítulo 2, sección 4

# Capítulo 5

## Conclusiones y trabajos futuros

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.

Como trabajo futuro queda:

- 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.

# Apéndice A

## Correlaciones entre las funciones y la variable dependiente

### A.1. Correlación entre la concentración molar de la solución y la fracción molar del agua

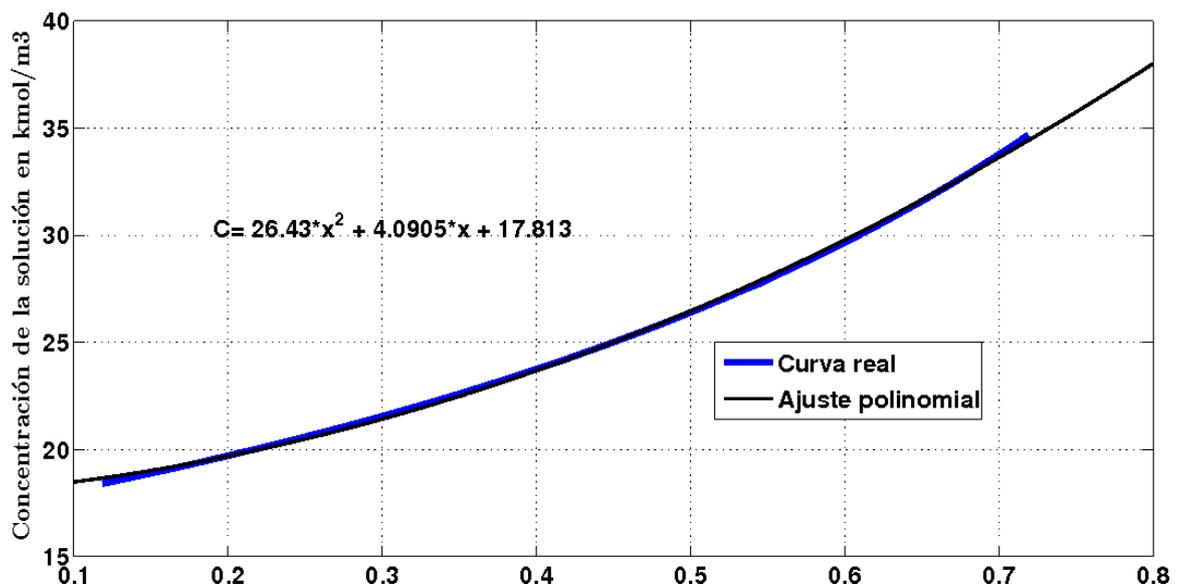


Figura A.1: Correlación cuadrática entre la concentración molar ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ ) y la fracción molar del agua

## A.2. Correlación entre el factor termodinámico $\Gamma$ y la fracción molar del agua

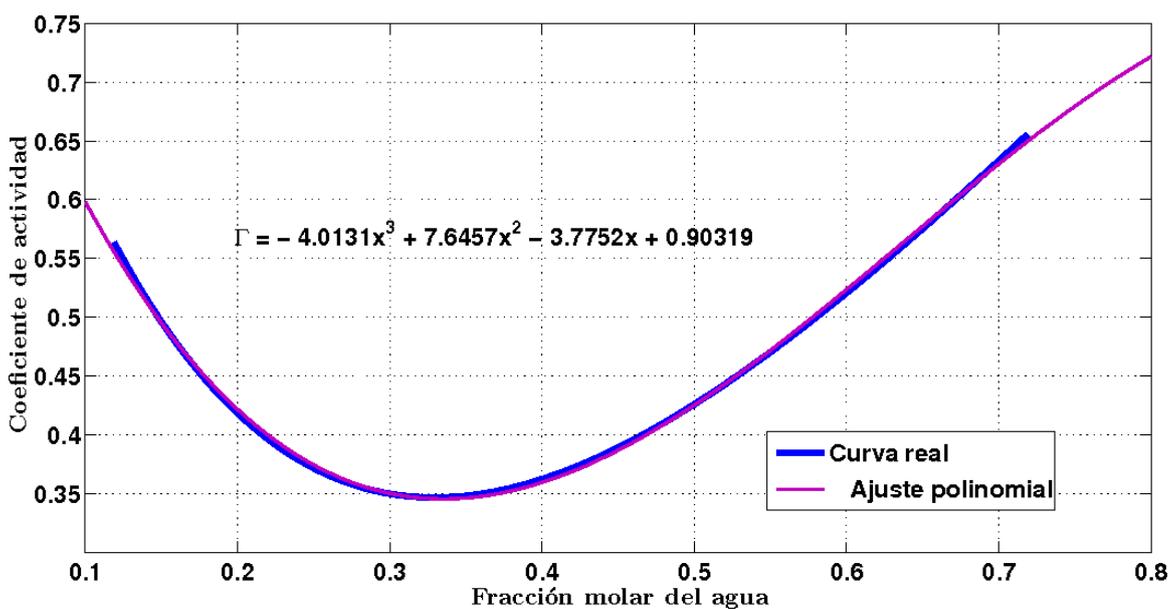


Figura A.2: Correlación cúbica entre el factor termodinámico y la fracción molar del agua

# Apéndice B

## Algoritmos matemáticos en formato Matlab®

### B.1. Método de diferencia central

```
% Método de diferencia central

clear

% parameters of Maxwell-Stefan Approach
N=100; % número de nodos en la malla considerada
z=25e-6; % espesor de la membrana (m)
h=z/N; % longitud de cada volumen o celda
Z=linspace(0,z,N); % distribución de los nodos
Xw = linspace(0.11871,0.71905,N);
Diwe = 1.7e-9 ; % difusividad intrínseca agua-etanol
Diew = 1.64e-9; % difusividad intrínseca etanol agua
Dwe=[]; % difusividad agua-etanol y vice-versa

% difusividad membrana-fluido
%Dmx=Dx*exp(gamma*c)
Dw= 1.49e-15; gammaw=4.66; % difusividad agua-memb y const
De= 1.04e-17; gammae=14.4; % difusividad et-memb y const
% para el agua
%cmassw %fracción másica del agua
```

```

% c=26.43*x^2+4.0905*x+17.813; Relación entre la concentración
% en kmol/m3 y la fracción molar del agua
c=[26.43 4.0905 17.813];
% T=2.63924*x^2-1.9540519*x+0.72316298; Relación entre el
% factor termodinámico y la fracción molar del agua
T=[-4.0131 7.6457 -3.7752 0.90319];
% cmassw = 0.451588939999578*x - 0.00216543927174329; Relación
% entre la fracción en masa y la fracción molar
for i= 1:N;
    cmassw(i) = 0.451588939999578*Xw(i) - 0.00216543927174329;
    Dwe(i)= (Diwe)^Xw(i) * (Diew)^(1-Xw(i))';
    Dmw(i)=Dw*exp(gammaw.*cmassw(i));
    C(i)=c(1)*Xw(i)^2+c(2)*Xw(i)+c(3);
    Tau(i)=T(1)*Xw(i)^3+T(2)*Xw(i)^2+T(3)*Xw(i)+T(4);
    phi(i)= C(i)*Tau(i)*Dwe(i)*Dmw(i)/((1-Xw(i))*Dmw(i)+Dwe(i));
end
% Condiciones de frontera:
xA=0.11871 ; xB= 0.71905;
cmasswA = 0.451588939999578*xA-0.00216543927174329;
cmasswB = 0.451588939999578*xB-0.00216543927174329;
DweA= (Diwe)^xA * (Diew)^(1-xA)';DweB= (Diwe)^xB * (Diew)^(1-xB)';
DmwA=Dw*exp(gammaw*cmasswA);    DmwB=Dw*exp(gammaw*cmasswB);
CA=c(1)*xA^2+c(2)*xA+c(3);    CB=c(1)*xB^2+c(2)*xB+c(3);
TauA=T(1)*xA^3+T(2)*xA^2+T(3)*xA+T(4);
TauB=T(1)*xB^3+T(2)*xB^2+T(3)*xB+T(4);
phiA= CA*TauA*DweA*DmwA/((1-xA)*DmwA+DweA);
DA=2*phiA/h;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
phiB= CB*TauB*DweB*DmwB/((1-xB)*DmwB+DweB);
DB=2*phiB/h;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
phie=[];
iter=0;
err=1; tol=1e-5;
while err > tol,
    iter=iter+1;
for i=1:N;

```

```

        if i<N
            phie(i)= (phi(i+1)+phi(i))/2;
            Dee(i)=phie(i)/h;
            Dee(N)=0;
        end
    end
end
for i=1:N;
    if i>1
        phiw(i)= (phi(i)+phi(i-1))/2;
        Dww(i)=phiw(i)/h;
    end
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Convective-Diffusive equations
% % flujo permeado de etanol kmol/s m2
%para las pruebas
Cte=1; %factor de aumento del flujo convectivo
N2=9.763528e-7*Cte;% kmol/m2s
%término convectivo
%d/dx (N2*D1m/ (-Dmw*x+ (Dmw+Dwe) )
for i=1:N
    Net(i)=N2.*Dmw(i)/((-Dmw(i)*Xw(i)+
(Dmw(i)+Dwe(i)))*Xw(i));
end
for i=1:N;
    if i<N
        Fe(i)= (Net(i+1)+Net(i))/2;
        Fe(N)= 0;
    end
end
for i= 1:N;
    if i>1
        Fw(i)= (Net(i)+Net(i-1))/2;
    end
end
%en los límites
Fa=N2*DmwA/((-DmwA*xA+(DmwA+DweA))*xA);

```

```

Fb=N2*DmwB/((-DmwB*xB+(DmwB+DweB))*xB);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Determinación de los coeficientes
for i=1:N
aW(i)=(Dww(i)+Fw(i)./2);
aE(i)=(Dee(i)-Fe(i)./2);
aP(i)=aW(i)+aE(i)+(Fe(i)-Fw(i));
end
%en los límites
SuA=(DA+Fa)*xA; SuB=(DB-Fb)*xB;
SpA=-(DA+Fa); SpB=-(DB-Fb);
aPA=0+aE(1)-SpA+(Fe(1)-Fa); aPB=aW(N)+
0-SpB+(Fb-Fw(N));
%Matriz "A", de la ecuación de la forma = A*x=B.
A=zeros(N,N);
A(1,1)=aPA;
A(N,N)=aPB;
for i=1:N
    if i>1 & i<N;
        A(i,i-1)=-aW(i);
        A(i,i+1)=-aE(i);
        A(i,i)=aP(i);
    end
end

A(N-1,N)=-aE(N-1); A(1,2)=-aE(1);
A(2,1)=-aW(2); A(N,N-1)=-aW(N-1);
% Matriz B de la ecuación de la forma = A*x=B.
B=zeros(N,1);
B(1,1)=SuA;
B(N,1)=SuB;
T1=A\b;

err=norm(Xw-T1');
vectorerr(iter)=err;
Xw=T1';
if iter==100,

```

```

        break
    end
end
% Determinación del número de Péclet= F/D
for i=1:N
    Pe(i) = Fe(i)/Dee(i);
end
figure
    plot(Z,Pe) %Gráfica del Pe vs el espesor de la membrana
    plot(Z,T1) %Gráfica de la fracción molar vs el espesor
figure
    semilogy(vectorerr,'r') %gráfica en escala
%semi-log del error
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

## B.2. Método diferencial upwind

```

% Metodo diferencial upwind

clear

% parameters of Maxwell-Stefan Approach
N=100; %número de nodos en la malla considerada
z=25e-6; %espesor de la membrana(m)
h=z/N; % longitud de cada volumen o celda
Z=linspace(0,z,N); % distribución de los nodos
Xw = linspace(0.11871,0.71905,N);
Diwe = 1.7e-9 ; % difisividad intrínseca agua-etanol
Diew = 1.64e-9; % difusividad intrínseca etanol agua
Dwe=[]; % difusividad agua-etanol y vice-versa
% difusividad membrana-fluido
%Dmx=Dx*exp(gamma*c)
Dw= 1.49e-15; gammaw=4.66; %difusividad agua-memb y const
De= 1.04e-17; gammae=14.4; %difusividad et-memb y const
%para el agua
%cmassw %fracción másica del agua
% c=26.43*x^2+4.0905*x+17.813; Relación entre la concentración

```

```

%en kmol/m3 y la fracción molar del agua
c=[26.43 4.0905 17.813];
% T=2.63924*x^2-1.9540519*x+0.72316298; Relación entre el
%factor termodinámico y la fracción molar del agua
T=[-4.0131 7.6457 -3.7752 0.90319];
%cmassw = 0.451588939999578*x - 0.00216543927174329; Relación
% entre la fracción en masa y la fracción molar
for i= 1:N;
    cmassw(i) = 0.451588939999578*Xw(i) - 0.00216543927174329;
    Dwe(i)= (Diwe)^Xw(i) * (Diew)^(1-Xw(i))';
    Dmw(i)=Dw*exp(gammaw.*cmassw(i));
    C(i)=c(1)*Xw(i)^2+c(2)*Xw(i)+c(3);
    Tau(i)=T(1)*Xw(i)^3+T(2)*Xw(i)^2+T(3)*Xw(i)+T(4);
    phi(i)= C(i)*Tau(i)*Dwe(i)*Dmw(i)/((1-Xw(i))*Dmw(i)+Dwe(i));
end
%Condiciones de frontera:
xA=0.11871 ; xB= 0.71905;
cmasswA = 0.451588939999578*xA - 0.00216543927174329;%en la cara
%A de la membrana
cmasswB = 0.451588939999578*xB - 0.00216543927174329;%en la cara
%B de la membrana
DweA= (Diwe)^xA * (Diew)^(1-xA)';DweB= (Diwe)^xB * (Diew)^(1-xB)';
DmwA=Dw*exp(gammaw*cmasswA);    DmwB=Dw*exp(gammaw*cmasswB);
CA=c(1)*xA^2+c(2)*xA+c(3);    CB=c(1)*xB^2+c(2)*xB+c(3);
TauA=T(1)*xA^3+T(2)*xA^2+T(3)*xA+T(4);
TauB=T(1)*xB^3+T(2)*xB^2+T(3)*xB+T(4);
phiA= CA*TauA*DweA*DmwA/((1-xA)*DmwA+DweA);
DA=2*phiA/h;
%%%%%%
phiB= CB*TauB*DweB*DmwB/((1-xB)*DmwB+DweB);
DB=2*phiB/h;
%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
phiE=[];
iter=0;
err=1; tol=1e-5;
while err > tol,

```

```

    iter=iter+1;
for i=1:N;
    if i<N
        phie(i)= phi(i+1);
        Dee(i)=phie(i)/h;
        Dee(N)=0;
    end
end
for i=1:N;
    if i>1
        phiw(i)= phi(i-1);
        Dww(i)=phiw(i)/h;
    end
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Convective Diffusive equations
% % flujo permeado de etanol kmol/s m2
%para las pruebas
Cte=1; % factor de aumento del flujo convectivo
N2=9.763528e-7*Cte;% kmol/m2s
%convective term
%d/dx(N2*D1m/(-Dmw*x+(Dmw+Dwe)))
for i=1:N
    Net(i)=N2.*Dmw(i)/((-Dmw(i)*Xw(i)+(Dmw(i)+Dwe(i)))*Xw(i));
end
for i=1:N;
    if i<N
        Fe(i)= Net(i+1);
        Fe(N)= 0;
    end
end
for i= 1:N;
    if i>1
        Fw(i)=Net(i-1);
end
end
%en los límites

```

```

Fa=N2*DmwA/((-DmwA*xA+(DmwA+DweA))*xA);
Fb=N2*DmwB/((-DmwB*xB+(DmwB+DweB))*xB);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Determinación de los coeficientes
for i=1:N
aW(i)=(Dww(i)+Fw(i));
aE(i)=(Dee(i)-Fe(i));
aP(i)=aW(i)+aE(i)+(Fe(i)-Fw(i));
end
%en los límites
SuA=(DA+Fa)*xA; SuB=(DB)*xB;
SpA=-(DA+Fa); SpB=-(DB);
aPA=0+aE(1)-SpA+(Fe(1)-Fa); aPB=aW(N)+0-SpB+(Fb-Fw(N));
%Matriz "A", de la ecuación de la forma = A*x=B.
A=zeros(N,N);
A(1,1)=aPA;
A(N,N)=aPB;
for i=1:N
    if i>1 & i<N;
        A(i,i-1)=-aW(i);
        A(i,i+1)=-aE(i);
        A(i,i)=aP(i);
    end
end
A(N-1,N)=-aE(N-1); A(1,2)=-aE(1);
A(2,1)=-aW(2); A(N,N-1)=-aW(N-1);
% Matriz B de la ecuación de la forma = A*x=B.
B=zeros(N,1);
B(1,1)=SuA;
B(N,1)=SuB;
T1=A\B;
% Norma del error con las sucesivas iteraciones
err=norm(Xw-T1');
vectorerr(iter)=err;
Xw=T1';
if iter==100,
    break

```

```
    end
end
% Determinación del número de Péclet= F/D
for i=1:N
    Pe(i) = Fe(i)/Dee(i);
end
figure
    plot(Z,Pe) % Gráfica del Pe vs el espesor de la membrana
    plot(Z,T1) %Gráfica de la fracción molar vs el espesor
figure
    semilogy(vectorerr,'r') %Gráfica en escala semi-log del error
```

# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Baker, R. W.; Membrane Technology and Applications, 2nd edition. Wiley 2004.
- [2] Bird, R. B.; Fenómenos de Transporte, 2da Edición, Editorial Limusa Wiley, 2007. Capítulos 17 y 24.
- [3] Bloch, R., Kedem, O., Vofsi, D.; Ion Specific Polymer Membrane, Nature 199, 802 (1963).
- [4] 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)
- [5] Bosse, D.; Diffusion, Viscosity, and Thermodynamics in Liquid Systems, Tesis Doctoral, pp. 10 (2005).
- [6] Gardner, C.R., Weinstein, J.N., and Caplan, S.R.; Transport Properties of Charge-mosaic Membranes, Desalination 12, 19 (1973)
- [7] Gliozzi, A.; Carriers and Channels in Artificial and Biological Membranes, in Bioenergetics and Thermodynamics, A. Braibanti (ed.), D. Reidel Publishing Co., New York, pp. 299 a 353 (1980).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] Itou, H.; Artificial Membranes from Multiblock Copolymers (6), Ind. Eng. Chem. 983, 27 (1988).
- [11] Krishna, T.R.; Multicomponent Mass Transfer, 2nd edition, Editorial Springer, 2006.

- [12] Merten, U.; Desalination by Pressure Osmosis, *Desalination* 297, 1 (1966).
- [13] Leitz, F.B.; Piezodialysis in Membrane Separation Processes, P. Meares (ed.), Elsevier Santi Publishing Company, Amsterdam, pp. 261 a 294 (1976).
- [14] Noble, R. D., Stern, S. A.; MEMBRANE SEPARATIONS TECHNOLOGY Principles and Applications. pp. 170 (1995)
- [15] Oh, S. J., Moon, S.H., Davis, T.; Effects of Metal Ions on Diffusion Dialysis of Inorganic Acids, *J. Membr. Sci.* 169, 95 (2000).
- [16] Perry, R. H., Green, D. W.; Manual del Ingeniero Químico séptima Edición, Volumen II. Editorial McGraw-Hill (2001), Capítulo 13.
- [17] 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).
- [18] Sollner, K.; Uber Mosaik Membranen, *Biochem Z.* 244, 370 (1932).
- [19] 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.
- [20] Weinstein, J. N., Caplan, S. R.; Charge-mosaic Membranes: Dialytic Separation of Electrolytes from Nonelectrolytes and Amino Acids, *Science* 296, 169 (1970).